

Rappels sur les cours passés

Tableau 1 des potentiels standards pour les réactions d'oxydo-

MÉTAL	REACTION	POTENTIEL (V)
Or	$\text{Au} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1.498
Platine	$\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1.200
Argent	$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.799
Cuivre	$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	+0.337
Hydrogène	$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.00
Plomb	$\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126
Étain	$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136
Nickel	$\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.250
Cobalt	$\text{Co} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.277
Cadmium	$\text{Cd} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.402
Fer	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.44
Chrome	$\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.71
Zinc	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.762
Manganèse	$\text{Mn} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.05
Aluminium	$\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.67
Beryllium	$\text{Be} \leftrightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.70
Titane	$\text{Ti} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^-$	-1.75
Magnésium	$\text{Mg} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.34
Sodium	$\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.712

réducti
on



Faible
tendance à
la corrosion

Grande
tendance à
la corrosion
(*)



(*) Remarque : sauf pour les métaux qui développent une couche passive protectrice, ex titane, chrome.

On peut exprimer d'une autre manière ce tableau appelé aussi **échelle galvanique**

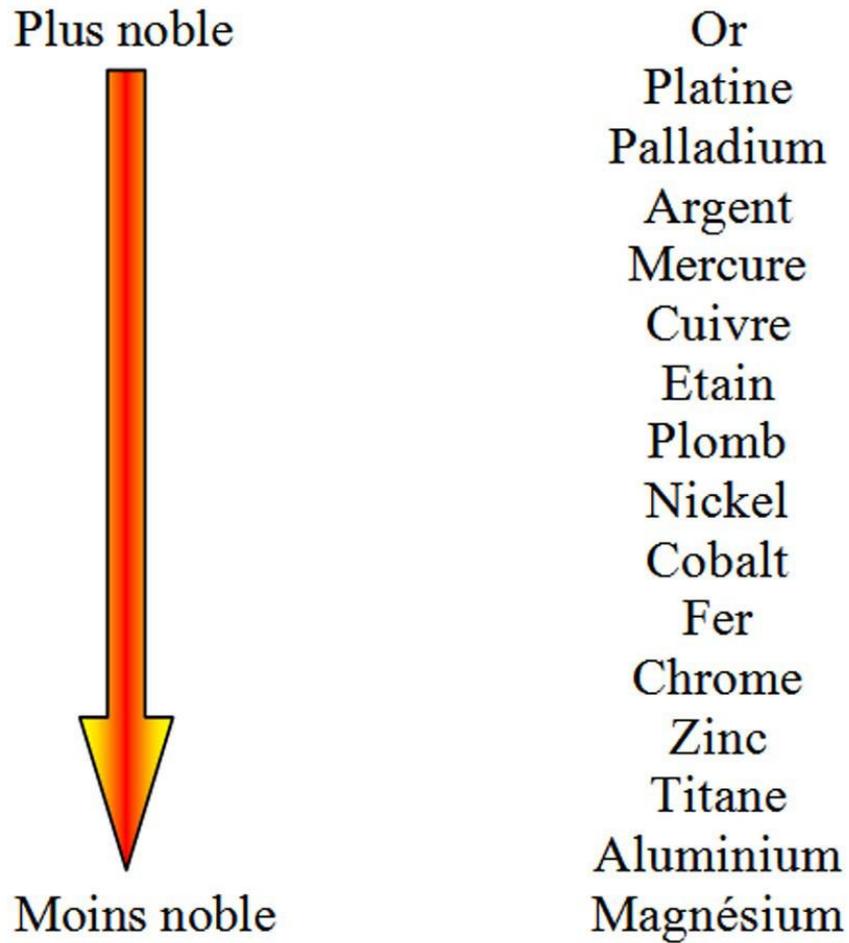


Figure1.Echelle galvanique

COURBES DE POLARISATION

Les courbes de polarisation sont obtenues par un montage à 3 électrodes

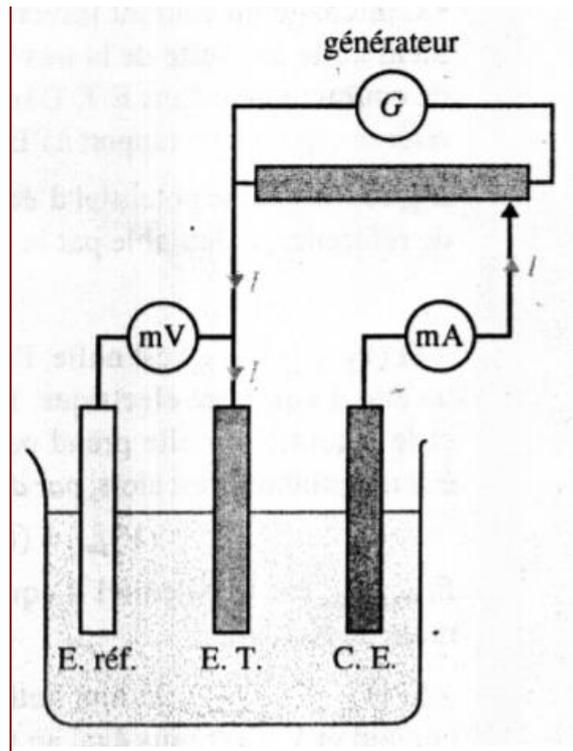


