

2.6. Électrochimie et corrosion

Il existe plusieurs définitions de la corrosion. Celle-ci varie dans le temps, mais aussi d'un domaine d'étude à un autre. Dans son livre, Ahmad en a répertorié six [62]. Elles vont comme suit :

(A) La corrosion est la dégradation ou perte de surface qui survient lorsqu'un métal est exposé à un environnement réactif. (B) La corrosion est le résultat de l'interaction entre un métal et l'environnement ce qui entraîne sa destruction graduelle. (C) La corrosion est un aspect de la dégradation d'un matériau par des agents chimiques ou biologiques. (D) La corrosion est l'inverse de la métallurgie extractive. Par exemple, le fer est fait à partir d'hématite chauffée avec du carbone. Le fer se corrode et se transforme en rouille, ce qui complète son cycle de vie. L'hématite et la rouille ont la même composition. (E) La corrosion est la détérioration d'un matériau en conséquence de sa réaction avec son environnement. (F) La corrosion est l'attaque destructive que subit un métal par une réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement.

La formation de rouille sur le fer est bien connue du public. L'oxygène de l'environnement, dans l'air ou dans l'eau, va attaquer le fer pour former la rouille, l'oxyde de fer. Ce genre de corrosion apporte un énorme coût, car il dégrade les infrastructures et réduit leur espérance de vie. Selon une étude d'une durée de trois ans, de 1999 à 2001, le National Association of Corrosion Engineers (NACE) a évalué les coûts annuels liés la corrosion aux États-Unis à 276 milliards de dollars américains, ce qui représente 3,1 % du produit intérieur brut (PIB) du pays [63]. Plus récemment, en 2015, l'Académie Chinoise d'Ingénierie estime que les coûts liés à la corrosion coûtent à la Chine environ 3,34 % de leur PIB [64]. À cause des coûts élevés que cela représente et les risques en lien avec l'affaiblissement des infrastructures, il est donc primordial de comprendre les mécanismes de dégradation des métaux. Pour ce faire, de nombreuses techniques de caractérisation ont été développées d'en apprendre davantage à propos des mécanismes de corrosion.

Les techniques électrochimiques constituent une catégorie de techniques efficaces pour l'étude des mécanismes de corrosion. Par définition l'électrochimie est : « *La science qui est concernée par les phénomènes ayant lieu à l'interface entre un*

conducteur ionique, d'un côté, et d'un conducteur électronique ou d'un semiconducteur, d'autres conducteurs ioniques, et même d'un isolant (ce qui inclus les gaz et le vide), de l'autre côté. » [65].

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Un électrolyte peut être un gaz, un solide, mais il est plus efficacement utilisé sous une forme liquide. Lors d'une réaction d'oxydoréduction, les ions passent dans l'électrolyte, alors que les électrons restent dans le conducteur ionique, c'est-à-dire le métal.

La cellule électrochimique est au centre des techniques électrochimiques. La composante principale de la cellule électrochimique est la chambre. La chambre est fabriquée dans le but de recevoir l'électrolyte et les électrodes. Elle doit être faite d'un matériau inerte. Pour cet usage, le verre est utilisé. La chambre est souvent faite d'un ballon à fond plat avec plusieurs embouchures. La cellule est une cellule électrochimique à trois électrodes, c'est celle qui est le plus souvent pour l'analyse électrochimique des phénomènes de corrosion. Les tests peuvent aussi être fait en utilisant que deux électrodes, par contre, pendant ces tests, seulement l'un ou l'autre du courant ou de la tension peut être mesuré lors du même test.

La cellule est composée de nombreuses pièces bien distinctes. Elles sont l'entrée de gaz, l'électrode de travail, le contre-électrode, l'électrode de référence et l'électrolyte. Pour les expériences nécessitant un contrôle de température, un thermomètre peut aussi être ajouté au montage. L'entrée de gaz est utilisée pour approvisionner l'électrolyte en gaz inerte, pour diminuer la concentration d'oxygène dissoute dans celui-ci. L'électrode de travail est, en fait, le matériau à l'étude. C'est sur cette électrode que la perturbation électrique est faite. Le contre-électrode sert à compléter le circuit. Le courant se déplace à l'intérieur de la cellule de l'électrode de travail jusqu'au contre-électrode. Le contre-électrode est fait d'un conducteur inerte, principalement de graphite ou de platine. L'électrode de référence est utilisée pour mesurer la tension à la surface de l'électrode de travail. Elle possède un potentiel connu et ce potentiel doit absolument demeurer constant lorsqu'il n'y a

pas de courant appliqué. L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium et l'électrode d'argent/chlorure d'argent sont largement utilisées à cet effet.

