

Chapitre 3 : Cinétique électrochimique

3.1 Courbe de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $\hat{i} = f(E)$, ou $\log \hat{i} = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [1].

- Le transfert de charges à l'interface métal/électrolyte (activation).
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

3.1.1 Le transfert de charges

➤ *Equation de Butler-Volmer d'une électrode simple*

L'équation de Butler Volmer donne une réaction entre le potentiel et la densité de courant.

Exemple [1]: La réaction Equ 3-1 implique le transfert d'un électron entre l'ion Fe^{2+} et une électrode inerte, par exemple une électrode en platine.



D'après la loi de Faraday, la densité de courant à l'électrode, i , est proportionnelle à la vitesse de réaction Equ 3-1. Comme la réaction peut se dérouler dans les deux sens, la vitesse globale correspond à la différence entre la vitesse d'oxydation du Fe^{2+} , v_a , et de réduction du Fe^{3+} , v_c . Les indices a et c signifient anodique et cathodique. En posant pour le nombre de charges $n = 1$, on obtient :

$$i = F v = F (v_a - v_c) \quad \text{Equ 3-2}$$

La vitesse globale v de la réaction Equ 3-2 est donnée par l'équation suivante :

$$v = k_a \cdot c_{\text{Fe}^{2+},s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - k_c \cdot c_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \quad \text{Equ 3-3}$$

où, k_a et k_c sont des constants, $C_{\text{Fe}^{3+},s}$ et $C_{\text{Fe}^{2+},s}$ sont les concentrations de Fe^{3+} et Fe^{2+} à l'interface électrode- électrolyte, α le coefficient de transfert de charges est constant, E est le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence.

La densité de courant, i , est la somme d'une densité de courant partiel anodique i_a et d'une densité de courant partiel cathodique, i_c :

$$i = i_a + i_c \quad \text{Equ 3-4}$$

par convention, la densité de courant anodique est positive ($i_a > 0$), la densité de courant cathodique est négative ($i_c < 0$). Les équations Equ 3-2, Equ 3-3 et Equ 3-4 donnent Equ 3-5, l'équation de Butler-Volmer pour la réaction d'électrode $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$.

$$i = i_a + i_c = F \cdot k_a \cdot c_{\text{Fe}^{2+},s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - F \cdot k_c \cdot c_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \quad \text{Equ 3-5}$$

Pour une réaction d'électrode quelconque, qui entraîne le transfert de n électrons,

$$\mathbf{B}_{\text{ox}} + n e^- = \mathbf{B}_{\text{red}} \quad \text{Equ 3-6}$$

On trouve par un raisonnement analogue :

$$i = i_a + i_c = n \cdot F \cdot k_a \cdot c_{\text{red},s} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E\right) - n \cdot F \cdot k_c \cdot c_{\text{ox},s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F}{RT} E\right) \quad \text{Equ 3-7}$$

$C_{\text{red},s}$ et $C_{\text{ox},s}$ représentent respectivement la concentration de \mathbf{B}_{ox} et \mathbf{B}_{red} à la surface de l'électrode.

A l'équilibre, la vitesse de réaction est nulle. Cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles :

$$E = E_{\text{rev}} : i = i_a + i_c = 0 \quad \text{Equ 3-8}$$

Par conséquent:

$$i_a(E_{rev}) = i_c(E_{rev}) = i_0$$

Equ 3-9

i_0 c'est la densité de courant d'échange.

Sous condition d'équilibre, la concentration des espèces B_{ox} et B_{red} impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode (indice s) qu'à l'intérieur de la solution (indice b, bulk), $C_{red,s} = C_{red,b}$, $C_{ox,s} = C_{ox,b}$. Dans ce cas la relation devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right)$$

Equ 3-10

où, $\eta = E - E_{rev}$ (η est la surtension), b_a et b_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique respectivement.

