

EVALUATION OF THE INHIBITORY EFFECTIVENESS OF THREE FERROCENE DERIVATIVES FOR CORROSION OF STEEL XC70 BY SPECTROSCOPY OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE

O. Rahim^{1*}, A. Ben Chenna¹, T. Zaiz², K. Chaouch¹ and T. Lanez²

¹Laboratoire de chimie analytique, Faculté des sciences et de la technologie et sciences de la matière, Université Kasdi Merbah-Ouargla. 30000, Algérie.

²VTRS laboratory, Institute of sciences and technology, University Centre of El-Oued, B.P.789, 39000, El-Oued, Algeria

Received: 05 November 2011 / Accepted: 15 December 2011 / Published online: 31 December 2011

ABSTRACT

In this work, we studied the efficacy of corrosion inhibition of carbon steel X70 in HCl 1M solution using ferrocenyl compounds prepared in VPRS laboratory, these compounds are: N-(ferrocenyl méthyl)-2-nitro aniline(Fc12), N-(ferrocenyl méthyl)-3-nitro aniline(Fc13) and N-(ferrocenyl méthyl)-4-nitro aniline(Fc14).

The inhibitory potency of these compounds was determined by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The overall results show that these compounds have varying percentages of inhibition. The adsorption of these compounds on the surface of the metal is a chemical adsorption.

In HCl 1M, the compound Fc12 had the best ability of inhibition at a concentration of 70ppm (R = 91.24%).

Key words: corrosion, carbon steel X70, inhibition, ferrocene derivatives, adsorption isotherms EIS, and acid HCl 1M.

Author Correspondence, e-mail: romolkheir1@gmail.com

[ICID: 1020761](https://doi.org/10.20761)

1. INTRODUCTION

La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie [1], génie civil [2], transport, machines, matériaux médicaux [3], composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés les couts de corrosion représentent trois à quatre pour cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [4].

Dans l'industrie pétrolière et spécialement la production du pétrole et du gaz, la corrosion interne des canalisations et des collectes de surface en acier est un phénomène bien connu et constitue un sérieux problème. Dans ce cas, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leur efficacité.

Pour ces raisons, nous avons proposé cette recherche fondamentale qui représente l'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier carboné XC70 dans une solution HCl 1M, en utilisant les amines ferrocéniques N-(férocenyl méthyl)-2,3et4-nitro aniline comme inhibiteurs. Ils sont solubles dans les conditions similaires aux conditions réelles des unités industrielles par l'emploi des techniques électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique). Ce qui nous permettra de comprendre le comportement électrochimique de chaque inhibiteur de corrosion dans les différentes phases et à l'interface métal / solution.

2. MATERIEL ET METHODES

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec une cellule à trois électrodes : une contre- électrode en platine, une électrode de référence au calomel saturée (ECS), et l'électrode de travail de 1cm^2 de section, réalisée à partir des plaques en acier de l'usine des pipelines de Ghardaia; ce matériau est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz. L'acier retenu dans cette étude est un acier au carbone XC70 dont la composition chimique est mentionnée dans le tableau (1).

Tableau 1. La composition chimique de l'acier XC70.

Élément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Valeur % ($\times 10^{-3}$)	65	2	1	245	1685	42	26	10	42	67	14	19	5	Reste

L'électrode de travail est polie à l'aide du papier abrasif jusqu'au grade 4000, nettoyée et dégraissée à l'acétone, puis rincée à l'eau distillée et séchée à l'air libre.

Les produits utilisés :

Tableau 2. Les produits chimiques utilisés.

	La formule chimique	Degré de pureté	La densité	La masse molaire	compagnie de production
acide	HCl	37%	1.18g/ml	35.5 (g/mol)	Merck
acétone	CH ₃ OCH ₃	Pure	/	46(g/mol)	Merck
méthanol	CH ₃ OH	98%	0.645-0.665g/cm ³	32(g/mol)	Merck
eau distillée	H ₂ O	Sans sels	1 g/ml	18(g/mol)	-

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, préparé à partir d'acide concentré et l'eau distillée. Toutes les réactions ont été effectuées à une température moyenne de 25 °C.

