PRINCIPES ET APPLICATIONS DES TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES EN CORROSION

Michel Keddam

UPR 15 CNRS "Physique des Liquides et Électrochimie", Université P. & M. Curie, Paris

L'intime relation entre électrochimie et corrosion, c'est-à-dire la notion de couple galvanique, remonte aux sources mêmes de l'électrochimie et de l'électrocinétique avec l'invention de la pile par Volta. Dès lors et jusqu'à l'invention de la dynamo (Gramme, 1870) la seule source de courant électrique à l'origine de toutes les découvertes des lois de l'électricité et de l'électromagnétisme reste la pile formée entre un métal qui se corrode, (le zinc par exemple) et un métal protégé cathodiquement, (le cuivre par exemple). Il n'est donc pas étonnant que nos connaissances sur les processus de corrosion et les procédés anti-corrosion aient suivi fidèlement les progrès expérimentaux et théoriques de la science électrochimique. Les techniques électrochimiques utilisées de nos jours dans les études de corrosion conservent la trace de cette histoire à travers leur degré croissant de raffinement.

On peut distinguer :

- les mesures de potentiel de corrosion,
- les méthodes basées sur le tracé des courbes de polarisation,
- les méthodes basées sur une mesure d'impédance,
- les méthodes basées sur l'analyse des fluctuations spontanées de potentiel ou de courant (bruit électrochimique). Celles-ci ne seront pas traitées ici.

L'extrême diversité des phénomènes de corrosion dans la pratique tient essentiellement à la répartition spatio-temporelle des aires anodiques et cathodiques. Un partage à petite échelle de la surface, associé à une mobilité élevée, se traduit par une attaque dite généralisée alors qu'une séparation macroscopique stable donne naissance à une corrosion localisée. La répartition des aires anodiques et cathodiques est le résultat de facteurs tenant :

- à la nature physico-chimique et à la distribution des phases dans le matériau,
- à la structure géométrique de l'objet jouant un rôle dans l'accès des réactifs et la circulation du courant galvanique.

L'application des techniques électrochimiques en corrosion peut répondre à des finalités différentes :

- prévoir le comportement à long terme d'un matériau ou d'un objet,
- suivre et surveiller un objet en service.

Il faut bien comprendre que la fiabilité de ces techniques est en principe étroitement dépendante du degré de connaissance des mécanismes électrochimiques de la corrosion. Toute relation entre une grandeur électrochimique et les modalités ou la vitesse de la corrosion repose en effet sur un modèle. Les échecs peuvent être attribués à l'utilisation d'une technique impliquant un modèle incorrect. Dans la pratique la détermination d'un modèle est une tâche complexe hors de portée de l'utilisateur et les techniques donnant une relative satisfaction sont celles qui permettent de s'affranchir au mieux de cette contrainte. On s'attachera ici à rappeler les principes qui régissent les relations entre corrosion et électrochimie et à clarifier les critères de choix en fonction des objectifs poursuivis. Les exposés illustreront plusieurs applications dans différents domaines. Pour ce qui est des aspects instrumentaux on se reportera à la présentation de C. Gabrielli.

Fig. 1 - Positions du potentiel de corrosion E_{corr} et conditions de corrosion selon la composante cathodique.

Le début : la mesure du potentiel de corrosion

Également désignée par potentiel de circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. On s'intéresse à la valeur continue de la différence de potentiel entre l'échantillon et une électrode de référence et à ses variations lentes en fonction du temps⁽¹⁾. L'interprétation repose sur le diagramme dit d'Evans qui exprime graphiquement que le courant global est la somme algébrique des composantes anodique et cathodique. Le, ou les, point de courant macroscopique nul correspond donc à l'égalité de ces composantes et ce indépendamment de leur mode de répartition sur l'échantillon (fig. 1).

Bien qu'il s'agisse d'un potentiel mixte, qui n'est pas une quantité thermodynamique, sa valeur peut être interprétée à l'aide des diagrammes potentiel -pH- température de M. Pourbaix [1] qui définissent pour chaque couple métal-milieu les domaines de stabilité de l'état métallique (immunité par protection cathodique), du cation en solution (corrosion active), de composés solides en surface (passivation). Il convient de mentionner ici le rôle qu'ont tenu les mesures de potentiel libre en fonction du temps (chronopotentiométrie) dans les études fondamentales sur la passivité (potentiel de flade). Il faut toutefois garder présent à l'esprit qu'il s'agit là d'une information issue de la thermodynamique et ne donnant donc aucune indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion ou de passivation. Les mesures de potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracées de courbes intensité-potential, ou courant-tension.