$$b_a = \frac{RT}{\alpha nF}$$

Equ 3-11

$$b_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF}$$

Equ 3-12

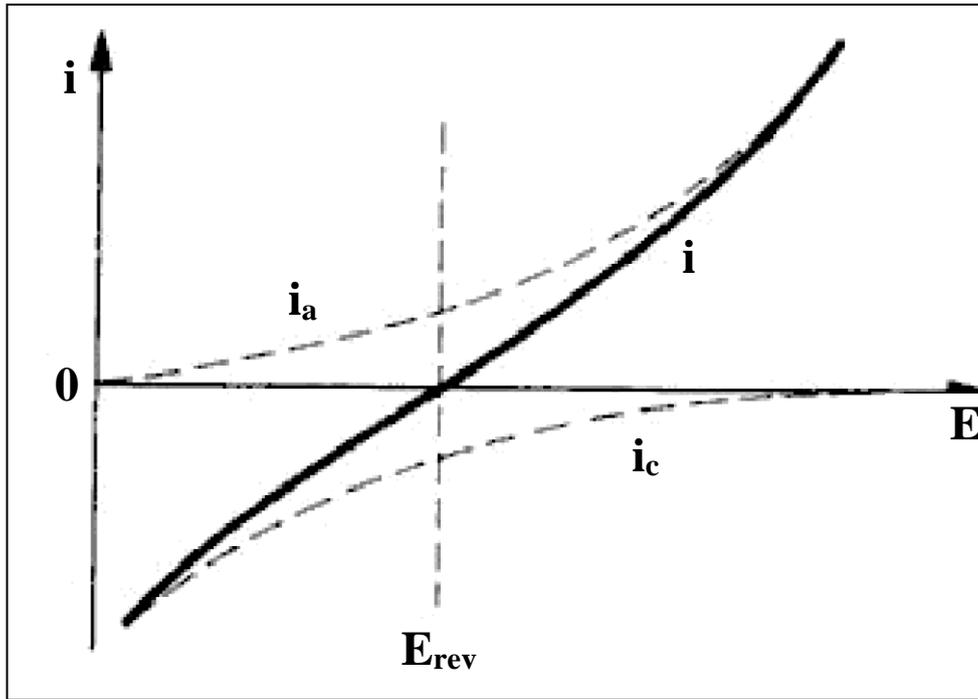


Figure 3-1 : densités de courants partiels anodique et cathodique d'une réaction d'électrode (échelle linéaire) [1]

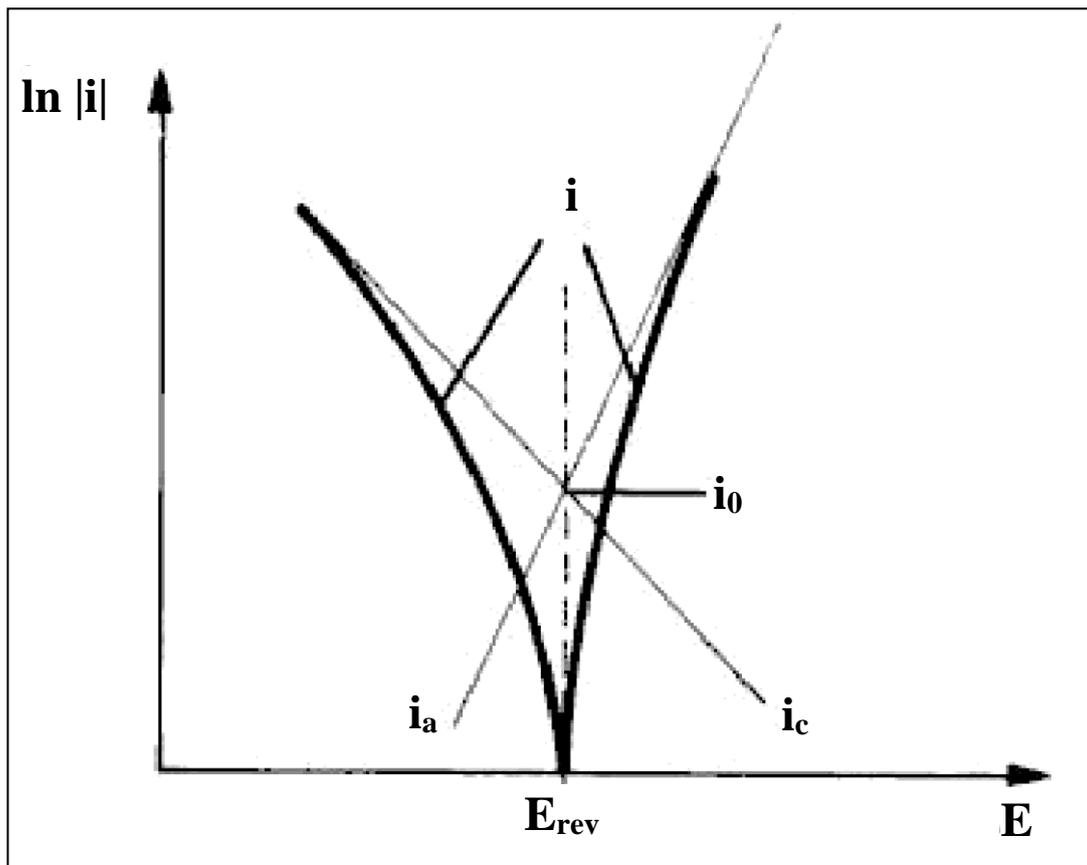


Figure 3-2 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique) [1]

➤ *Equation de Butler-Volmer d'une électrode mixte*

L'équation de Butler-Volmer applicable à une électrode mixte est ici développée à partir d'un cas concret : la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique, en absence de gradients de concentration. Deux réactions ont simultanément lieu :



Si l'on branche le fer comme électrode de travail dans une cellule électrochimique, puis que l'on applique un potentiel, il résulte une densité de courant mesurable, dont la valeur, supposée uniforme, correspond à la somme des densités de courants partiels.