Les méthodes de protection contre la corrosion sont nombreuses, et parmi elles la protection par l'utilisation des inhibiteurs or nous trouvons que les molécules organiques utilisées comme inhibiteur: contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels tels que -NH₂ (amine), -SH (mercaptan), -OH (hydroxyle), -COOH (carboxyle), -PO₃ (phosphate). La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de nouveaux composés organométalliques des amines ferrocéniques vis-à-vis la corrosion de l'acier XC70 dans un milieu acide HCl 1 .Ces inhibiteurs Sont:

N-(férocenylméthyl)-2-nitro aniline(Fc12), N-(férocenylméthyl)-3-nitro aniline(Fc13) and N-(férocenylméthyl)-4-nitro aniline(Fc14) (figure 1).

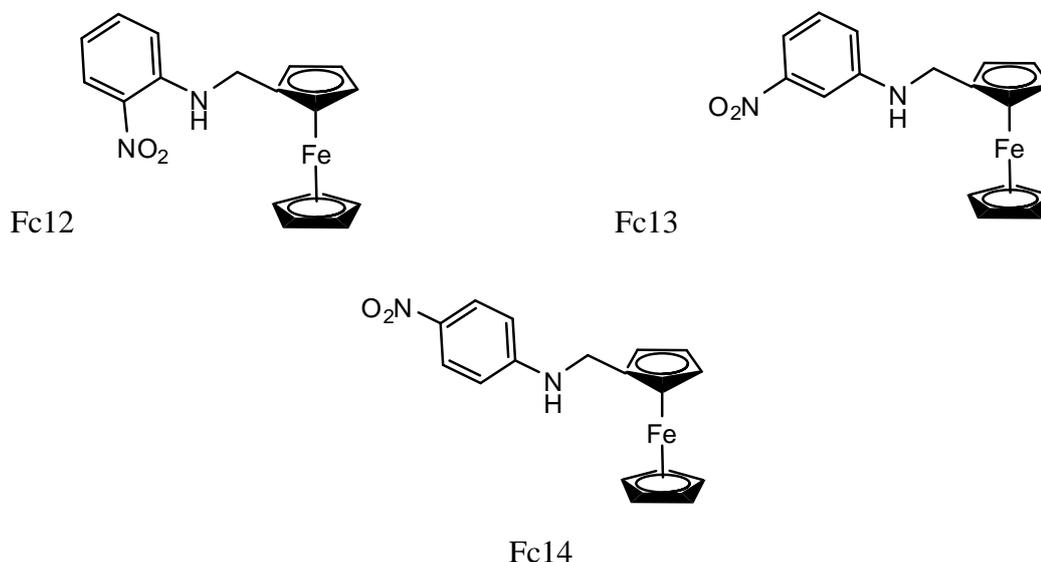


Fig.1. Les composés utilisés

Les composés étudiés sont peu solubles dans les solutions acides. Afin de surmonter cette difficulté, nous les avons dissolu dans des petites quantités de méthanol (15%).

Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltmaster 4, adapté aux mesures d'impédance au potentiel de corrosion $E_{\text{corr}} = -479\text{mV}$, dans un domaine de fréquence 20 kHz-40 mHz avec une onde sinusoïdale d'amplitude de 10mV, de temps d'émersion 20min et de temps de stabilisation 4min.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) bien établie est un outil puissant à l'étude de la corrosion, les propriétés de surface, la cinétique de l'électrode et l'information sur le mécanisme peut être obtenue à partir des diagrammes d'impédance.

3.1. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique des composés ferrocéniques dans la solution HCl 1M.

Selon les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation, des mesures d'impédances ont été réalisées en absence et en présence de 10-80 ppm des inhibiteurs.

les résultats sont représentés comme des diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist Z , les paramètres d'impédance d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1M) et l'effet de la concentration en inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.

