



Article original

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU FER PAR LE MONOFLUOROPHOSPHATE DE MANGANESE

CONTRIBUTION TO STUDY CORROSION INHIBITION OF IRON BY MANGANESE MONOFLUOROPHOSPHATE.

LAAMARI My Rachid¹, DERJA Ahmed¹, BENZAKOUR Jaouad¹, BERREKHIS Fatima².

*1*Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, Université Cadi Ayyad,
Faculté des Sciences Semlalia, BP 2390, Marrakech, Maroc, Email : r.laamari@ucam.ac.ma
2 Laboratoire de Chimie Physique, Ecole Normale Supérieure, BP 2400, Marrakech, Maroc.

RESUME

L'effet inhibiteur du monofluorophosphate de manganèse sur la corrosion du fer dans le milieu NaCl 3% a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique. Un circuit équivalent est utilisé pour caractériser la capacité de film, la résistance de transfert de charge à l'interface et le flux ionique à travers le film. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRRAS) a indiqué la présence du groupement monofluorophosphate à la surface de l'électrode de fer et d'autres espèces à base du fer.

Mots clés : Corrosion, Inhibition, Monofluorophosphate, Spectroscopie d'impédance, Spectroscopie infrarouge.

ABSTRACT

The inhibiting effect of manganese monofluorophosphate on the iron corrosion in 3% NaCl solution was investigated using electrochemical impedance spectroscopy. An equivalent circuit is assumed in order to characterize the film capacitance, the charge transfer resistance at the interface and the ionic flux across the film. The infrared reflection spectroscopy (IRRAS) revealed the presence of monofluorophosphate group on the electrode surface and other iron species.

Keywords: Corrosion, Inhibition, Monofluorophosphate, Impedance spectroscopy, Infrared spectroscopy.



INTRODUCTION

Dans le secteur industriel, La corrosion métallique est un fléau difficile à résorber totalement. Ainsi dans les pays industrialisés, elle fait l'objet d'études spécifiques afin de remédier à quelques risques vécus. En revanche dans les pays en voie de développement, elle passe au second plan quand elle n'est pas totalement ignorée. Il en résulte un gaspillage énorme dû au remplacement des unités de production bien avant leur durée de vie normale. La nature électrochimique de la corrosion aqueuse résulte des transferts de matière se produisant à l'interface métal-milieu agressif ; les divers modes de protection actuels utilisés agissent soit sur le métal, soit sur le milieu ou sur les deux à la fois.

Dans des travaux précédents [1-4], nous avons montré l'efficacité inhibitrice des monofluorophosphates de zinc, manganèse et calcium en utilisant des méthodes électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique et les courbes de polarisation. Les analyses externes du film formé sur le fer ont été faites par la spectroscopie de photoémission XPS et le microscope électronique à balayage MEB.

L'objectif de ce travail vise l'étude de l'effet inhibiteur du monofluorophosphate de manganèse vis à vis de la corrosion du fer dans un milieu NaCl 3% par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse externe du film formé à l'interface du métal à été faite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

PARTIE EXPERIMENTALE

La cellule électrochimique est un cylindre en verre Pyrex fermé par un couvercle comportant quatre passages dont trois pour adapter les électrodes.

L'électrode de travail est une électrode à disque tournant (CTV 101, speed control) de fer Armco de surface 1 cm^2 . Avant chaque manipulation l'électrode de travail est polie avec du papier en carbone de silicium du grade 400 au grade 1200, puis nettoyée dans un bain ultra-son et lavée à l'eau distillée.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée. La contre électrode est une grille de platine de grande surface. L'électrolyte est une solution de NaCl 3% en présence et en absence du monofluorophosphate de manganèse. Les mesures électrochimiques ont été réalisées par Voltalab, PGZ100, Radiometer Analytical, piloté par ordinateur.

Les analyses par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées avec un spectromètre à transformée de Fourier de marque Perkin-Elmer, Modèle 1760-X, à double faisceau, en transmission avec pastille de KBr ou en réflexion.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence $10^5 - 5 \text{ mHz}$, à circuit ouvert et en utilisant un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV. Les diagrammes de Nyquist sont réalisés en milieu NaCl 3% aéré à 25°C en présence et en absence d'inhibiteur après une immersion pendant une heure à circuit ouvert.

