

Corrosion du zinc dans un milieu alcalin: Effet d'un traitement de passivation chromique

J. HAZAN

Department of Materials Engineering, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

C. CODDET

Institut Polytechnique de Sévenans, BP 449, 90010 BELFORT Cedex, France

Received 10 October 1994; revised 15 August 1995

Cette communication présente des résultats obtenus concernant la corrosion dans un milieu alcalin du zinc passivé dans une solution chromique phosphorique, traitement servant notamment à augmenter la résistance à la corrosion du zinc à l'empilage humide. A titre de référence, le comportement du zinc pur dans le même environnement a aussi été considéré. L'accent dans cette étude est mis sur l'application de techniques électrochimiques notamment de tracé de courbes de polarisation et de diagrammes d'impédance. Les effets du temps d'immersion, de l'agitation, de la rotation du disque et d'une polarisation cathodique préalable sont interprétés.

Some results have been obtained dealing with the corrosion in an alkaline medium of zinc that has been passivated in a chromic phosphate solution, the treatment of which serves to increase the resistance of zinc to corrosion in humidity-laden surroundings. The behaviour of pure zinc in the same environment is also considered as a reference. Emphasis in this study has been placed on the application of electrochemical techniques, particularly to the polarization curves and impedance diagrams. The effects of immersion time, agitation, disc rotation speed and prior cathodic polarization are interpreted.

1. Introduction

L'application de techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires pour la détermination de la résistance à la corrosion de l'acier galvanisé chromaté (et non chromaté), présenterait un intérêt important dans la mesure où les contrôles actuels reposent sur des mesures peu fiables ou très longues (mesures gravimétriques, de poids de chrome déposé et d'empilages humides). Toutefois, compte tenu du comportement du zinc en milieu humide, il est nécessaire de trouver un électrolyte qui permette une discrimination aisée des diverses qualités de chromatation ainsi qu'une distinction suffisante entre le comportement d'un échantillon chromaté et d'un échantillon non chromaté.

A partir de considérations thermodynamiques [1], nous avons choisi un électrolyte alcalin aéré (NaOH 0.1 M). En effet, dans ce milieu basique, la vitesse de dissolution du zinc augmente de façon exponentielle avec l'augmentation du pH [2, 3] alors que les produits de réduction du chrome hexavalent (oxyde et hydroxyde) sont stables [4].

La chromatation conduit à une augmentation très importante de la valeur de la résistance de polarisation et de transfert ainsi que de la pente de Tafel anodique b_a et a un effet prononcé sur le potentiel d'abandon. Les pentes de Tafel b_a , calculées numériquement à partir des données de basse polarisation en milieu

NaOH 0.1 M, sont de l'ordre de 100 mV pour des éprouvettes chromatées et seulement de l'ordre de 50 mV pour des éprouvettes non chromatées [1].

Dans ce travail, nous présentons les résultats obtenus à l'aide des techniques du tracé des courbes intensité-potentiel et de diagrammes d'impédance par comparaison à des tests effectués en empilages humides. L'effet de la dégradation de la couche de conversion a aussi été analysé.

2. Conditions expérimentales

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule classique à l'aide d'une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence et d'une électrode de platine comme contre-électrode. Pour les essais utilisant des électrodes stationnaires, les échantillons ont été découpés à l'aide d'un poinçon laissant une surface au contact de la solution de 1 cm² et de géométrie circulaire.

Pour les essais utilisant une électrode à disque tournant, un cylindre de zinc pur (0.2 cm²) était vissé sur un axe de rotation en acier inoxydable et enrobé dans une résine polymérisable. Les surfaces étaient polies au papier abrasif de grain 800, rincées, dégraissées (solvant organique sous ultra sons), décapées (HCl dilué) et finalement séchées à l'air chaud.

