

Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3%

M. DUPRAT, A. BONNEL, F. DABOSI

Laboratoire de Métallurgie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, ERA CNRS No. 263, 118 Route de Narbonne 31077 Toulouse Cedex, France

J. DURAND, L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, ERA CNRS No. 314, 8, Rue de l'Ecole Normale 34075 Montpellier Cedex, France

Received 2 June 1982

Nous avons effectué l'étude des monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'une électrode à disque tournant d'acier au carbone (XC 38) en contact avec une solution à 3% de chlorure de sodium. Les efficacités inhibitrices ont été déterminées à la fois par des méthodes de type électrochimique (relevé des courbes courant-tension stationnaires) et de type gravimétrique (dosage du fer passé en solution). Le monofluorophosphate de zinc se révèle plus efficace que le monofluorophosphate de potassium dans un large domaine de concentration, les maxima d'efficacité étant de l'ordre de 98% et 88% respectivement.

L'étude, menée dans un but comparatif, sur des solutions de chlorure de zinc et sulfate de potassium a permis de mettre en évidence que l'ion PO_3F^{2-} jouait un rôle dans le processus global d'inhibition.

The study of zinc and potassium monofluorophosphates as inhibitors of the corrosion of a XC 38 carbon steel, using a rotating disc electrode in contact with a 3% NaCl solution, has been carried out.

Inhibitive efficiencies have been determined by both indirect electrochemical methods (cathodic polarization curves and polarization resistance measurements) and by a direct method based on titration of dissolved iron.

Zinc monofluorophosphate appeared to be a more efficient inhibitor than potassium monofluorophosphate over a wide concentration range, the maximum efficiency being about 98% and 88% respectively. The study of zinc chloride and potassium sulphate for comparative purposes, has suggested the role played by the monofluorophosphate anion PO_3F^{2-} in the overall inhibition process.

1. Introduction

Si l'on examine la bibliographie consacrée à l'inhibition de la corrosion du fer ou des aciers immergés dans l'eau de mer ou des solutions de chlorure de sodium par des composés minéraux, on constate que les chromates et les nitrites – employés séparément [1, 2] ou sous forme de mélanges binaires [3] – comptent parmi les plus efficaces. Cependant les concentrations requises

sont très élevées (de l'ordre de plusieurs grammes par litre) ce qui limite considérablement leurs possibilités d'utilisation étant donné leur degré reconnu de toxicité.

D'autre part l'action inhibitrice des phosphates [4] ou des polyphosphates [5] est également admise dans le cas de la lutte contre la corrosion du fer ou des aciers en milieux neutres aérés; les concentrations requises sont nettement plus faibles que les précédentes.

Ces observations associées au fait que l'utilisation des monofluorophosphates – reconnus non toxiques – en tant qu'agents de post-traitement des surfaces métalliques phosphatées ait donné des résultats prometteurs [6, 7], nous ont incités à étudier l'effet inhibiteur de ces produits lorsqu'ils sont directement additionnés au milieu agressif.

2. Conditions expérimentales

2.1. Matériau et milieu

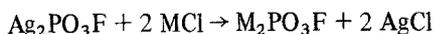
L'acier retenu dans cette étude est la nuance XC 38 (Norme AFNOR) dont la composition pondérale (%) en éléments autres que le fer est la suivante : $0,35 \leq C \leq 0,40$; $0,50 \leq Mn \leq 0,80$; $0,10 \leq Si \leq 0,40$; P et S $\leq 0,035$.

Le milieu corrosif est constitué par une solution à 3% en poids de chlorure de sodium pur cristallisé de marque 'PROLABO' dans de l'eau bidistillée.

Tous les essais sont effectués à la température ambiante.

