

Utilisation des méthodes électrochimiques classiques et locales pour l'étude de la protection contre la corrosion des métaux

Cécile Motte
Materia Nova asbl

Corrosion d'un métal

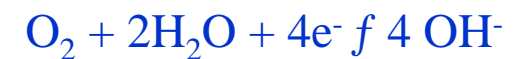
Corrosion d'un métal \equiv dissolution anodique du métal



Anode		Cathode
	Contact électrique	
Électrolyte		Cathodique $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ H



Milieu neutre ou alcalin :

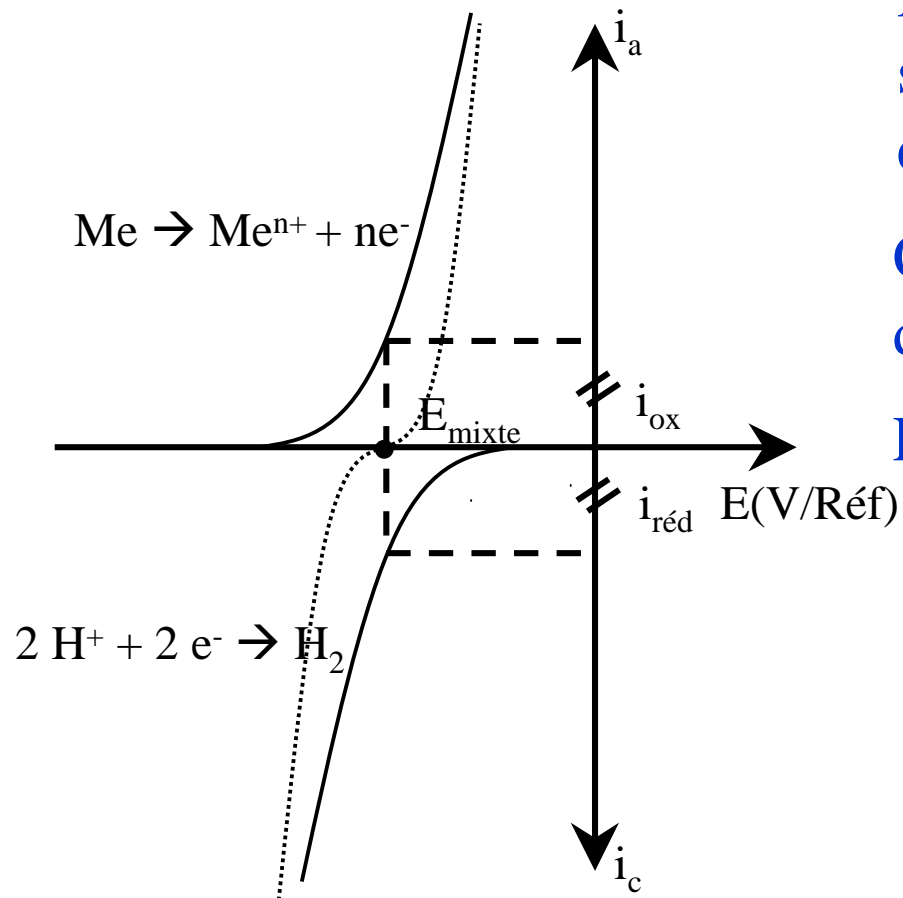


Milieu acide :



Corrosion d'un métal

Courbes courant - tension



Plusieurs réactions
simultanées sur même
électrode (électrodes mixtes)

Courbe réelle : somme
des réactions partielles

$$E_{mixte} = E_{corrosion} = E_{repos}$$

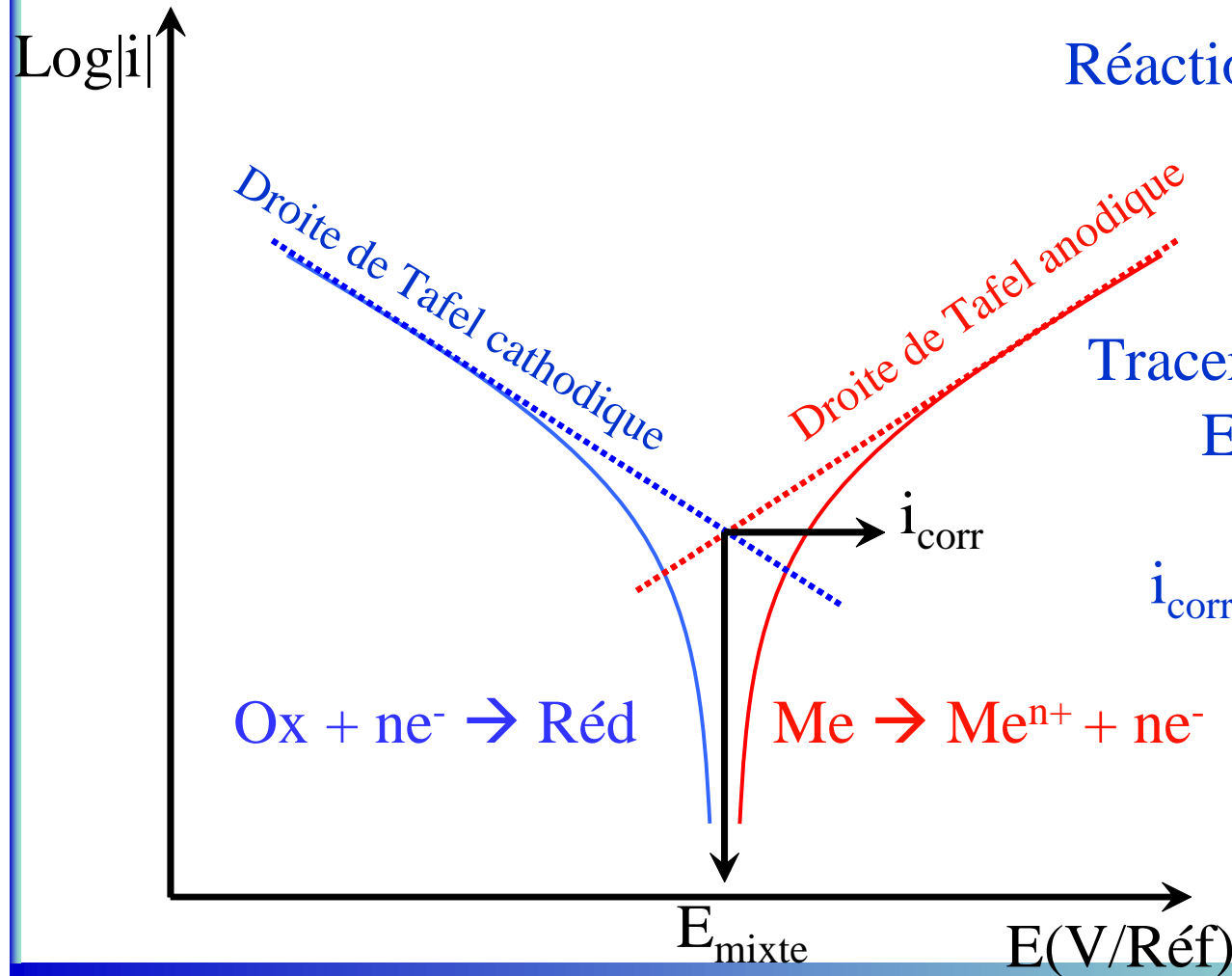
$$|i_{ox}| = |i_{red}| = i_{corr}$$

Corrosion généralisée

$$i_{corr} \Leftrightarrow V_{corr}$$

Mesure du courant de corrosion

Extrapolation des droites de Tafel



Réaction limitée par transfert de charge :

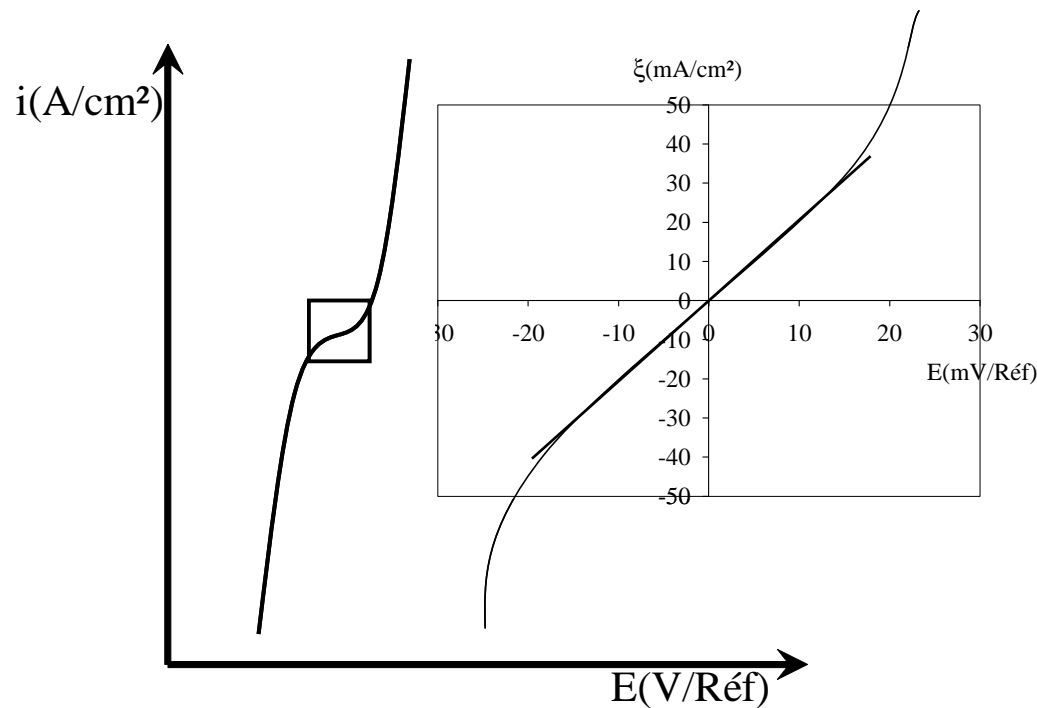
Tracer courbes polarisation
 $E \pm 250 \text{ mV}/E_{\text{repos}}$

$i_{\text{corr}} \equiv$ intersection des droites de Tafel



Mesure du courant de corrosion

Mesure de la résistance de polarisation



Résistance de polarisation =
résistance globale que le
système oppose au passage
du courant.

