

Etude anticorrosive des dépôts Ni-P en comparaison avec l'inhibiteur pour l'acier au carbone X25

1st Ahlam BELGROUNE
dept. Physique, université Larbi Ben
M'hidi Oum el Bouaghi
Laboratoire des composants actifs
et matériaux
Khenchela, Algérie
ahlam.belgroune@gmail.com

4th Mourad ZAABAT
dept. Physique, université Larbi Ben
M'hidi Oum el Bouaghi
Laboratoire des composants actifs et
matériaux
Constantine, Algérie
zaabat@hotmail.com

2nd Linda AISSANI
dept. Physique, université Abbes
Laghrou
laboratoire de la fondrie, Université
Badji Mokhtar- Annaba
Oum el Bouaghi, Algérie
lindaaissani2004@yahoo.fr

5th Akram ALHUSSEIN
Université de Technologie de Troyes.
Pôle Technologique de Sud-
Champagne, Nogent
Nogent, France
akram.alhussein@utt.fr

3rd Ghilani laala
dept. Physique, université Abbes
Laghrou
université Abbes Laghrou,
Khenchela
Khenchela, Algérie
ghilaniilaala@yahoo.fr

6th Farid LAKMINE
dept. Physique, université Abbes
Laghrou
Khenchela, Algérie
faridtec@gmail.com

Résumé— Ce travail rejoint une étude de résistance à la corrosion par application des revêtements de nickel phosphore déposés sur un substrat en acier de carbone en comparaison avec une autre méthode de protection qui consiste à l'ajouter de l'inhibiteur en milieu agressif (3,5% NaCl) en utilisant la méthode électrochimique stationnaire (courbes de polarisations), puis en résultant les paramètres électrochimiques par l'utilisation des logiciels VoltaMaster4 et VoltaMaster1.

Les résultats obtenus par la méthode électrochimique stationnaire montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration croissante d'inhibiteur pour atteindre des valeurs optimales pour une concentration de $10 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ainsi que le meilleur revêtement de nickel phosphore qui résiste bien à la corrosion est celui qui a été élaboré à $I = 0,10 \text{ A}$.

La meilleure méthode de protection contre la corrosion de nos expériences est l'utilisation d'un revêtement composite nickel phosphore qui présente des valeurs mini-males de densité de courant de corrosion et de potentiel de corrosion.

Mots clefs — Corrosion, API 5L-X52, Ni-P, Volta Master, Inhibiteur (DMDTT).

I. INTRODUCTION

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement

Des études limitées sur le comportement à la corrosion du revêtement Ni-P dans les environnements pétroliers [1, 2] révèlent que le Ni-P a une bonne résistance aux milieux corrosifs tels que le CO_2 , le H_2S et une salinité élevée. Le Ni-P ont été largement utilisés comme revêtements durs en raison de leurs propriétés mécaniques satisfaisantes, prix raisonnable et facilité de fabrication [3, 4]. De nombreuses études ont été consacrées à la fabrication des revêtements d'alliage Ni-P à l'aide de l'électrodéposition et méthodes de dépôt auto catalytique [5, 6].

En plus des revêtements Ni-P il y a une autre méthode de protection contre la corrosion c'est l'inhibiteur de corrosion. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules organiques; ces inhibiteurs agissent tout d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. Lors de l'incorporation de l'inhibiteur dans la double couche électrique existant à la surface du

métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur va modifier la distribution de charge donc le potentiel [7, 8].

Le but de ce travail est étudié la résistance des revêtements nickel phosphore sur l'acier X52 contre la phénomène de corrosion aussi en comparaison avec une autre méthode de protection qui est l'ajoute de différentes concentrations de l'inhibiteur (DMDTT) dans un milieu agressif (3.5% NaCl), en utilisant la méthode électrochimique stationnaire (courbes de polarisations), puis en résultant les paramètres électrochimiques par l'utilisation des logiciels VoltaMaster4 et VoltaMaster1.