L'étape suivante vers une mesure de la vitesse de corrosion : les courbes courant-tension

L'analyse des relations courant-tension constitue la base des techniques de la cinétique électrochimique. Le courant fournit, grâce à la loi de Faraday, la vitesse d'un processus électrochimique, ses variations en fonction de la tension appliquée entre

l'échantillon et une électrode de référence constituent la principale source d'information sur la nature des réactions mises en jeu et sur les facteurs limitant la cinétique.

Les techniques de polarisation électrochimique se sont développées à partir des années 50 grâce aux progrès des potentiostats électroniques qui seuls assurent la stabilité du potentiel dans les régions de pente négative (transition activité-passivité).

L'utilisation des courbes courant-tension répond donc à deux objectifs complémentaires :

- connaître la vitesse de corrosion en fonction du potentiel,
- recueillir des informations mécanistiques.

Le second de ces buts n'est que très partiellement atteint si l'on se limite à la mesure de ces relations dans l'état stationnaire qui rend compte de la vitesse globale du phénomène et permet dans le meilleur des cas de mettre en évidence le contrôle par le transfert de charge, le transport par diffusion dans la solution (oxygène dissous), la mobilité ionique à travers des films solides..... Les techniques électrochimiques en corrosion ont naturellement bénéficié de l'essor spectaculaire des méthodes non-stationnaires en cinétique électrochimique au cours des 20 dernières années [2]. En particulier les mesures d'impédance complexe ont largement contribué à une meilleure connaissance des processus de corrosion et à une estimation plus sûre de leur vitesse dans des situations très diverses.

La courbe courant tension : un moyen d'explorer les différentes modalités cinétiques et structurales de la corrosion

La courbe $I = f(E)$ prise dans son ensemble entre les limites de réduction et d'oxydation de la solution corrosive donne une image de la séquence des différentes circonstances électrochimiques imposées par le potentiel à l'interface. Elle résulte de la combinaison des processus anodiques et cathodiques. La séparation de la composante anodique et son assimilation à la seule vitesse de dissolution requiert une connaissance minimale de l'électrochimie du couple métal-solution. Doivent être clairement identifiées :

- la, ou les, composante cathodique de réduction du milieu. On simplifie le problème en éliminant l'oxygène dissous et en se maintenant à une surtension suffisamment positive par rapport au potentiel de corrosion. Le voisinage du potentiel de corrosion fait l'objet d'un traitement spécifique présenté plus bas.
- la, ou les, composante anodique se déroulant en parallèle avec la dissolution (généralement formation de O_2 , Cl_2).

Ces conditions étant remplies il est possible, en imposant la valeur convenable du potentiel, de reproduire électrochimiquement les conditions de corrosion créées par un milieu de pouvoir oxydant donné. Par exemple en se référant à la figure 1 l'attaque au potentiel de corrosion E^3_{corr} dans le milieu C3 peut être restituée par maintien potentiostatique à E^3_{corr} dans le milieu C1.

Les courbes $I = f(E)$ peuvent être tracées avec différentes vitesses de balayage en potentiel, (tracés potentiocinétiques). Ce paramètre permet de procéder à une estimation très qualitative de la vitesse de certains phénomènes, par exemple la formation du film passif. Parkins a sur ce principe défini un critère de sensibilité d'aciers inoxydables à la corrosion fissurante. Compte tenu de l'extrême variété des processus de corrosion il n'existe pas de théorie générale des courbes courant-tension. Les données d'ordre cinétique qu'elles apportent sont très efficacement

(1) L'analyse des fluctuations rapides de cette même grandeur (bruit électrochimique en tension) vise à obtenir des informations sur les mécanismes et la vitesse de phénomènes de corrosion mettant en jeu des phénomènes à l'échelle mésoscopique (nucléation et croissance de bulles, piqûres...).

Fig. 2 - Composantes anodique et cathodique et courbe $I = f(E)$ au voisinage de E_{corr} (Schématique).

complétées par des bilans faradiques et des observations microscopiques permettant de mieux appréhender les aspects analytiques et structuraux de la corrosion. Des particularités du tracé $I = f(E)$ peuvent alors fournir des informations sur un type spécifique de corrosion : attaque sélective d'une phase, corrosion intergranulaire... La détermination du potentiel critique de piquetage et du potentiel de repassivation constitue l'application la plus courante des tracés de courbes $I = f(E)$ à l'étude de la corrosion localisée [3].