Faible polarisation :
 $E \pm 20 \text{ mV}/E_{\text{repos}}$ maximum

$R_p \equiv$ pente droite

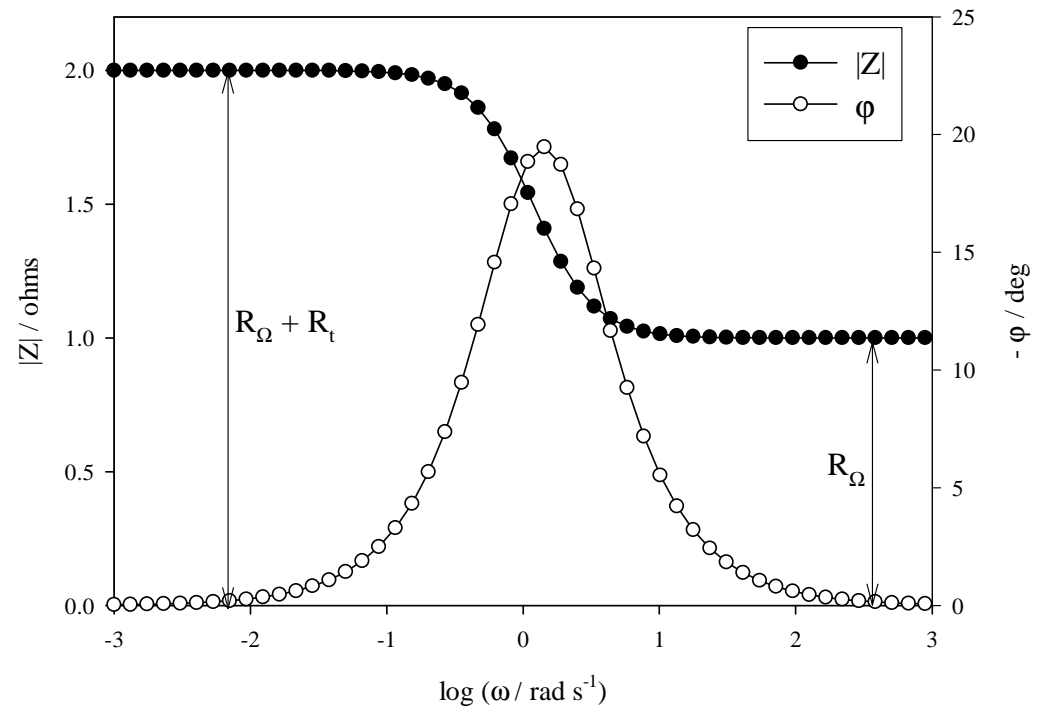
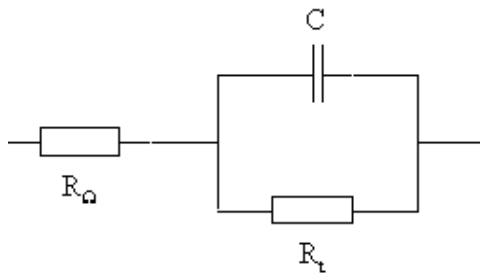
Réaction limitée par
transfert de charge :

$$R_p \div 1/i_{\text{corr}}$$

EIS : principe

- Système électrochimique \Leftrightarrow circuit électrique équivalent (R, C, L...)
- Sollicitation $\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t \Leftrightarrow$ Réponse ? $I = |\Delta I| \sin (\omega t - \varphi)$
- Impédance $Z = \Delta E / ? I$

Transfert de charge pur



Méthodes électrochimiques classiques : dispositif expérimental

- Polarisation potentiodynamique

Potentiostat

Cellule à 3 électrodes :

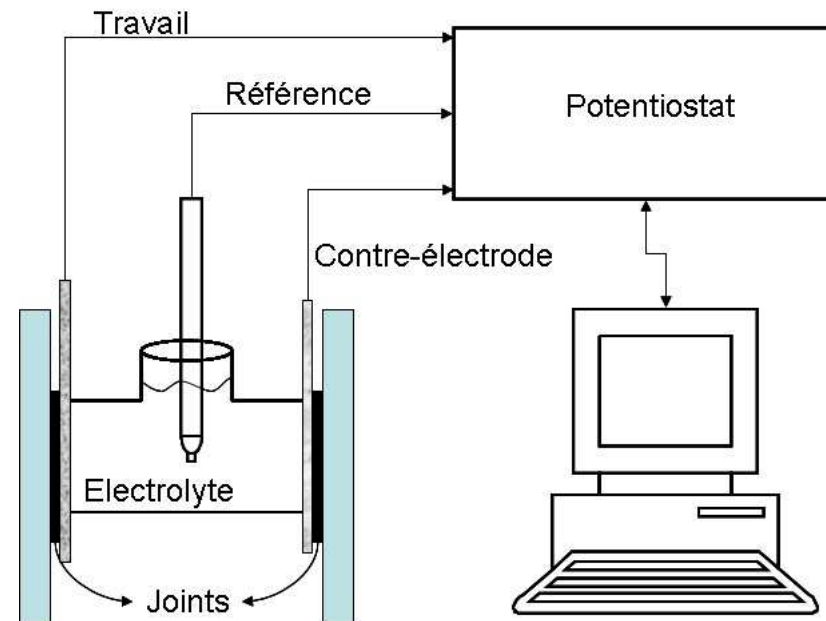
Electrode de travail

Contre-électrode

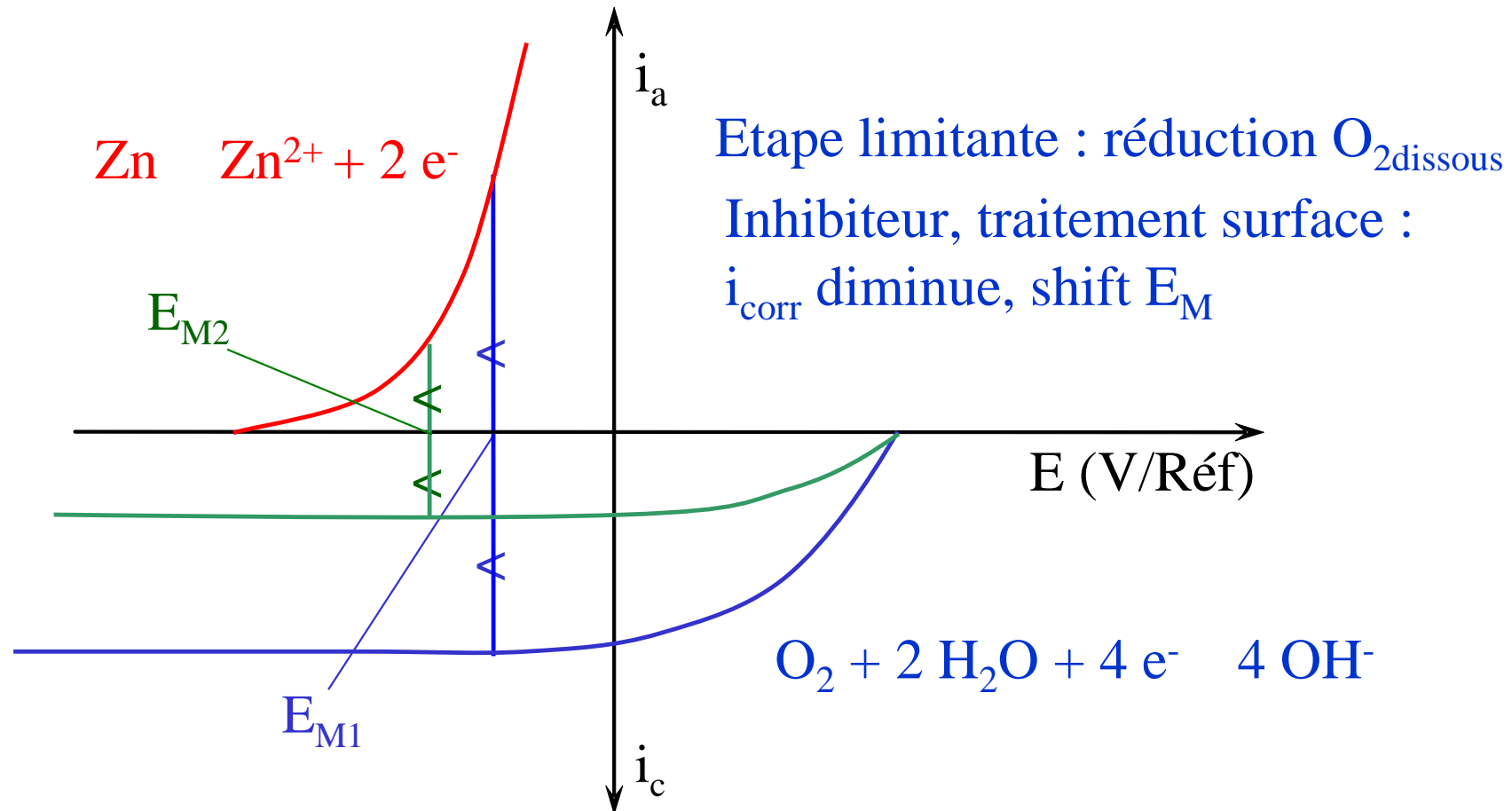
Electrode de référence

- EIS

Idem + lock in ou FRA



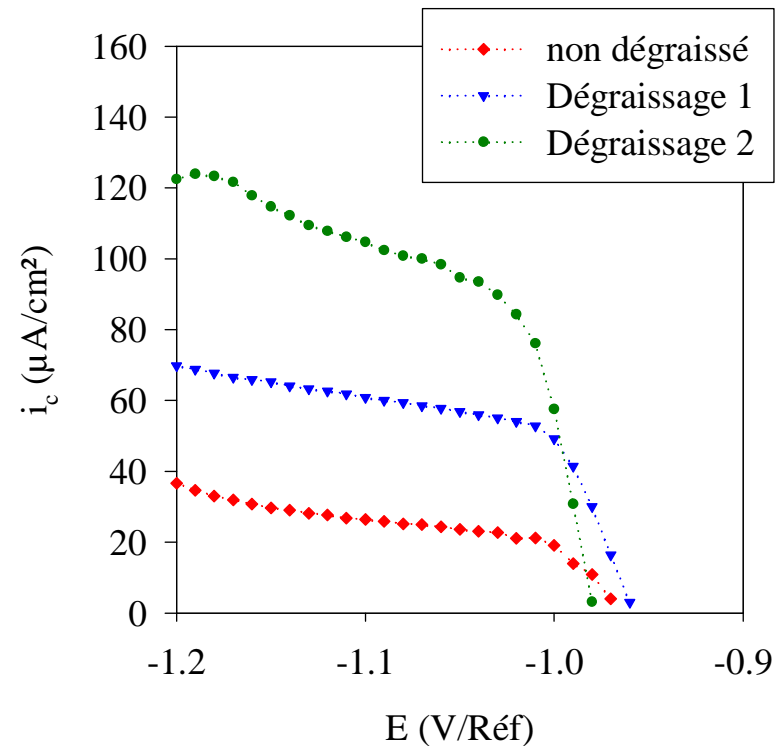
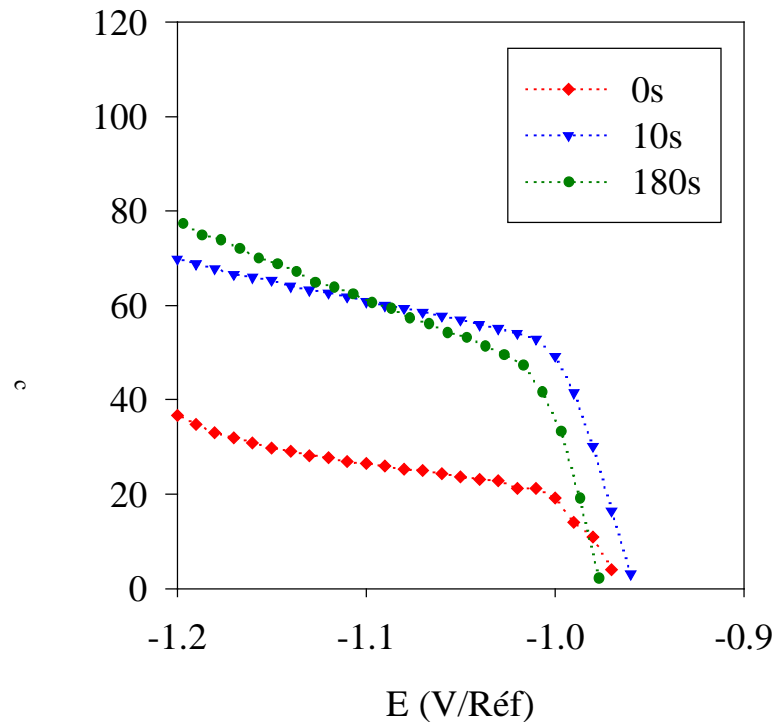
Polarisation potentiodynamique : corrosion du zinc en milieu NaCl 0.1M