II. PROCÉDURE

L'acier utilisé dans ce travail est un acier de type API 5L-X52, sa composition chimique est illustrée dans le tableau 1

Tableau. 1. Composition chimique de l'acier au carbone X52

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.1038	0.1261	0.971	<0.0021	<0.0021	<0.0100
Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb
<0.005	<0.0050	<0.0320	<0.0500	<0.0100	0.0419
Ti	V	W	Sn	Fe	
0.0025	<0.005	<0.0500	<0.0050	<98.7	

A. Préparation de la surface de l'acier

La préparation des surfaces des pièces à revêtir est une étape importante dépend la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité...).

1. Polissage

Le polissage mécanique de l'acier X52 est réalisé avec du papier abrasif sur une polisseuse rotative à l'aide de papiers abrasif sa base de SiC avec différentes granulométrie : (120, 240, 400, 600, 800, 1000 et 1200/4000), , ensuite l'électrode est nettoyée à chaque fois à l'aide de l'acétone ou bien avec de l'eau distillée.

2. Dégraissage

Le dégraissage a eu lieu à une température de 80 C° dans une solution alcaline dont la composition est la suivante :

✓ Soude caustique (NaOH) 30g/l

- ✓ Carbonate de sodium (Na_2CO_3) 10g/l
- ✓ Méta silicate de sodium (Na_3SiO_3) 10g/l
- ✓ Phosphate tri sodique ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5g/l

3. Décapage

Cette étape a pour but l'activation et élimination des couches d'oxydes de la surface de substrat. Elle est réalisée dans une solution d'acide chlorhydrique (37%, $d=1.1$) d'une concentration 340 mol/l pendant 20 minutes et une température variant entre 35 et 45°C [9].

4. Rinçage

Une fois, les échantillons polis, dégraissés et décapés, on les rince immédiatement avec l'eau distillée.

B. L'électrodéposition Ni-P

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de dépôt électrolytique (Fig. 1).

*on utilise six échantillons d'acier X52 (substrat) de forme cylindrique comme cathode, alors que pour l'anode nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire. Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre, le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition.

L'électrodéposition s'effectue à des différentes densités de courant de (1, 3, 5, 7,9) A/dm² et à une température d'environ de (70-85) °C et un $\text{ph}=2,5$.

Pour déterminer les courants qui il faut imposée on utilise la relation suivant :

$$J = I/S \quad (1)$$

Tel que :

La surface cylindrique :

$$S=2\pi r^2+2\pi rh \quad (2)$$

J : densités de courant en (A/dm²)

I : le courant en (A)

S : la surface de l'échantillon en (dm²)

r : le rayon de cylindre en (dm)

h : hauteur de cylindre en (dm)

L'électrodéposition se fait pendant 30 min pour chaque dépôt.

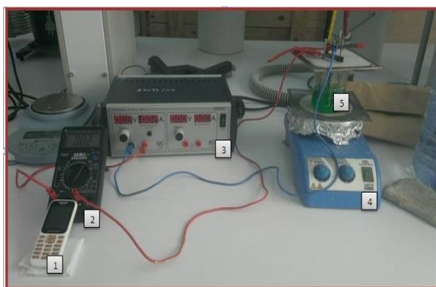


Fig. 1. Dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P.
1:Chronomètre, 2:Multimètre, 3:Générateur de courant continu,
4: Agitateur magnétique chauffant, 5:bain électrolytique.

Le bain électrolytique utilisé est un mélange d'espèces solubles du métal à déposer, la composition est donnée dans le tableau ci-dessous tableau 2:

Tableau. 2. Compositions du bain électrolytique.