La totalité de cette démarche repose sur le principe de Wagner et Traud [4] qui postule que le processus anodique est totalement déterminé par le potentiel, indépendamment de la manière dont ce dernier est imposé, par couplage galvanique ou par une source d'énergie externe. Ceci n'est hélas qu'approximativement vrai. De nombreuses espèces oxydantes ont, outre leur rôle dans la polarisation, un effet chimique spécifique sur les processus anodiques (Cas des chromates vis-à-vis du film passif, des nitrates dans la catalyse de la dissolution anodique du cuivre et du fer...).

La courbe courant-tension au voisinage du potentiel de corrosion : un moyen d'estimer la vitesse de corrosion.

Très exceptionnellement anode et cathode sont séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul (fig. 2), peut être mesuré directement.

La détermination par un procédé électrochimique indirect de la valeur de I_{corr} a donné lieu à un très grand nombre de travaux dont beaucoup ne présentent pas un grand caractère d'originalité par rapport aux publications originales de Stern et coll. [5,6] qui a laissé son nom à deux méthodes. Elles sont purement et simplement calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et au courant d'échange le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodique et cathodique contribuent de manière appréciable au courant global. La 1ère méthode est une méthode d'extrapolation, la 2ème une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires $I = f(E)$: la loi de Tafel.

Il est assez étonnant que ces techniques, d'ailleurs à la base de nombreux dispositifs commerciaux, les "corrosimètres", puis-

sent fournir des résultats satisfaisants malgré la simplicité de cette loi. L'examen de la littérature révèle malgré tout un certain taux d'échecs dont l'origine est recherchée dans une utilisation incorrecte des techniques. Les solutions proposées dans le strict cadre de ces techniques reposent sur des raffinements méthodologiques mais ne remettent qu'exceptionnellement en cause l'aptitude de la loi de Tafel à décrire correctement la cinétique des réactions de corrosion.

La première méthode de Stern

Il s'agit d'une technique d'extrapolation dont le principe est présenté sur la figure 3.

L'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan $(\log I, E)$ aboutit au point (I_{corr}, E_{corr}) . L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous). L'ensemble des conditions sont cependant assez contraignantes :

- lois de Tafel conservées sur une large plage de potentiel,
- réactions éloignées de leur potentiel d'équilibre respectif (irréversibilité),
- pas de couple redox de vitesse appréciable introduisant de composante anodique parasite.

La compilation des données de la littérature montre qu'il est exceptionnel de trouver et souvent arbitraire de choisir des portions linéaires sur les courbes $(\log I, E)$ et que l'approximation de I_{corr} est assez médiocre [2].

Il est désormais clair que les difficultés de mise en œuvre s'expliquent par : la contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité de la surface et de répartition entre les aires anodique et cathodique en fonction du potentiel, la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation. La figure 3B illustre cette limitation dans le cas où le taux d'inhibition de la surface décroît rapidement avec la surtension anodique et où une chute ohmique appréciable se manifeste à

Fig. 3 - Première méthode de Stern. A : détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan $(\log I, E)$. B : lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne ou par la chute ohmique à surtension élevée seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} .

Fig. 4 - Tracés courant-tension obtenus lors de la mesure de R_p par un balayage triangulaire autour de E_{corr} . A : R_p en parallèle sur C_{dc} : (Cinétique de Tafel). B : manifestation d'une cinétique plus compliquée représentée par le schéma électrique R_p , C_{dc} , ρ , Γ .

surtension élevée. L'idée qui préside à la seconde méthode de Stern est précisément de s'affranchir de ces obstacles en n'exploitant qu'un domaine très étroit de potentiel au voisinage immédiat de E_{corr} .