Polarisation cathodique

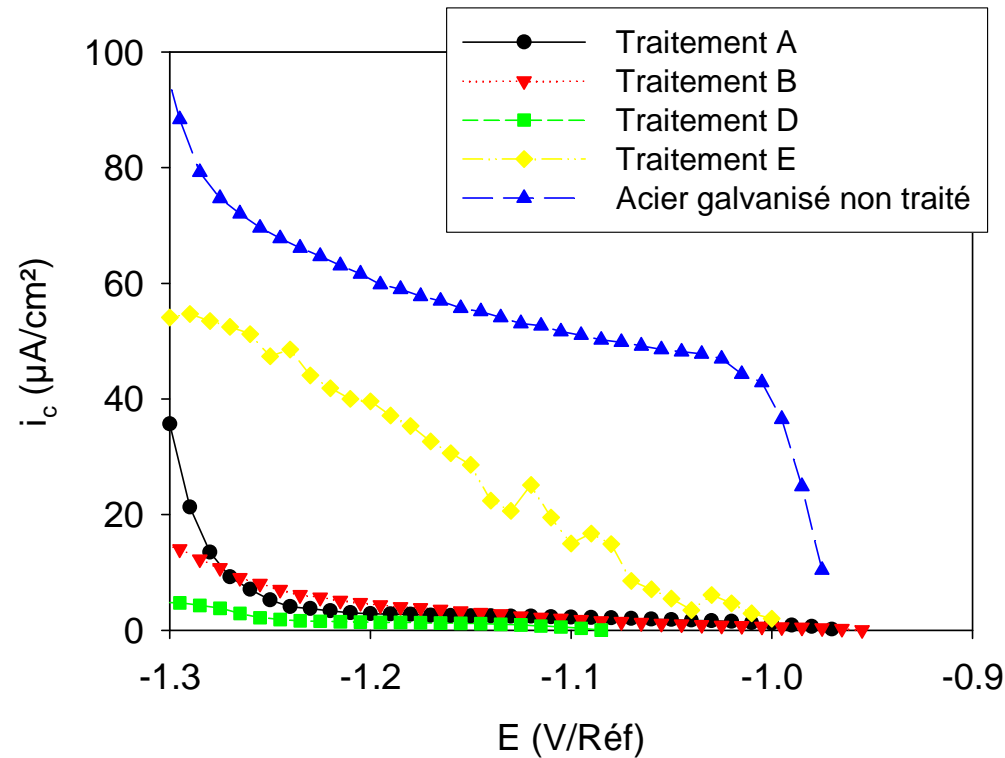
Réactivation de la surface métallique

HDG en milieu NaCl 0.1M



Polarisation cathodique

Traitement de surface sur HDG : estimation protection corrosion



milieu NaCl 0.1M

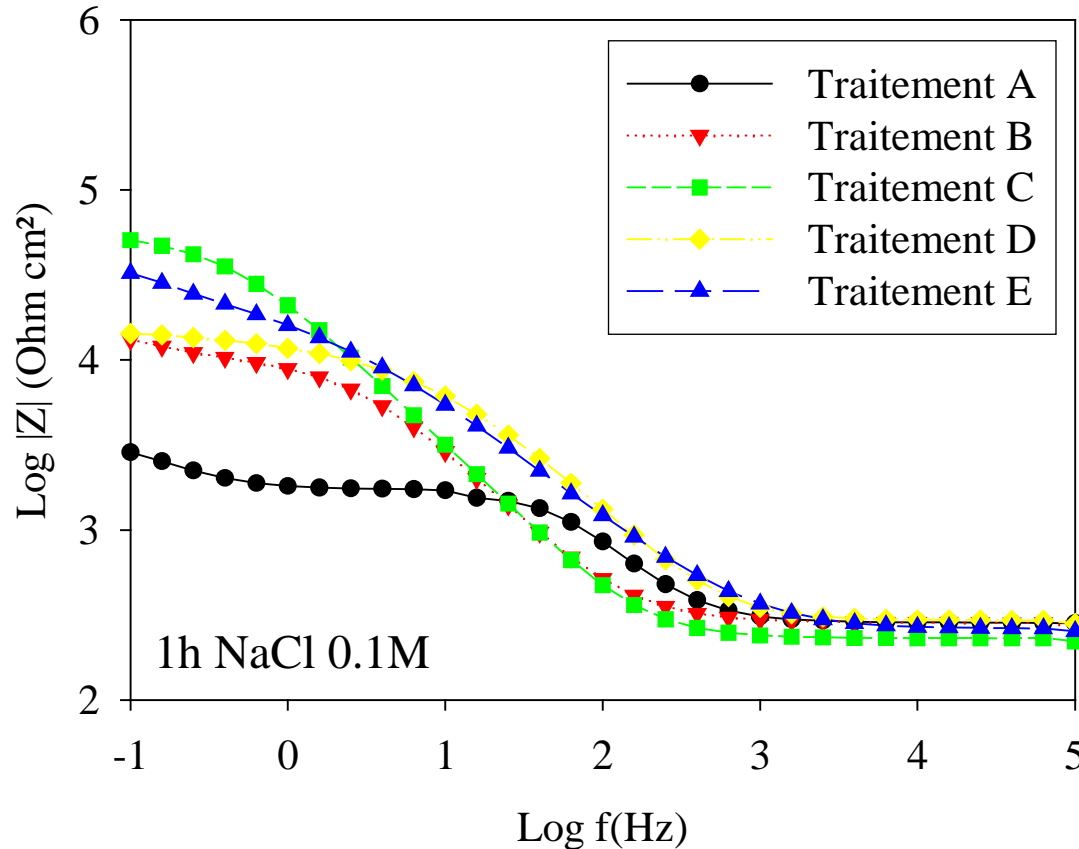
Inhibition de la réduction
de l'oxygène dissous :
diminution du courant
cathodique