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_{\text{Fe}} + \mathbf{i}_{\text{H}} = \mathbf{i}_{\text{a,Fe}} + \mathbf{i}_{\text{c,Fe}} + \mathbf{i}_{\text{a,H}} + \mathbf{i}_{\text{c,H}} \quad \text{Equ 3-15}$$

Près de potentiel de corrosion, la contribution de $\mathbf{i}_{\text{c,Fe}}$ et $\mathbf{i}_{\text{a,H}}$ s'avère généralement négligeable ($\mathbf{i}_{\text{c,Fe}} = \mathbf{i}_{\text{a,H}} = 0$), ce qui permet de simplifier l'équation Equ 3-15 :

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_{\text{a,Fe}} + \mathbf{i}_{\text{c,H}} \quad \text{Equ 3-16}$$

Au potentiel de corrosion ($E = E_{\text{corr}}$), la densité de courant \mathbf{i} est nulle.

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_{\text{a,Fe}}(E_{\text{corr}}) + \mathbf{i}_{\text{c,H}}(E_{\text{corr}}) = 0 \quad \text{Equ 3-17}$$

où, la densité de courant partiel anodique \mathbf{i}_{Fe} et la densité de courant cathodique \mathbf{i}_{H} sont donnée par l'équation Equ 3-18 et Equ 3-19 respectivement:

$$\mathbf{i}_{\text{Fe}} = \mathbf{i}_{\text{a,Fe}} + \mathbf{i}_{\text{c,Fe}} = \mathbf{i}_{0,\text{Fe}} \exp\left(\frac{\eta_{\text{Fe}}}{b_{\text{a,Fe}}}\right) - \mathbf{i}_{0,\text{Fe}} \exp\left(-\frac{\eta_{\text{Fe}}}{b_{\text{c,Fe}}}\right) \quad \text{Equ 3-18}$$

$$\mathbf{i}_{\text{H}} = \mathbf{i}_{\text{a,H}} + \mathbf{i}_{\text{c,H}} = \mathbf{i}_{0,\text{H}} \exp\left(\frac{\eta_{\text{H}}}{b_{\text{a,H}}}\right) - \mathbf{i}_{0,\text{H}} \exp\left(-\frac{\eta_{\text{H}}}{b_{\text{c,H}}}\right) \quad \text{Equ 3-19}$$

Chapitre 3 : Cinétique électrochimique

Dans ces équation, les surtensions η_{Fe} et η_{H} sont définies par :

$$\eta_{\text{H}} = E - E_{\text{rev,H}} \quad \text{Equ 3-20}$$

$$\eta_{\text{Fe}} = E - E_{\text{rev,Fe}} \quad \text{Equ 3-21}$$

La combinaison des formules Equ 3-17, Equ 3-18 et Equ 3-19 donne l'équation Equ 3-22, qui définit la densité de courant de corrosion i_{corr} .

$$i_{\text{corr}} = i_{0,\text{Fe}} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{rev,Fe}}}{b_{\text{a,Fe}}}\right) = i_{0,\text{H}} \exp\left(-\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{rev,H}}}{b_{\text{c,H}}}\right) \quad \text{Equ 3-22}$$

Pour développer l'équation de Butler-Volmer de l'électrode mixte fer-hydrogène, on remplace les surtensions qui apparaissent dans les équations Equ 3-18 et Equ 3-19 par la polarisation $\xi = E - E_{\text{corr}}$.

$$\eta_{\text{Fe}} = E - E_{\text{rev,Fe}} = \xi + (E_{\text{corr}} - E - E_{\text{rev,Fe}}) \quad \text{Equ 3-23}$$

$$\eta_{\text{H}} = E - E_{\text{rev,H}} = \xi + (E_{\text{corr}} - E - E_{\text{rev,H}}) \quad \text{Equ 3-24}$$

Avec Equ 3-22 on obtient ainsi :

$$i = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,H}} = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\xi}{b_{\text{a,Fe}}}\right) - i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\xi}{b_{\text{c,H}}}\right) \quad \text{Equ 3-25}$$

La figure 3-3 représente la variation du logarithme des densités de courants partiels en fonction du potentiel. Ce type de diagramme, qui décrit le comportement d'une électrode mixte, s'appelle diagramme d'Evans. La figure indique également E_{corr} et i_{corr} , ainsi que les potentiels réversibles des deux réactions d'électrode impliquées. La figure 3-4 montre, à l'échelle linéaire, la variation du courant en fonction du potentiel près du potentiel de corrosion.