1.1. Influence du monofluorophosphate de manganèse

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leurs temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes,



comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution. Ce comportement peut être en général caractérisé par deux boucles capacitives [5-8].

La figure 1 illustre les digrammes d'impédance expérimentaux obtenus sur le fer dans une solution de NaCl 3% en présence et en absence de différentes concentrations de monofluorophosphate de manganèse. Les paramètres obtenus après simulation selon un circuit électrique équivalent adéquat sont représentés dans le tableau I.

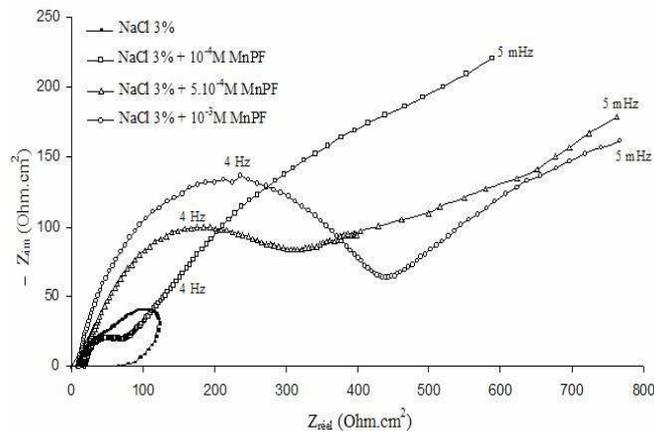


Figure 1. Diagrammes d'impédances d'une électrode de fer dans une solution de NaCl 3% en présence du monofluorophosphate de manganèse à différentes concentrations.

L'analyse de ces résultats, permet de faire les remarques suivantes:

- les valeurs de R_t deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration du monofluorophosphate de manganèse. L'efficacité inhibitrice, $E(\%)$, évolue de la même façon que R_t et atteint une valeur de 95%.

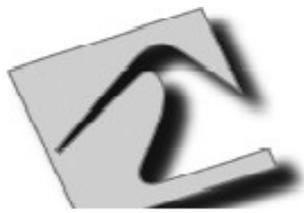
- Lorsque la concentration du monofluorophosphate de manganèse augmente la capacité du film formé sur l'électrode diminue pour atteindre une valeur de $161 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

- La résistance de l'électrolyte dans les pores R_p augmente et C_f diminue lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, montrant ainsi l'effet inhibitif important du monofluorophosphate de manganèse. Le coefficient n_f augmente aussi pour atteindre une valeur de 0,78. Ce qui confirme que notre interface devient plus homogène et moins rugueuse [9]. D'après Tan et al. L'évolution de C_f et de la résistance R_p peut aussi être attribuée à une modification de la densité du film [10].

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur semble diminuer la surface active des sites actifs car la capacité C_{dc} diminue. Cette diminution peut être due au blocage de la surface active par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal et par suite l'accroissement de la résistance de transfert R_t ce qui donne une efficacité inhibitrice bien marquée.

Tableau I. Valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent.

Concentration en (mol/l)	$R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_f	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dc} (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dc}	R_t	E%
NaCl 3% seul	20,31	5540	0,50	100	220	0,5	45	-
10^{-4}	18,33	219	0,74	120	80	0,54	250	82
$5 \cdot 10^{-4}$	13,31	180	0,74	339	46	0,59	375	88
10^{-3}	10,31	161	0,78	395	10	0,6	835	95



L'influence du temps d'immersion de l'électrode tournante est étudiée pour une solution de NaCl 3% en présence du monofluorophosphate de manganèse 10^{-3} M. Les diagrammes d'impédances obtenus sur une électrode de fer sont représentés sur la figure 2. Le tableau II regroupe les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent électrode/électrolyte calculés à partir de la simulation du système.

L'augmentation du temps d'immersion modifie de manière significative la boucle de haute fréquence des diagrammes d'impédance. La pseudo capacité du film C_f diminue et la résistance R_p augmente. Donc, le film formé s'épaissit au cours du temps. La capacité C_{dc} diminue et la résistance de transfert R_t augmente avec le temps d'immersion. Ceci peut être expliqué par la formation d'un film à la surface du métal support. Ce dernier bloque les sites actifs par les espèces adsorbées minimisant ainsi la dissolution du fer [11].