Différenciation difficile

↕
EIS

EIS

Traitement de surface sur HDG : estimation protection corrosion



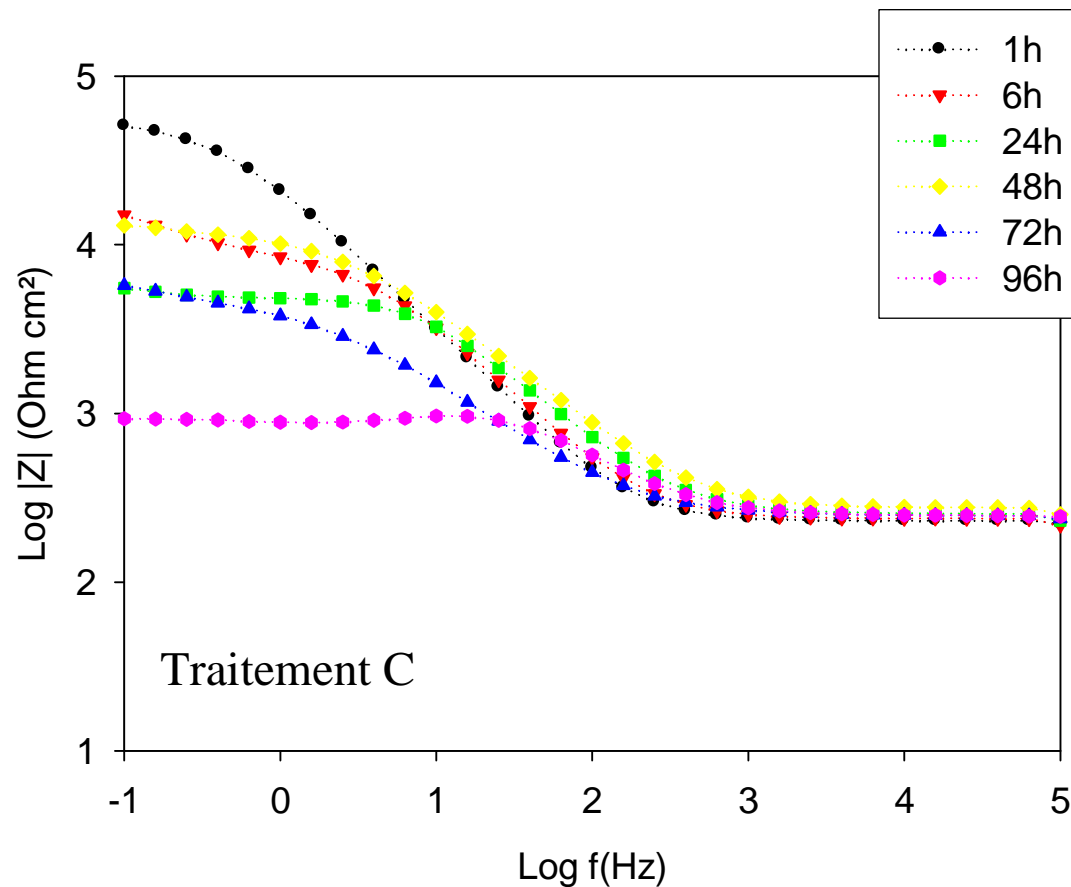
$|Z|_{\text{basse fréquence}}$



Différenciation des
différents traitements

EIS

Traitement de surface sur HDG : estimation protection corrosion



Suivi au cours du temps

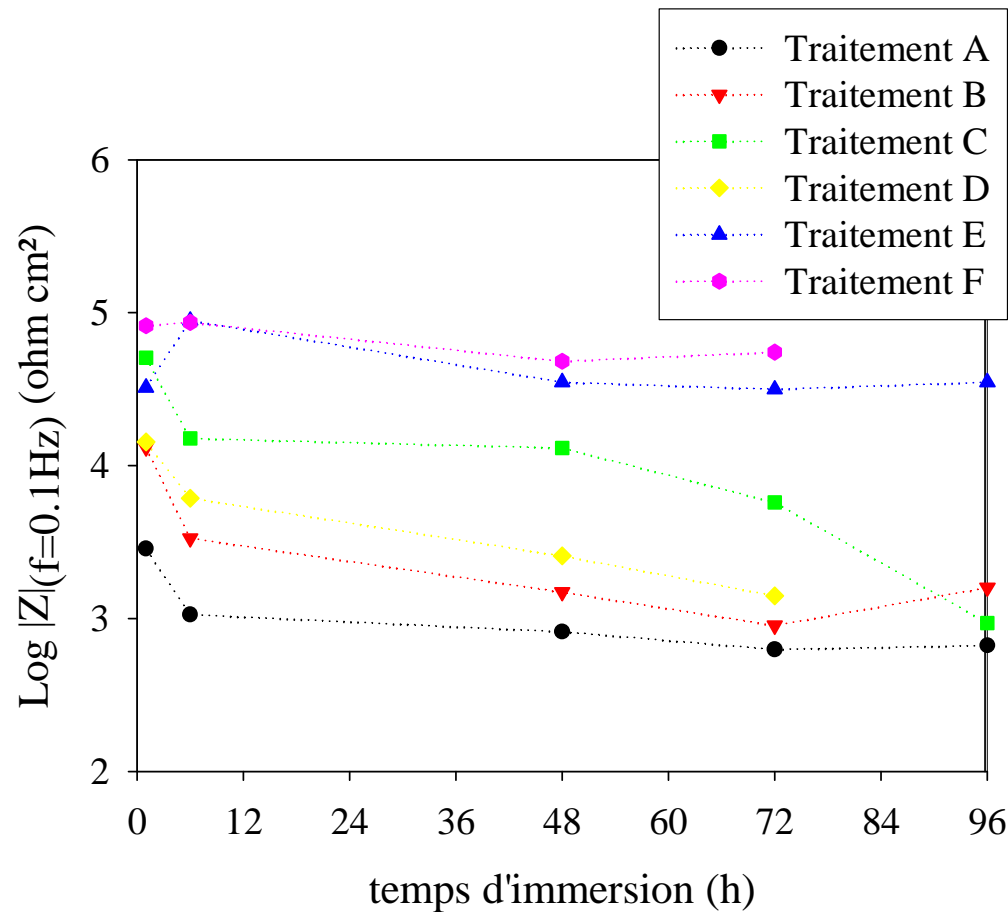
$|Z|_{\text{basse fréquence}}$ $\mu\mu$
 temps immersion κ



dégradation du
 revêtement

EIS

Traitement de surface sur HDG : estimation protection corrosion

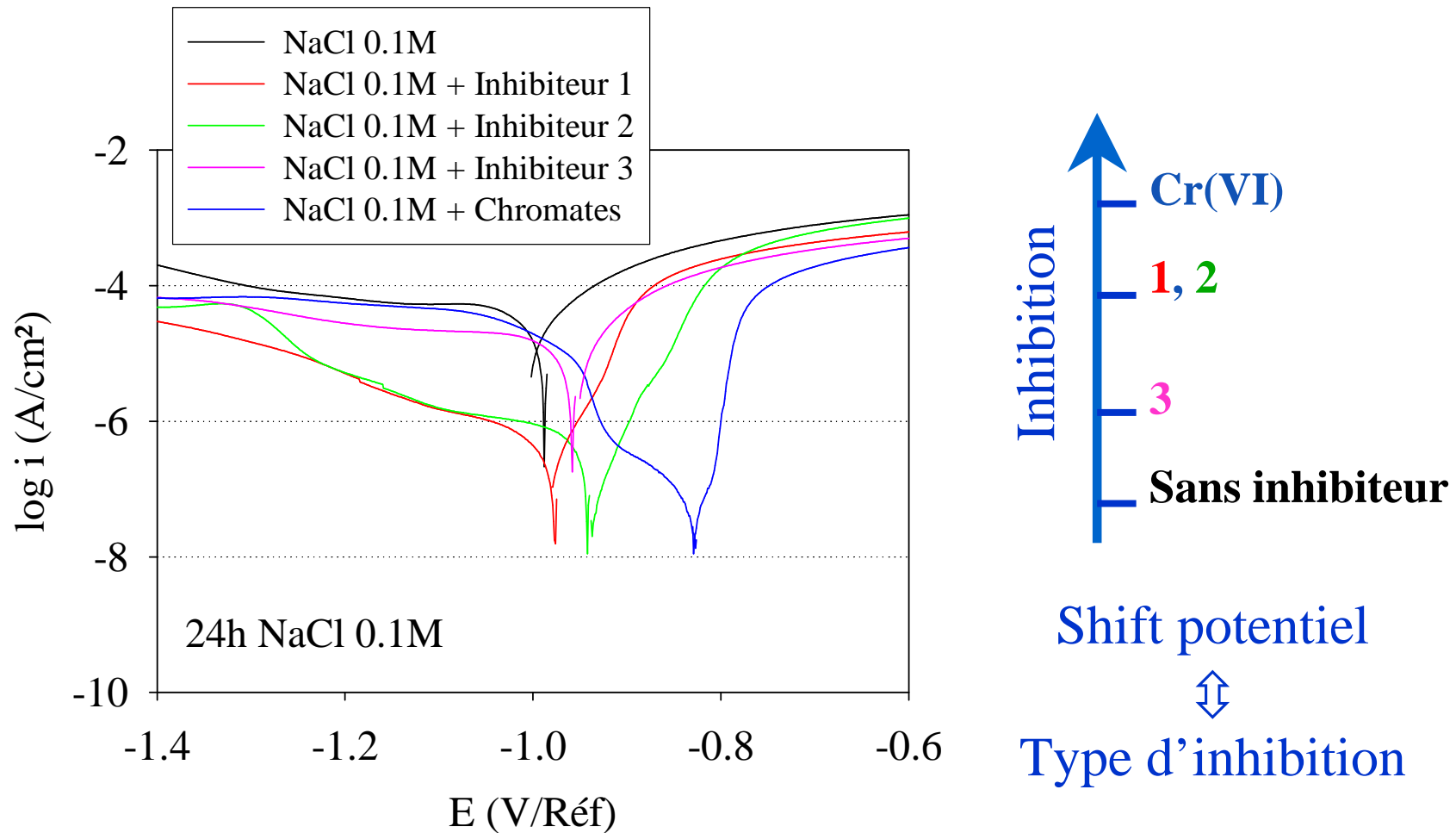


Evaluation EIS :

- protection TS
- maintien propriétés

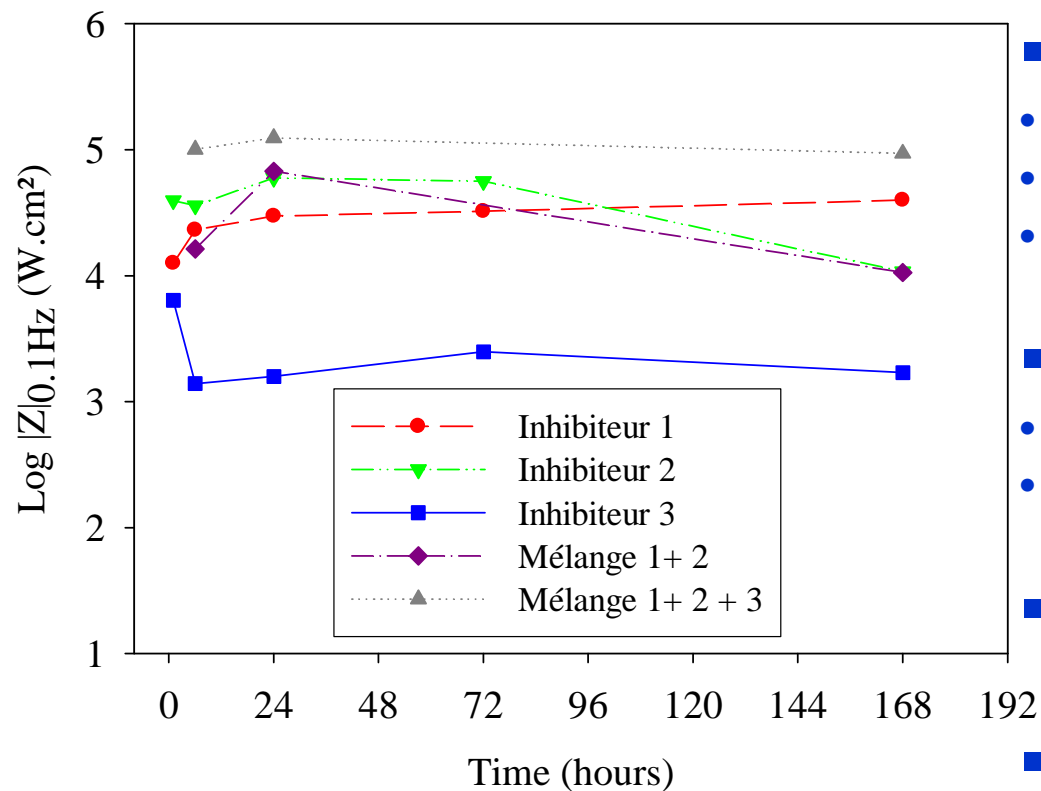
Polarisation potentiodynamique

Effet inhibiteur sur HDG



EIS

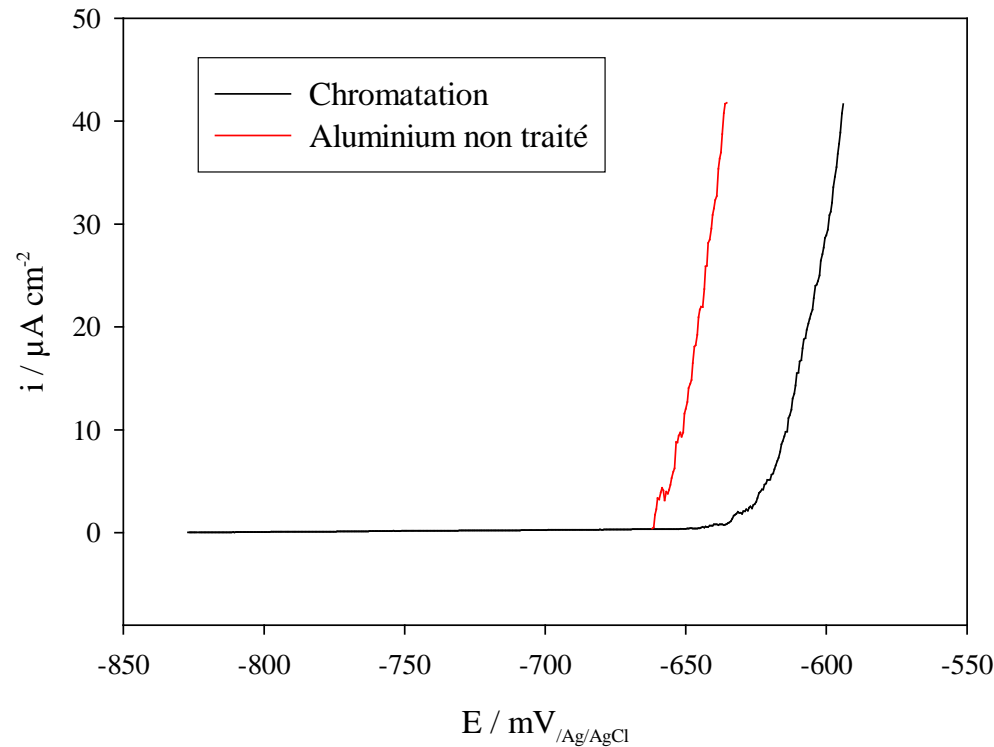
Effet inhibiteur



- Temps courts :
 - performances inhibiteurs 1 et 2 similaires
 - inhibiteur 3 peu efficace
 - cinétique formation couche protectrice : inhibiteur 2 plus rapide que inhibiteur 1
- Temps longs :
 - inhibiteur 1 : maintien de la protection
 - inhibiteur 2 : perte de la protection
- Effet synergie mélange 1+2+3
- Diagrammes de Bode-phase : informations mécanismes