Les tests électrochimiques sont divisés en deux branches : les techniques utilisant le courant continu et les techniques utilisant le courant alternatif. Les techniques utilisant le courant continu répertoriées dans ce mémoire sont le potentiel en circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique et le bruit électrochimique. La seule technique utilisant le courant alternatif est la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ces techniques sont devenues plus accessibles avec l'évolution de l'électronique moderne et l'avancement des systèmes informatiques. Le potentiostat est l'appareil utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques. Il contrôle le courant sortant du contre-électrode et par le fait même, contrôle la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Les potentiostats sont généralement munis d'un système d'acquisition permettant de recueillir un nombre important de données à l'aide d'un ordinateur, par exemple : le courant, la différence de potentiel, le temps, la fréquence pour le courant alternatif, etc. La Figure 17 montre un potentiostat de la compagnie Princeton Applied Research.



Figure 17 : Potentiostat VeraSTAT 4, Princeton Applied Research.

2.6.1. Potentiel en circuit ouvert

La plus simple des techniques électrochimiques est celle du potentiel en circuit ouvert. Elle précède normalement chacune des autres techniques. Elle est utilisée pour atteindre l'équilibre électrochimique d'un système particulier. La différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence jusqu'à

l'obtention du régime permanent. Le potentiel en régime permanent d'un système électrochimique se nomme le potentiel de corrosion. Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend spontanément une électrode qui subit une corrosion lorsque la vitesse de la réaction cathodique devient égale à celle de la réaction anodique. La formation des couches d'oxydes stables est étudiée par cette technique. La Figure 18 est un exemple de la formation d'une couche d'oxyde lors d'un test OCP sur des échantillons de titane dans une solution de Hanks. La stabilisation du potentiel de corrosion, ici, est un signe de la formation d'une couche d'oxyde stable.

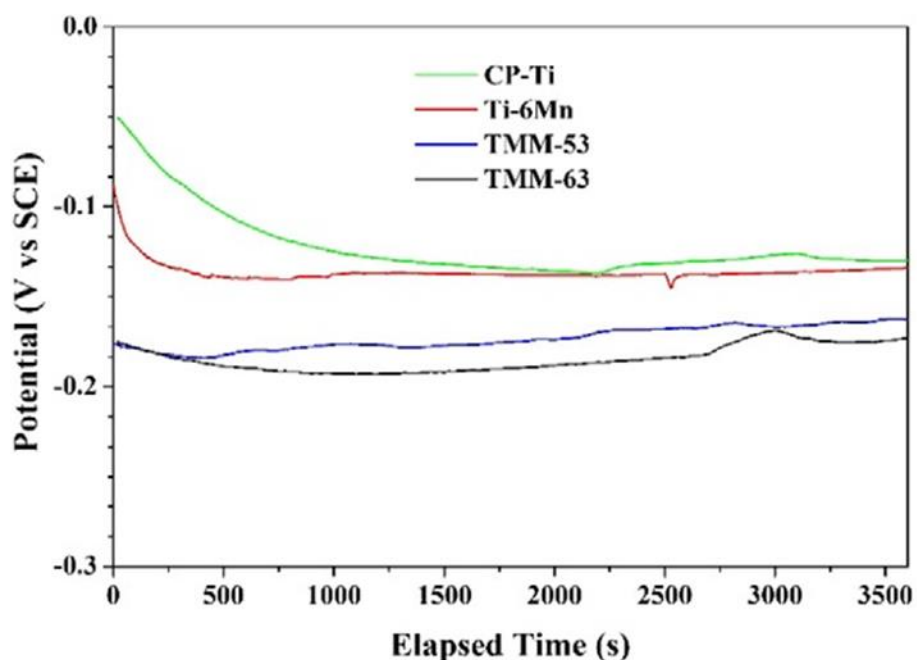


Figure 18 : Résultats d'un test OCP sur des échantillons de titane montrant la stabilisation de la couche d'oxyde [66].

