

CASP, VASP : NOUVELLES TECHNIQUES D'IMPÉDANCE NON-LINÉAIRE POUR LA DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DE CORROSION GÉNÉRALISÉE

N. PORTAIL⁽¹⁾, S. BENOIT⁽¹⁾, J.-P. DIARD^(1,2), C. MONTELLA⁽²⁾

(1) Bio-Logic SAS, 1 rue de l'Europe, 38640 Claix, FRANCE

{nicolas.portail,sebastien.benoit,jean-paul.diard}@bio-logic.info

(2) Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5631 CNRS+Grenoble-INP+UJF, Bat. PHELMA, 1130 Rue de la Piscine, B.P. 75, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, FRANCE

{jean-paul.diard,claudemontella}@lepmi.grenoble-inp.fr

Résumé

Dans le cadre du développement de ses logiciels et applications en électrochimie pour les potentiostats/galvanostats/FRAs, Bio-Logic SAS a introduit deux nouvelles techniques d'étude de la corrosion dans EC-Lab[®] et EC-Lab[®] Express. Elles permettent par des méthodes distinctes de mesurer le courant de corrosion et les coefficients de Tafel. La technique CASP (« Constant Amplitude Sinusoidal μ Polarization ») consiste à imposer une tension sinusoïdale d'amplitude constante à faible fréquence. Une transformée de Fourier discrète permet la détermination des amplitudes du fondamental et des harmoniques de la réponse en courant et celle des paramètres de corrosion. La technique VASP (« Variable Amplitude Sinusoidal μ Polarization ») consiste à imposer une tension sinusoïdale d'amplitude croissante à une fréquence de mesure de la résistance de polarisation. Par identification paramétrique, les paramètres de corrosion sont obtenus. Ces techniques peu perturbatrices sont couplées à des outils d'analyse performants qui fournissent des résultats de façon rapide.

1 Introduction

Lorsque qu'un métal se corrode sans complication cinétique sous l'action d'un oxydant sans limitation par le transport de matière (systèmes Taféliens) la courbe stationnaire courant vs. tension d'électrode est écrite par les corrosionnistes selon (relation de Stern ou de Wagner et Traud [1]) :

$$I = I_{\text{corr}} \left(\exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta_a / \ln(10)}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta_c / \ln(10)}\right) \right) \quad (1)$$

où E_{corr} et I_{corr} sont le potentiel et le courant de corrosion, et β_a, β_c les paramètres de Tafel.

Plusieurs méthodes classiques sont basées sur l'utilisation de la relation (1). Elles permettent de déterminer le courant de corrosion généralisée d'un métal en contact avec une solution agressive :

- méthode des droites de Tafel,
- mesure de la résistance de polarisation R_p , par spectroscopie d'impédance électrochimique ou par méthode de μ polarisation.

On présente deux méthodes fondées sur des mesures d'impédance non-linéaire. La première analyse les harmoniques du courant et la seconde l'évolution de la résistance de polarisation avec l'amplitude de la modulation sinusoïdale du potentiel d'électrode au voisinage du potentiel de corrosion.

2 Micropolarisation sinusoïdale à amplitude constante (CASP)

2.1 Principe de mesure

La méthode CASP (« Constant Amplitude Sinusoidal μ Polarization ») analyse la réponse d'un système électrochimique soumis à une modulation sinusoïdale d'amplitude et de fréquence constantes. Supposons que la résistance d'électrolyte soit négligeable devant la résistance de polarisation, ou qu'elle soit compensée par une méthode de correction, et que la relation (1) décrive le comportement dynamique à basse fréquence :

$$I(t) = I_{\text{corr}} \left(\exp\left(\frac{E(t) - E_{\text{corr}}}{\beta_a / \ln(10)}\right) - \exp\left(-\frac{E(t) - E_{\text{corr}}}{\beta_c / \ln(10)}\right) \right) \quad (2)$$

Lorsque la modulation sinusoïdale, d'amplitude V_a et de fréquence f_s , de la tension d'électrode autour du potentiel de corrosion s'écrit :

$$E(t) = E_{\text{corr}} + V_a \sin(2\pi f_s t) \quad (3)$$

la relation (2) devient :

$$I(t) = I_{\text{corr}} \left(\exp \left(\frac{V_a \sin(2\pi f_s t)}{\beta_a / \ln(10)} \right) - \exp \left(-\frac{V_a \sin(2\pi f_s t)}{\beta_c / \ln(10)} \right) \right) \quad (4)$$

La réponse en courant est alors un signal périodique, de période égale à la période de la modulation sinusoïdale, qui est décomposable en série de Fourier. Elle s'exprime comme la somme de signaux sinusoïdaux de fréquence égale et multiples de la fréquence de la modulation du potentiel de l'électrode (Fig. 1).

