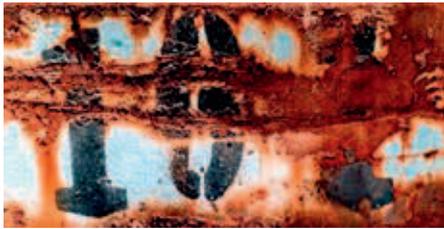


L'électrochimie au service des revêtements et des phénomènes de corrosion !

i *Materia Nova*
Marie-Eve Druart
Grégory Guilbert

La corrosion est le phénomène selon lequel un métal ou un alliage retourne à son état originel d'oxyde, sulfure, chlorure.



▲ *Figure 1 - Exemple de surface corrodée*

La corrosion peut être recherchée pour son côté décoratif (par exemple les patines vert de gris sur les monuments historiques) mais elle est malheureusement le plus souvent à l'origine de dégradation, rupture de matériaux métalliques utilisés dans des infrastructures routières, des pipelines transportant le pétrole, des conduites de gaz, des moyens de transport, tout cela résulte principalement de l'interaction des surfaces des matériaux avec leur environnement.

Le coût annuel de la corrosion est exorbitant: 3 à 4 % du PIB des pays industrialisés, soit environ 19 milliards d'euros pour la Belgique en 2019 et plus de 2500 milliards de dollars dans le monde.

La corrosion a quelques fois des conséquences tragiques, comme par exemple en août 2018 avec l'effondrement d'un tronçon du pont Morandi à Gênes en Italie. 43 vies humaines étaient « reliées » à des câbles en acier recouvert de béton précontraint qui ont fini par se corroder.

Il faut donc prévenir ou tout au moins ralentir la corrosion, cela ne doit pas rester un vœu pieux mais il faut s'en donner les moyens. Une prise de conscience est nécessaire et celle-ci ne doit pas concerner uniquement les experts en matériaux mais doit être accessible à tous les ingénieurs dans le bâtiment, le génie civil et les

ouvrages industriels et aussi, et surtout la population entière. Cet article a la volonté de vous présenter sommairement certaines techniques permettant d'évaluer la résistance à la corrosion de différents systèmes.

LES MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES

Ils sont un outil incontournable pour caractériser les phénomènes de corrosion. Celles-ci peuvent être associées à d'autres approches tout aussi utiles: mesures de perte de masse, tests de vieillissement normalisé, observations métallographiques, analyses des solutions et des produits de corrosion. L'ensemble de ces informations permettent d'expliquer les mécanismes mis en jeu, de quantifier et de prévoir via les valeurs thermodynamiques et cinétiques. Elles conduisent aussi dans certains cas à sélectionner la méthode adéquate de protection.

Dans les systèmes de caractérisations électrochimiques classiques, le matériau à caractériser (qui doit être conducteur) fait partie **d'une cellule électrochimique à trois électrodes** immergées dans un électrolyte correctement choisi (voir Figure 2). Le matériau étudié constitue l'électrode de travail, le circuit électrique est fermé par la contre-électrode qui doit être inerte (platine par exemple). Les perturbations en tension ou en courant au système sont générées par un potentiostat. L'électrode de référence permet de contrôler la tension appliquée entre l'électrode



▲ *Figure 2 – Exemples de cellules électrochimiques à trois électrodes*

de travail et la référence. L'intensité est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Des logiciels spécifiques assurent le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données numériques.

Lorsqu'un matériau conducteur est immergé dans l'électrolyte, il apparaît une différence de potentiel appelée potentiel mixte ou de circuit ouvert (OCP: Open Circuit Potential). Ce potentiel dépend de la nature du matériau ainsi que du milieu. Le suivi du potentiel en fonction du temps est une information utile pour appréhender le comportement d'un matériau. Le potentiel évolue en fonction des réactions électrochimiques à l'interface de l'électrode de travail; un potentiel constant est synonyme d'une stabilité du matériau, un potentiel qui diminue signifie un matériau qui devient moins noble et donc à une activité électrochimique du système, un potentiel qui augmente représente un ennoblement du matériau pouvant être lié à la passivation de celui-ci.