2.6.2. Polarisation potentiodynamique

La technique de polarisation potentiodynamique est l'une des principales techniques électrochimiques utilisée pour en apprendre davantage sur les comportements de corrosion d'un matériau dans un électrolyte spécifique. Cette technique est rapide, précise et reproductible. Comme son nom l'indique, cette technique s'effectue en imposant un potentiel sur l'électrode de travail et en faisant un balayage de celui-ci pendant un intervalle de potentiel désiré. L'intervalle de

potentiel est choisi en fonction de l'information que l'on cherche à extraire. Il existe deux méthodes expérimentales pour la détermination de la vitesse de corrosion : (1) la mesure de la résistance de polarisation en faisant un balayage de ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion, et (2) l'extrapolation des droites de Tafel qui elle nécessite un balayage de quelques centaines de mV par rapport au potentiel de corrosion. L'extrapolation des droites de Tafel vers le potentiel de corrosion donne la valeur du courant de corrosion i_{corr} [67]. La Figure 19 montre un graphique typique, son extrapolation ainsi que toutes les valeurs extraites pendant l'analyse. Une fois le balayage terminé, les pentes des deux parties linéaires de la courbe sont tracées. Le point de croisement de ces deux courbes est associé à deux valeurs importantes; le potentiel de corrosion, c'est-à-dire la même valeur qui est obtenue pendant la technique de potentiel à circuit ouvert, et le courant de corrosion.

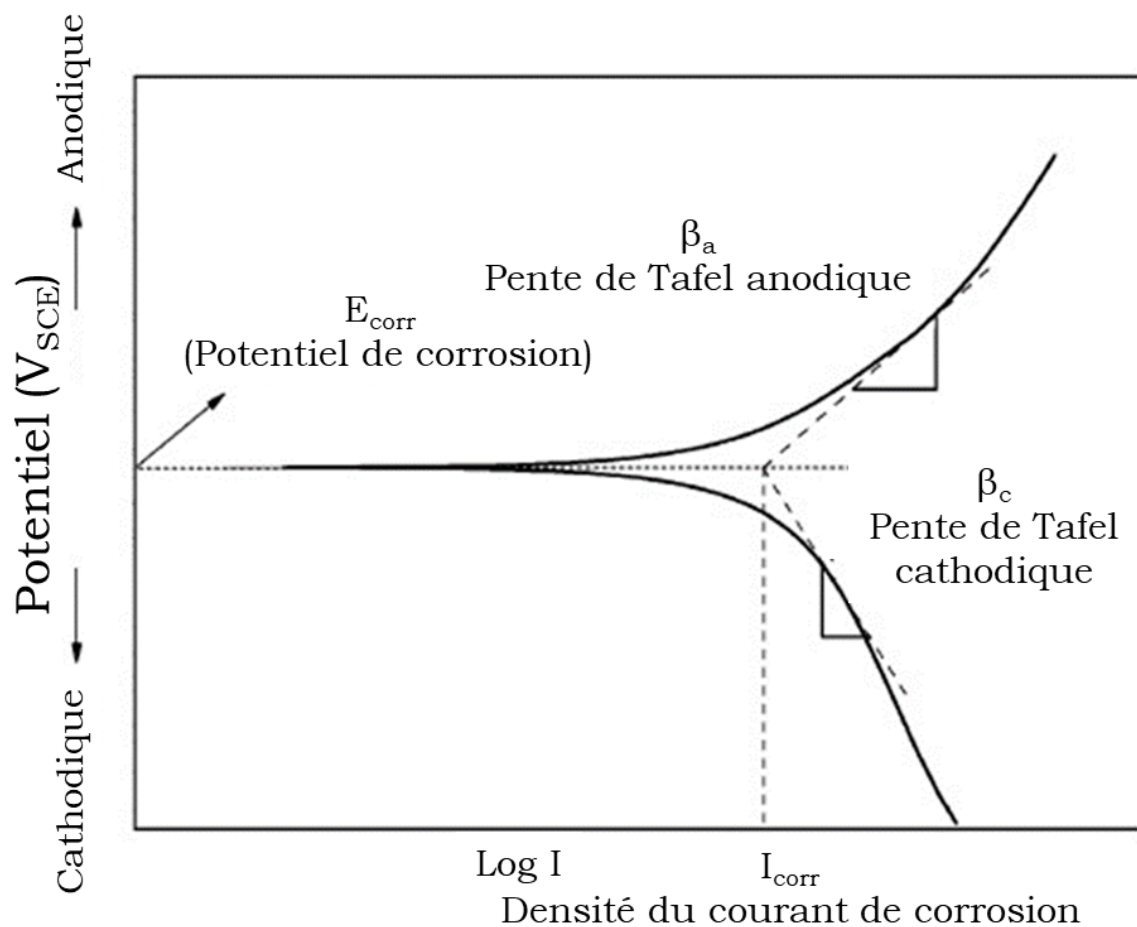


Figure 19 : Extrapolation de Tafel, courbe et valeurs [68].