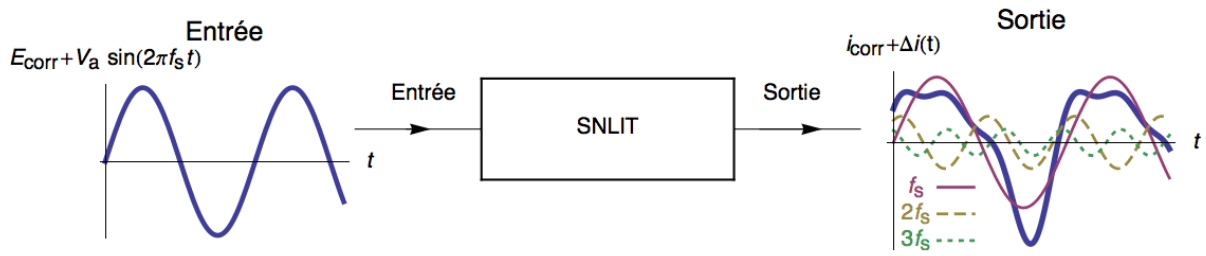


Fig. 1 : Schéma entrée/sortie d'un Système Non-Linéaire et Invariant dans le Temps (SNLIT).

Le nombre d'harmoniques apparents dépend de l'amplitude de la modulation du potentiel d'électrode. La méthode CASP n'utilise que les trois premiers harmoniques. Leurs amplitudes δI_1 , δI_2 , δI_3 sont mesurées par transformée de Fourier discrète puis utilisées dans les relations (5-7) :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{4\sqrt{3}} \frac{(\delta I_1 + 3\delta I_3)^2}{\sqrt{|\delta I_2^2 + 2\delta I_3(\delta I_1 + 3\delta I_3)|}} \quad (5)$$

$$b_a = \frac{2}{V_a} \frac{\sqrt{3} \sqrt{|\delta I_2^2 + 2\delta I_3(\delta I_1 + 3\delta I_3)|} - \delta I_2}{\delta I_1 + 3\delta I_3} \quad (6)$$

$$b_c = \frac{2}{V_a} \frac{\sqrt{3} \sqrt{|\delta I_2^2 + 2\delta I_3(\delta I_1 + 3\delta I_3)|} + \delta I_2}{\delta I_1 + 3\delta I_3} \quad (7)$$

pour calculer le courant de corrosion et les paramètres b_a et b_c (avec $b_{a,c} = \ln(10)/\beta_{a,c}$). Des détails de calcul se trouvent dans les références [2, 3].

2.2 Résultats expérimentaux

L'impédance du système, à la fréquence de mesure, doit être voisine de R_p . Tracer un graphe d'impédance au potentiel de corrosion permet la détermination de cette fréquence de mesure. Un exemple est donné Fig. 2 pour une électrode de Ni 99,99 % dans

une solution de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . La surface de l'électrode est de 0,72 cm^2 . Toutes les tensions sont données par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl dans KCl 3 mol L^{-1} . Les mesures d'impédance sont réalisées à l'aide d'un potentiostat SP-200 de Bio-Logic SAS. L'échantillon est laissé une heure dans la solution avant d'effectuer les mesures. Le graphe de la Fig. 2 montre qu'une fréquence de 0,1 Hz est suffisamment basse pour mesurer la résistance de polarisation. On peut lire sur ce graphe la valeur de la résistance d'électrolyte R_Ω qui vaut 16,4 Ω et qui est négligeable par rapport à la valeur de R_p qui est de 6270 Ω .

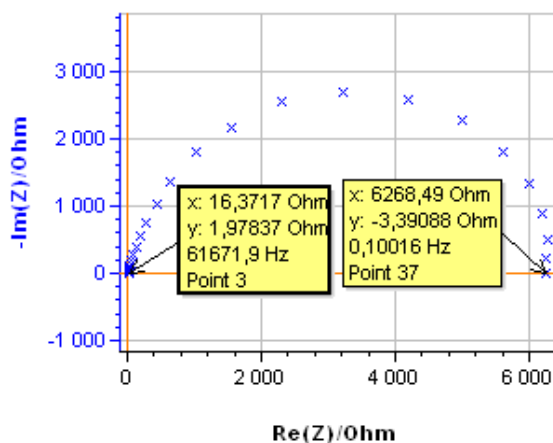


Fig. 2 : Graphe de Nyquist de l'impédance de Ni dans H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} .