Le traitement de chromatation a été réalisé à une

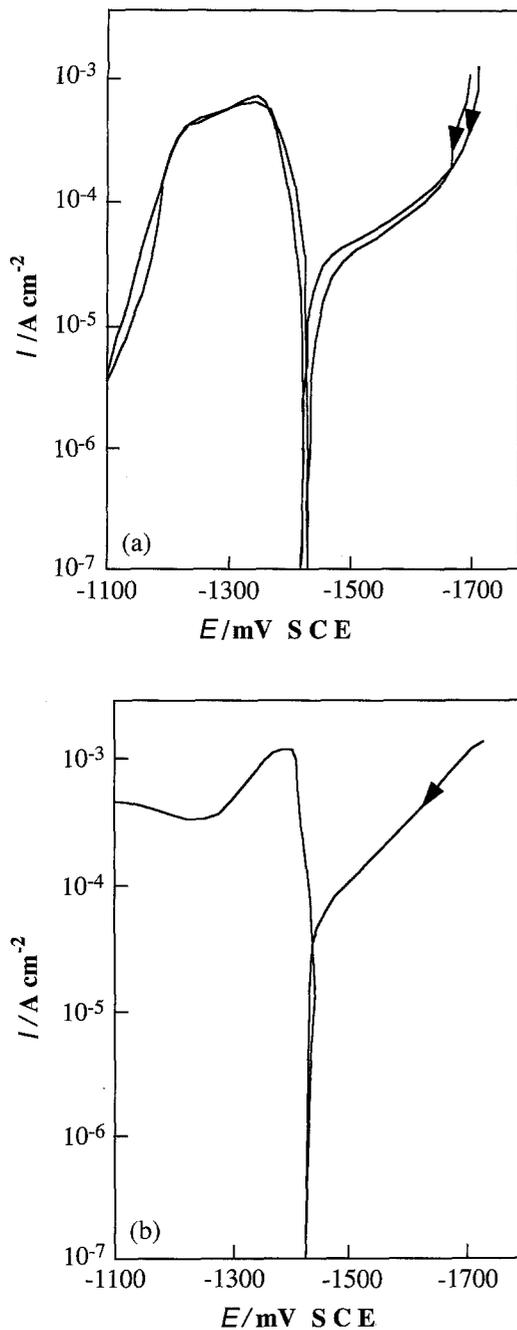


Fig. 1. Courbes intensité-potential dans une solution aérée de NaOH 0.1M pour une éprouvette d'acier galvanisé (a) (7.5 mV min^{-1}) (b) (150 mV min^{-1}).

température de 70°C pendant 3 à 5 s dans un bain composé de H_3PO_4 (10 g dm^{-3}) et CrO_3 (6 g dm^{-3}).

Le test d'empilages humides utilisé dans ce travail est un test accéléré mais peu sévère qui a été développé par la société ARMCO afin d'évaluer la tenue à la corrosion par formation de rouille blanche de tôles d'acier galvanisé chromaté. Il est souvent employé industriellement comme moyen de contrôle.

Ce test, peu agressif, convient aux chromatations ayant les épaisseurs les plus faibles, typiquement inférieures à $0.1 \mu\text{m}$, donc du type de celles concernées par ce travail. Il consiste à empiler deux par deux (à l'aide d'un ruban adhésif) les tôles chromâtées sur lesquelles on a préalablement vaporisé de l'eau distillée à l'aide d'un pulvérisateur.

Dix empilages par produit sont réalisés à

température ambiante. Chaque semaine, qui constitue un cycle, une observation est faite et les surfaces réhumidifiées. L'apparition de rouille blanche est notée et peut constituer un premier critère, mais le test n'est arrêté que lorsque la rouille blanche couvre 50% de la surface. Dans ce travail, nous n'avons toutefois utilisé que le critère classique du contrôle de la qualité d'une chromatation à savoir la couverture de 5% de la surface par la rouille blanche. Selon cette méthode, la valeur retenue correspond à la moyenne des temps de formation de 5% de rouille blanche sur les cinq premiers empilages (10 échantillons) qui n'ont pas résisté. Ce test est probablement le test classique le plus apte à reproduire le phénomène de rouille blanche qui se forme à partir de la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique entre les spires des bobines dès leur fabrication.