2.2. Préparation des monofluorophosphates

Les monofluorophosphates alcalins étudiés au cours de ce travail ont été préparés suivant la méthode décrite par Lange [8]. Celle-ci consiste à faire agir en solution le chlorure de métal alcalin considéré sur le monofluorophosphate d'argent selon la réaction :



Le monofluorophosphate de zinc est obtenu par double décomposition entre le monofluorophosphate d'ammonium et un sel soluble de zinc (nitrate). Le monofluorophosphate de zinc, relativement peu soluble, est obtenu directement sous forme de poudre. Il doit être lavé abondamment à l'eau distillée pour éliminer toute trace de nitrate d'ammonium.

2.3. Mesures électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été menés à l'aide d'une électrode à disque tournant de surface 1 cm^2 ; la vitesse de rotation est fixée à 1000 tr min^{-1} . Le dispositif expérimental permettant le

tracé des courbes courant-tension stationnaires et la détermination de la résistance de polarisation a été décrit en détail par ailleurs [9].

2.4. Dosage de la quantité de métal passé en solution

Le dosage du fer passé en solution, mis en oeuvre pour vérifier certains résultats obtenus par voie électrochimique, est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 290. Après avoir débarrassé aux ultra-sons la surface de l'échantillon métallique des produits de corrosion adhérents, ces derniers sont ensuite dissous dans la solution agressive au moyen d'acide chlorhydrique concentré. On détermine alors les hauteurs des pics d'absorption H et H_0 avec et sans inhibiteur respectivement; on obtient ainsi l'efficacité inhibitrice par application de la relation :

$$E_H = \frac{H_0 - H}{H_0} \times 100 \quad (1)$$

3. Résultats expérimentaux et discussion

3.1. Caractérisation de l'efficacité inhibitrice des monofluorophosphates de zinc et de potassium en fonction de la concentration

Pour caractériser l'effet inhibiteur nous avons utilisé une méthode électrochimique basée sur l'exploitation des courbes courant-tension stationnaires relevées en mode potentiostatique dans le domaine cathodique. L'efficacité inhibitrice est alors évaluée par la relation :

$$E_i = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \times 100 \quad (2)$$

dans laquelle i_{corr} et i_{corr}° représentent les densités de courant de corrosion en présence et en l'absence d'inhibiteur, respectivement.

Selon une analyse critique des processus électrochimiques de la corrosion d'un acier au carbone en milieu neutre chloruré décrite en détail par ailleurs [9], les densités de courant de corrosion ont été déterminées:

Soit par considération de la densité de courant limite de diffusion de l'oxygène dissous (contrôle diffusionnel).