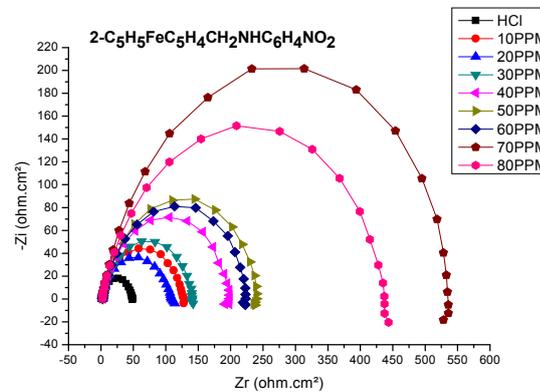


Fig.2a. Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12

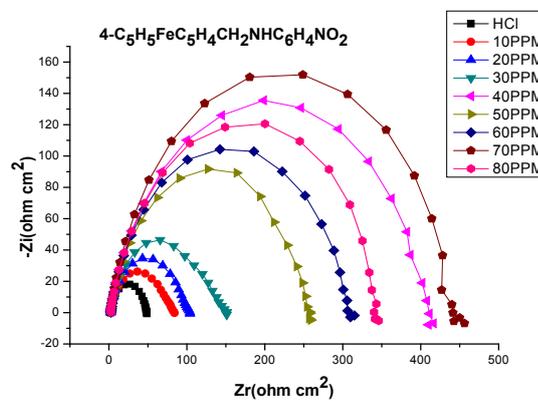


Fig.2b. Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc14

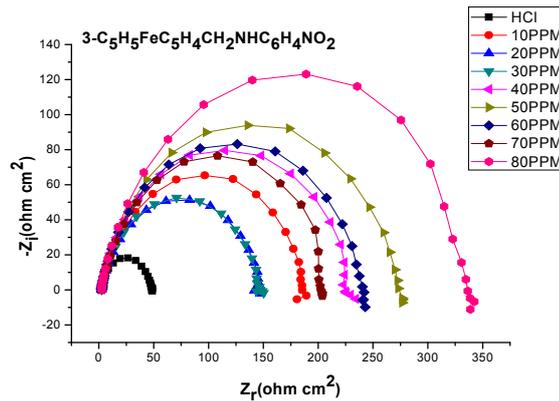


Fig.2c. Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1 M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc13

Les courbes de Nyquist dans les Fig (2a), Fig (2b) et Fig (2c) montrent les paramètres d'impédances mesurées sur une électrode XC70 polarisée au potentiel de corrosion $E_{\text{corr}} = -479 \text{ mV}$, dans une solution HCl (1M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12, Fc14 et Fc13 indiquant que essentiellement il s'agit d'un processus de transfert de charge.

Les courbes présentent une boucle dépression capacitive qui résulte de la constante de temps de la double couche électrique et la résistance de transfert de charge, ce qui permet de proposer le circuit électrique équivalent (CEE) pour l'interface métal / électrolyte représenté par la figure(3).

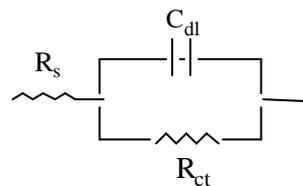


Fig.3. circuit électrique équivalent (CEE)

R_{ct} : résistance de transfert de charge ; C_{dl} : capacité de la double couche électrique et R_s résistance de l'électrolyte. Nous constatons que l'addition de concentration de l'inhibiteur conduit une augmentation de la taille de la boucle qui caractérise la formation d'une couche protectrice.

Des diagrammes d'impédance on peut obtenir les paramètres d'impédance d'une électrode XC70. le Tableau (3) résume les données extraites.

Tableau 3. Les paramètres d'impédance d'une électrode XC70 dans une solution HCl (1M) en absence et en présence de 10-80 ppm de Fc12, Fc13 et Fc14.