La seconde méthode de Stern

Également connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, elle permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat de E_{corr} : la résistance de polarisation R_p , pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{I=0} \quad (1)$$

L'hypothèse de lois exponentielles de Tafel entre les composantes anodique et cathodique et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, permet d'établir simplement la relation (2), dite de Stern et Geary, si l'on remarque qu'en $E = E_{corr}$, I_{corr} est la valeur commune à la et I_c , (fig. 2) :

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p (B_a - B_c)} \quad (2)$$

où B_a et B_c sont les exposants des lois de Tafel écrites sous la forme :

- anodique : $I_a = I_{corr} \cdot \exp B_a (E - E_{corr})$, et
- cathodique : $I_c = -I_{corr} \cdot \exp B_c (E - E_{corr})$ avec $B_c < 0$ (3)

Notons que les constantes B_a et B_c (Unité V^{-1}) sont reliées aux "pentes de Tafel" traditionnelles b_a et b_c (Unité : V / unité de $\log_{10} I$) par :

$$|B| = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2,30}{b} \quad (4)$$

de sorte que (2) s'écrit aussi :

$$\frac{1}{R_p} = 2,3 \cdot I_{corr} \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (5)$$

Contrairement à une idée répandue à tort et qui a donné lieu à des développements inutiles et troublants pour le praticien [7], le terme polarisation linéaire n'implique nullement que la cour-

be doive présenter un méplat au passage à courant nul⁽²⁾ (point d'inflexion au potentiel de corrosion). Il suffit qu'elle admette une tangente donc que l'on puisse en déterminer la pente R_p !

On retrouvera cette condition de linéarisation à propos de la mesure d'impédance, la résistance de polarisation n'est d'ailleurs pas autre chose que l'impédance à fréquence nulle au potentiel de corrosion.

L'examen des conditions d'application de (2) met en relief les points suivants : les valeurs de B_a et de B_c doivent être connues expérimentalement pour atteindre I_{corr} . On est donc ramené à la première méthode de Stern et aux difficultés qu'elle soulève. En fait il existe 3 inconnues I_{corr} , B_a et B_c et la mesure de R_p ne fournit qu'une seule équation ! Il ne semble pas que le problème ait été toujours clairement perçu dans ces termes.

Compte tenu des difficultés rencontrées dans la détermination des pentes de Tafel de nombreuses solutions ont été préconisées pour extraire B_a et B_c d'une analyse de la courbe de polarisation autour de E_{corr} . Toutefois ceci n'est possible qu'en empiétant sur le domaine où la courbe n'est plus assimilable à sa tangente et présente donc une courbure. Sous leur apparente variété toutes ces techniques sont donc non-linéaires et dans leur principe strictement équivalentes. On peut distinguer :

- la méthode des 3 points (3 potentiels proches de E_{corr} fournissent 3 équations) [7],
- les techniques par ajustement de paramètres qui opèrent sur un tronçon de courbe [9],
- les méthodes extrayant des paramètres dépendant de la courbure de $I = f(E)$ [10].

Les résultats obtenus sont en général satisfaisants. Les divergences significatives avec les mesures de référence, pertes de poids ou analyse de solutions, ne sont observées que si la réponse de l'interface se révèle plus compliquée que celle prévue par les simples lois de transfert de Tafel soit la résistance R_p en parallèle sur la capacité de la double couche C_{dc} . La figure 4 illustre cette situation telle qu'elle se manifeste lors de l'utilisation d'un balayage triangulaire de potentiel par un dispositif commercial de mesure de R_p [11, 12].

On a montré que tout écart de comportement par rapport aux lois exponentielles de transfert de charge qui sont à la base des deux techniques de Stern se traduit par la contribution à R_p d'autres facteurs cinétiques. Ceci signifie donc que la seconde méthode de Stern, bien que confinée au voisinage immédiat de E_{corr} , est au même titre que la première, affectée par des effets éloignant le comportement de l'interface de ce que prévoit la loi de Tafel.

Comme nous allons le voir ci-dessous, l'étude des variations de l'impédance, en séparant les différentes contributions de la polarisation électrochimique sur la base de leurs réponses en fréquence, apportent les éléments décisifs suivants [13] :

- du point de vue expérimental, une technique de mesure donnée fournit-elle réellement R_p ?
- l'impédance se réduit-elle à la seule contribution de R_p en parallèle sur C_{dc} ? si oui, R_p est-elle bien reliée à la vitesse de corrosion ? si non, parmi les paramètres issus de la mesure d'impédance en existent-ils qui soient corrélés à la vitesse de corrosion et le sont-ils mieux que R_p ?

(2) L'existence d'un point d'inflexion exige évidemment $B_a = -B_c$ c'est-à-dire que la courbe soit symétrique par rapport au potentiel de corrosion.