Polarisation anodique

Corrosion par piqûration de l'aluminium



Augmentation de la résistance à la piqûration :

- augmentation de E_{piq}
- diminution de E_{corr}

Méthodes EC “classiques” - locales

Méthodes EC classiques d'évaluation de la corrosion : réponse globale du système

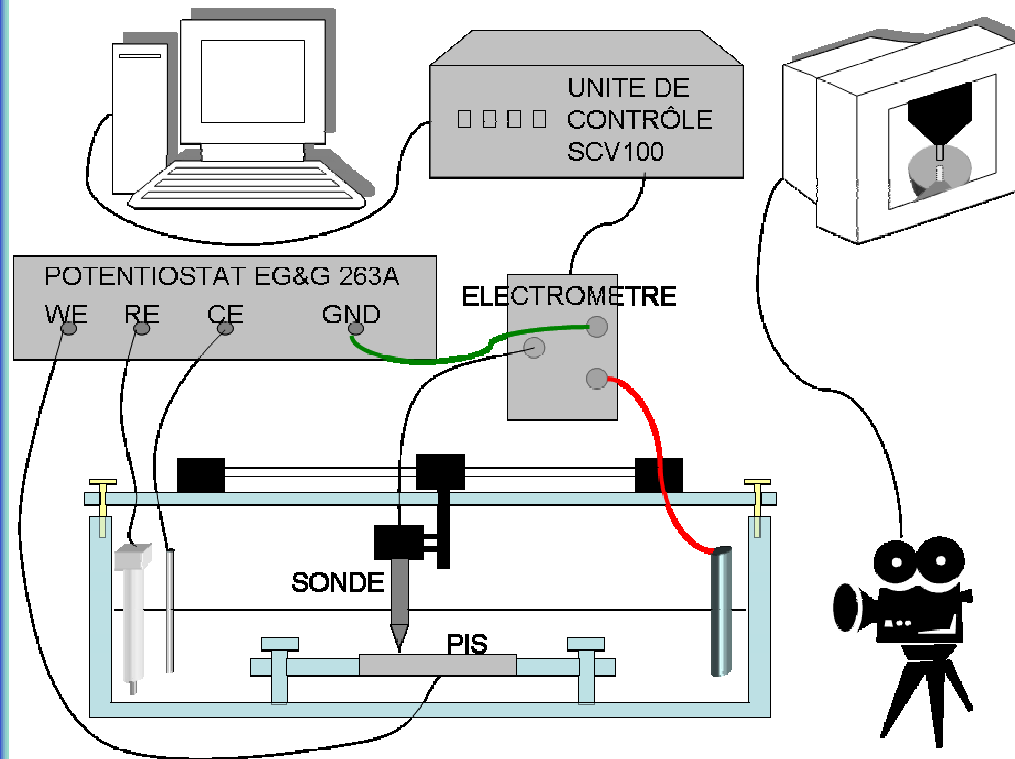
Evaluation corrosion localisée :

Tests classiques : mise en évidence mais peu d'informations



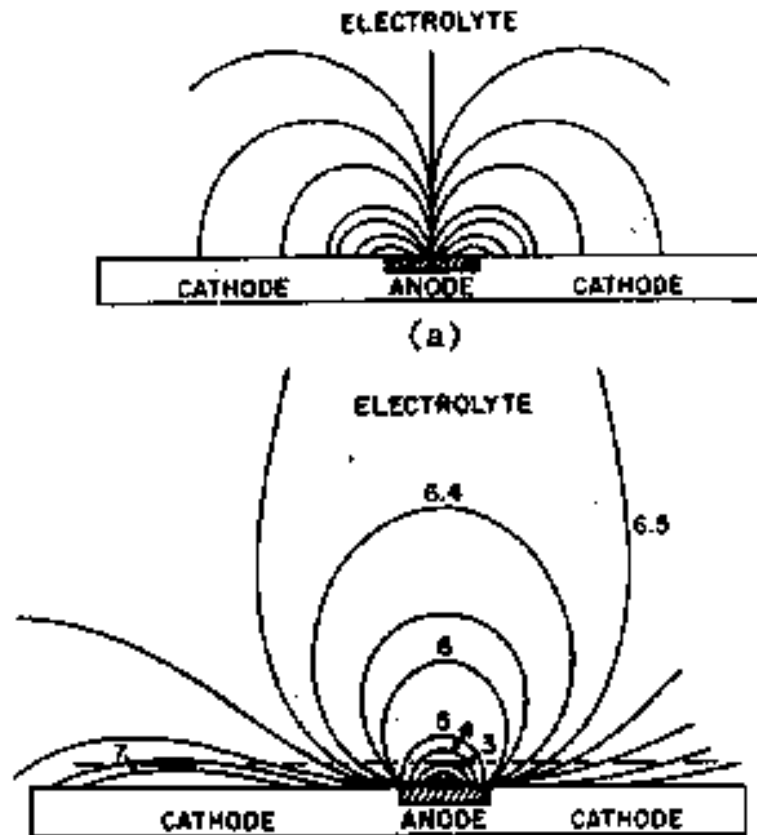
Développement de techniques électrochimiques à balayage
SVET : technique électrochimique locale à balayage ↔ imagerie
de l'activité EC existant à la surface d'un matériau conducteur
en contact avec un électrolyte (in-situ)

SVET : montage expérimental



- SVP100E Ametek
- Cellule de corrosion :
 - échantillon + électrolyte
 - possibilité de polariser
- Sonde :
 - vibration contrôlée par piézo-électrique ($f=80\text{Hz}$)
 - déplacement en X, Y à distance Z de surface

SVET : principe



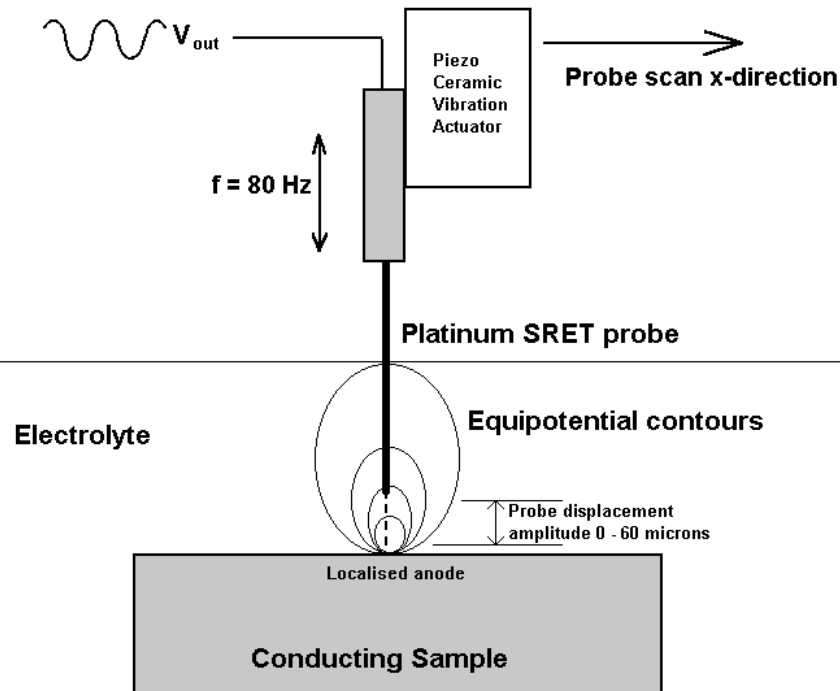
Corrosion localisée :

Anodes et cathodes locales



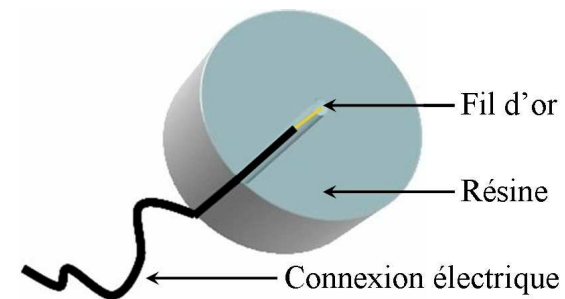
Courants ioniques locaux et gradient de potentiel associé

SVET : principe



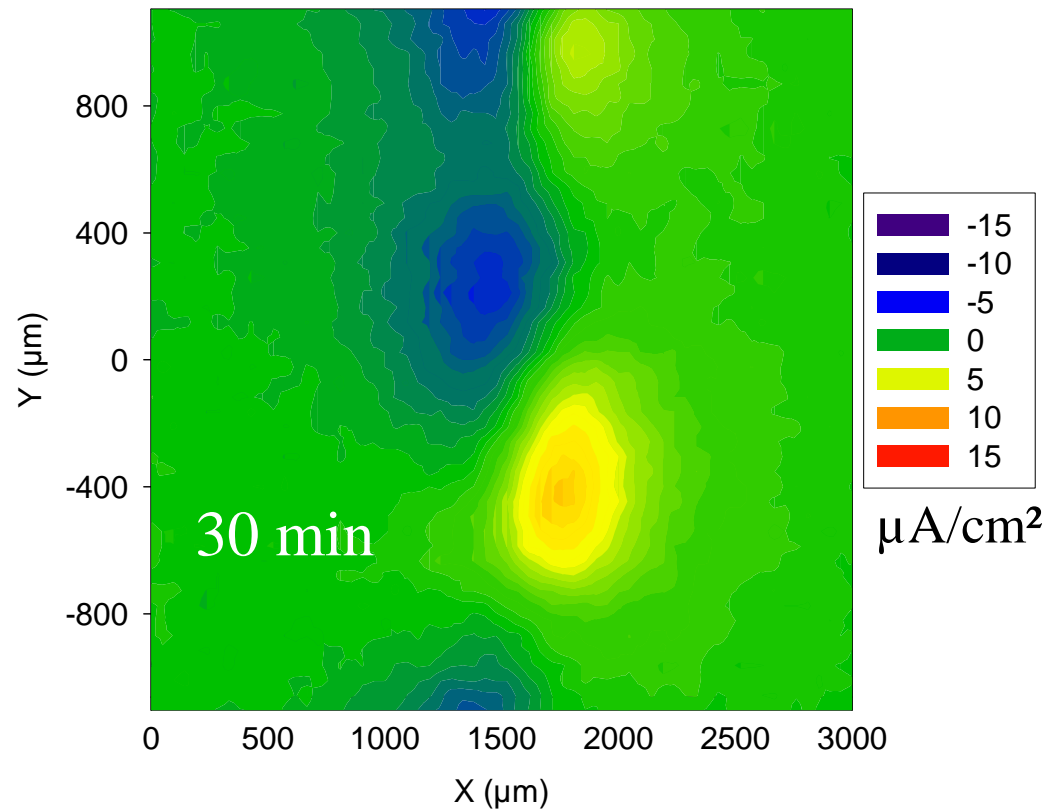
Accès à ΔE : sonde vibrant dans la direction normale à la surface étudiée