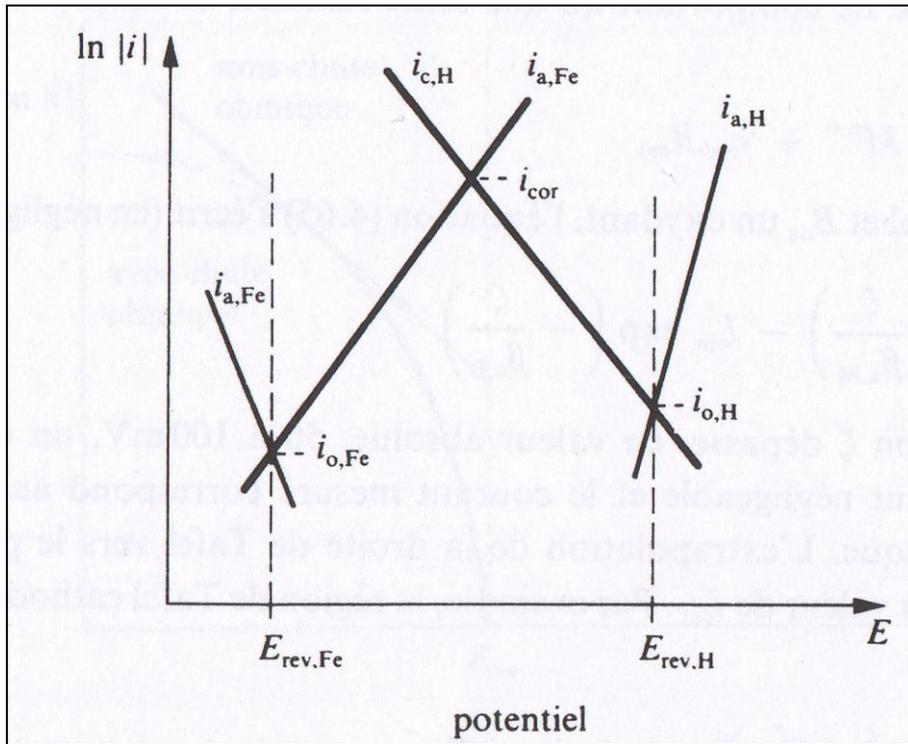


Figure 3-3 : diagramme d'Evans représentant la corrosion du fer en milieu acide [1]

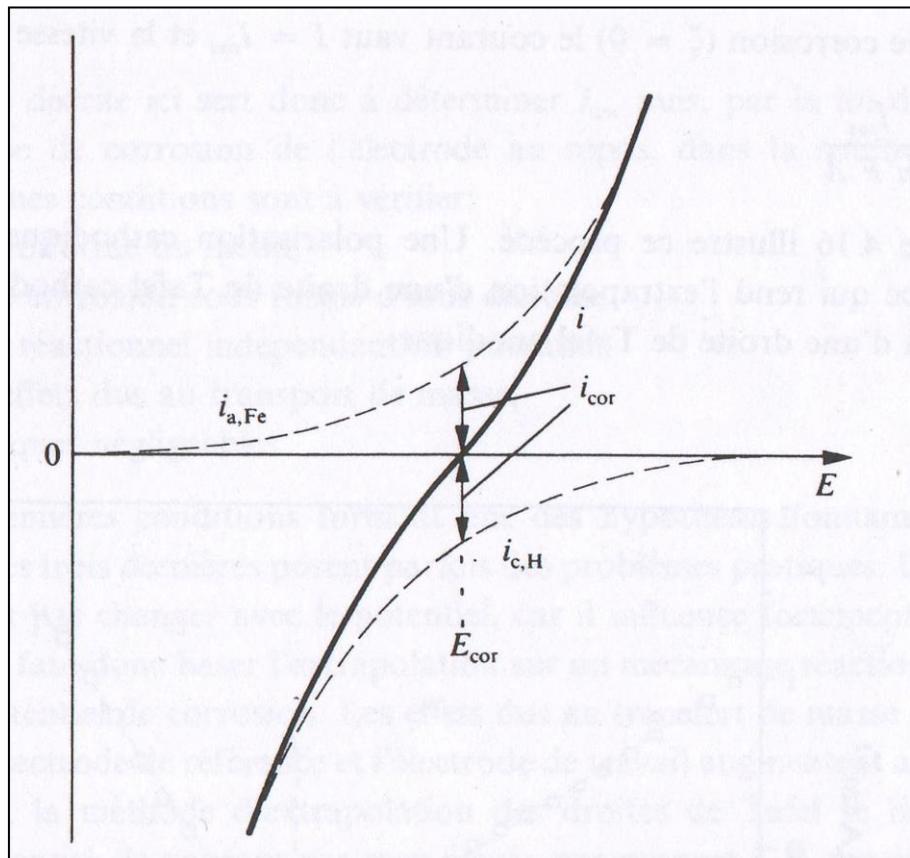


Figure 3-4 : Densité de courant mesurée et densités de courants partiels anodique et cathodique près du potentiel de corrosion [1]

3.1.2 Le transport de masse

Les porteurs de charge présents dans un électrolyte se déplacent sous l'influence:

- du champ électrique - migration électrique;
- d'un gradient de concentration - diffusion chimique;
- de la convection naturelle ou forcée.