Fig.2 Montage à trois électrodes

Source ; https://lewebpedagogique.com/mpmlj/files/2017/08/electrochimie_e.pdf

ET- L'électrode étudiée est l'**électrode de travail** qui joue le rôle d'anode ou de cathode selon les cas. Son potentiel est E .

CE- Une deuxième électrode impolarisable (métal inerte type platine) referme le circuit par l'intermédiaire d'un générateur et d'un ampèremètre. C'est la **contre-électrode** de potentiel E_{ce} .

ER- La troisième électrode est l'**électrode de référence** (par exemple **ECS**, électrode au calomel saturé). Elle est traversée par un courant négligeable car reliée à l'électrode de travail par un voltmètre qui permet la mesure du potentiel E .

L'ensemble est piloté par ordinateur à l'aide d'un logiciel mesure du potentiel de l'électrode étudiée par rapport à une électrode de référence (circuit à très faible courant de mesure) et un circuit assurant la circulation du courant, entre l'électrode étudiée et une contre électrode. L'asservissement électronique

permet de fournir le courant (donc la densité de courant) nécessaire pour maintenir le potentiel U imposé constant ou inversement. Le potentiel de l'électrode étudiée par rapport à l'électrode de référence est mesuré à l'aide d'un millivoltmètre électronique à très forte impédance d'entrée, alors que l'intensité du courant est déterminée par un ampèremètre situé entre la contre électrode et le potentiostat.

Le tracé de la courbe de polarisation du métal dans la solution est obtenu à l'aide d'un potentiostat, appareil électronique informatisé

Le principe : Un générateur G , appelé potentiostat permet d'imposer une différence de potentiel ($E - E_{CE}$) continue et stable sur l'électrode de travail, et un milliampèremètre mesure le courant.

Les courbes intensité-potentiel sont appelées aussi courbes de polarisation globale. Elles sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (**figure 3**). La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels

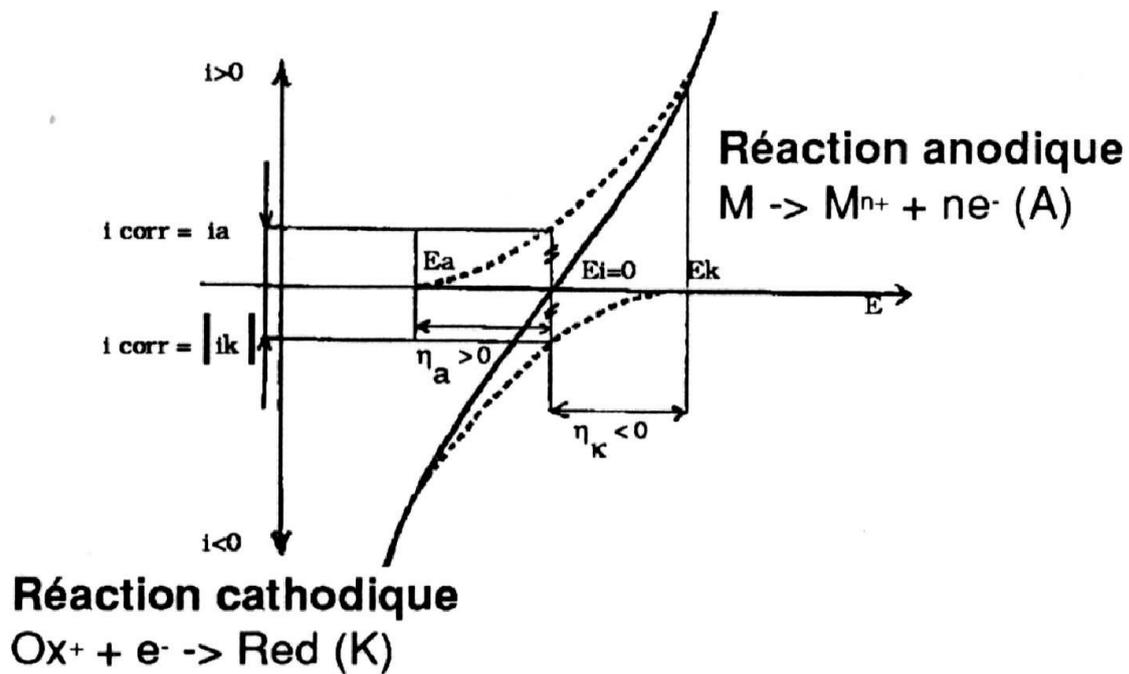


Figure 3. Courbe de polarisation

Courant de corrosion

Il est déterminé graphiquement à partir de la courbe $\log i = f(E)$, il est exprimé en intensité, l'unité de mesure est l'Ampère/cm² ou $\mu A/cm^2$. Dans la plupart des cas de corrosion il peut être considéré que la corrosion est contrôlée par le transfert de charge et que les concentrations à l'interface sont voisines de celles au coeur de la solution. La valeur de l'intensité du courant de corrosion i_{corr} peut alors être obtenue en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} (**figure 4**).

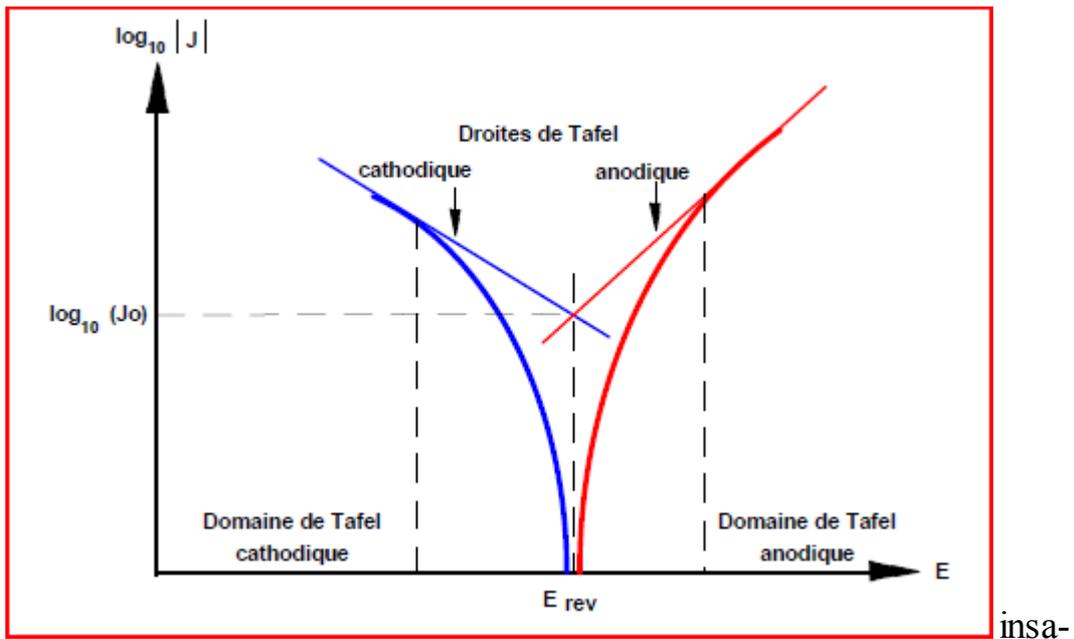


Figure 4. Courbe de polarisation

Resistance de polarisation (R_p)

Elle est déterminée à partir de la courbe $E=f(i)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon $\pm 50\text{mV}$ (**figure 5**).