Composition	Masse (g)
Sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	7.88
Hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2)	3.95
Acide borique (H_3BO_3)	3.71
Saccharine	0.14
Chlorure de sodium(NaCl)	6.13

C. Méthode d'évaluation de la corrosion :la polarisation

Un Potentiostat/Galvanostat (Potentiostat Voltalab PGP 201) est utilisé avec une cellule électrochimique. Les potentiels de corrosion et les densités de courant de corrosion sont calculés directement des courbes de polarisation par logiciel VoltMaster1. [10]

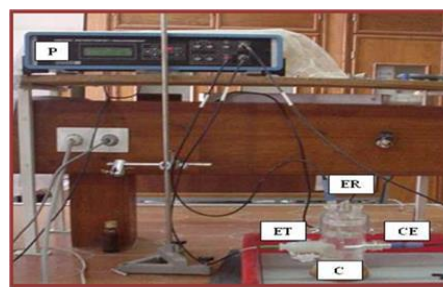


Fig. 2. Dispositif de polarisation. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode, C : cellule électrochimique et P: potentiostat.

Les milieux expérimentaux préparés sont :

- Solution saline (3.5% NaCl) : Pour 200ml d'eau distillé on prend 7g de NaCl, l'électrolyte est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

- Solution saline (3.5% NaCl) +inhibiteur: l'électrolyte est de 300ml (9.6250g NaCl) dans 275ml d'eau distillé + différentes concentration de l'inhibiteur dans25ml DMF).

L'inhibiteur de corrosion utilisé est :

- DMDTT (4,5 Diméthyle -1,3- dithiole-2thione).
- $M=162.296$ g/mol.
- La formule chimique est : $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$.

Ce type d'inhibiteur est dissous avec du DMF est :

- (N,N-Dimethyl formamide) .
- La formule chimique est : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

On prend de 25 ml de DMF pour différentes masses d'inhibiteurs

Tableau 3: Compositions de l'électrolyte (3.5% NaCl + inhibiteur).

Concentrations (10^{-5} mol/l)	Masse d'inhibiteur(g)	DMF(ml)	NaCl(g)	H ₂ O(ml)
2	0.00097	25	9.625	275
4	0.00194	25	9.625	275
6	0.00292	25	9.625	275
8	0.00389	25	9.625	275
10	0.00486	25	9.625	275

III. RÉSULTAS ET DISCUSSIONS

A. Epaisseur des dépôts

Pour calculer l'épaisseur des dépôts on utilise la loi de Faraday stipule que la masse(g) du dépôt est proportionnelle ou courant I(A):

$$\Delta m = (A.I.t)/(F.Z) = \rho.s.eth \quad (3)$$

$$e = \eta.eth = 1/F.(A.I)/(Z.S.\rho).t = \Delta m/(\rho.s) \quad (4)$$

Tel que :

eth : l'épaisseur théorique du dépôt (mm)

e : l'épaisseur réelle du dépôt (mm)

η : rendement du bain de Nickel (0.98)

Δm : masse de dépôt(g).

F : constante de Faraday

Z : nombre des électrons.

I : le courant(A).

A : masse atomique.

ρ : masse volumique.

S : la surface immergée dans le bain (dm²) [11].

Les résultats des revêtements Nickel phosphore sont présentées dans le tableau 3.

Tableau. 4. Les épaisseurs des revêtements Ni-P

J(A/dm ²)	I (A)	m _i (g)	m _f (g)	Δm (g)	e (mm)
1	0.02	7.0084	7.0189	0.0105	0.001878
3	0.05	6.5531	6.5723	0.0192	0.003434
5	0.10	6.8906	6.9243	0.0337	0.006025
7	0.17	6.5473	6.5964	0.0491	0.008780
9	0.22	6.2016	6.2625	0.0609	0.010890

A partir de tableau en résulte que la valeur de l'épaisseur est augmentée avec l'augmentation de courant (relation proportionnelle entre l'épaisseur et le courant imposé) comme il est indiqué dans la figure ci-dessous.