La vitesse de dégradation est ensuite calculée à l'aide de cette dernière valeur. L'équation de la vitesse de dégradation est la suivante :

$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (2)$$

ρ = la densité g/cm³, $K_1 = 3,27 \times 10^{-3}$ mm g/ μ A, EW = le poids équivalent du métal et i_{corr} = la densité de courant μ A/cm².

Les techniques traditionnelles pour déterminer la vitesse de dégradation, par exemple la technique de perte de masse, sont plus simples, mais souvent longues à réaliser, surtout lorsqu'il est question d'analyser des matériaux résistants à la corrosion. La technique de perte de masse peut prendre plusieurs semaines à réaliser alors que la PDP ne prend que quelques heures. Comme toute chose, la technique de PDP possède certaines limitations. McCafferty a répertorié cinq limitations concernant cette technique [69]. Premièrement, au moins une des branches de la courbe de polarisation doit être sous le contrôle d'activation. Deuxièmement, il existe une région de Tafel anodique et cathodique bien définie, et ce sur au moins une décade de courant. Troisièmement, les réactions anodiques et cathodiques qui font leur apparition au potentiel de corrosion sont les seules réactions présentes pendant la détermination de la courbe de polarisation. Quatrièmement, la corrosion est uniforme et il n'y a aucune corrosion localisée. Cinquièmement, la courbe de polarisation est déterminée pendant le régime permanent, c'est-à-dire à E_{corr} .

La technique de PDP peut aussi être utilisée pour visualiser le comportement actif-passif de l'électrode de travail si le balayage est prolongé dans la région anodique. Les régions correspondantes à ces phénomènes ont été mises de l'avant à la Figure 20 qui a été modifiée à cet effet.

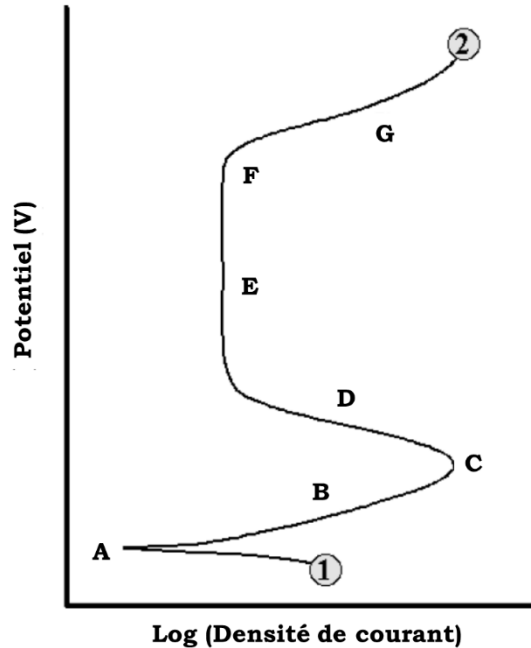


Figure 20 : Polarisation potentiodynamique d'un alliage de chrome-cobalt, montrant les différentes régions de la courbe [71].

La point annoté (A) correspond au potentiel de corrosion. La zone (B) est celle de dissolution active. C'est à ce moment que le métal est le plus actif et que les échanges entre la surface de l'électrode et de l'électrolyte sont faits. C'est une zone où la corrosion est forcée. Les différents produits de corrosion commenceront à se former. Ces produits se forment à la surface de l'électrode, mais s'ils sont solubles ils se solubiliseront directement dans la solution d'électrolyte. Aussi, parfois les ions peuvent diffuser directement dans la solution d'électrolyte sans former de produits en surface. Lorsque le courant critique est atteint en (C), c'est le début de la région de transition (D). Dans cette zone, les échanges ralentissent, l'électrode est de moins en moins active ce qui entraîne la diminution du courant. La région suivante est celle de la passivation (E). Ici, une couche passive recouvre complètement l'électrode. Cette couche passive est en fait une couche uniforme d'oxyde qui aide à la protection de l'électrode et qui empêche la dégradation de se poursuivre. La zone de passivation est plus ou moins longue et sa longueur dépend de la nature du métal étudié. Lorsqu'on poursuit le balayage dans le sens positif, la couche passive commence à se dégrader par attaque localisée ou par dissolution active. La couche protectrice se brise et la région transpassive commence (F). La

valeur du potentiel à l'endroit où le courant augmente drastiquement se nomme le potentiel de pique. Cette région est caractérisée par une augmentation du courant (G) et parfois, une deuxième région passive apparaît. À un potentiel si élevé, ces couches passives ont tendance à être de courte durée. Ce comportement se reproduira aussi longtemps que le potentiel de l'évolution de l'oxygène n'est pas atteint. À ce moment, le balayage est arrêté. L'évolution de l'oxygène est le procédé d'oxydation de l'eau qui formera de l'hydrogène et de l'oxygène [72] suivant la formule suivante :