		R _{CT} (ohm.cm ²)	F _{max} (Hz)	C (μF. cm ⁻²)	IE%	n
HCl		45.9870	31.6460	276.5490	-	-
Blanc		46.6930	31.6460	278.8030		
Fc12	10ppm	137.9310	16.2500	237.7660	62,5	0,625
	20ppm	106.7370	20.0000	218.5080	56,25	0,5625
	30ppm	124.5270	16.2500	206.3610	66,14	0,6614
	40ppm	195.6230	12.5000	187.1760	76,13	0,7613
	50ppm	238.0040	10.2182	188.2405	80,38	0,8038
	60ppm	220.4480	12.5000	157.2480	78,81	0,7881
	70ppm	533.1220	5.0000	157.9070	91,24	0,9124
	80ppm	434.8000	6.4682	174.6855	89,26	0,8926
Fc13	10ppm	183.1168	12.5000	194.9180	74,5200	0,7452
	20ppm	144.9415	12.5000	248.1480	67,7800	0,6778
	30ppm	142.1428	20.0000	151.4070	67,1500	0,6715
	40ppm	220.5195	12.5000	159.9840	78,8200	0,7882
	50ppm	275.1948	12.5000	135.6500	83,0300	0,8303
	60ppm	240.3895	12.5000	153.1030	80,5700	0,8057
	70ppm	198.7012	12.5000	166.3700	76,5000	0,7650
	80ppm	332.9870	7.9365	162.9540	85,9700	0,8597
Fc14	10ppm	81.64285	31.6460	192.0430	42,8000	0,4280
	20ppm	101.8857	25.8230	189.2225	54,1700	0,5417
	30ppm	149.1428	20.000	171.5260	68,6900	0,6869
	40ppm	412.0129	7.9365	148.0230	88,6700	0,8867
	50ppm	254.7240	12.5000	138.8480	81,6100	0,8161
	60ppm	303.4090	12.5000	122.0610	84,6100	0,8461
	70ppm	424.6428	10.2182	84.6735	89,0000	0,8900
	80ppm	335.3180	10.2182	136.8910	86,0700	0,8607

R_{ct} : la résistance de la solution (ohm.cm²), F_{max} : la fréquence(Hz), C_{dl} : la capacité de la double couche, n : la valeur du taux de recouvrement, IE%, : l'efficacité d'inhibition.

Le values de IE% ont été obtenues à partir des donnes de R_{ct} et C_{dl} en utilisant l'équation :

$$IE\% = (1 - R_{ct}^1 / R_{ct}^0) 100 ; IE\% = (1 - C_{dl}^0 / C_{dl}^1) 100$$

A partir des expériences de SIE, les données extraites des Fig (2a), Fig (2b) et la Fig (2c) ainsi que le tableau (4.1) ;il est intéressant de noter que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur augmente la boucle de Nyquist ce que indiquent clairement que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur diminue la capacité de la double couche et augmente la résistance de transfert de charge, comme conséquence un plus grand diamètre du demi-cercle est observé dans les courbes de Nyquist.

3.2. Comparaison entre les composés

Pour simplifier la comparaison entre les composés, on trace les variations des valeurs de la résistance de la solution (R_{ct}), les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) et les valeurs de l'efficacité d'inhibition (EI%) respectivement en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution HCl 1M.

L'effet de la concentration des composés sur les valeurs de la résistance de la solution (R_{ct}) obtenue dans la solution.

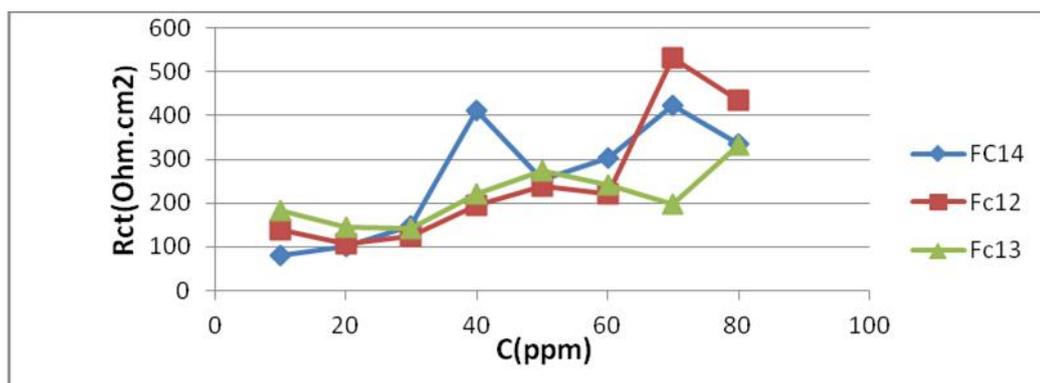


Fig.4. Variation de la résistance de la solution (R_{ct}) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution HCl 1M

L'effet de la concentration des composés sur les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) obtenues dans la solution.

