

INTRODUCTION

Lorsqu'un métal se corrodé 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 selon (relation de Stern ou de Wagner-Traud) :

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

où E_{corr} et I_{corr} sont le potentiel et le courant de corrosion, et β_a , β_c les paramètres de Tafel. Les méthodes classiques (Tafel, R_p) basées sur l'utilisation de la relation (1) permettent de déterminer le courant de corrosion généralisée d'un métal en contact avec une solution agressive. Deux méthodes nouvelles fondées sur des mesures d'impédance non-linéaire sont présentées. La première (CASP) analyse les harmoniques du courant et la seconde (VASP) l'évolution de la résistance de polarisation avec l'amplitude de la modulation sinusoïdale autour de E_{corr} . Ces deux techniques sont disponibles dans EC-Lab[®] et EC-Lab[®] Express.

METHODES / DESCRIPTION

CASP: Micropolarisation sinusoïdale à amplitude constante

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

- Réponse en courant : signal périodique, décomposable en série de Fourier.
- Nombre d'harmoniques apparents dépendant de l'amplitude de la modulation du potentiel.
- Utilisation des amplitudes des trois premiers harmoniques δI_1 , δI_2 , δI_3 .

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

$$b_{a,c} = \frac{2\sqrt{3}\sqrt{|\delta I_2^2 + 2\delta I_3(\delta I_1 + 3\delta I_3)|} \pm \delta I_2}{V_a (\delta I_1 + 3\delta I_3)} \quad (4)$$

RESULTATS / DISCUSSION

Ni dans 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄

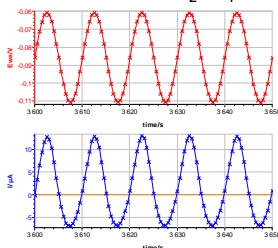


Fig. 3 : Haut : modulation du potentiel d'électrode, bas : réponse en courant (Ni dans 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄)

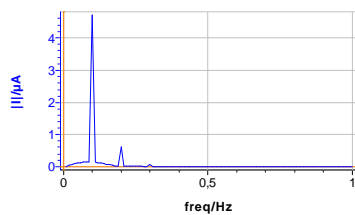


Fig. 4 : Transformée de Fourier de la réponse en courant de la Fig. 3 ($V_a = 25$ mV)

L'impédance du système à la fréquence de mesure doit être voisine de R_p .

En utilisant les relations (3,4), on obtient les paramètres de Tafel : $I_{\text{corr}} = 10,6 \mu\text{A}$, $\beta_a = 84,05$ mV, $\beta_c = 353,3$ mV.

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.

Grâce à ces méthodes, il est possible 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 et de mettre en œuvre le monitoring de matériaux qui se corrodent.

Plus d'info sur ces techniques dans les notes d'application correspondantes : <http://www.bio-logic.info/potentiostat/notesan.html>

VASP: Micropolarisation sinusoïdale à amplitude variable

- Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation R_p avec l'amplitude V_a de la modulation.
- Résistance de polarisation déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique à une fréquence f_s fixe choisie suffisamment basse.

$$\frac{1}{R_p} = I_{\text{corr}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{b_a^{2k+1} + b_c^{2k+1}}{2^{2k} k! (k+1)!} V_a^{2k} \quad (5)$$

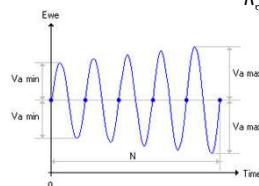


Fig. 1 : Train de sinusoïdes d'amplitude variant de $V_{a\text{min}}$ à $V_{a\text{max}}$ et de fréquence f_s constante

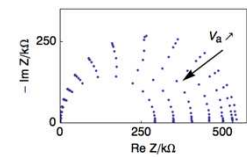


Fig. 2 : Evolution de l'impédance d'un système non linéaire (test box 3#2) à $E_{i=0}$ avec V_a croissante

Ni dans 0,1 mol L⁻¹ HCl

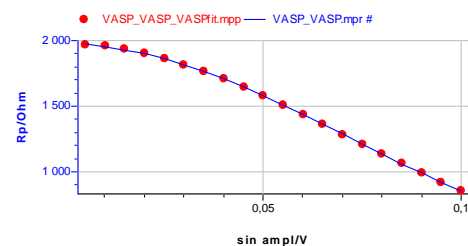


Fig. 5 : R_p vs. V_a (Ni dans 0,1 mol L⁻¹ HCl)

Pour une valeur négligeable de résistance d'électrolyte R_{Ω} , la résistance de polarisation R_p est donnée par l'équation (5). Les paramètres de Tafel sont déterminés par identification paramétrique : $I_{\text{corr}} = 11,7 \mu\text{A}$, $\beta_a = 74,7$ mV, $\beta_c = 190,4$ mV.