Les courbes de polarisation permettent de suivre l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué et ainsi d'accéder à la cinétique de corrosion et estimer la vitesse de corrosion. Cette technique expérimentale force la corrosion du système et est donc une analyse destructive. Le courant mesuré est une image de la vitesse de corrosion du système. Plus ce courant

est élevé, plus la résistance à la corrosion est faible. Cette technique est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets inhibiteurs de certains composés et de visualiser leur impact sur les réactions anodiques et/ou cathodiques.

La chronopotentiométrie, autre technique en mode stationnaire, consiste à mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps à un courant imposé [1]. Cette technique permet principalement d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode de travail conduit à la formation d'un film passif superficiel qui empêche la réaction d'oxydation plus que la réaction cathodique, E_{corr} deviendra plus noble. En revanche, un film peu stable dans l'électrolyte, se dissolvant par réaction d'oxydation conduira à une baisse du potentiel de corrosion. Dans notre laboratoire, la chronopotentiométrie à courant imposé a été utilisée pour caractériser la résistance à la corrosion de dépôts sacrificiels sur acier (Zn, ZnNi, ZnFe, ZnFeW – Figure 3). Le passage d'un courant entraîne l'oxydation des espèces électro-actives se situant à la surface de l'électrode de travail. Le système se trouve alors porté à un potentiel d'équilibre dont la valeur est caractéristique du couple oxydo-réducteur considéré. Lorsque la totalité du dépôt est oxydé, le potentiel change rapidement, devenant plus anodique et se rapprochant du potentiel de l'acier. Ce temps qui

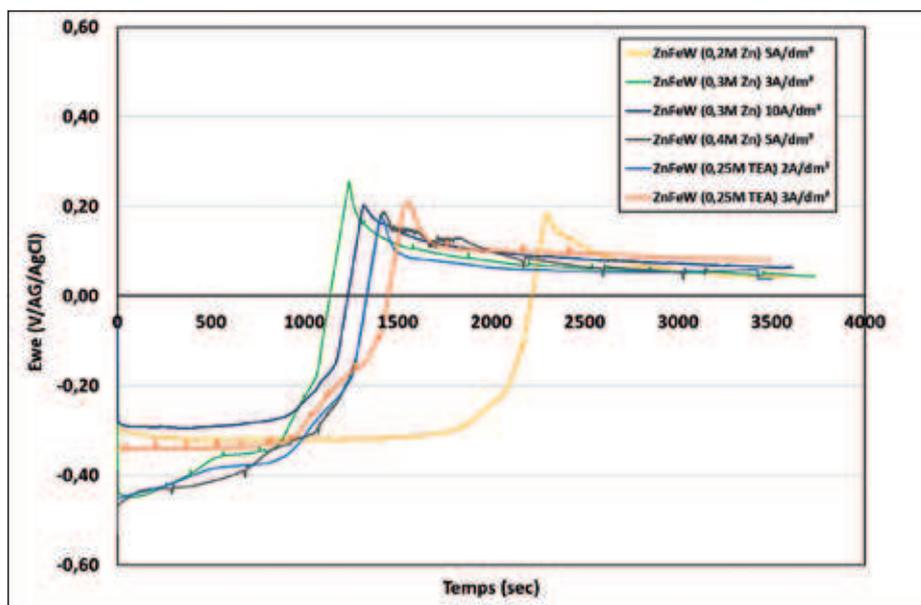
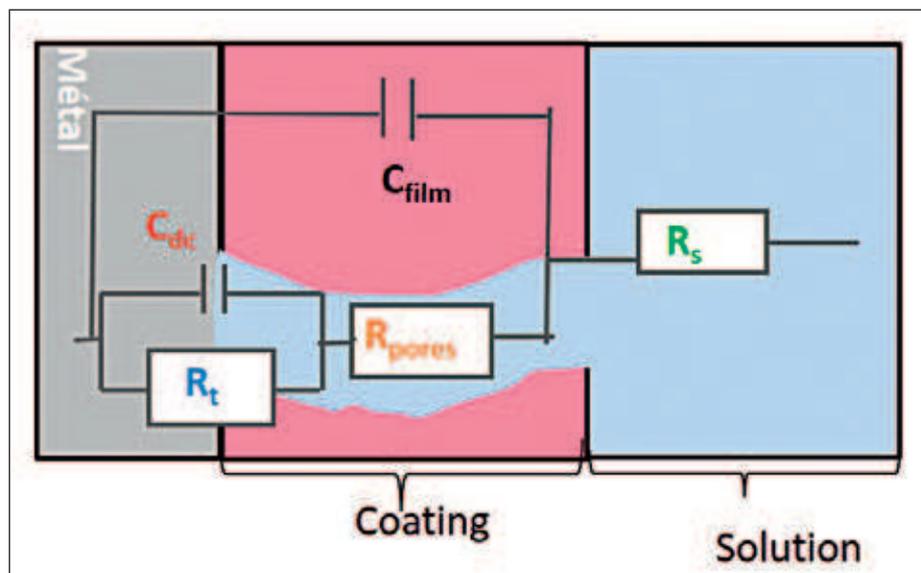