➤ *Migration électrique*

Le transport par migration concerne le déplacement des ions par l'effet d'un gradient de potentiel électrique c.à.d. sous l'effet d'un champ électrique.

➤ *Diffusion chimique*

Le transport par diffusion concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de concentration c.à.d. des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés.

➤ *La convection naturelle*

Le transport par convection concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient thermique ou mécanique.

3.2 Techniques électrochimiques appliquées à la corrosion

Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé de courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge).

3.2.1 Polarisation potentiodynamique

Elles sont obtenues en faisant balayer de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives de densité de courant) jusqu'au domaine anodique (valeurs positives de densité de courant) et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante. La vitesse de balayage en potentiel doit être convenable.

Chapitre 3 : Cinétique électrochimique

Exemple : La figure 3-5 [8] représente la courbe de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 0.1 M. La vitesse de balayage est égale à 0.3 mV/sec.

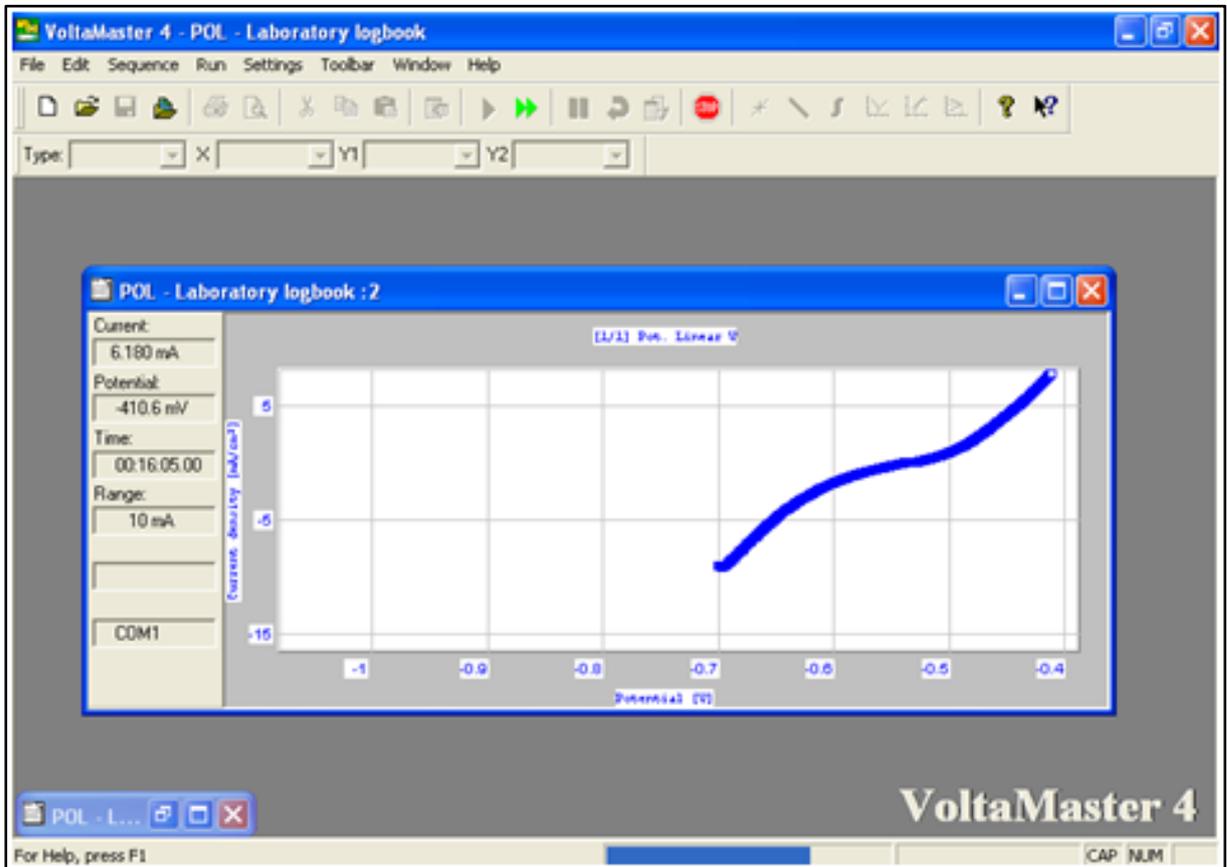


Figure 3-5 : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai) [8]

3.2.2 Résistance de polarisation R_p

La résistance de polarisation, R_p , est déterminée par l'inverse de la pente correspondant à la partie linéaire de la courbe $i = f(E)$ au voisinage de E_{corr} .

La détermination de R_p est basée sur un balayage de potentiel avec une vitesse $dE/dt = 0,2 \text{ mV/s}$ de $E_{\text{initial}} = -10 \text{ mV}$ par rapport à E_{corr} à $E_{\text{final}} = +20 \text{ mV}$ par rapport à E_{initial} . R_p est calculée en trouvant la meilleure régression linéaire.