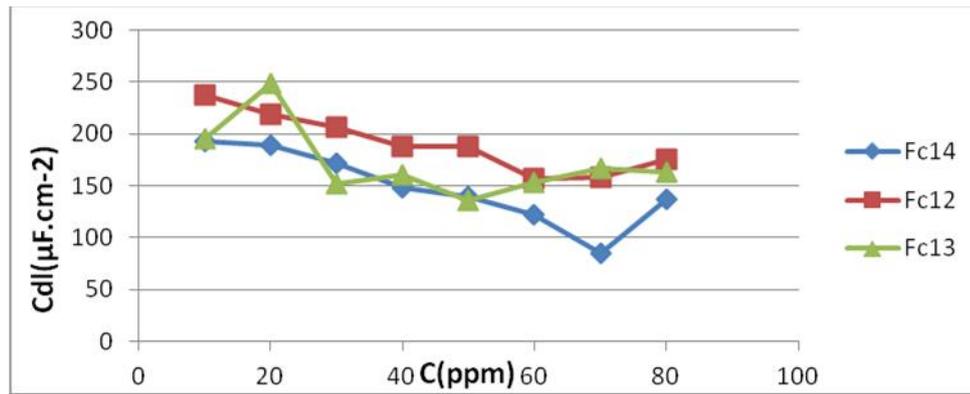


Fig.5. Variation de la capacité de la double couche (C_{dl}) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution HCl 1M

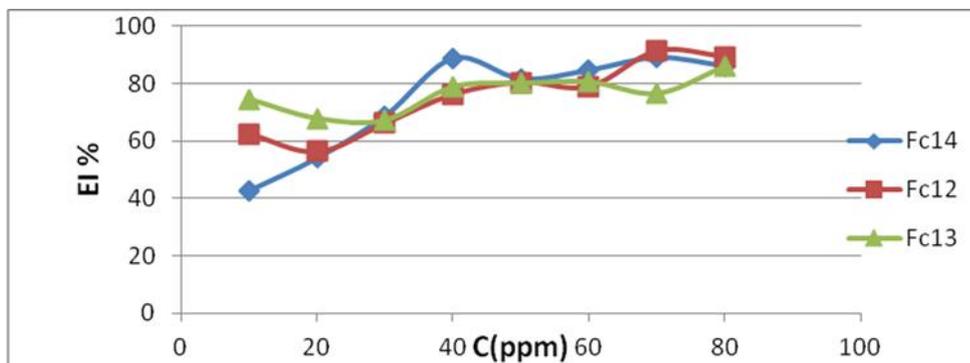


Fig.6. Variation de l'efficacité d'inhibition (EI%) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution HCl 1M

En comparant l'effet inhibiteur des composés Fc12, Fc13 et Fc14, on remarque que Fc14 a le meilleur pouvoir inhibiteur (88.67% à 40ppm), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13 (74.52% à 10ppm) comme un bon inhibiteur. La diminution de C_{dl} et l'augmentation de R_{ct} peuvent être interprétées comme étant dues à l'adsorption, dans ce cas la double couche formée à partir de la surface de XC70 et de la solution qui contient l'inhibiteur, est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par les molécules des inhibiteurs, formant un film protecteur. L'épaisseur du film formé augmente avec la concentration croissante de l'inhibiteur.

3.3. Isotherme d'adsorption

Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution dû à une distribution non –uniforme des charges électriques à l'interface métal – solution. L'action d'un inhibiteur dans l'acide, est supposée être en raison de son adsorption à l'interface métal/solution. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un site [5].

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Timkin et Frumkin obtenus selon les équations suivantes:

Langmuir: $\frac{c}{c+1/k}$; Timkin : $\log(\theta/c) = \log k - g$; Frumkin : $\log \theta / (1 - \theta) = \log k + g$

où g et k sont des constantes et θ valeur du taux de recouvrement relative à chaque concentration d'inhibiteur, la fraction θ a été calculée à partir de l'équation:

$\theta = (1 - R_{ct}^1 / R_{ct}^0) R_{ct}^1$: la résistance de la solution avec l'inhibiteur, R_{ct}^0 : la résistance de la solution sans l'inhibiteur [6]. Pour déterminer quelle isotherme d'adsorption correspond le mieux à la couverture de surface et de calculer l'énergie libre d'adsorption.