$$2H_2O \rightarrow 4e^- + 4H^+ + O_2.$$

Une polarisation potentiodynamique démarre normalement quelques millivolts sous le potentiel de corrosion, mais si l'extrapolation de Tafel est aussi désirée, il est possible de commencer plus bas dans la région cathodique sur le même balayage. Par contre, il faut se méfier, car s'aventurer trop profondément dans la zone cathodique peut modifier les résultats obtenus dans les zones subséquentes. La vitesse de balayage est aussi un facteur à considérer qui peut affecter la forme des courbes résultantes [73]. L'aspect qualitatif de la polarisation potentiodynamique est idéal pour visualiser les variations entre différents alliages et les effets des impuretés dans les métaux.

2.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Contrairement aux autres méthodes, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique utilisant le courant alternatif. Pour réaliser cette technique, un signal d'excitation est envoyé à la surface de l'électrode de travail pour la perturber. Cette technique est décrite par Kirkland et al. : « *Cette excitation permet de mesurer l'impédance en appliquant à une fréquence précise un courant ou une tension sur l'interface et en mesurer le déphasage et l'amplitude, ou la partie réelle et imaginaire, du courant résultant à cette fréquence* [74]. »

Un potentiostat capable de superposer une modulation sinusoïdale de faible amplitude au potentiel de corrosion et de mesurer la réponse de l'électrode en fonction de la fréquence. Le courant résultant sera influencé par la fréquence du signal d'excitation. La gamme de fréquences doit être choisie minutieusement en

tenant compte du métal étudié et des limitations physiques du potentiostat. Le balayage commence à des fréquences de l'ordre du kilo ou mégahertz et termine à des fréquences de l'ordre du millihertz. Plus la fréquence est faible, plus il est difficile pour le potentiostat de faire des mesures précises.

La spectroscopie d'impédance électrochimique, contrairement à la polarisation potentiodynamique, est une technique non destructive. Cela est un avantage permettant la prise de plusieurs mesures sur le même échantillon sans que celui-ci n'est besoin de préparation supplémentaire. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer les propriétés électriques d'un matériau et de son interface [75]. Cette technique permet d'en apprendre davantage sur plusieurs phénomènes microscopiques qui se produisent à la surface de l'électrode. Par exemple, le transport d'électrons à travers un conducteur électronique, le transport d'électron à l'interface de l'électrode et de l'électronique vers ou venant, d'espèces atomiques chargées ou non-chargées venant de la cellule du matériau et de son environnement atmosphérique (réactions d'oxydation ou de réduction), et l'écoulement d'atomes chargés ou d'agglomérat d'atomes via les défauts de l'électrolyte [76].

Les résultats sont interprétés sous la forme d'un graphique de Nyquist utilisant les parties réelles et imaginaires de l'impédance et sous la forme d'un graphique de Bode utilisant la fréquence d'excitation. Avec les résultats obtenus et un modèle mathématique adéquat, il est possible de représenter les résultats obtenus en utilisant un circuit équivalent. Dans ce circuit, chacune des différentes composantes représente un élément réel à l'intérieur de la cellule électrochimique. La Figure 21 permet de mieux visualiser ce qui se passe à l'interface de l'électrode. Cette correspondance avec un circuit électrique est une arme à double tranchant. D'un côté, ceci permet de bien visualiser les différentes couches à la surface de l'électrode en plus d'expliquer leur fonction individuelle. Par contre, il est possible de faire correspondre les courbes expérimentales à plus d'un circuit électrique. Il est de la responsabilité du chercheur de choisir le meilleur modèle correspondant à la situation [77-79].

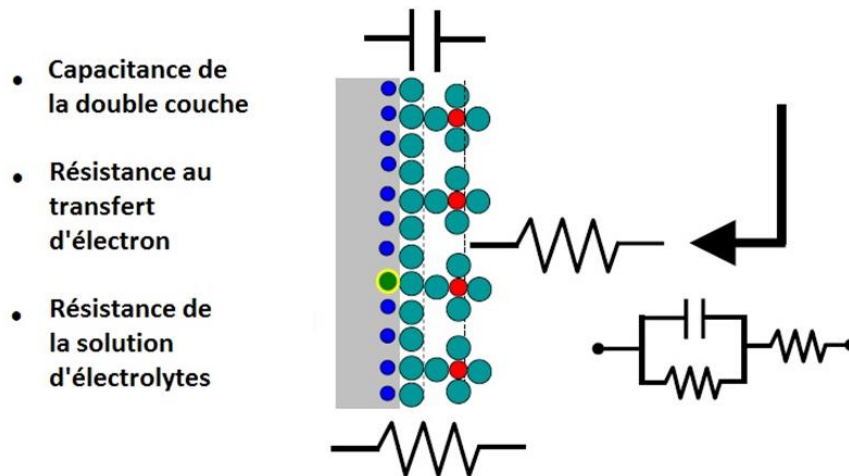


Figure 21 : Circuit équivalent simple de la surface d'une électrode [80].