La figure 3-6 représente une polarisation au voisinage de E_{corr} pour déterminer R_p de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 0.1 M.

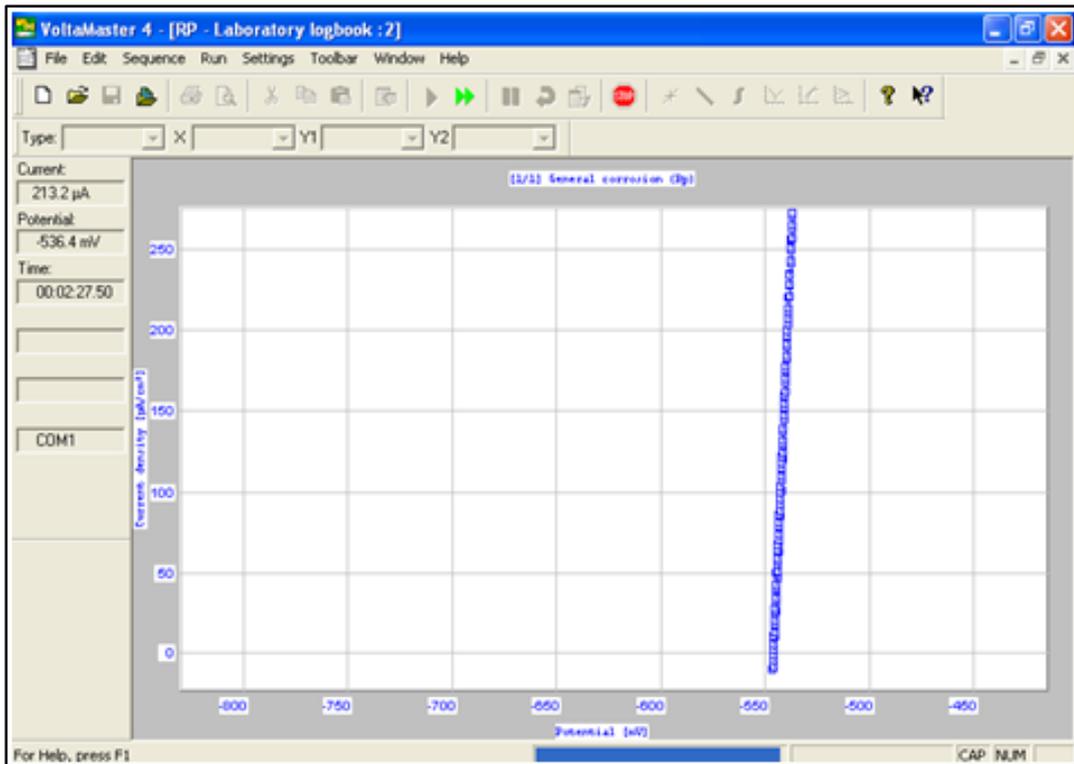


Figure 3-6 : Polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M, au voisinage de potentiel de corrosion (pendant l'essai) [8]

3.2.3 Voltamétrie cyclique

Cette méthode est très voisine de la polarisation potentiodynamique. Le balayage de potentiel s'effectue initialement de la même manière, mais arrivé au potentiel final, E_{fin} , il est inversé et le demi-cycle "retour" est effectué à une vitesse v' qui peut être égale ou différente de celle, v , du demi-cycle aller.

La voltamétrie cyclique est très utile pour étudier la réversibilité des couples redox et la vitesse des réactions chimiques couplées. Parfois la Voltamétrie cyclique permet d'identifier le mécanisme réactionnel, mais en corrosion, ces critères ont une utilité limitée.

La figure 3-7 représente la voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