3. Résultats et discussion

3.1. Dissolution anodique du zinc

Dans le milieu alcalin choisi, la courbe de polarisation anodique caractéristique du zinc comprend une région de dissolution active où le courant augmente rapidement avec le potentiel anodique, une région de dissolution passive où le courant est indépendant du potentiel et enfin une région passive à faible courant indépendant du potentiel. La forme de ces courbes est dépendante de la concentration du milieu alcalin, de la vitesse de rotation du disque et de la vitesse de balayage.

La courbe intensité-potential complète (7.5 mV min^{-1}) dans une solution de NaOH 0.1M non agitée, à partir d'un point situé à 300 mV (cathodique) du potentiel de corrosion, est montrée sur Fig. 1(a). La figure 1(b) est obtenue dans les mêmes conditions, mais à une vitesse de balayage beaucoup plus grande (150 mV min^{-1}). Dans le milieu alcalin relativement peu concentré considéré il y a une difficulté à tracer les courbes anodiques à cause du dégagement d'hydrogène qui se produit même pour des potentiels anodiques de dissolution du zinc.

D'après Armstrong et Bulman [4] cette difficulté apparaît pour des concentrations en hydroxydes inférieures à 1M; cependant, pour des concentrations plus élevées, la forte augmentation du courant et la forte influence de la chute ohmique qui en résulte posent problème.

3.2. Effet du traitement de conversion

Concernant la Fig. 2(a) on peut voir que la chromatation a un effet important sur le potentiel d'abandon et sur le courant de corrosion. Dans cette Figure on remarque aussi la contribution du transport de masse au contrôle du processus de corrosion (forte réduction de la 'région de Tafel). Il serait donc aléatoire dans ce cas de vouloir déterminer avec précision le courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel. Sur la Fig. 2(b) et (c) on peut voir aussi l'effet important