2.6.4. Bruit électrochimique

La technique du bruit électrochimique est une autre technique permettant l'analyse du comportement de corrosion à l'interface de l'électrode et de l'électrolyte. Cette technique permet d'analyser tous les types de corrosion, mais elle est plus efficace pour étudier la corrosion localisée [81]. Pendant l'immersion dans une solution, les phénomènes de corrosion et les échanges ont lieu de façon un peu aléatoire à la surface du métal. Cela causera une variation spontanée du courant et de la tension mesurés [82]. L'analyse de ces fluctuations, aussi appelées bruit, est porteuse d'une immense quantité d'information à propos du type de corrosion et de son intensité [83]. La technique du EN est particulièrement adaptée pour l'étude de la corrosion localisée comme la corrosion par piqûre et la corrosion par crevasse [84,85]. Il y a deux principaux paramètres d'intérêt lors de la prise de mesure pour cette technique. Ils sont : le bruit de potentiel et le bruit de courant. Les mesures de ces deux paramètres se font à l'aide d'une cellule électrochimique à deux ou trois électrodes telle que présentée à la Figure 22. Cette dernière est souhaitable, car en utilisant trois électrodes, il est possible de mesurer à la fois le bruit de potentiel et le bruit de courant. Comme il est possible de le voir sur la Figure 22, la cellule électrochimique pour les tests de bruit électrochimique est composée de deux électrodes de travail et d'une électrode de référence. Les deux électrodes de travail sont deux échantillons identiques du métal qui doit être étudié. Le courant est mesuré entre les deux électrodes de travail en utilisant un

ampèremètre à résistance nulle afin de limiter les baisses de tension lors de la prise de mesure. La tension, elle, est mesurée entre une des électrodes de travail et l'électrode de référence. Le bruit de courant et le bruit de potentiel peuvent ensuite être utilisés pour faire une panoplie d'analyses mathématiques et statistiques [86].

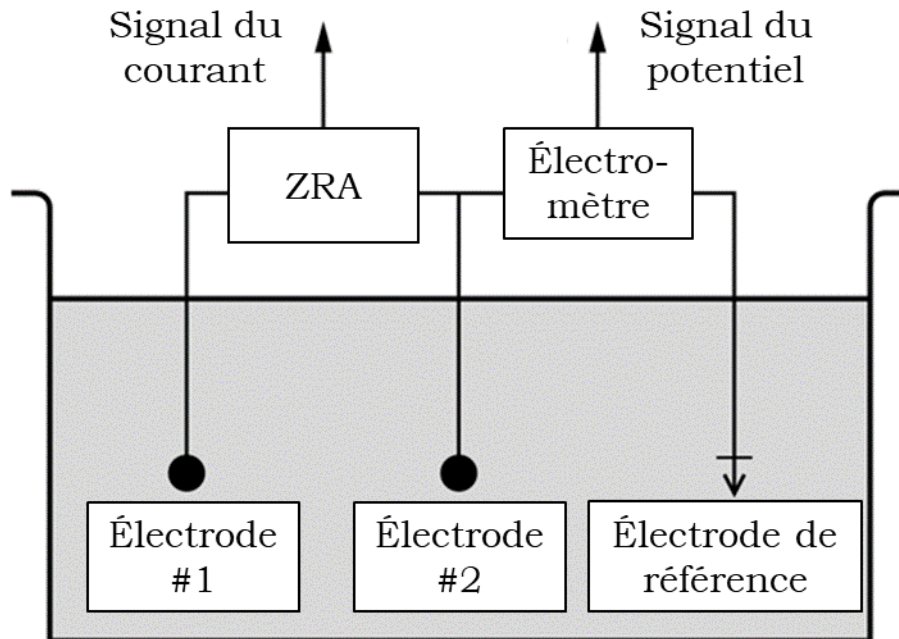


Figure 22 : Montage d'une cellule électrochimique pour le test du bruit électrochimique utilisant trois électrodes [82].