Soit par extrapolation au potentiel de corrosion

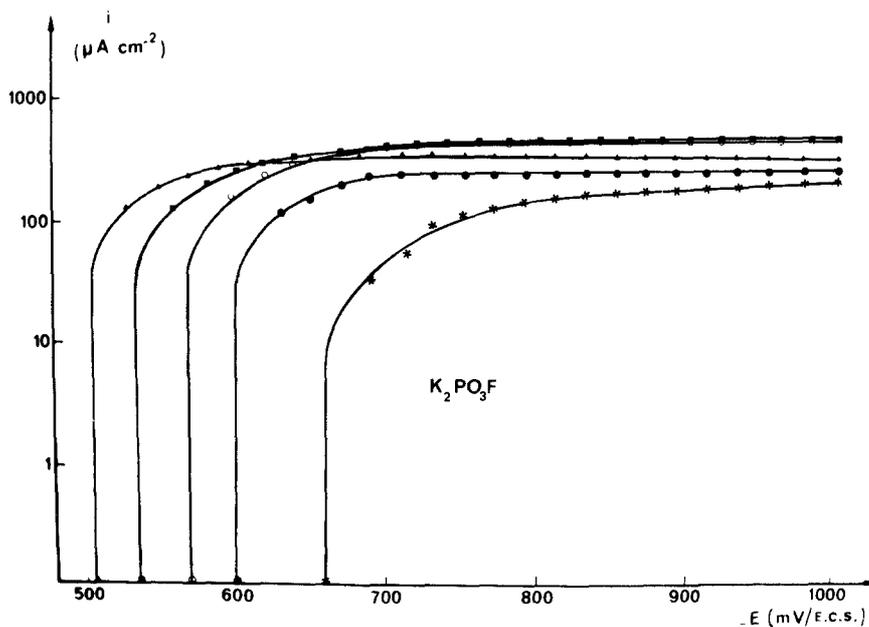


Fig. 1. Courbes cathodiques potentiostatiques pour différentes concentrations en K_2PO_3F . $\Omega = 1000 \text{ tr min}^{-1}$. \bullet , $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; $*$, $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; \blacktriangle , $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; \blacksquare , $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; \circ , $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

de la droite de Tafel corrigée de la diffusion (contrôle mixte d'activation-diffusion).

En parallèle nous avons également déterminé l'évolution de la résistance de polarisation R_p en fonction de la concentration.

Les valeurs de R_p ont été déterminées graphiquement après tracé automatique des courbes de variation du courant en fonction du potentiel pour de faibles variations de ce dernier ($\pm 5 \text{ mV}$) autour du potentiel de corrosion. La précision obtenue sur les valeurs tient compte à la fois de la dispersion des résultats expérimentaux, de l'erreur due à la détermination graphique et d'une éventuelle légère variation de ces valeurs avec la vitesse de balayage des potentiels. Nous avons en outre vérifié que la contribution du terme résistif dû à la résistance de la solution entre l'électrode de référence et celle de travail pourrait être négligée tout en restant dans les limites de précision de la méthode.

Enfin, dans le but de vérifier la validité des résultats obtenus à l'aide des méthodes électrochimiques – qui sont des méthodes de mesure indirecte de la vitesse de corrosion – nous avons adjoint, pour quelques concentrations, ceux obtenus à l'aide d'une méthode de mesure directe basée sur le dosage du fer passé en solution par

spectrométrie d'absorption atomique; l'efficacité inhibitrice E_H est alors déterminée à l'aide de la Relation 1 pour une durée d'immersion de 65 h de l'échantillon dans le milieu agressif.

L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le Tableau 1 alors que les Figs. 1 et 2 représentent les courbes courant-tension correspondantes relevées dans le cas de K_2PO_3F et $ZnPO_3F - 2.5 H_2O$ respectivement.

Dans le cas de K_2PO_3F , l'allure des courbes au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} fait apparaître aux fortes concentrations ($> 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) un contrôle cinétique mixte (activation + diffusion) de la corrosion. Lorsque la concentration décroît le contrôle devient de plus en plus diffusionnel et le comportement de l'interface se rapproche – tant sur le plan qualitatif que quantitatif – de celui observé en l'absence d'inhibiteur. Corrélativement on note sur le Tableau 1 qu'une protection satisfaisante n'est obtenue que pour des concentrations élevées.

Dans le cas de $ZnPO_3F - 2.5 H_2O$ l'allure de la courbe au voisinage du potentiel de corrosion fait apparaître un contrôle diffusionnel quelle que soit la concentration. Cependant sur le plan quantitatif, les densités de courant limite de diffusion sont beaucoup plus faibles qu'en l'absence d'inhibiteur lorsque la concentration

Tableau 1. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice des monofluorophosphates de potassium et zinc