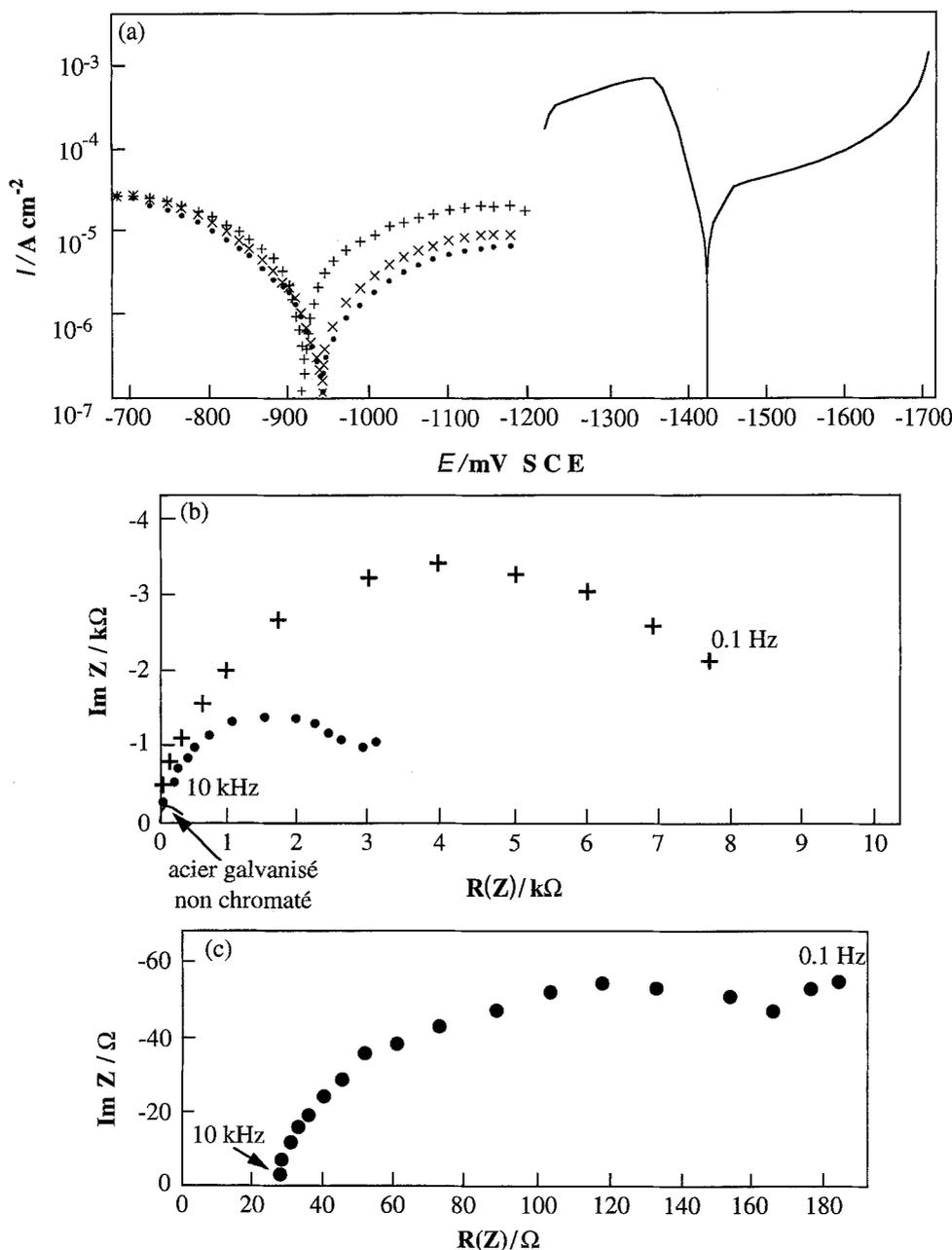


Fig. 2. Effet de la chromatisation, déterminé dans NaOH 0.1 M, sur les courbes de polarisation (a) et les diagrammes d'impédance dans un plan complexe (b). Un agrandissement du spectre d'impédance relatif à l'acier galvanisé non chromaté (c). Légende: (a) (—) non chromaté; (+, ●, ×) diverses chromatisations; (b) (+, ●) diverses chromatisations.

de la chromatisation sur la valeur de la résistance de transfert (R_t).

3.3. Effet de l'agitation et du temps d'immersion dans l'électrolyte pour des éprouvettes chromatées

Dans ce système, le rôle de l'agitation de la solution est très accentué ce qui confirme l'existence d'une polarisation de diffusion. On peut aussi remarquer que pour des chromatisations de qualités différentes l'effet le plus important se manifeste sur la branche cathodique (voir aussi Fig. 3(a) et (b)) ce qui signifie que le rôle principal de la couche est d'inhiber la réaction de réduction de l'oxygène dissous.

On peut voir l'effet du temps d'immersion dans l'électrolyte sur les tracés des courbes intensité-potentiel pour des éprouvettes chromatées ayant

résisté respectivement à 5 cycles (Fig. 3(a)) et à 8 cycles d'empilage humide (Fig. 3(b)).

En consultant ces figures on observe que le courant de corrosion augmente en début d'immersion et diminue ensuite pour les longues périodes d'immersion.

Ce phénomène pourrait être relié au passage du chrome hexavalent en solution au tout début de l'immersion. En effet, lors de tests préliminaires [5], nous avons observé que la concentration du chrome VI en surface, déterminée par une méthode spectrophotométrique à la diphenyl-carbazide, à la longueur d'onde de 540 nm [6], diminuait rapidement au début de l'immersion dans l'électrolyte considéré. Dans tous les cas, l'effet principal du temps d'immersion porte sur la branche cathodique, ce qui indique que la réduction de l'oxygène est probablement fortement