À la base, la technique du bruit électrochimique reste simple, car elle nécessite l'application d'aucun courant ni d'aucune tension. À ses débuts, l'efficacité de l'électronique était un facteur limitant très sérieux, surtout lorsque venait le temps de diminuer le bruit provenant de l'appareil, mais de nos jours, la technologie s'est grandement améliorée à cet égard. L'élégance de cette technique se trouve dans l'analyse des données brutes suite à la prise de donnée [86,87].

L'analyse des données du bruit électrochimique peut être réalisée par deux méthodes. Il est possible d'examiner les résultats en fonction de leur dépendance au temps, ce qui est la méthode la plus simple, ou il est possible de transformer les valeurs pour travailler dans le domaine fréquentiel en utilisant des outils mathématiques comme la transformée de Fourier [88]. Lorsque l'expérimentation

est faite à l'aide de deux électrodes de travail parfaitement identiques, les mesures du bruit de courant (I_n) et du bruit de potentiel (E_n) sont faites à un potentiel stable choisi au début de l'expérimentation. Lorsque l'analyse est faite dans le domaine temporel, ces deux valeurs sont les seuls nécessaires. I_n et E_n seuls donnent très peu d'information concernant les phénomènes qui se produisent à la surface des électrodes. Par contre, les analyses statistiques permettent d'obtenir des informations importantes sur le comportement en corrosion du système testé. Le premier paramètre d'importance est la résistance du bruit (R_n) [89].

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (3)$$

σ_E, σ_I : Écart-type du bruit de potentiel et du bruit de courant, respectivement.

La résistance du bruit peut être corrélée avec i_{corr} en utilisant le coefficient de Stearn-Geary [82].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_n \text{ or } R_p} \quad (4); B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (5)$$

B : Coefficient de Stearn-Geary., b_a, b_c : Pente de la partie anodique et cathodique de la courbe de Tafel.

La deuxième valeur d'importance provenant du domaine temporel est l'indice de piqûre (PI). PI est un indicateur de la tendance d'un métal à subir de la corrosion par piqûre. Pour la presque totalité des utilisations, la corrosion par piqûre doit être évitée à tout prix, car elle est associée à la diminution soudaine des propriétés mécaniques et à l'augmentation de la rupture des métaux.

$$PI = \frac{\sigma_I}{I_{RMS}} \quad (6)$$

I_{RMS} : Moyenne quadratique du bruit de courant.

La valeur de PI est toujours plus faible qu'un et n'est jamais négative. Une valeur élevée est indicative d'une corrosion plus localisée et donc de piqûre. Perdomo et

Singh ont fait un sommaire de la relation entre PI et le type de corrosion. Cette relation est présentée à l'intérieur du Tableau 5.

Tableau 5 : Type de corrosion et indice de piquûre [90].

Type de corrosion	PI
Uniforme	$0,001 < PI < 0,01$
Mixte	$0,01 < PI < 0,1$
Localisée	$0,1 < PI < 1,0$

Comme mentionné plus haut, l'analyse des résultats peut aussi se faire dans le domaine des fréquences. Elle est divisée en deux méthodes distinctes : la transformation de Fourier rapide (FFT) et la méthode de l'entropie maximum (MEM) qui utilise la densité spectrale de puissance (PSD). La PSD est un outil qui permet de visualiser la distribution de la puissance d'un signal dans le domaine fréquentiel. Cette technique nous informe sur l'intensité des phénomènes qui ont lieu à la surface de l'électrode et à quelle fréquence ces phénomènes se produisent. La FFT est une technique plus ancienne qui nécessite l'acquisition de plusieurs valeurs sur plusieurs jours [84,88,91]. C'est cela qui est la plus grande limitation de cette méthode et qui poussa le développement de nouvelles méthodes comme la MEM. Parfois, il est impossible d'enregistrer un phénomène plus d'une fois. En effet, la MEM a été développée d'abord pour faire l'analyse des données recueillies lors de tremblements de terre. La MEM a trois principaux avantages : elle requiert seulement une seule prise de valeur, les spectres obtenus sont beaucoup plus lisses et elle mène à des valeurs de spectre à des fréquences plus faible que l'inverse du temps d'acquisition [88]. Dans la plupart des cas, la FFT et la MEM sont équivalentes. Par contre, comme la FFT utilise plus de données pour faire les analyses, elle permet une plus grande liberté dans le traitement des données, et ce sans augmenter l'incertitude. La Figure 23 montre différents spectres de puissance du bruit. Les figures (a), (b) et (c) montrent différentes façons de représenter les différentes fréquences du bruit et ce que chacune représente, par exemple, la déviation par rapport à la diffusion ou la vitesse constante par rapport à une accélération constante. En (d), c'est la comparaison entre les deux méthodes, FFT et MEM, afin de déterminer la PSD. Plus spécialement, l'importance de choisir le facteur adéquat pour obtenir les meilleurs résultats.