Inhibiteur	Concentration (mol dm ⁻³)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_i (%)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	H (mm)	E_H (%)
Néant	0	-585 ± 10	550 ± 10		100 ± 10	186 ± 1	
K ₂ PO ₃ F	2 × 10 ⁻²	-600 ± 5	130 ± 10	74-79	200 ± 15		
K ₂ PO ₃ F	10 ⁻²	-640 ± 20	72 ± 3	86-88	315 ± 30	31.5 ± 1	82-84
K ₂ PO ₃ F	5 × 10 ⁻³	-530 ± 20	240 ± 20	52-61	160 ± 10		
K ₂ PO ₃ F	10 ⁻³	-560 ± 10	320 ± 40	33-50	120 ± 15	112 ± 1	39-41
K ₂ PO ₃ F	5 × 10 ⁻⁴	-570 ± 10	400 ± 20	22-32	125 ± 10	114 ± 1	22-24
ZnPO ₃ F-2.5 H ₂ O	10 ⁻²	-600 ± 20	28 ± 4	94-96	1800 ± 300	18 ± 1	90-91
ZnPO ₃ F-2.5 H ₂ O	5 × 10 ⁻³	-610 ± 20	25 ± 5	94-96	1500 ± 150		
ZnPO ₃ F-2.5 H ₂ O	10 ⁻³	-585 ± 10	14 ± 2	97-98	5450 ± 800	13.5 ± 1	92-93
ZnPO ₃ F-2.5 H ₂ O	5 × 10 ⁻⁴	-575 ± 10	16 ± 2	97-98	3450 ± 250		
ZnPO ₃ F-2.5 H ₂ O	10 ⁻⁴	-590 ± 10	17 ± 2	96-97	3400 ± 100	15.5 ± 1	91-92
ZnPO ₃ F-2.5 H ₂ O	5 × 10 ⁻⁵	-580 ± 10	260 ± 30	46-59	170 ± 10		

est supérieure ou égale à 10⁻⁴ mol dm⁻³ et traduisent ainsi une très bonne protection du métal confirmée par l'examen du Tableau 1.

Dans les deux cas on constate un bon accord entre les valeurs des efficacités inhibitrices déterminées par voie électrochimique et celles obtenues par dosage du fer passé en solution. Notons cependant que des valeurs d'efficacité inhibitrice plus faibles sont obtenues par dosage du fer; ceci peut se justifier par la différence des principes mêmes de ces méthodes: en effet le test électrochimique tel que nous l'avons appliqué dans ce travail rend compte d'un taux de protection quasi-instantané (au bout d'une heure environ)

alors que le dosage du fer effectué après 65 h d'immersion prend en considération le rôle partiellement protecteur des produits de corrosion en l'absence d'inhibiteur, la perte de métal ne variant pas linéairement avec le temps, comme cela a été vu par ailleurs [10].

De plus, il existe une bonne corrélation entre les valeurs de la résistance de polarisation et le pourcentage de protection observé.

Il convient également de constater que la vitesse de corrosion i_{corr} ne diminue pas de façon monotone avec la concentration d'inhibiteur. En effet on observe des valeurs minimales de i_{corr} à des concentrations de 10⁻² mol dm⁻³