Figure 3 – Exemple de courbe de chronopotentiométrie pour le système d'étude ZnFeW



s'écoule jusqu'au saut de potentiel donne une indication sur la qualité de la protection sacrificielle du dépôt.

En complément des techniques stationnaires citées ci-dessus (généralement relations intensité-tension), les techniques non stationnaires sont utiles pour analyser des systèmes électrochimiques plus complexes. **La spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS en anglais)** repose sur l'analyse de la réponse en courant à une perturbation de faible amplitude, souvent sinusoïdale, du potentiel. La mesure s'effectue à potentiel de polarisation constant en faisant varier la fréquence d'analyse. L'impédance contient des informations sur les processus qui se déroulent à l'interface du système étudié et reprend

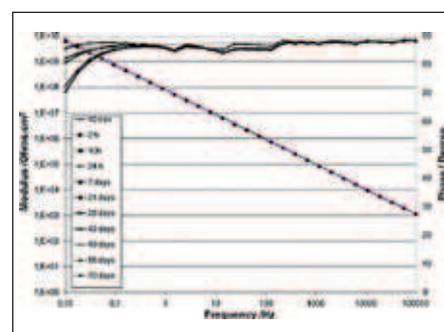


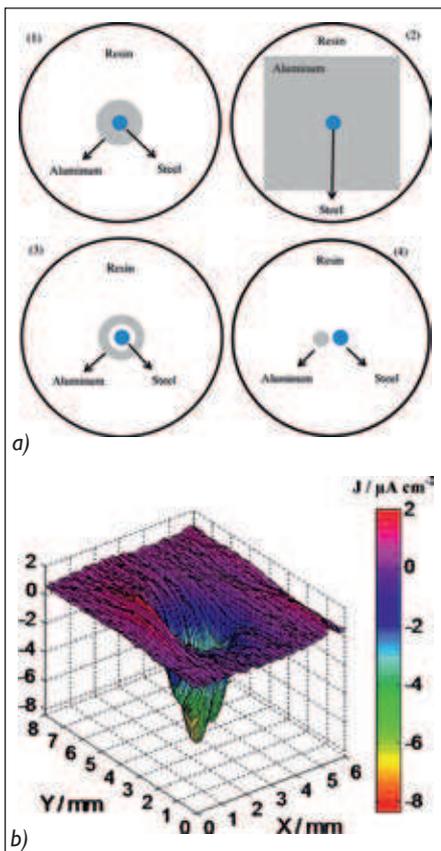
Figure 4 - (a) Schéma électrique d'un système peinture - substrat et (b) diagrammes de Bode en module et en phase du système [2]

l'ensemble des résistances qu'offre le système vis-à-vis de la corrosion. Les résultats expérimentaux peuvent aboutir à la modélisation d'un circuit équivalent électrique du système. La figure 4 présente comme exemple les diagrammes de Bode en module et en phase obtenus en fonction du temps d'immersion (représentation des résultats EIS obtenus) et le schéma électrique équivalent d'un système métal peint (peinture poreuse). Plus l'impédance d'un système est élevée plus la résistance à la corrosion du système est importante. Dans ce cas précis, la dégradation du système se traduit par une diminution de la phase qui se poursuivra par une diminution du module de l'impédance.