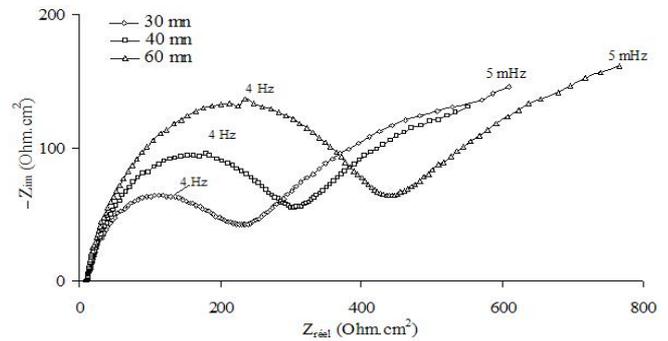


Figure 2. Diagrammes d'impédances d'une électrode de fer dans une solution de NaCl 3% en présence du monofluorophosphate de manganèse, influence du temps d'immersion.

2. Analyse par Spectroscopie d'absorption infrarouge

Durant l'étude précédente, nous avons mis en évidence, par les mesures d'impédance électrochimique, la formation d'un film passif sur le fer en milieu NaCl 3% en présence du monofluorophosphate de manganèse. Cependant, la détermination de sa composition chimique exige l'emploi de techniques d'analyse en surface. Nous avons eu recours à la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

Tableau II. Valeurs des paramètres du circuit électrique à différents temps d'immersion.

Temps d'immersion (mn)	R_e ($\Omega.cm^2$)	C_f ($\mu F.cm^{-2}$)	n_f	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($mF.cm^{-2}$)	n_{dc}	R_t ($\Omega.cm^2$)
30	10,74	210	0,75	202	0,015	0,60	521
40	11,23	200	0,75	283	0,012	0,60	595
60	10,31	160	0,78	395	0,01	0,6	835

2.1. Mode de transmission

Le spectre infrarouge (*figure 3*) montre la présence d'une bande large à 1100 cm^{-1} attribuée à la vibration antisymétrique de PO_3 . Une autre bande apparaît entre 950 et 1000 cm^{-1} due à la vibration antisymétrique. Le spectre infrarouge du composé présente les bandes d'absorption caractéristique de l'ion PO_3F^{2-} . Le *tableau IV* rassemble les fréquences et les modes de vibration. L'attribution des bandes a été faite en se basant sur celle proposé par Buhler et Bues [12].

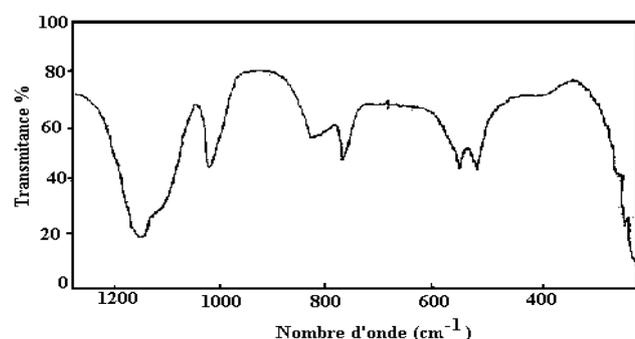


Figure 3. Spectre infrarouge du monofluorophosphate de manganèse.

Dans le but d'identifier la nature des groupements intégrés dans le film formé en présence du monofluorophosphate de manganèse, nous avons analysé le film enlevé de la surface du fer après 6 heures d'immersion. Le spectre infrarouge obtenu par transmission est présenté sur la figure 4. Les bandes

caractéristiques de ces spectres sont données dans le *tableau V*.

On constate que le produit enlevé présente la bande caractéristique de la liaison P-F située à 825 cm^{-1} . Le déplacement de cette dernière vers des faibles longueurs d'ondes peut être expliqué par des interactions avec les éléments environnants.

Les bandes situées à 522 et 1039 cm^{-1} sont caractéristiques du groupement PO_3 . Ces bandes sont intenses et larges ceci peut être attribué à la présence de plusieurs groupement tels que O-H lié à l'oxohydroxyde de fer (FeOOH) [13]. Selon Carter III et al. [14] cette bande peut être attribuée à la vibration P-O...Fe ce qui peut expliquer la présence du phosphate ferrique. La bande située au voisinage de 1639 cm^{-1} est essentiellement due à la présence d'eau adsorbée et liée [15].