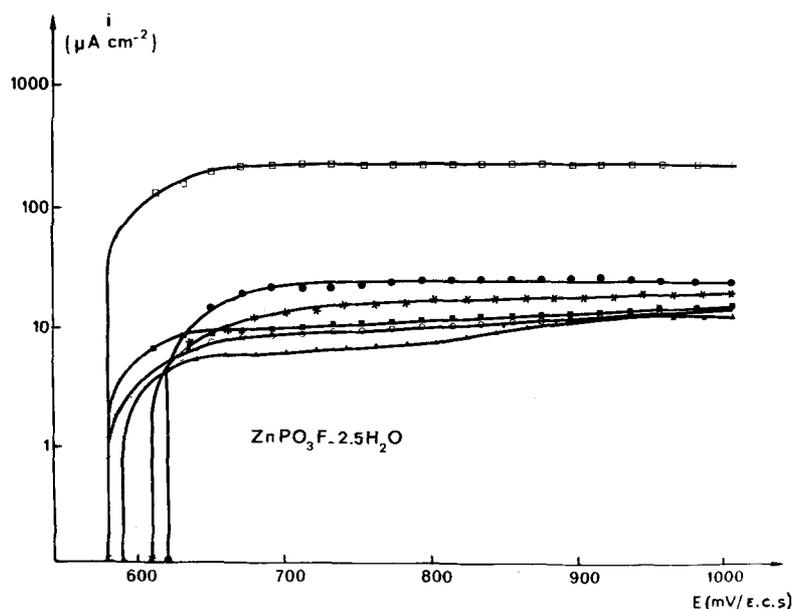


Fig. 2. Courbes cathodiques potentiostatiques pour différentes concentrations en ZnPO₃F-2.5 H₂O. $\Omega = 1000 \text{ tr min}^{-1}$. ●, 10⁻² mol dm⁻³; *, 5 × 10⁻³ mol dm⁻³; ▲, 10⁻³ mol dm⁻³; ■, 5 × 10⁻⁴ mol dm⁻³; ○, 10⁻⁴ mol dm⁻³; □, 5 × 10⁻⁵ mol dm⁻³.

Tableau 2. Efficacité inhibitrice du sulfate de potassium et du chlorure de zinc pour diverses concentrations

Inhibiteur	Concentration (mol dm ⁻³)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_i (%)	R_p ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)
K ₂ SO ₄	2 × 10 ⁻²	-595 ± 10	530 ± 10	0-7	120 ± 5
K ₂ SO ₄	10 ⁻²	-590 ± 10	550 ± 10	0-4	100 ± 5
K ₂ SO ₄	10 ⁻³	-585 ± 15	550 ± 10	0-4	100 ± 5
ZnCl ₂	10 ⁻²	-590 ± 10	40 ± 6	91-94	770 ± 140
ZnCl ₂	5 × 10 ⁻³	-585 ± 10	32 ± 6	93-95	1100 ± 50
ZnCl ₂	10 ⁻³	-595 ± 10	20 ± 5	95-97	1800 ± 70
ZnCl ₂	5 × 10 ⁻⁴	-600 ± 10	16 ± 2	96-97	1850 ± 130
ZnCl ₂	10 ⁻⁴	-590 ± 20	180 ± 20	63-71	200 ± 20
ZnCl ₂	5 × 10 ⁻⁵	-580 ± 10	300 ± 20	41-50	160 ± 10

et 10⁻³ mol dm⁻³ pour K₂PO₃F et ZnPO₃F - 2.5 H₂O respectivement; pour des concentrations d'inhibiteur supérieures, i_{corr} croit. Un tel phénomène a déjà été mis en évidence par d'auteurs - notamment dans le cas des polyphosphates [5] - et peut trouver son origine dans le fait qu'aux fortes concentrations il se formerait un complexe métallique soluble entraînant par la même une accélération de la corrosion. Les valeurs différentes enregistrées pour les maxima d'efficacité pourraient être alors justifiées - comme cela sera discuté plus loin - par la nature différente des cations.

Enfin, les fortes valeurs de i_{corr} obtenues aux plus faibles concentrations correspondent bien évidemment à une quantité insuffisante d'inhibiteur.

En conclusion de cette partie il apparaît que les monofluorophosphates de zinc et de potassium possèdent tous deux des propriétés inhibitrices vis à vis de la corrosion d'un acier au carbone en milieu NaCl 3%, le taux de protection obtenu avec ZnPO₃F - 2.5 H₂O étant cependant supérieur. Or si l'action inhibitrice du zinc est bien connue, il n'en est pas de même pour le potassium ce qui tendrait à prouver la participation de l'anion PO₃F²⁻ au processus d'inhibition.

Dans le but de répondre à cette question nous avons entrepris une approche du rôle joué par les différents ions. Pour ce faire nous avons étudié le comportement inhibiteur du sulfate de potassium et du chlorure de zinc. Le choix de premier composé se justifie par une stoechiométrie en potassium identique à K₂PO₃F. Le second composé a été choisi en raison du fait que son anion est commun avec celui déjà présent dans le milieu agressif.

L'efficacité inhibitrice de ces composés est évaluée par les mêmes techniques électrochimiques que précédemment; les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2.