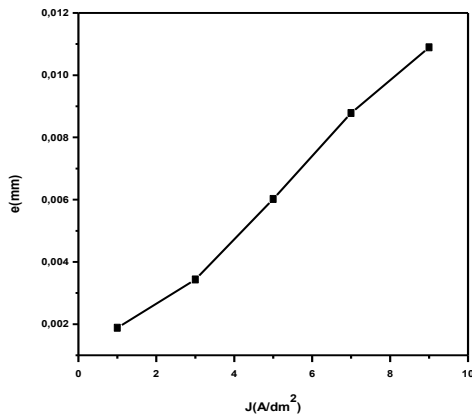


Fig. 3. Courbe de l'épaisseur en fonction de densité de courant.

B. Comportement électrochimique des dépôts Ni-P dans un milieu (3.5% NaCl)

Avant tout, il est important d'exposer les résultats relatifs au comportement de l'acier.

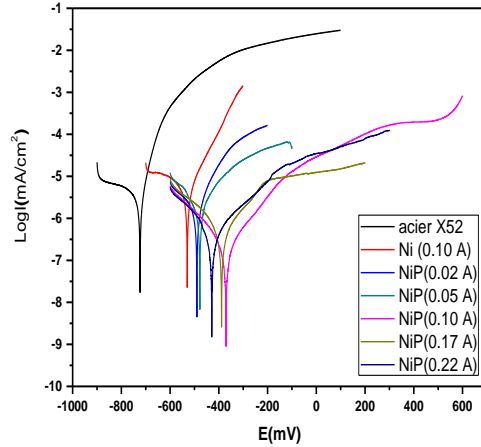


Fig. 4. Courbes de polarisation de l'acier X52 avec différents dépôts en (3.5% NaCl).

La figure au-dessus montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs électropositives lors de l'augmentation de densité de courant du part, et d'autre part la densité de courant de corrosion est diminué (relation inverse proportionnel entre les densités d'élaboration des dépôts et densités des corrosions).

Par la comparaison de E_{corr} de dépôt Ni avec les différents dépôts Ni-P on résulte que la bonne propriété anticorrosion est celle de Ni-P, ces dernier due aux changements morphologique et structurale par la présence de phosphore [10]. Le meilleur dépôt qui résiste bien la phénomène de corrosion est celui qui électro-déposé à j = 5 A/dm².

Les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau. 5. Paramètres électrochimiques de la corrosion des dépôts à différentes densités de courants dans 3.5% NaCl

La densité de courant (A/dm ²)	Droites de Tafel			
	E _{corr} (mV)	I (mA/cm ²)	Ba (mV/dm)	Bc (mV/dm)
blanc	-723	0.0027	44.2	-188.8
Ni(5)	-530.1	0.0023	56.6	-85.9
1	-490	0.0019	91.5	-197.7
3	-478.7	0.0014	101.8	-116.8
5	-371.1	0.0002	129.1	-129
7	-389.5	0.0003	155.9	-124.6
9	-429	0.0004	139.1	-144.6

aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodique et anodique à différents dépôts n'a pas été modifiée.

C. Comportement électrochimique de l'acier X52 dans un milieu (3.5% NaCl contenant différentes concentrations de DMDTT)

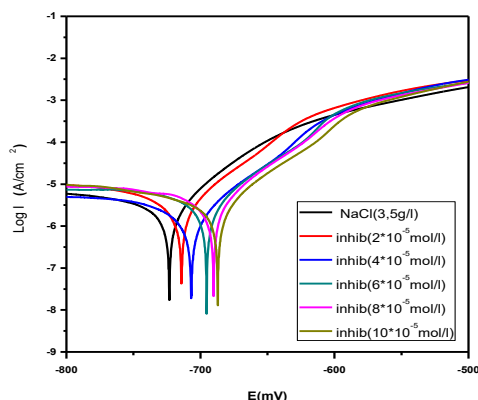


Fig. 5. Courbes de polarisation de l'acier 3.5%NaCl avec différentes concentration de DMDTT

La figure 5 montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs électropositives lorsque l'inhibiteur est ajouté. Nous observons également que la forme de la courbe dans les domaines cathodique et anodique de l'inhibiteur à différentes concentrations n'a pas été modifiée par une contribution à celle tracée en l'absence d'inhibiteur (acier de référence). Il s'ensuit que l'inhibiteur est de type cathodique, il agit par la formation d'une barrière par ses molécules entre le métal et le milieu agressif (il y a formation d'un film protecteur passif sur l'anode).