Comme noté précédemment, les Eqs. (5-7) sont obtenues en utilisant les trois premiers harmoniques de la réponse en courant. L'amplitude V_a doit être suffisamment grande pour que l'amplitude du troisième harmonique soit environ égale à 1 ou 2% de celle du fondamental et suffisamment faible pour que le quatrième harmonique n'apparaisse pas [2, 3]. Un nombre élevé de périodes, typiquement 20 doit être choisi pour améliorer le résultat par moyennage et obtenir une bonne définition du spectre de Fourier. Le résultat brut est la courbe courant vs. temps présentée Fig. 3, il correspond à la modulation de la tension d'électrode de la même figure, pour une fréquence de 0,1 Hz. L'absence de déphasage entre les signaux $I(t)$ et $E(t)$ de la Fig. 3 montre que cette fréquence est suffisamment basse pour que l'impédance se comporte comme une simple résistance.

L'outil de calcul de la technique CASP réalise une Transformée de Fourier Discrète (TFD) de la réponse I vs. t , détermine les amplitudes des harmoniques, puis calcule les paramètres de corrosion I_{corr} , β_a et β_c selon les Eqs. (5)-(7). Des résultats obtenus par TFD sont présentés Fig. 4.

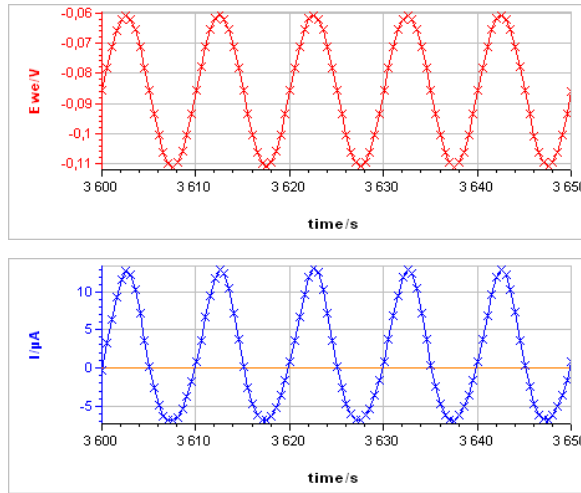


Fig. 3: Méthode CASP. Haut : modulation du potentiel d'électrode, bas : réponse en courant.

Trois harmoniques seulement sont présents sur le spectre de la Fig. 4 gauche, ce qui montre que l'amplitude $V_a = 25$ mV de la modulation n'est pas trop élevée, et l'amplitude du troisième harmonique à 0,3 Hz vaut 1.5% de l'amplitude du fondamental, ce qui montre que l'amplitude V_a n'est pas trop faible. Au contraire, à titre d'exemple pour une amplitude de la modulation sinusoïdale du potentiel d'électrode $V_a = 75$ mV, le quatrième harmonique à 0.4 Hz peut être observé sur la Fig. 4 droite, ce qui indique que l'amplitude de la modulation, trop élevée, doit être réduite. Le courant de corrosion mesuré ($10,6 \mu\text{A}$) correspond à une densité du courant de corrosion de $15 \mu\text{A cm}^{-2}$, du même ordre de grandeur que la valeur obtenue par Sato [4].

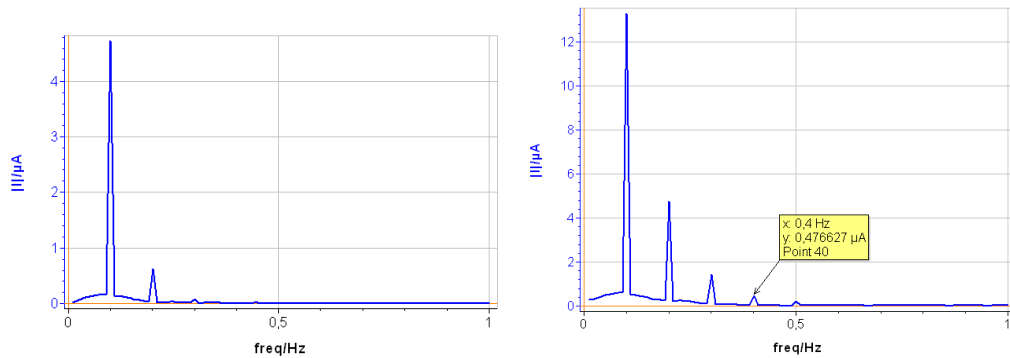


Fig. 4: TFD de la réponse en courant de la Fig. 3. Gauche : $V_a = 25$ mV, droite : $V_a = 75$ mV.