A l'examen de ce tableau il apparaît que K₂SO₄ n'a aucun pouvoir inhibiteur. En considérant comme négligeable l'augmentation de l'agressivité du milieu due à l'apport des ions sulfates, on peut donc en conclure que le potassium n'intervient pas - du moins en tant qu'ion K⁺ - dans le processus d'inhibition. Notons de plus que des essais effectués avec KCl ont abouti à des conclusions analogues.

Par contre ZnCl₂ se caractérise par des propriétés inhibitrices très nettes. Comme le montre la Fig. 3, l'allure des courbes courant-tension stationnaires au voisinage du potentiel de corrosion est similaire à celle obtenue dans le cas de ZnPO₃F - 2.5 H₂O mettant en évidence un contrôle diffusionnel de la corrosion quelle que soit la concentration.

3.3. Discussion des résultats et conclusions

La comparaison des résultats de protection obtenus en présence de K₂SO₄ et K₂PO₃F démontre clairement le rôle joué par l'anion PO₃F²⁻ dans l'inhibition.

Dans le domaine des faibles concentrations (< 5.10⁻⁴ mol dm⁻³) ZnPO₃F-2.5 H₂O présente une efficacité inhibitrice supérieure à ZnCl₂. Aux concentrations élevées les effets inhibiteurs respectifs sont quasiment identiques. Une telle observation pourrait traduire la participation appréciable de l'ion PO₃F²⁻ au processus d'inhibition pour les faibles concentrations en

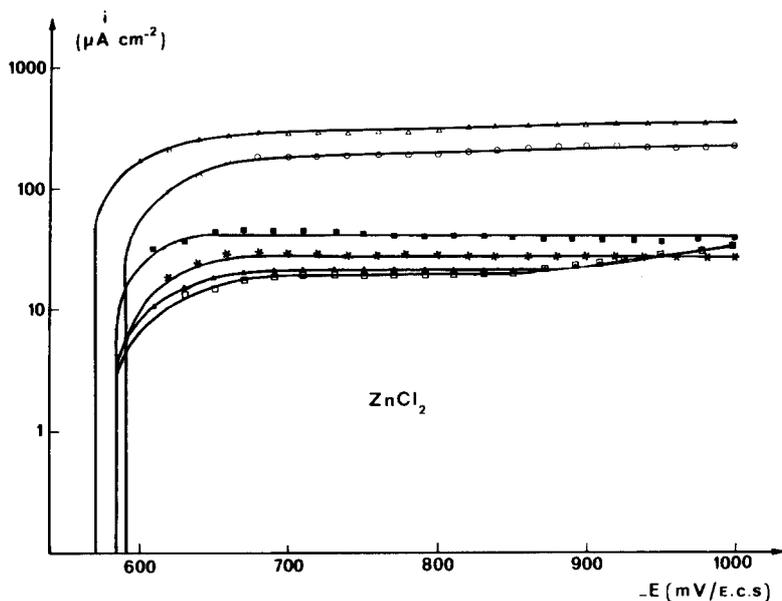


Fig. 3. Courbes cathodiques potentiostatiques pour différentes concentrations en ZnCl_2 . $\Omega = 1000 \text{ tr min}^{-1}$. ■, $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; *, $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; ▲, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; □, $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; ○, $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; △, $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

$\text{ZnPO}_3\text{F}-2.5 \text{ H}_2\text{O}$ alors qu'aux fortes concentrations celle-ci serait masquée par l'important effet inhibiteur cathodique du zinc. Mor et Wrubl [11] ont mis en évidence un effet identique dans le cas du gluconate de zinc dont l'action inhibitrice a été comparée à celle du sulfate de zinc et du gluconate de sodium. Cependant, dans leur cas, l'effet bénéfique de l'anion gluconate s'exerce de façon appréciable dans tout le domaine de concentration; de plus d'un point de vue mécanistique, ces auteurs revendiquent essentiellement, la formation d'une barrière de diffusion d'hydroxyde de zinc sur les zones cathodiques et à un degré moindre la diminution de l'aire active de zones anodiques attribuée à l'adsorption de l'anion gluconate sur celles-ci.