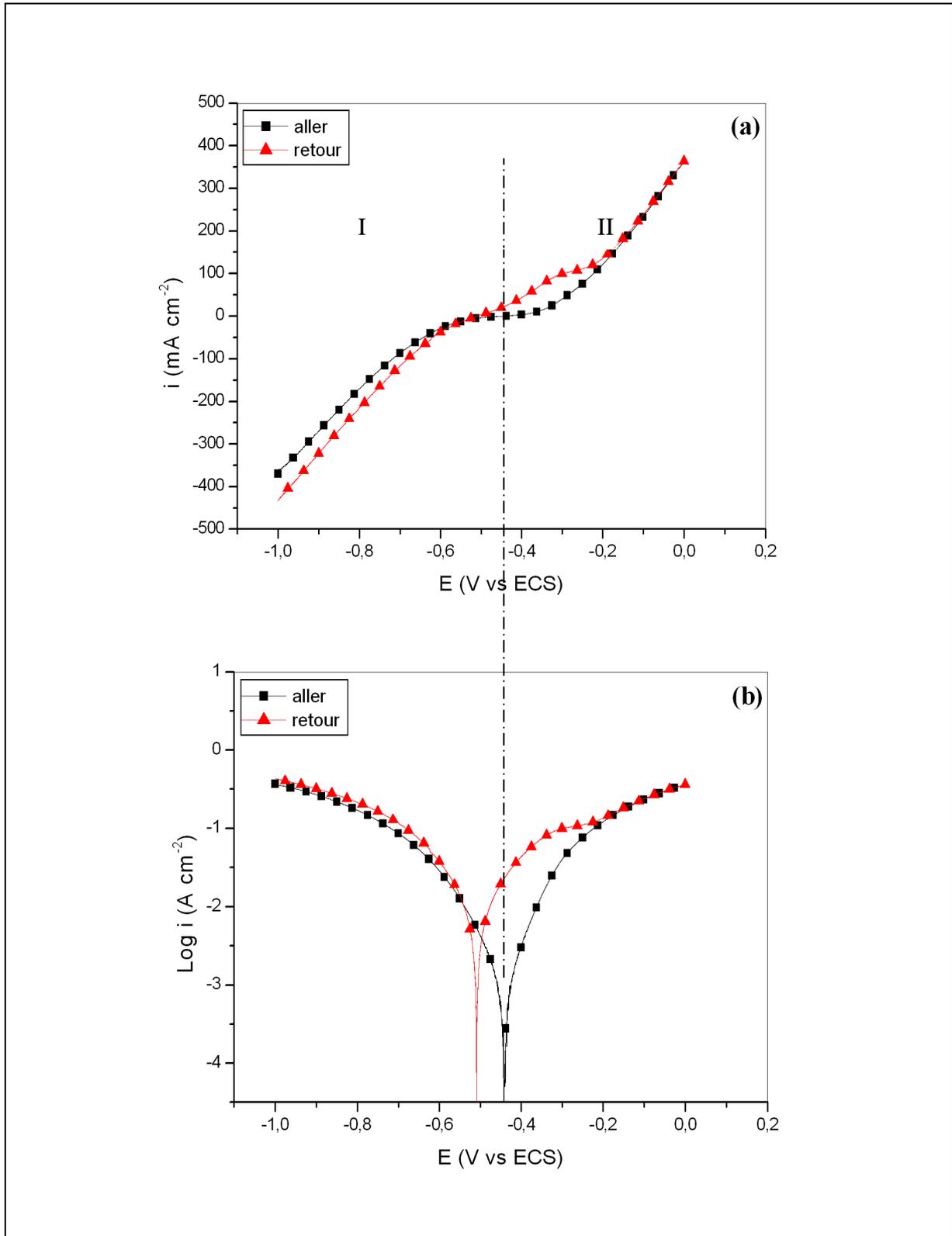


Figure 3-7 : : La voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique [8]

3.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique, ou SIE, est une technique utilisée depuis quelques décennies. L'intérêt et la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte sont grands. Cependant, la technique est limitée à la mesure de grandeurs globales (courant ou potentiel).

La figure 3-8 représente le diagramme de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai).

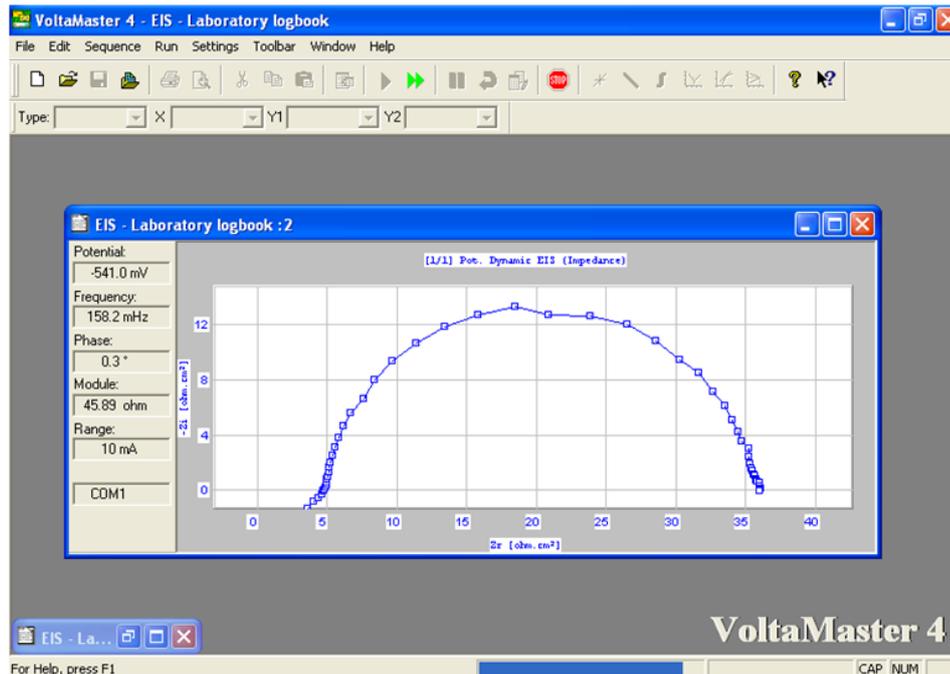


Figure 3-8 : Diagramme de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai) [8]