calibration au moyen d'une source ponctuelle de courant

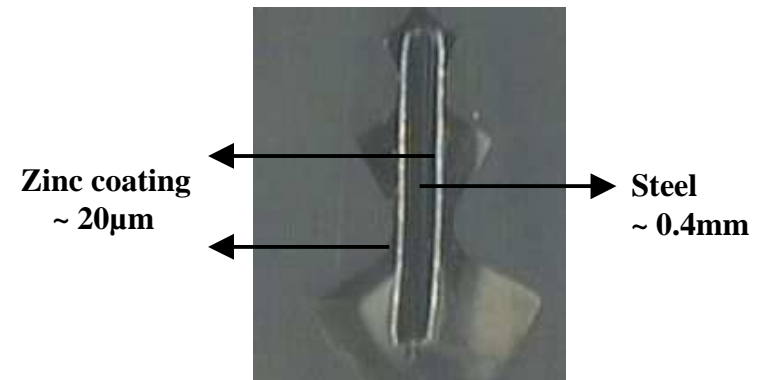


SVET : applications

NaCl 0.001M



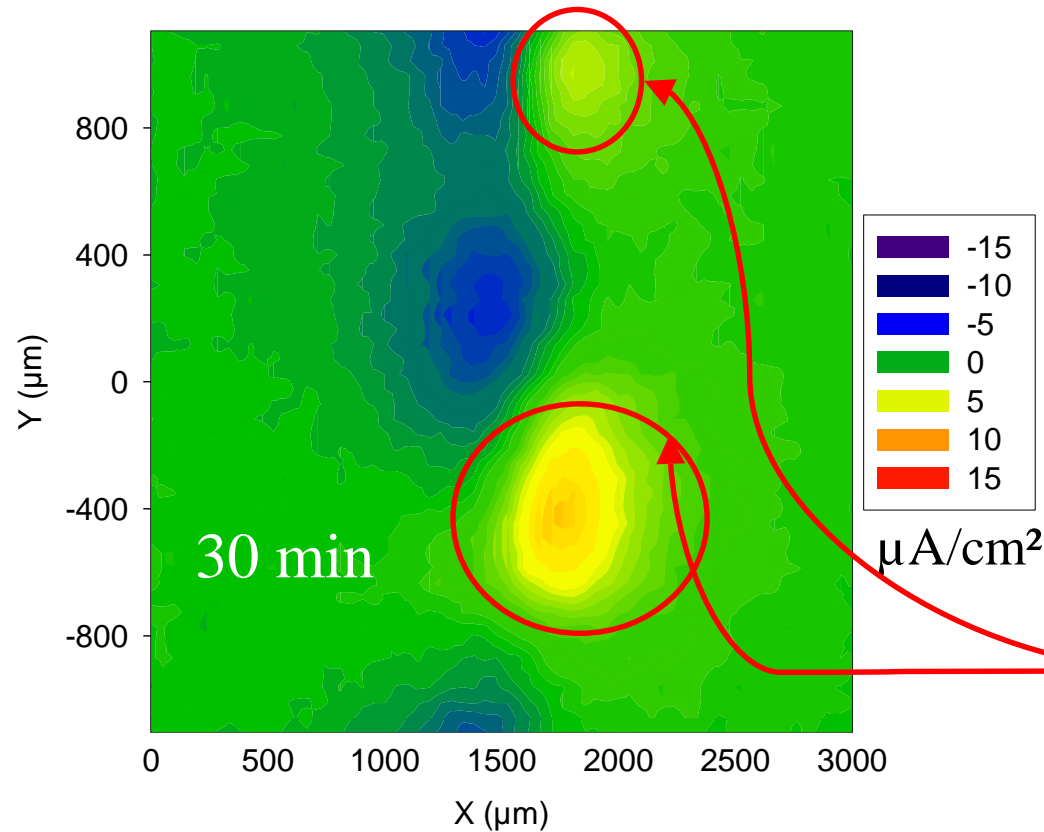
Acier galvanisé enrobé



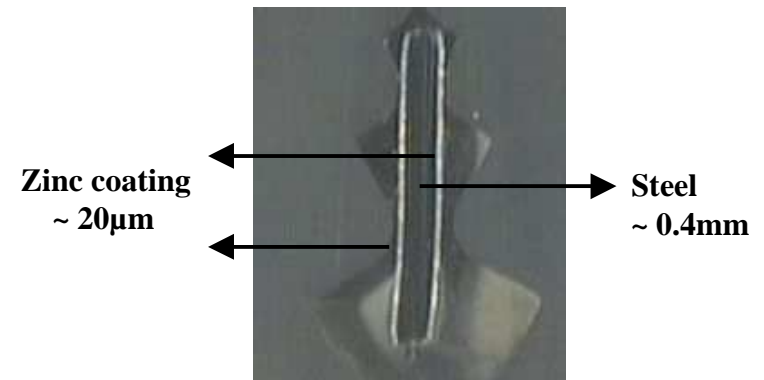
Protection sacrificielle

SVET : applications

NaCl 0.001M

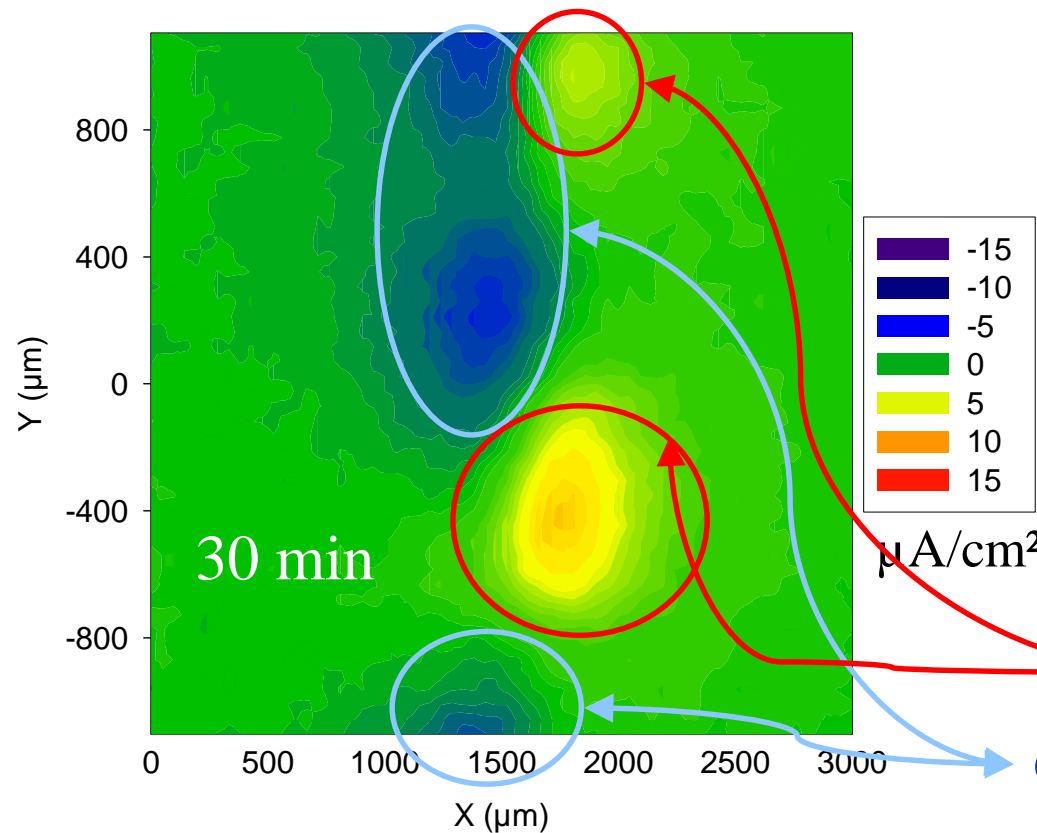


Acier galvanisé enrobé



SVET : applications

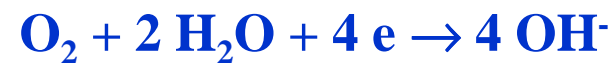
NaCl 0.001M



- Activité anodique :
fortement localisée
pas sur toute la surface du Zn

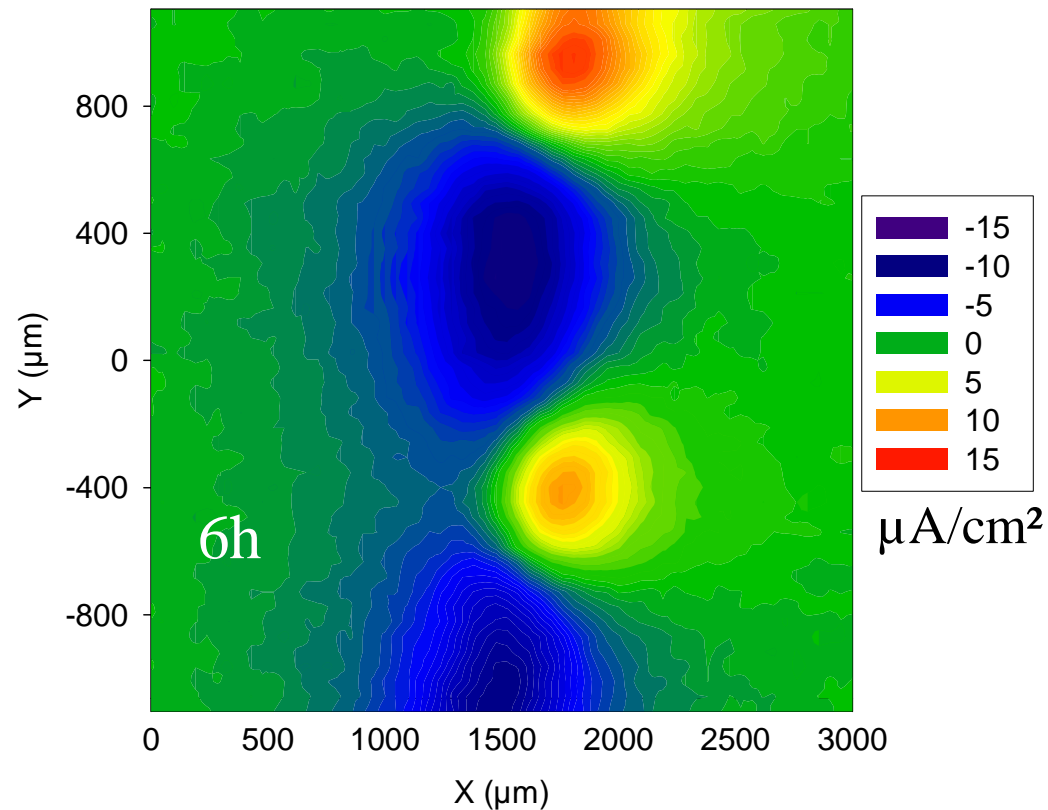
- Activité cathodique :
répartition plus homogène