Tableau. 6. Paramètres électrochimique de l'acier X52 dans 3.5%NaCl avec différentes concentrations de DMDTT.

Concentration of DMDTT (10^{-5} mol/l)	Droites de Tafel			
	E_{corr} (mV)	I (mA/cm ²)	Ba (mV/dm)	Bc (mV/dm)
Blanc	-723	0.0027	44.2	-188.8
2	-714.3	0.0026	43.9	-133.5
4	-707.1	0.0025	46	-218.5
6	-695.1	0.0023	48.5	-231.4
8	-690.5	0.0026	42.4	-109.8
10	-686.7	0.0020	44.7	-146.8

D'après les résultats rassemblés dans le tableau (6) montre que la concentration optimale de DMDTT est égale à $10 \cdot 10^{-5}$ mol/l

IV. CONCLUSION

Nous avons suivi le comportement électrochimique de l'acier X52 avec deux méthodes de protection contre la corrosion : l'ajoute de l'inhibiteur et l'application des revêtements nickel phosphore dans un milieu agressif (3.5% NaCl).

Sur la base des résultats et des discussions ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées :

- ✓ L'épaisseur de revêtement augmente avec de l'augmentation de l'intensité de courant imposé ou court de l'électrodéposition.
- ✓ Nous avons remarqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre des valeurs optimales pour une concentration de 10×10^{-5} mol/l dans (3.5% NaCl).
- ✓ Le meilleur dépôt de qui résistante la corrosion c'est le revêtement composite Ni-P qui est déposé à $I = 0.10A$ où ils présentent la minimale valeur de la densité de corrosion et potentiel de corrosion.
- ✓ la meilleure méthode de protection centre la corrosion de nos expériences est l'utilisation de revêtement composite nickel phosphore qui présente des valeurs minimal de densité de courant et potentiel de corrosion que l'inhibiteur.

RÉFÉRENCES

- [1] F.B. Mainier, M.M. Araújo, On the effect of the electroless nickel-phosphorus coating defects on the performance of this type of coating in oilfield environments, SPE Advanced Technology Series 2, 1994, p 63-67.
- [2] S.R. Allahkaram, M.H. Nazari, S. Mamaghani, A. Zarebidaki, Characterization and corrosion behavior of electroless Ni-P/nano-SiC coating inside the CO₂ containing media in presence of acetic acid, Mater. Des. 32 (2011), p 750-755.
- [3] D.H. Jeong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, Scripta Mater. 48 (2003) 1067.
- [4] G. Quercia, L. Grigorescu, H. Contreras, C.D. Rauso, D. Gutiérrez-Campos, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 19 (2001) 359.
- [5] J.L. Carbajal, R.E. White, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2952.
- [6] P. Peeters, Gvd Hoorn, T. Daenen, A. Kurowski, G. Staikov, Electrochim. Acta 47(2001) 161.
- [7] E. Luminata-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.
- [8] S. Rengamani, S. Muralidharan, M. Kulandainathan and S. Veukatakrisna, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 4, 1994, p 355.
- [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, 1994, p11-39,
- [10] E. G. Temam, Élaboration et caractérisation des revêtements de Nickel et ses composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytique en présence d'un inhibiteur de corrosion. Thèse de doctorat en chimie industriel l'Université de Mohamed Khider, Biskra, 2015.
- [11] Y. Badé, "Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique", Cuivrage M 1605 Technique de l'Ingénieur, 2000.