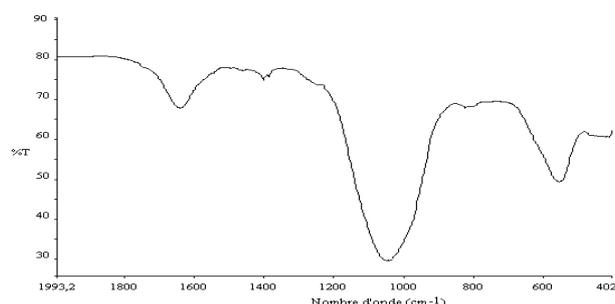


Figure 4. Spectre infrarouge en transmission obtenu pour le film enlevé à la surface du fer après 6 heures d'immersion dans la solution NaCl 3% contenant $\text{MnPO}_3\text{F}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

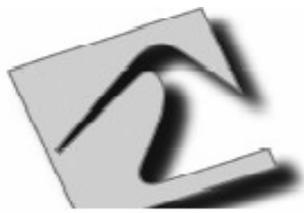
Tableau IV. Attribution des bandes et des fréquences de vibration en cm^{-1}

Tf : très faible; f: faible; m: moyenne; F : forte.

Vibrations	E OPF	E PO_3	A_1 PF	A_1 PO_3	E PO_3
Nombre d'onde (cm^{-1})	415 Tf	522 f 560 f	780 m 835 m	1030 m	1120 F 1160 f

Tableau V. Attribution des bandes et des fréquences de vibration.

Vibrations	PO_3	PF	PO_3	Phosphate ferrique	H_2O (adsorbée, liée)
Nombre d'onde (cm^{-1})	552	825	1044	1400	1639



2.2. Mode de réflexion spéculaire

Le spectre infrarouge obtenu en mode de réflexion spéculaire d'une électrode de fer dans un milieu NaCl 3% en présence du monofluorophosphate de manganèse est présenté sur la figure 5. Le tableau VI regroupe les bandes caractéristiques du spectre avec leurs attributions.

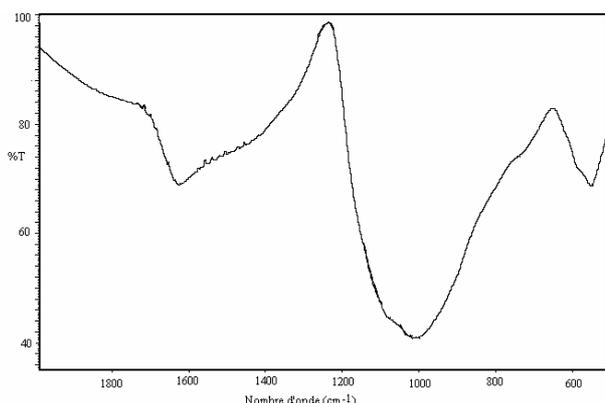


Figure 5. Spectre infrarouge de la surface du fer après immersion dans un milieu NaCl 3% en présence du monofluorophosphate de manganèse (réflexion spéculaire, angle d'incidence 80°).

On constate que les bandes caractéristiques du groupement monofluorophosphate apparaissent sur le spectre (figure 10). La bande caractérisant la vibration P-F et les deux autres bandes caractérisant le groupement PO₃ sont bien décelées. Leurs positions indiquent clairement la

différence entre les deux environnements du produit pur celui incorporé dans le film passif. Il est plus intéressant de signaler que les spectres exhibent de nouvelles bandes qui sont attribuées à la bande O-H du groupement oxohydroxyle contrairement à la première technique.

2.3. Mode réflexion diffuse

La figure 6 présente le spectre infrarouge de la région 2000-400 cm⁻¹, obtenu en mode de réflexion diffuse, de la surface du fer après immersion pendant 6 heures dans une solution de NaCl 3% en présence de l'inhibiteur.

Le tableau VII regroupe les différentes bandes caractéristiques des composés avec leurs attributions. On remarque dans les trois méthodes la présence des bandes caractéristiques du groupement monofluorophosphate (la bande P-F et PO₃). Les changements importants qui interviennent dans les spectres infrarouges du substrat au film formé et en utilisant les différentes techniques peuvent être attribués aux changements des environnements et la sensibilité des trois techniques. Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier selon les trois modes utilisés et les observations exposées ci-dessus ont permis de mettre en évidence la présence à la surface du fer d'un film protecteur à base de monofluorophosphate.