- $i \sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$



SVET : applications

NaCl 0.001M



- Activité anodique reste fortement localisée

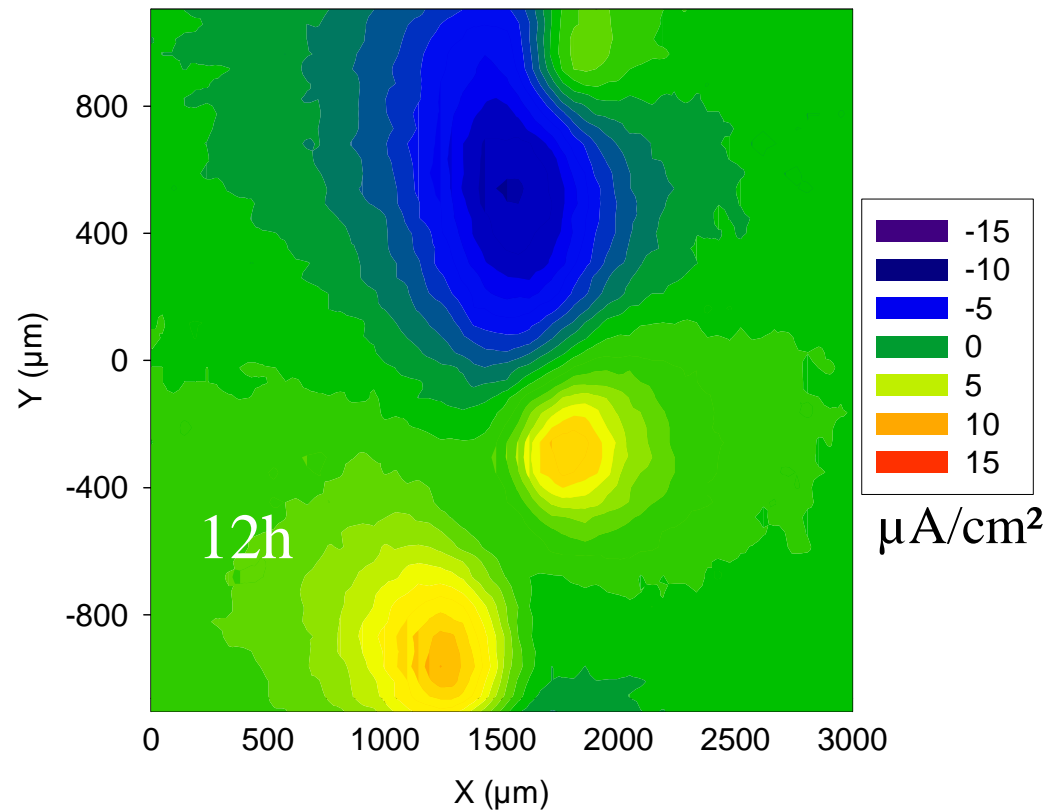
- Activité cathodique garde répartition plus homogène

MAIS

Intensification de la corrosion : $i \sim 15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

SVET : applications

NaCl 0.001M

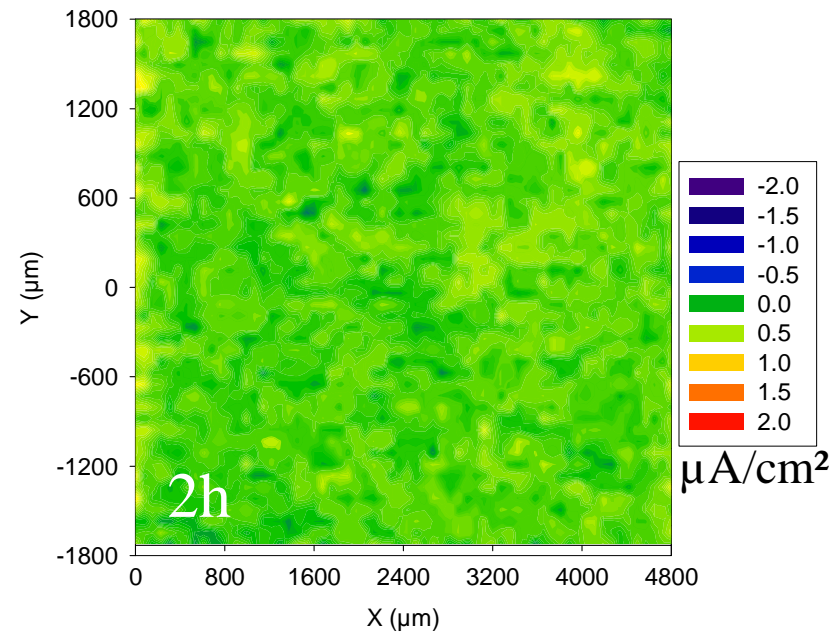
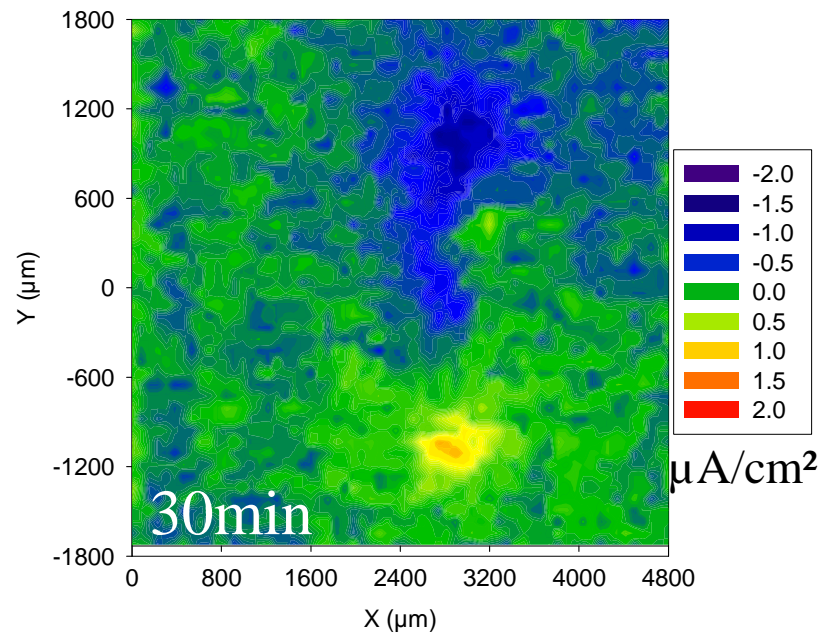


- Variation localisation zones anodiques et cathodiques :
- Précipitation produits de corrosion



SVET : applications

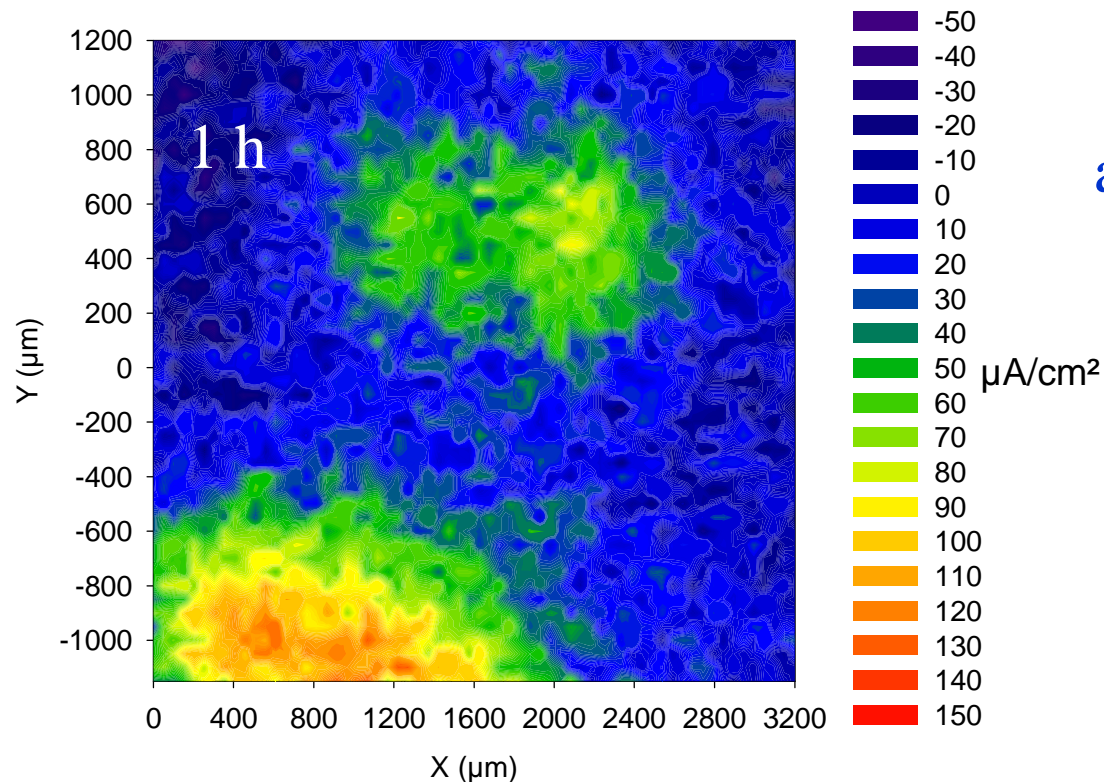
NaCl 0.001M + chromates



- Temps court : diminution importante de l'activité électrochimique $i \sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (NaCl + chromates) $\Leftrightarrow i \sim 15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (NaCl)
- Disparition de l'activité électrochimique locale dès 2h immersion

SVET : applications

Acier galvanisé pleine face – NaCl 0.1M



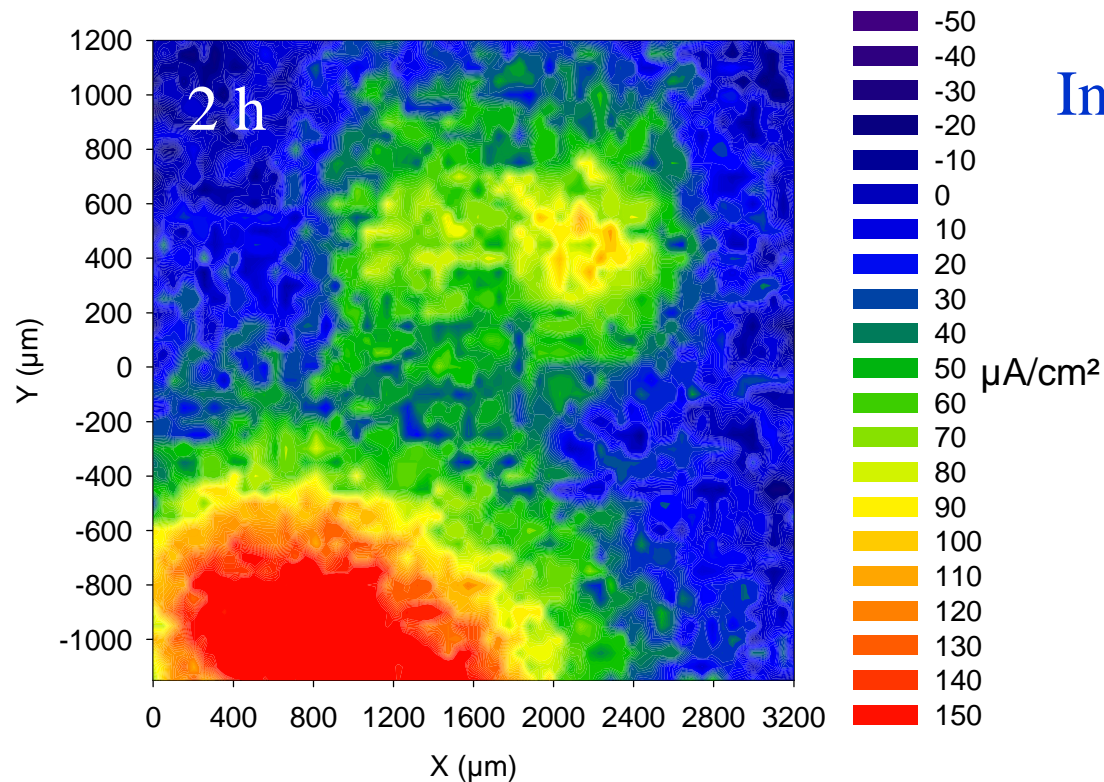
Présence de zones
anodiques et cathodiques