Les trois isothermes testés s'adaptent aux données obtenues et toutes les courbes de $C_{inh}/i_{corr} = f(C_{inh})$ sont des droites avec des valeurs de R^2 comme on peut voir; pour l'isotherme de Langmuir ($R_{Fc12}=0.973$, $R_{Fc13}=0.983$ et $R_{Fc14}=0.980$) tandis que l'isotherme de Timkin ($R_{Fc12}=0.657$, $R_{Fc13}=0.760$ et $R_{Fc14}=0.717$) et l'isotherme de Frumkin ($R_{Fc12}=0.081$, $R_{Fc13}=0.014$ et $R_{Fc14}=0.390$) les valeurs de régression indiquent que l'isotherme d'adsorption correspond le mieux à la protection de surface de XC70 est l'isotherme de Langmuir. Pour tous les produits testés, les valeurs du taux de recouvrement sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

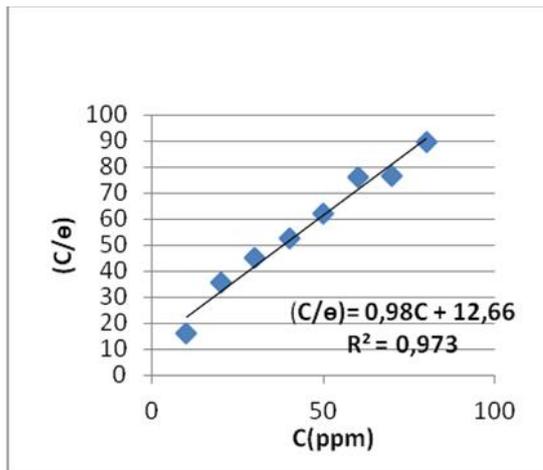


Fig.7a. Isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc12 sur la surface d'électrode XC70 dans un solution HCl (1M)

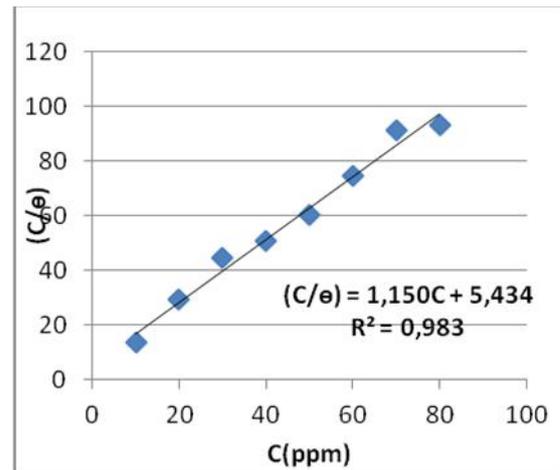


Fig.7b. Isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc13 sur la surface d'électrode XC70 dans un solution HCl (1M)

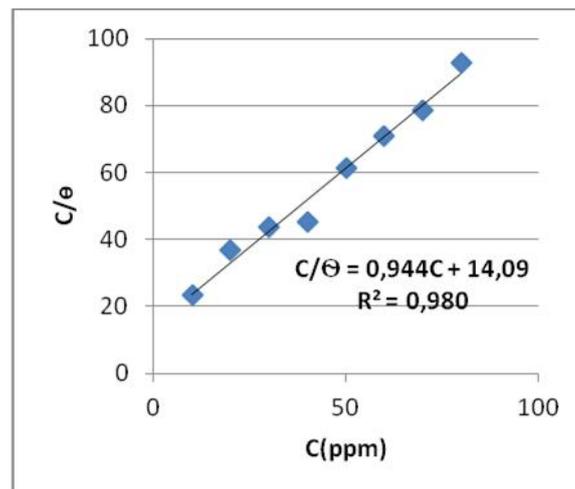


Fig.7c. Isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fc14 sur la surface d'électrode XC70 dans une solution HCl 1M

La valeur négative de ΔG signifie que le processus d'adsorption est spontané, tandis que la valeur de l'ordre de 30 kJ/mol indique que les composés (Fc12, Fc13, Fc14) ont été chimiquement adsorbés à la surface de l'acier [7].

Toutes les courbes de $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ sont des droites d'équation générale $\theta/c = gc + 1/k$ où g et k sont des constantes respectivement la pente de droite qui

signifie les interactions entre les adsorbats et l'inverse de l'ordonnée à l'origine qui traduit la constante d'équilibre adsorption/ désorption. Cela montre que l'adsorption du Fc22, Fc23 et Fc24 sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Pour Fc12, on a trouvé $k=26557.66 \text{ mM}^{-1}$ et $g = 0.98$.