Fig. 5 - Représentation dans le plan complexe des variations de l'impédance Z d'un circuit comprenant la résistance de la solution en série avec l'ensemble (résistance de polarisation en parallèle sur la capacité de double couche).

Vers une utilisation raisonnée de l'électrochimie, composantes de la polarisation et vitesse de corrosion : l'impédance

Les variations de l'impédance complexe en fonction de la fréquence sont représentées dans le plan (partie réelle-partie imaginaire) dit de Nyquist. Dans ce plan, chaque circuit simple (résistance-condensateur en parallèle) engendre un lieu géométrique, ou diagramme d'impédance, semi-circulaire comme on le voit sur la figure 5.

La mesure d'impédance offre ici la possibilité de débarrasser la mesure de R_p de sa composante parasite R_s . Cette correction du terme ohmique est de première importance dans les milieux peu conducteurs (solutions diluées, milieux organiques, sols...) [14].

Dans ce cas le calcul de la partie dite faradique de l'impédance (liée aux réactions électrochimiques en parallèle sur le courant capacitif qui traverse C_{dc}) se réduit à celui de la résistance de polarisation R_p , laquelle traduit alors le seul transfert de charge représenté par R_t . On a donc :

$$R_p = R_t = \left(\frac{dI_a}{dE} + \frac{dI_c}{dE} \right)^{-1} = \frac{1}{I_{corr} (B_a - B_c)} \quad (6)$$

Dans le cas où d'autres facteurs tels que le transport de matière-

Fig. 6 - Caractéristique des diagrammes d'impédance quand la surface active S de l'électrode où la densité de courant est J relaxe avec le potentiel. A : désorption anodique d'un inhibiteur, $R_p < R_t$: effet inductif. B : formation anodique d'un film passivant, $R_p > R_t$: effet capacitif.

re, l'inhibition, la formation de films superficiels, le partage de la surface entre divers processus électrochimiques... interfèrent avec le transfert de charge il est établi que l'impédance faradique comporte deux types de composantes :

- une résistance de transfert de charge R_t ,
- des termes exprimant la contribution des facteurs autres que le transfert et s'éteignant au fur et à mesure que la fréquence s'élève, par suite de la vitesse finie des relaxations mises en jeu [15].

La mesure précise des variations de l'impédance Z en fonction de la fréquence f ($f = \omega/2\pi$) constitue donc un moyen extrêmement puissant pour séparer les différentes composantes de la polarisation électrochimique et ultérieurement en réaliser la modélisation. La figure 6 donne la forme générale de l'impédance et montre comment se manifestent sur le diagramme d'impédance deux phénomènes activés par la polarisation anodique, la désorption d'un inhibiteur et la croissance d'un film passivant. Le premier augmentant l'aire réactionnelle, le second la diminuant.

On démontre que, chaque fois que $R_p \neq R_t$ l'estimation basée sur R_p est suspecte ou erronée. A la relation de Stern (6) on doit impérativement substituer une relation, de même nature mais plus générale, portant uniquement sur les paramètres de transfert qui seuls obéissent aux relations exponentielles de type (3) :

$$R_t = \frac{1}{I_{corr} \left(\frac{1}{R_{ta} I_a} - \frac{1}{R_{tc} I_c} \right)} \quad (7)$$

On remarquera que dans cette nouvelle relation de Stern, applicable à l'impédance de transfert de charge, les coefficients de Tafel B_a et B_c sont remplacés par leurs homologues en termes d'impédance : les limites des produits (résistance de transfert $\times$ courant) extraits des mesures d'impédance sur les branches anodique et cathodique, de part et d'autre du potentiel de corrosion. La figure 7 donne une représentation schématique de la variation de ces paramètres. La relation (7) est trop souvent utilisée avec les valeurs de B_a et B_c , ce qui est totalement incohérent.

Fig.7 - Représentation schématique des variations de $\log I$ et des produits $R_{ta} I_a$ et $R_{tc} I_c$ autour du potentiel de corrosion.