RÉSUMÉ DES TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

Le tableau sur la page suivant résume les techniques électrochimiques classiques ainsi que leur utilisation, les grandeurs mesurables et l'intérêt de chaque technique.

Système étudié	Technique expérimentale	Grandeurs mesurables	Intérêt de la technique
Acier inoxydable	OCP + Courbes de polarisation	Potentiel de corrosion, intensité de corrosion, potentiel de piqûration, potentiel de repassivation	Vérification de la nature de la couche passive
Aluminium anodisé	OCP + EIS	Potentiel de corrosion, impédance globale	Vérification de la nature de la couche anodique et du colmatage
Effet inhibiteur	OCP + Courbes de polarisation ou OCP + EIS	Potentiel de corrosion, intensité de corrosion, impédance globale	Mécanismes d'inhibition (anodique, cathodique ou mixte), formation d'une couche barrière
Dépôt métallique	OCP + Courbes de polarisation Chronopotentiométrie (dépôts sacrificiels) OCP + EIS	Potentiel de corrosion, intensité de corrosion Temps de protection	Vérification de l'effet barrière corrosion du dépôt
Dépôt organique	OCP + EIS	Potentiel de corrosion, impédance globale	Vérification de l'effet barrière du coating Mesure de la prise en eau Influence d'additifs (inhibiteurs, nanoparticules...)
Couplage galvanique	ZRA	Différence de potentiel	Détermination du potentiel de couplage galvanique



Il est important de signaler que l'ensemble de ces techniques électrochimiques permettent d'obtenir des informations sur les mécanismes de corrosion d'un point de vue global et donc macroscopique. Certains phénomènes tels que la piqûration, la corrosion galvanique, intergranulaire, sont liés à des phénomènes ayant lieu à l'échelle microscopique. Des techniques plus spécifiques tels que la sonde à balayage vibrante, la sonde à balayage de Kelvin... se focalisent sur la mise en évidence de ces processus. La figure 5 présente pour exemple les zones anodiques et cathodiques. La Figure 5 présente pour exemple la visualisation de l'activité cathodique d'une tige de fer (zone cathodique) entourée d'une matrice d'aluminium (zone anodique) [3].

CONCLUSION

Toutefois, bien qu'incontournables, ces techniques ne sont pas sans limites. Il est

souvent délicat de reproduire, au laboratoire, les conditions réelles pour effectuer les essais, tout comme de garantir la durée de vie de tel ou tel système sans prémices de corrosion. Enfin, même si les résultats obtenus à partir des tracés et des mesures électrochimiques ne sont pas absolus, ceux-ci nous donnent des informations précieuses sur les mécanismes de corrosion.

SOURCES

- [1] Deloye F, Gigandet M-P, Thiery L, Hihn, J-Y, Pommier N., Coll Y., Lallemand F., EP2784189A1 (2013)
- [2] Romano A.-P., Fedel M., Deflorian F., Olivier M.-G., Prog. Org. Coat. 72(2011) 695-702
- [3] Mouanga M., Andreatta F., Druart M-E, Marin E., Fedrizzi L., Olivier M-G., Corrosion Science 90 (2015) 491-502

Figure 5 - (a) Représentation schéma de l'échantillon analysé et (b) cartographie de la densité de courant obtenue par SVET correspondant [3]

WEBINAR: INNOVATIVE SKINS FOR INCREASED DURABILITY OF LIGHT-WEIGHT MATERIALS

6 Octobre 2020, 9h00-12h30