3.3 Méthodes d'impédance

3.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est largement utilisée pour l'étude de la corrosion des matériaux non revêtus ou pour mesurer le pouvoir protecteur de revêtement organique. Pour les métaux non revêtus plusieurs travaux sont consacrés à ce sujet, nous pouvons les résumer simplement par le fait que [4]:

- Le spectre d'impédance conduit à l'élaboration d'un circuit électrique équivalent (CE).
- Parmi les éléments constitutants du CE, on distingue les composantes non faradiques et la capacité de double-couche.
- La limite à hautes fréquences de l'impédance faradique est associée à la résistance de transfert de charge, R_t . Cette résistance est la plus étroitement corrélée à la vitesse de corrosion.

Chapitre 3 : Cinétique électrochimique

- Aux basses fréquences apparait la contribution du processus faradique sous forme capacitive, inductive ou d'éléments disposant d'une distribution de fréquence (impédance de diffusion par exemple)

Spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la fréquence, peuvent être représentées soit dans le plant *Bode*, sous la forme de deux courbes :

- log du module de Z -log de la fréquence.
- phase-log de la fréquence.

soit sous la forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de *Nyquist* :

- partie réelle-opposée de la partie imaginaire.
- Dans le plan de *Nyquist*, chaque élément de circuit simple (résistance-condensateur ou résistance-self inductance en parallèle) engendre un lieu géométrique, ou diagramme d'impédance, semi-circulaire comme on le voit sur la figure 3-9 [4].

Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle (s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte R_s et l'amplitude indique la résistance de transfert de charge R_t .

Z_{Re} et Z_{Im} sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance Z mesurés expérimentalement.

$$Z = Z_{Re} + Z_{Im}$$

Equ 3-26

La mesure d'impédance offre la possibilité de débarrasser les valeurs de R_p brutes de leur composante parasite R_s . Cette correction du terme ohmique est de première importance dans les milieux peu conducteurs.

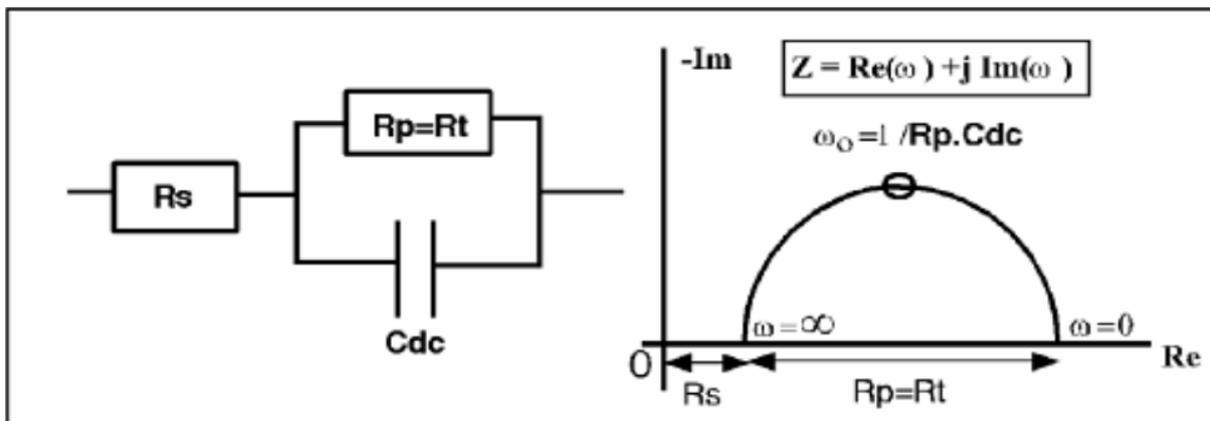


Figure 3-9 : Circuit comprenant la résistance de la solution R_s , en série avec l'ensemble (résistance de polarisation R_p , ici confondue avec la résistance de transfert de charge R_t , en parallèle sur la capacité de double couche C_{dc}). Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance [4]

➤ *Impédance, résistance de polarisation et résistance de transfert de charge*

On distingue deux cas :

- La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge, dans ce cas, le calcul de la partie dite faradique de l'impédance se réduit à dériver la relation intensité-potentiel au point considéré. Elle s'identifie à toute fréquence à la résistance de polarisation R_p , laquelle résulte alors du seul transfert de charge, représenté dans le cas générale par une résistance R_t , ce cas est illustré sur la figure 3-9 On a donc $R_p = R_t$.
- D'autres facteurs, tels que le transport de matière, l'inhibition, la formation d'un film superficiels, le partage de la surface entre divers processus électrochimiques. Il est établi que l'impédance faradique comporte alors deux types de composantes de natures radicalement différentes.