Bien entendu, (7) s'identifie à (6) dans le cas simple où seul le transfert intervient puisqu'alors $R_p = R_t$ et que selon (3) on retrouve bien :

$$\frac{1}{R_{ta}.I_a} = B_a \quad \text{et} \quad \frac{1}{R_{tc}.I_c} = B_c$$

On voit donc qu'en réalité la validité de la seconde méthode de Stern est considérablement étendue quand on l'applique aux véritables paramètres de transfert de charge fournis par la mesure d'impédance. Du même coup les difficultés soulevées par la nécessité de connaître B_a et B_c pour appliquer (6) disparaissent. En outre, du point de vue expérimental, R_t est plus facilement accessible que R_p dont la mesure exige souvent, par suite de la lenteur de la plupart des processus électrochimiques mis en jeu en corrosion, de travailler à des fréquences largement sub-acoustiques. Vu ces fréquences, qui peuvent être de l'ordre du millihertz, il est d'ailleurs très douteux qu'un appareil quel qu'il soit puisse fournir une estimation acceptable de R_p .

Les grands domaines d'application

Il n'est guère de domaine de la corrosion où les techniques électrochimiques ne soient appliquées. Il est toutefois intéressant d'observer que dans un passé récent, comme l'illustreront les exposés présentés à cette Journée, ces techniques sont sorties du laboratoire. Elles ont ainsi permis des progrès substantiels dans des domaines touchant plusieurs secteurs économiques tels que l'étude de la protection par des revêtements organiques ou des couches de conversion, la corrosion dans les bétons et les sols, la corrosion atmosphérique, la surveillance d'installations de grandes tailles...

Ceci a certes été rendu possible par les progrès spectaculaires de l'instrumentation de mesure, en particulier de l'impédance, mais surtout grâce à l'enthousiasme de ceux qui ont cru en la puissance de ces techniques. Plusieurs progrès décisifs ont été réalisés. Il faut citer en particulier la maîtrise des mesures de grandes impédances ou dans des milieux très résistants [17], la compréhension des effets spécifiques de distribution spatiale, l'élaboration de micro-cellules [18]. Le cas des revêtements isolants mérite une attention particulière et sera traité ci-dessous. Il représente en effet une application majeure des techniques d'impédance, en outre il repose sur un modèle simple du système métal-film-milieu corrosif [19] qui convient à un large éventail de situations [20].

Les revêtements isolants : propriétés et protection anti-corrosion.

L'application des techniques électrochimiques à ces problèmes n'est devenue possible que par le développement des mesures d'impédance complexes. L'impédance rend compte à la fois :

- du comportement diélectrique du matériau constituant le film,
- de la perméation ionique à travers le film,
- de l'altération de l'interface métal polymère par corrosion, délaminage, cloquage.

Deux grands secteurs rassemblent l'essentiel des recherches et des développements : les revêtements organiques (peintures et vernis), les oxydes anodiques sur l'aluminium et ses alliages. Un schéma électrique unique peut résumer les relations entre l'impédance et les éléments constitutifs du système. Il est présenté sur la figure 8.

On notera que dans ce cas l'impédance reflète à la fois l'électrochimie du contact métal-électrolyte et la contribution du film par sa géométrie et ses éléments diélectriques et résistifs.

Il faut souligner que la partie hautes fréquences du diagramme est relative aux caractéristiques propres du film. La résistance à la corrosion est corrélée avec la taille de la boucle située immédiatement aux fréquences inférieures assimilée à la résistance de transfert au passage du courant aux fonds des défauts.

Les informations suivantes sont obtenues et permettent de caractériser les films intacts dès l'immersion dans le milieu électrolytique ainsi qu'après différents modes de dégradation (exposition atmosphérique, solution corrosive, dommage mécanique...) :

- épaisseur des films et permittivité diélectrique donnant accès à la prise en eau.
- degré de porosité, mécanisme et vitesse de corrosion à travers le film,
- dans le cas des oxydes anodiques : macroporosité et microporosité de la couche barrière, qualité du colmatage sont directement corrélés à la résistance à des essais de corrosion du type brouillard salin [13].

Un recul de plus de dix ans et un très grand nombre d'essais permettent désormais de considérer ces mesures électrochimiques sur revêtements comme largement préférables aux essais classiques en termes de rapidité de mesure et de fiabilité.

Fig. 8 - Correspondance entre structure d'un revêtement isolant présentant des défauts, éléments du circuit équivalent de l'impédance et diagramme. Les indications en italique correspondent spécifiquement aux oxydes anodiques sur alliages légers.

Conclusion

Les techniques électrochimiques sont les seules à porter sur des grandeurs physiques intimement liées au déroulement même de la corrosion in-situ et en particulier à ses composantes cinétiques, de ce point de vue elles sont sans rivales.