L'influence d'une résistance d'électrolyte non négligeable est montrée Fig. 5. Trois mesures de CASP sont présentées. Elles ont été effectuées sur la « test box 3#2 » de Bio-Logic SAS (Fig. 6 gauche) qui représente un comportement non-linéaire de Tafel. Sans ajout de résistance en série, la valeur mesurée du courant équivalent à I_{corr} est de $0,020 \mu\text{A}$. Si l'on rajoute en série une résistance de $90 \text{ k}\Omega$ en série la valeur alors mesurée est de

0,052 μA . La valeur 0,026 μA est obtenue en utilisant la technique PZIR de EC-Lab[®] ou Ec-Lab[®] Express.

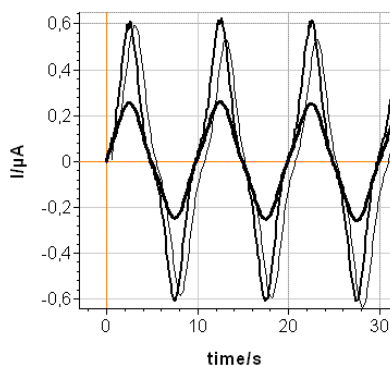


Fig. 5: Méthode CASP, simulation de l'influence d'une résistance d'électrolyte non-négligeable sur la « test box 3#2 » de Bio-Logic SAS. Trait moyen : réponse en courant sans ajout de résistance, trait épais : réponse avec ajout en série d'une résistance de 90 k Ω , trait fin : réponse avec correction de chute ohmique.

3 Micropolarisation sinusoïdale à amplitude variable (VASP)

3.1 Principe de la mesure

La technique VASP (Variable Amplitude Sinusoidal μ Polarization technique) est une nouvelle méthode intégrée dans EC-Lab[®] et EC-Lab Express[®]. Elle est aussi basée sur une mesure d'impédance non-linéaire qui permet la détermination des paramètres de corrosion I_{corr} , β_a et β_c . Pour un système linéaire, l'impédance mesurée ne dépend pas de l'amplitude de la modulation sinusoïdale de la tension. L'impédance mesurée en dépend par contre lorsque le comportement du système est non-linéaire.

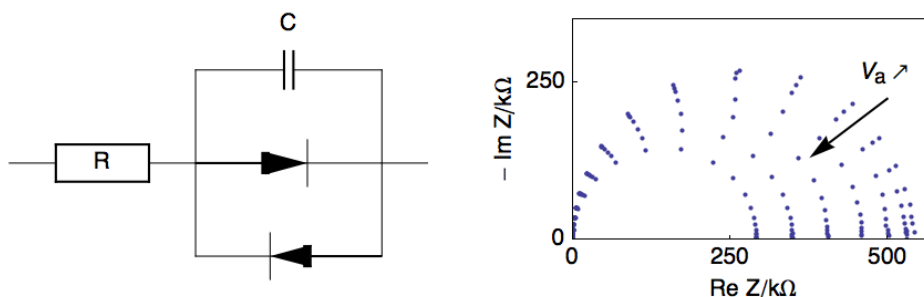


Fig. 6 : Gauche : Circuit électrique de la « test box 3 #2 » de Bio-Logic, droite : Evolution de l'impédance au potentiel de courant nul, pour une amplitude de modulation variant de 5 à 60 mV. R_p diminue lorsque l'amplitude de la modulation augmente. La flèche indique le sens de l'augmentation de l'amplitude.

A titre d'exemple la Fig. 6 présente le résultat de la mesure d'impédance au potentiel de courant nul pour le circuit de la « test box 3 #2 » de Bio-Logic SAS lorsque l'on

augmente l'amplitude de la modulation de mesure. Le graphe d'impédance est constitué d'un demi-cercle dont le diamètre varie faiblement pour les faibles valeurs d'amplitude de la modulation, puis de manière plus importante lorsque cette amplitude augmente.