L'analyse des données pour la technique du bruit électrochimique peut devenir autant compliquée que l'on souhaite, mais elle doit être choisie par rapport au type d'information que l'on cherche à extirper du bruit. Pour le plaisir du lecteur, d'autres techniques d'analyse comme celle des ondelettes et du chaos pourront être étudiées [92–94].

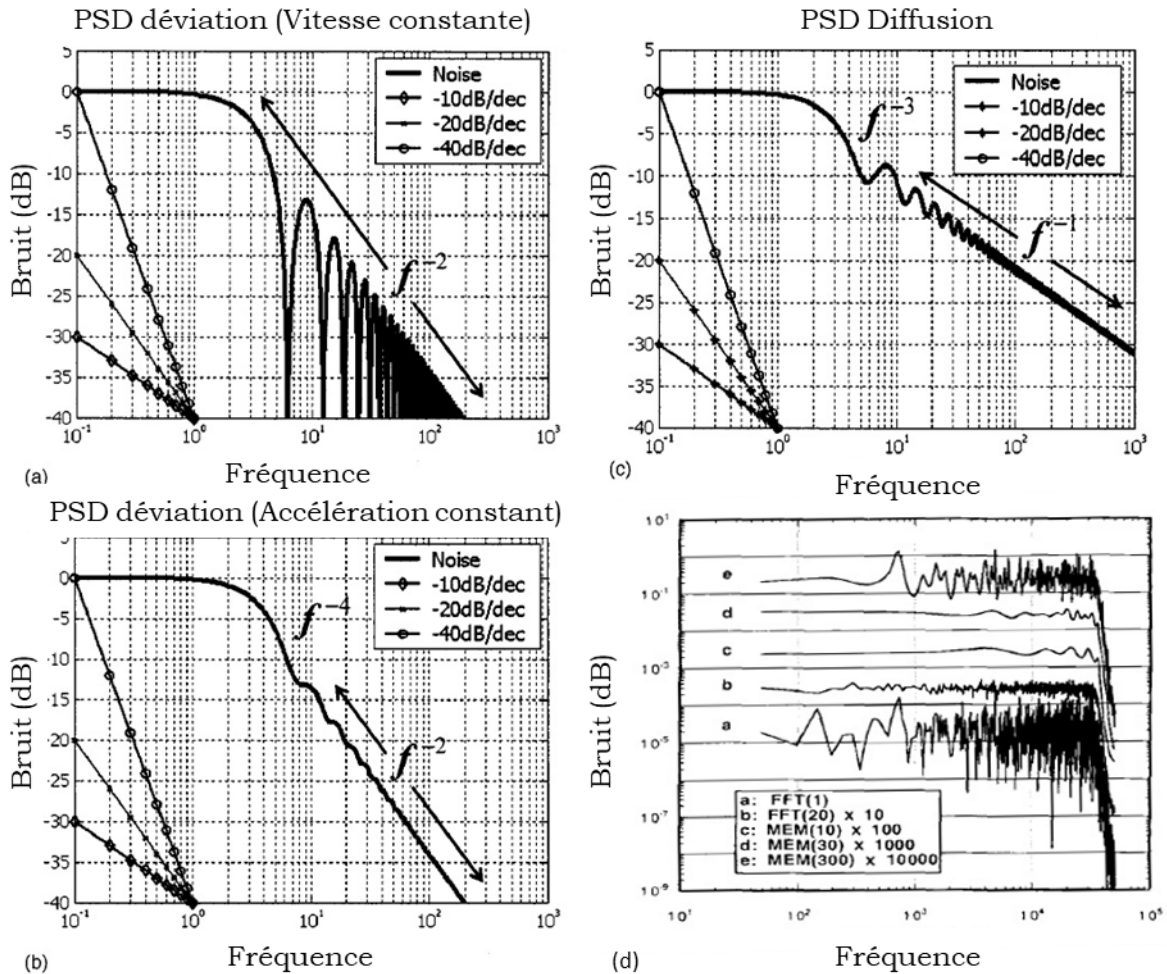


Figure 23 : Spectre de densité de puissance du bruit avec déviation dominé par le transfert de masse (a), (b), dominé par la diffusion du transfert de masse (c) et comparaison entre l'analyse FFT et MEM (d) [88,91].