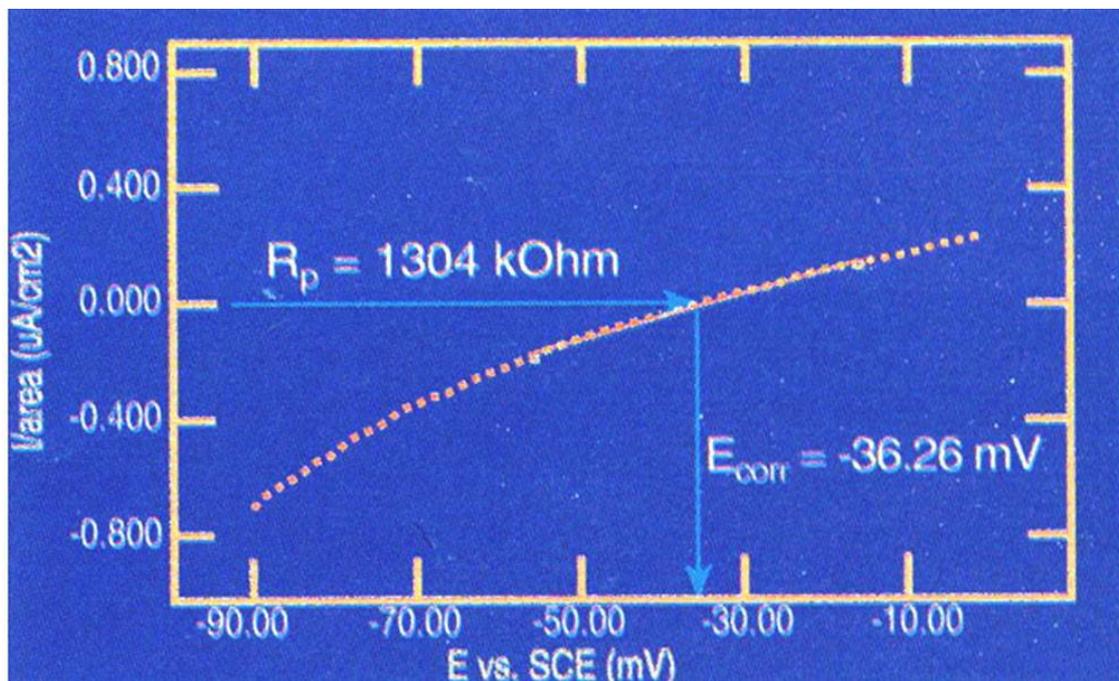


Figure 5. Détermination de la résistance de polarisation

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta i$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est l' Ω/cm^2 .

La résistance de polarisation est **inversement proportionnelle** au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation **est élevée**, plus l'intensité du courant de corrosion **est faible**.

Détermination de la vitesse de Corrosion

L'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion. A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

Au début des années 1800, Michael Faraday a réalisé d'importantes expériences quantitatives pour l'étude des réactions électrochimiques. Ces lois sont maintenant connues sous le nom de lois de Faraday. Ils peuvent s'écrire comme suit:

Première loi de Faraday: la masse, m , d'un élément déchargé à une électrode est directement proportionnelle à la quantité de charge électrique, Q , traversée l'électrode.

Deuxième loi de Faraday: si la même quantité de charge électrique, Q , est passé à travers plusieurs électrodes, la masse, m , d'un élément déchargé à chaque électrode sera directement proportionnelle à la fois à la masse atomique de l'élément et au nombre de moles d'électrons, z , nécessaires pour décharger une mole de l'élément de tout matériau déchargé à l'électrode.

Ces lois empiriques de l'électrolyse sont essentielles à la corrosion car elles permettent de relier les quantités électriques (charge et courant, sa dérivée temporelle) au changement de masse. Ces lois constituent la base des calculs

concernant la puissance des mesures électrochimiques de corrosion pour prédire les taux de corrosion.

$$\Delta m = \frac{qAM}{nF} \quad (1)$$

La dérivée de l'équation permet de relier le taux de perte de masse à la densité du courant de dissolution ou de corrosion:

$$m = \frac{itM}{nF\rho} \quad (2)$$

m : perte de masse en g

M : Masse atomique (g)

i densité de courant de corrosion (mA / cm²)

ρ densité (g / cm³)

n : nombre d'électrons perdus par atome oxydé (ou valence)

F : nombre de Faraday 96500 C/mole ou A.seconde/mole

T : temps en secondes

C : Coulomb, A : ampère

Dans de nombreux cas, un taux de pénétration, en unités de longueur / temps, est plus utile en pratique. Ex : mm/an