La méthode VASP consiste à mesurer l'évolution de la résistance de polarisation R_p avec l'amplitude V_a de la modulation. La résistance de polarisation est déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique à une fréquence f_s fixe choisie suffisamment basse, dont la méthode de détermination est présentée ci-dessous. Une expérience VASP se déroule en modulant sinusoidalement le potentiel d'électrode selon la relation (3) avec une amplitude V_a qui varie de façon discontinue de V_{amin} à V_{amax} par valeurs croissantes. La modulation sinusoidale est appliquée autour du potentiel de corrosion E_{corr} pour N amplitudes croissantes de V_{amin} à V_{amax} avec un pas égal à $(V_{amax}-V_{amin})/(N-1)$ (Fig. 7).

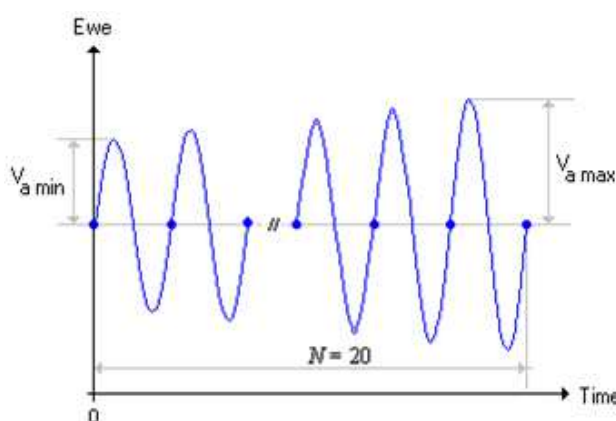


Fig. 7 : Train de sinusoïdes d'amplitude variable appliquée dans la méthode VASP variant de V_{amin} à V_{amax} et de fréquence f_s constante.

La fréquence de mesure f_s est déterminée préalablement par une mesure d'impédance dans une grande plage de fréquence. La Fig. 8 montre, à titre d'exemple, le graphe de Bode (module et phase) pour une électrode de Nickel dans une solution $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ d'HCl.

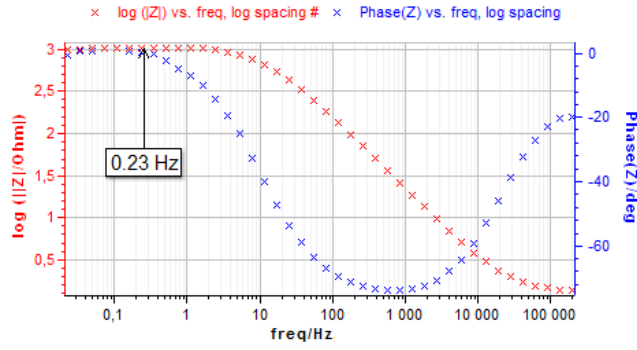


Fig. 8 : Détermination de la fréquence de mesure f_s dans le plan de Bode. Graphes de Bode (module et phase) de l'impédance d'une électrode de Nickel dans une solution 0,1 mol L⁻¹ d'HCl.

La fréquence f_s de la modulation sinusoïdale du potentiel de corrosion est déterminée sur le graphe de Bode et correspond à une fréquence suffisamment basse pour que $\text{Im}(Z) \approx 0$ (c'est-à-dire $\varphi = 0$). L'impédance d'électrode à la fréquence f_s est une valeur réelle ($Z(f_s) = R_p$). Pour une valeur négligeable, de la résistance d'électrolyte ($R_\Omega \approx 0$), ou pour une résistance compensée par une méthode de correction, la résistance de polarisation R_p est donnée par [5,6] :

$$\frac{1}{R_p} = I_{\text{corr}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{b_a^{2k+1} + b_c^{2k+1}}{2^{2k} k!(k+1)!} V_a^{2k} \quad (8)$$

où b_a et b_c sont les pentes de Tafel, avec $b_{a,c} = \ln(10)/\beta_{a,c}$. Les paramètres de corrosion sont déterminés par identification paramétrique mettant en œuvre une méthode du simplexe en utilisant la relation (8). La série (8) converge rapidement.