Tableau VI. Attribution des bandes et des fréquences de vibration en cm⁻¹

vibrations	PO ₃	O-H (FeOOH)	P-F	PO ₃	PO ₃	Phosphate ferrique	H ₂ O (adsorbée, liée)
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	552	740	855	1012	1087	1400	1639

Tableau VII. Attribution des bandes et des fréquences de vibration en cm⁻¹

vibrations	PO ₃	P-F	PO ₃	PO ₃ ou P-O...Fe	Phosphate ferrique	H ₂ O (adsorbée, liée)
Nombre d'onde	604	860	1024	1094	1450	1622

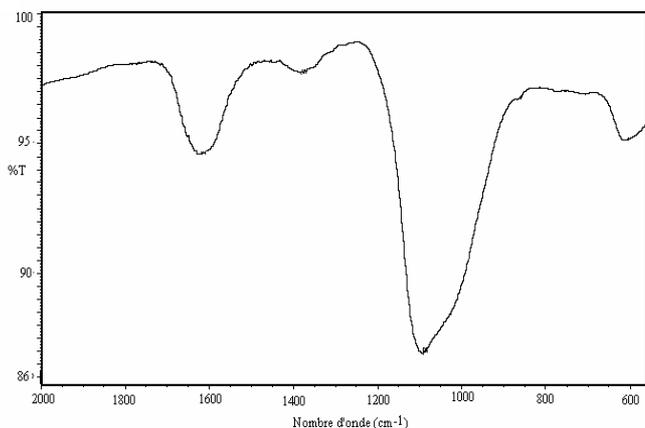


Figure 6. Spectre IR de la surface du fer immergée dans une solution NaCl 3% en présence du monofluorophosphate de Manganèse, pH neutre, 6 heures à 25 °C (réflexion diffuse).

4. CONCLUSION

Les mesures d'impédances établies sur une électrode de fer en milieu NaCl 3% en présence du monofluorophosphate de manganèse ont montré que ce dernier présente des propriétés inhibitrices influencées par la concentration et le temps d'immersion. En effet, il présente une efficacité inhibitrice maximale à une concentration de 10^{-3} M et un temps d'immersion d'une heure. Les propriétés du film formé dépendent de la concentration de l'inhibiteur et du temps d'immersion.

L'emploi de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a confirmé la présence du groupement monofluorophosphate dans le film passif formé. En effet, dans les trois modes on constate la présence des deux bandes caractéristiques du groupement monofluorophosphate.

REFERENCES

- [1] S. Loqmane, My R. Laamari, A. Derja, M. Berraho, Ann. Chim. Sci. Maté, 25 (2000), 127-141.
- [2] My R. Laamari, A. Derja, J. Benzakour, M. Berraho, Ann. Chim. Sci. Maté, 26, (2001), 117-130.
- [3] A. Derja, My R. Laamari, S. Loqmane, M. Berraho, N. Kumagai, Current Topics in Electrochemistry, 17, (2000), 45-52.
- [4] My R. Laamari, A. Derja, J. Benzakour, M. Berraho, Electroanalytical chemistry, 574, (2004), 95-100
- [5] C. H. Tsai, F. Mansfeld, Corrosion, 53, (1997), 381-388
- [6] S. Mertens, C. Xhoffer, B. Decooman, E. Temmerman, Corrosion, 53, (1997), 381-388
- [7] F. Mansfeld, H. C. Tsai, Corrosion, 47, (1991), 958-963
- [8] L. Fedrizzi, F. Deflorian, P. L. Bonora, Electrochim. Acta, 44, (1999), 4251- 4258
- [9] G. Kahanda, M. Tomkiewicz, J. Electrochem. Soc., 137 (1990)3423-3429
- [10] Y. J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, Corros. Sci., 38 (1996) 1545-1561.
- [11] C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitfean, V. Vivier, R. Wiat, Electrochim. Acta, 47, (2001), 509-518.
- [12] K. Buhler et U. W. Bues, Z. Anorg. Allg. Chem. 308 (1961) 62-71.
- [13] A. Raman, B. Kuban, A. Razvan, Corros. Sci., 32 (1991), 1295-1306
- [14] R. O. Carter III, C. A. Gierczak, R. A. Dickie, Appl. Spectroscopy, 40, (1986), 649-655.
- [15] S. Nasrazadani, Corros. Sci., 39, (1997), 1845-1859.