On leur reproche souvent de s'appuyer sur des descriptions simplistes des mécanismes électrochimiques de la corrosion. De grands progrès ont été réalisés dans ce domaine au cours des deux dernières décennies. Les possibilités et les limitations de l'électrochimie en corrosion sont désormais largement clarifiées rendant l'utilisation de ces techniques beaucoup plus rationnelle et donc plus sûre.

Dans le même temps les équipements de mesure ont vu leurs performances et leur simplicité d'utilisation augmenter de manière spectaculaire.

Une bonne proportion des problèmes de corrosion qu'il s'agisse d'essai de matériaux en laboratoire, de tests sur objets finis, de suivi de fabrication, de surveillance d'installations sont à même de bénéficier de l'apport des techniques électrochimiques, souvent au prix d'un investissement humain et matériel plus modeste qu'on ne le croit généralement. Puisse cette Journée avoir contribué à convaincre le plus grand nombre d'utilisateurs potentiels ! □

RÉFÉRENCES

- [1] M. POURBAIX, "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier Villars, Paris, 1976.
- [2] "Electrochemical Corrosion Testing", ASTM, STP727, F. Mansfeld et U. Bertocci Ed. American Society for Testing and Materials, 1981.
- [3] "Corrosion et Protection des Métaux", École CNRS, Les Houches, 1981, Ed. CNRS Cefracor-MRI, Toulouse, 1982.
- [4] C. WAGNER et W. TRAUD, *Zeitschrift für Elektrochemie* 44, 7, 1938.
- [5] M. STERN et A.L. GEARY, *J. Electrochem. Soc.* 104, 56, 1957.
- [6] M. STERN, *Corrosion*, 14, 440, 1958.
- [7] F. MANSFELD, *Adv. in Corrosion Science and Technology*, 6, 163, 1976.
- [8] S. BARNARTT, *Electrochim. Acta*, 15, 1313, 1970.
- [9] Sol M. GERCHAKOV, Lanny R. UDEY et F. MANSFELD, *Corrosion*, 37, 696, (1981).
- [10] M. PERIASSAMY et P.R. KRISHNASWAMY, *Electroanal. Chem.* 61, 349, 1977).
- [11] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, F. BOURELIER et VU QUANG KINH, *Electrochim. Acta* 24, 61, 1979.
- [12] D.D. MACDONALD et M.C.H. MCKUBRE, p 110 dans ref 2.
- [13] M. KEDDAM, p 150 dans ref 2.
- [14] S. HARUYAMA et T. TSURU, p 167 dans ref 2.
- [15] I. EPELBOIN et M. KEDDAM, *J. Electrochem. Soc.* 117, 1052, 1970.
- [16] M. KEDDAM, p 158 dans ref 3.
- [17] S. CHECHIRLIAN, P. EICHNER, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI et H. MAZILLE, *Electrochim. Acta*, 35, 1125, 1990.
- [18] R. GUILLAUME, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI, *Mat. Sci. Forum. Trans. Tech. Pub.* 44/45, 109, 1989.
- [19] L. BEAUNIER, I. EPELBOIN, J.C. LESTRADE et H. TAKENOUTI, *Surface Technology*, 4, 237, 1976.
- [20] M. DUPRAT et M. KEDDAM, "Traitement de Surface et Protection contre la Corrosion", CNRS, Les Éditions de Physique Ed., p 157, 1989.

**votre instrument
de travail**

indispensable!

**CATALOGUE NATIONAL DU
TRAITEMENT
DES SURFACES
DE L'ANTICORROSION ET DES
TRAITEMENTS THERMIQUES**

CEPP Publications

1, place d'Estienne-d'Orves - 75009 PARIS - Tél. : (1) 42 80 67 62 - Télécopie : (1) 42 82 99 30

■ LES TECHNIQUES NOUVELLES ET LEURS APPLICATIONS

■ RÉPERTOIRE PROFESSIONNEL

fabricants et importateurs
classement par chapitres,
sous-chapitres et rubriques,
classement alphabétique

**marques et
appellations commerciales**

sous-traitants
classement par activité
classement alphabétique

■ DOCUMENTATION PROFESSIONNELLE

**laboratoires d'analyses, d'essais
et de contrôle, associations,
groupements, syndicats,
organismes, enseignement,
ingénieurs-conseils, revues**