Apparition de
piqûres à la surface
de l'acier galvanisé

SVET : applications

Acier galvanisé pleine face – NaCl 0.1M



Intensification des courants
anodiques

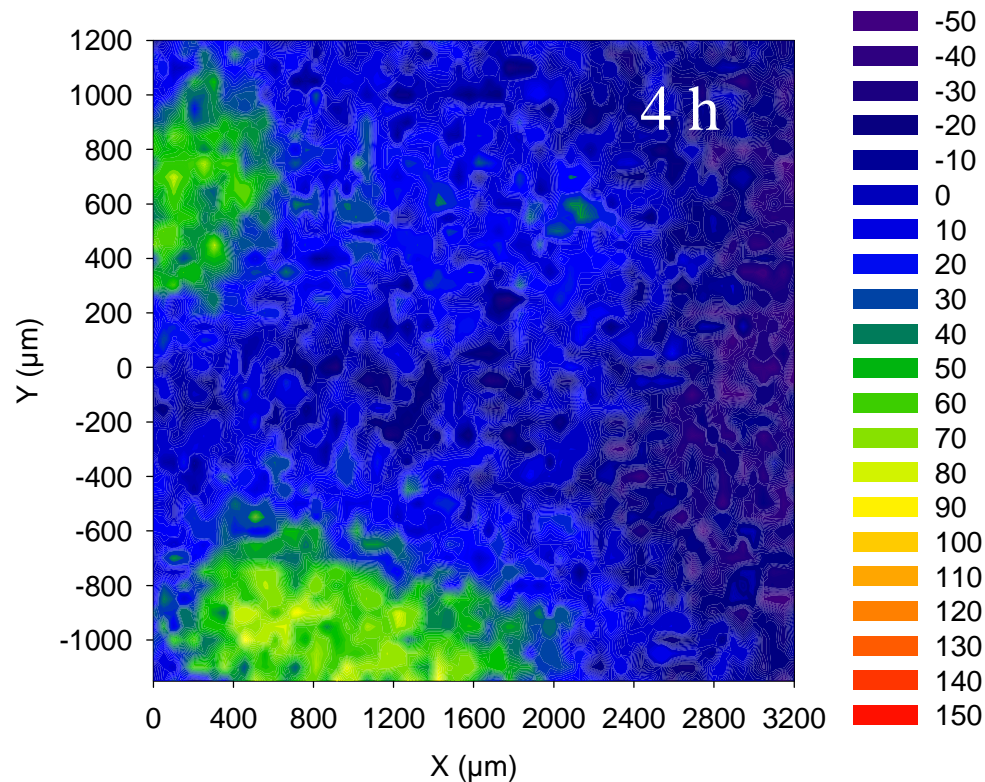


développement des
piqûres à la surface
de l'acier galvanisé



SVET : applications

Acier galvanisé pleine face – NaCl 0.1M



Diminution des courants
anodiques dans certaines zones



Produits de corrosion

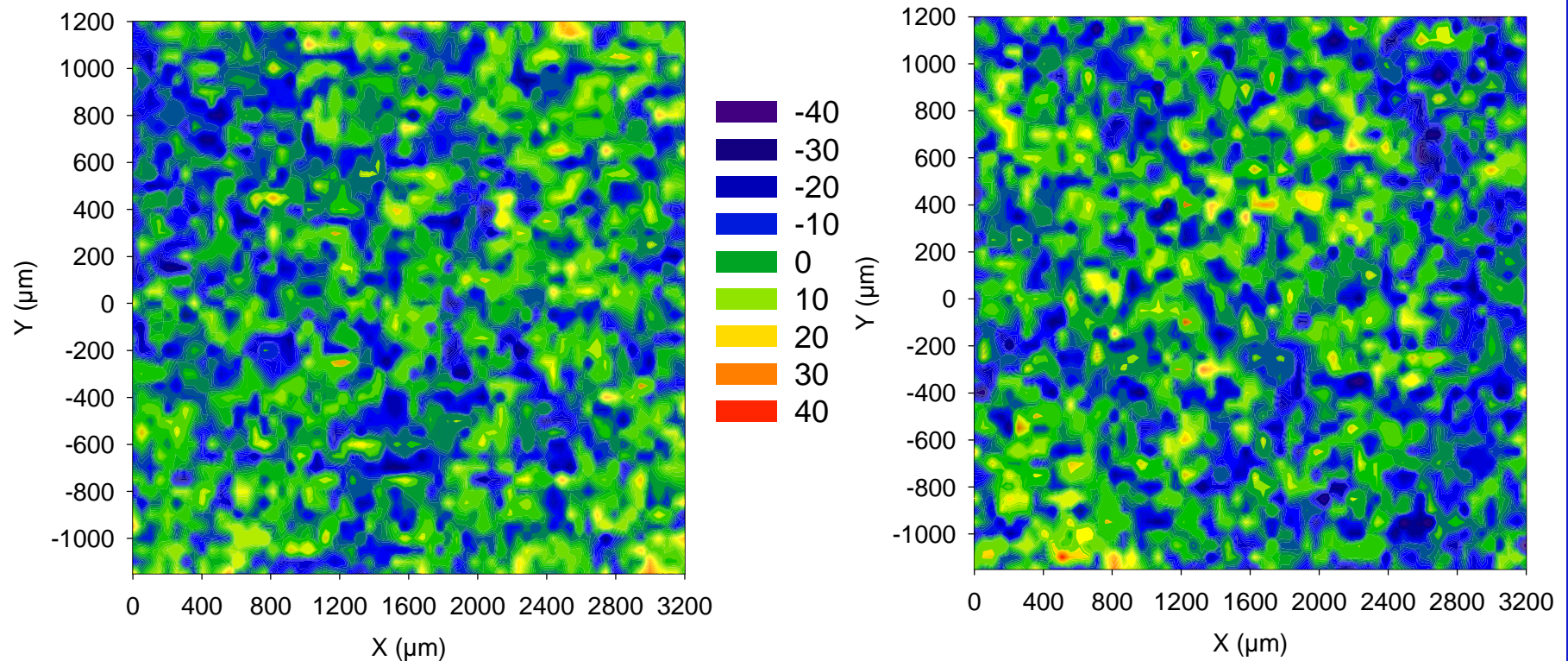
Apparition d'autres zones
d'activité anodique



Apparition d'autres piqûres

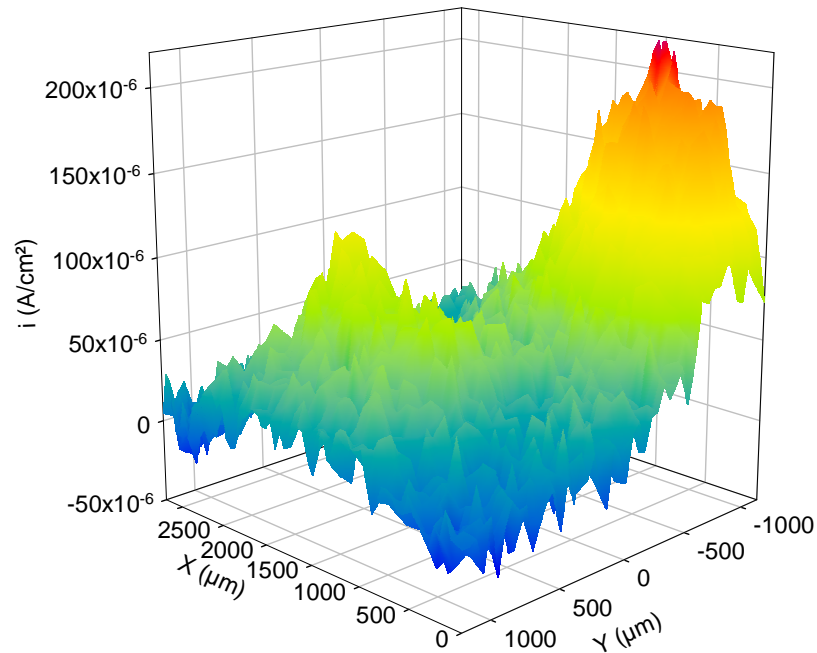
SVET : applications

**Acier galvanisé pleine face traité avec une résine organique mince
NaCl 0.1M**

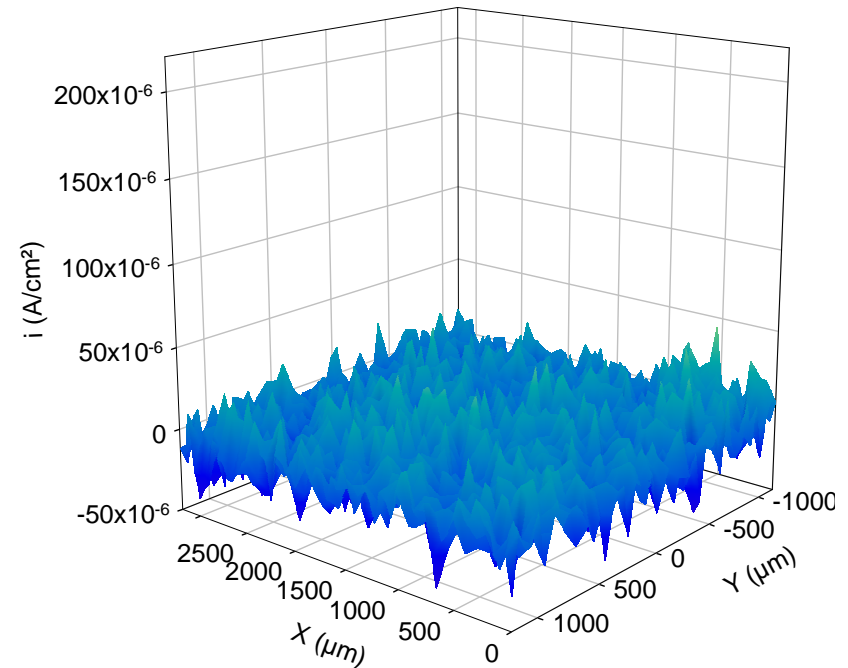


SVET : applications

Non traité
2h NaCl 0.1M



Traité
2h NaCl 0.1M



Méthodes EC “classiques” - locales

■ Méthodes “classiques” :

- Nombreuses applications possibles
- Classification performances de traitements de surface, inhibiteurs, ...
- Obtention d’informations quant aux mécanismes de protection

MAIS

- Réponse globale du système

■ Méthodes locales :

- Informations complémentaires aux techniques “classiques”
- Situations où il est important d’obtenir une information sur la distribution (spatiale, temporelle) de phénomènes de corrosion