Dans notre cas, si un tel mécanisme relatif au zinc est tout à fait envisageable, il n'en est pas de même pour celui relatif à l'anion PO_3F^{2-} . En effet si l'on se rapporte au Tableau 1 et aux courbes courant-tension stationnaires de la Fig. 2 il apparaît bien que l'adjonction d'une quantité suffisante de $\text{ZnPO}_3\text{F}-2.5 \text{ H}_2\text{O}$ ($\geq 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) a pour effet de diminuer la valeur de densité du courant limite de diffusion de l'oxygène, le contrôle cinétique de la corrosion demeurant diffusionnel comme en l'absence d'inhibiteur [9]. Par contre, comme en témoigne la Fig. 1, aux concentrations en $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ supérieures à $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ on assiste

conjointement à une diminution notable de la valeur de la densité de courant limite de diffusion (de l'ordre de $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ au lieu de 550 en l'absence d'inhibiteur) et à l'apparition d'un contrôle cinétique mixte de la corrosion; en conséquence la possibilité d'une action strictement anodique de l'ion PO_3F^{2-} nous paraît totalement exclue et ce d'autant plus que le potentiel de corrosion en présence de $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ est déplacé vers des valeurs plus négatives.

Dans l'état actuel d'avancement de nos travaux il ne nous est pas possible de justifier avec certitude l'action cathodique de PO_3F^{2-} : une étude plus approfondie du mécanisme de l'inhibition par les monofluorophosphates est en cours mettant en oeuvre notamment les méthodes d'analyse des surfaces et la détermination de l'impédance électrochimique.

Néanmoins, au vu des résultats de cette étude préliminaire, il apparaît qu'au cours du processus d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl 3% par $\text{ZnPO}_3\text{F}-2.5 \text{ H}_2\text{O}$, l'action inhibitrice cathodique du zinc soit complétée de façon sensible aux faibles concentrations par celle de PO_3F^{2-} autorisant de ce fait l'utilisation de plus faibles doses d'inhibiteur (de l'ordre de quelques dizaines de ppm). Le monofluorophosphate de zinc, contrairement au phosphate de zinc, a en outre pour avantage le

fait d'être aisément soluble aux concentrations employées; son utilisation peut donc éviter d'avoir recours à un phosphate acide ce qui nécessite alors une régulation de pH ou à des formulations inhibitrices composées d'un mélange de ZnII et de phosphate [12].

Bibliographie

- [1] A. D. Mercer et I. R. Jenkins, *Br. Corros. J.* **3** (1968) 130.
- [2] A. D. Mercer, I. R. Jenkins et J. E. Rhoades-Brown, *Br. Corros. J.* **3** (1968) 136.
- [3] S. A. Balezin et T. V. Kemkhazde, 2nd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athenes (1968) p. 31.
- [4] G. H. Awad et T. P. Hoar, *Corros. Sci.* **15** (1975) 581.
- [5] O. Lahodny-Sarc et L. Kastelan, *Corros. Sci.* **16** (1976) 25.
- [6] J. J. Robin, J. Durand, L. Cot, A. Bonnel, M. Duprat et F. Dabosi, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 701.
- [7] *Idem, ibid.* **12** (1982) 711.
- [8] W. Lange, *Ber.* **62** (1929) 78.
- [9] M. Duprat, N. Bui et F. Dabosi, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1978) 455.
- [10] M. Duprat, F. Dabosi, F. Moran et S. Rocher, *Corros.* **37** (1981) 262.
- [11] E. D. Mor et C. Wrubl, *Br. Corros. J.* **11** (1976) 199.
- [12] W. B. Murray, US Patent 3 669 901 (1972).