3.2 Résultats expérimentaux

Les mesures ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un potentiostat SP-300 de Bio-Logic SAS et d'un dispositif classique à trois électrodes. L'électrode de travail est une électrode de Ni dont la surface immergée est de 0,6 cm², la contre électrode est une électrode de Pt, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé, et l'électrolyte est une solution d'HCl 1 mol L⁻¹. La fréquence de mesure est choisie égale à $f_s = 0,23$ Hz avec 20 mesures d'impédance effectuées pour une amplitude qui varie de 5 mV à 100 mV. La procédure d'identification paramétrique intégrée au protocole de mesure met en œuvre une méthode classique de simplexe. La Fig. 9 présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que la courbe théorique calculée selon l'Eq. (8) pour les valeurs $I_{\text{corr}} = 11,7 \mu\text{A}$, $\beta_a = 74,7$ mV, $\beta_c = 190,4$ mV des paramètres.

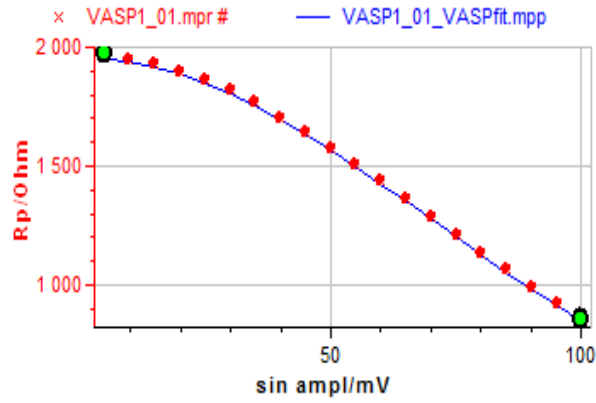


Fig. 9 : Exemple d'identification paramétrique de résultat expérimentaux obtenus sur une électrode de Nickel dans une solution $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ d'HCl à l'aide de la relation (7) pour les valeurs des paramètres : $I_{\text{corr}} = 11,7 \text{ } \mu\text{A}$, $\beta_a = 74,7 \text{ mV}$, $\beta_c = 190,4 \text{ mV}$.

4 Conclusions

Les méthodes CASP et VASP présentées permettent de mesurer le courant de corrosion d'une électrode métallique sous l'effet d'une corrosion uniforme. Elles mettent en œuvre des mesures d'impédance pour des amplitudes de modulations qui correspondent à un comportement non-linéaire. Ces deux méthodes permettent de s'affranchir de l'étape de détermination des paramètres de Tafel de la réaction d'oxydation du métal ou de celle de réduction de l'oxydant. Il est possible d'envisager à l'aide de ces méthodes le monitoring de matériaux qui se corrodent. Lorsque le potentiel de corrosion correspond au courant limite de réduction de l'oxydant, l'Eq. (1) s'écrit :

$$I = I_{\text{corr}} \left(\exp \left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta_a / \ln(10)} \right) - 1 \right) \quad (9)$$

et les deux méthodes présentées, CASP et VASP, restent utilisables avec $\beta_c = \infty$ et $b_c = 0$. Ces méthodes sont aussi utilisables pour tout système électrochimique dont la courbe I vs. E est approximable par une somme de deux exponentielles au voisinage de la tension de courant nul, le sens des paramètres b_a et b_c dépendant dès lors du mécanisme de la réaction d'électrode. Ces méthodes ne sont pas utilisables directement en présence d'une résistance d'électrolyte non négligeable, sauf à utiliser une méthode de correction de chute ohmique, telle que la méthode ZIR disponible dans les potentiostats de Bio-Logic SAS et utilisable pour la technique CASP. D'autres informations sur les méthodes CASP, VASP se trouvent dans [7-8].

Références

- [1] F. Mansfeld, Classic paper in corrosion science and engineering with a perspective by F. Mansfeld, *Corrosion* 62 (2006) 843-855.
- [2] J.-P. Diard., B. Le Gorrec, and C. Montella, Application of harmonic analysis in the measuring technique of corrosion. Comments on the paper by L. Mészáros, G. Mészáros, B. Lengyel, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) pp. 2068-2071. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 3612.
- [3] C. Montella, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, *Exercices de cinétique électrochimique*, 2005, Hermann éd., p. 164-166, P. 270-273.
- [4] N. Sato and G. Okamoto, Anodic passivation of Nickel in sulfuric acid solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110, 605-614.
- [5] K. Darowicki, *Corros. Sci.*, 37 (1995) 913.
- [6] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Corros. Sci.* 40, (1998) 495.
- [7] VASP: An innovative and exclusive technique for corrosion monitoring, Application note #36, <http://www.bio-logic.info/potentiostat/notes.html>
- [8] CASP: a new method for the determination of corrosion parameters, Application note #37, <http://www.bio-logic.info/potentiostat/notes.html>