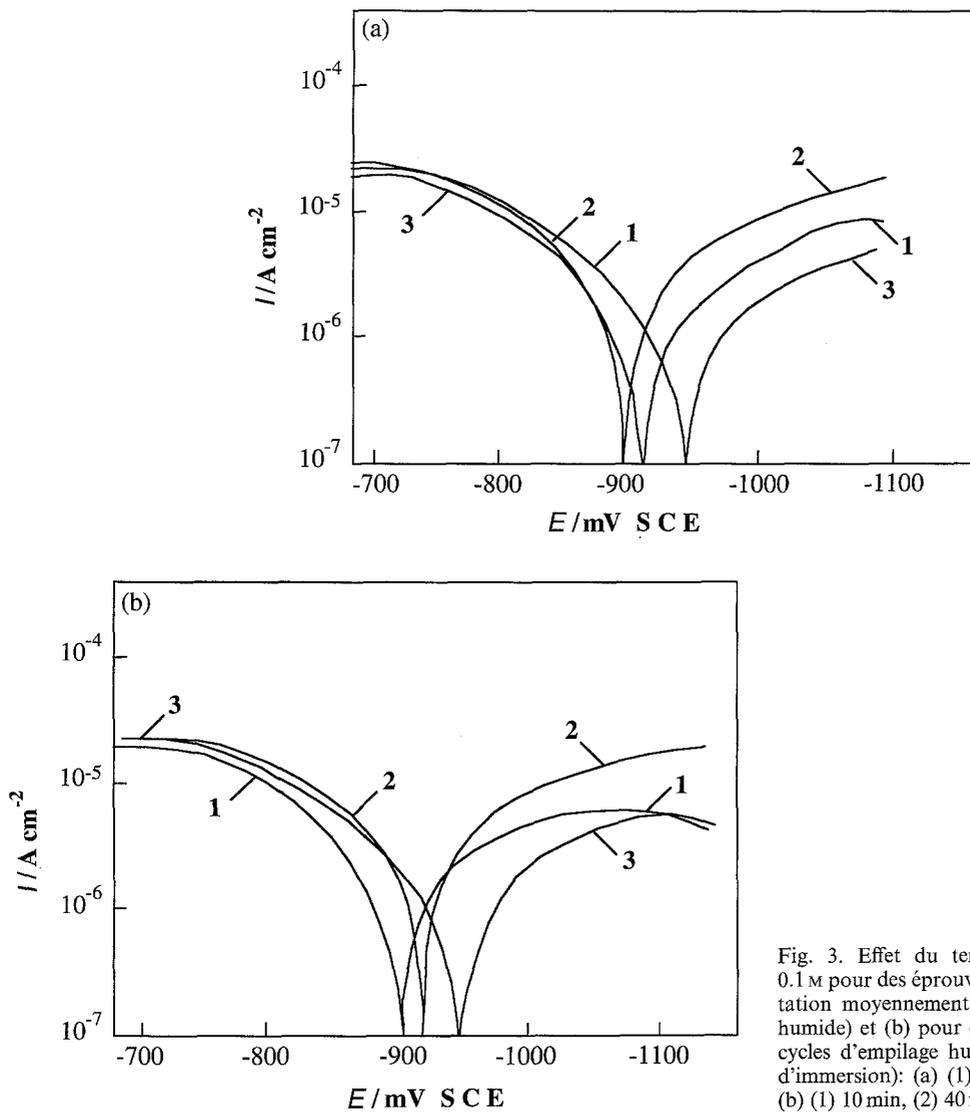


Fig. 3. Effet du temps d'immersion dans NaOH 0.1 M pour des éprouvettes (a) ayant subi une chromatation moyennement résistante (5 cycles d'empilage humide) et (b) pour des chromatations résistantes (8 cycles d'empilage humide). Légende (repères, temps d'immersion): (a) (1) 30 min, (2) 50 min, (3) 90 min; (b) (1) 10 min, (2) 40 min, (3) 50 min.