Pour Fc13, on a trouvé $k=61873 \text{ mM}^{-1}$ et $g = 1.15$.

Pour Fc14, on a trouvé $k=23862.313 \text{ mM}^{-1}$ et $g = -1.59$

g_{fc13} est supérieurs à l'unité (>1), ceci indique une répulsion ou attraction des molécules adjacentes adsorbées de Fc13 entre elles.

g_{fc12} est égale à l'unité ($=1$), cela indique que Fc12 est adsorbé à la surface d'acier suivant l'isotherme de Langmuir sans interaction entre les molécules adsorbées [8].

L'énergie libre d'adsorption (G_{ads}°) a été calculée à partir de la courbe de l'isotherme selon l'équation suivante : $K=(1/55.5)\exp(-G_{ads}^{\circ}/RT)$, où la valeur 55,5 représente la concentration de l'eau, R la constante universelle de gaz, T la température thermodynamique et k la constante d'équilibre adsorption/ désorption.

A partir des valeurs de k de chaque inhibiteur, on a déduit l'énergie libre (G_{ads}°): (G_{ads}°)_{fc12} = -39,19KJmol⁻¹, (G_{ads}°)_{fc13} = -37,29KJmol⁻¹ et (G_{ads}°)_{fc14} = -34,93KJmol⁻¹.

A partir de ces résultats, on peut dire que les inhibiteurs ont été chimiquement adsorbés à la surface de l'acier.

4. CONCLUSION

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

Les composés Fc12 (91,24% à 70 ppm) et Fc14 (89% à 40ppm) sont de très intéressants inhibiteurs dans le milieu HCl 1M. Aussi Comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13(76% à 10 ppm) comme un bon inhibiteur dans le milieu HCl 1M.

5. REFERENCES

- [1] Mocachi K., Hamel A., Zazoua A. et Kherrat R. Revue des Energies Renouvelables. 2008, 11(3), 357-362.
- [2] AFGC. Cefracor, 2003, Réhabilitation du biton armé dégradé par la corrosion, Centre Français Anti-Corrosion.

- [3] Grosgeat B., Colon P. 2010, La corrosion, Université Médicale Virtuelle Francophone.
- [4] Landolt D. 1993, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Vol12, Presse Polytechniques et Universitaire Ramandes.
- [5] Yaunyuan F., Shenhao C., Wenjuan G., Yuexing Z., Guangzeng L. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2007, 602, 115-122.
- [6] Benali O., Larabi L., Mekelleche S. M., Harek Y. J. Mater Sci. 2006, 41, 7064-7073.
- [7] El-wady A. A., Abd-El-Nabey B. A., Aziz S. G. J. Electrochem. Soc. 1992, 139, 2149-2154.
- [8] Morad M. S., Sarhan A. A. O. Corrosion Science. 2008, 50, 744-753.

ÉVALUATION DE L'EFFICACITE INHIBITRICE DE TROIS DERIVES FERROCENIQUES VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC70 PAR LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

RESUME

Dans ce travail, nous étudions l'efficacité de l'inhibition de corrosion de l'acier carboné XC70 dans le milieu HCl 1M en utilisant trois composés ferrocéniques préparés au sein du laboratoire VPRS, ces composés sont: N-(férocenyl méthyl)-2-nitro aniline(Fc12), N-(férocenyl méthyl)-3-nitro aniline(Fc13) et N-(férocenyl méthyl)-4-nitro aniline (Fc14).

Le pouvoir inhibiteur de ces composés à été déterminé par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'ensemble des résultats montrent que les composés étudiés ont des pourcentages d'inhibition intéressants dans cette solution, et l'adsorption des ces composées à la surface du métal est de type chimique. Dans la solution HCl1M; le composé Fc12 a présenté le meilleur pouvoir d'inhibition à une concentration de 70ppm (R=91,24%).

Mots clés: Corrosion, Acier carboné XC70, Inhibition, Dérivées ferrocéniques, Isothermes d'adsorption, SIE et Acide (HCl 1M).

How to cite this article

Rahim O, Ben Chenna A, Zaiz T. Chaouch K and Lanez T. Evaluation of the inhibitory effectiveness of three ferrocene derivatives for corrosion of steel XC70 by spectroscopy of electrochemical impedance. J Fundam Appl Sci. 2011, 3(2), 210-223.