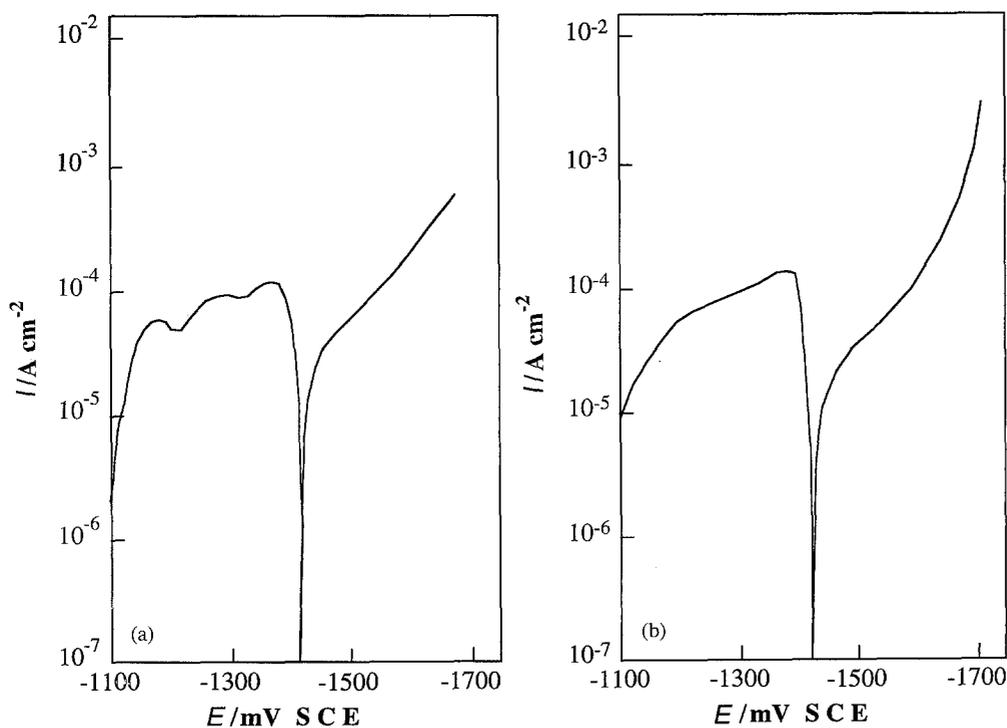


Fig. 4. Courbes intensité-potential dans NaOH 0.1 M pour une éprouvette ayant subi (a) une chromatation déficiente (1 cycle d'empilage humide) et (b) une chromatation moyennement résistante (5 à 6 cycles d'empilage), après une immersion dans une solution NaOH 0.1 M vigoureusement agitée pendant 1 h.

Tableau 1. Valeurs de résistance à l'empilage humide et potentiels de corrosion avant et après polarisation cathodique pour des éprouvettes d'acier galvanisé chromaté

Courbe	Résistance à l'empilage humide /cycles	E_{corr} avant polarisation cathodique/mV vs ECS	E_{corr} après polarisation cathodique/mV vs ECS
1	8	-925	-1400
2	8	-885	-1395
3	8	-958	-1400

influencée par le taux de couverture de la surface par le chrome hexavalent.

3.4. Dégradation de la couche de conversion

Des courbes de polarisation similaires à celles de l'acier galvanisé, en ce qui concerne plusieurs de leurs caractéristiques électrochimiques, notamment la forme de la courbe, le potentiel et le courant de corrosion, ont été obtenues pour des éprouvettes galvanisées chromatées dans les trois cas suivants:

- Pour des éprouvettes ayant subi une chromatisation défectueuse (n'ayant résisté qu'à moins d'un cycle d'empilage humide) (Fig. 4(a)).
- Pour des éprouvettes chromatées moyennement résistantes (5-6 cycles d'empilage humide) après un temps d'immersion long (environ 24 h) dans la solution non agitée ou après un temps plus court (environ 1 h) dans une solution agitée (Fig. 4(b)).
- Pour des éprouvettes chromatées résistantes (8 cycles d'empilage humide) ayant subi une polarisation cathodique de 300 mV par rapport au potentiel de repos. La polarisation cathodique préalable fait passer le potentiel de corrosion de celui d'une éprouvette chromatée à celui d'une éprouvette non chromatée comme on peut le voir dans le Tableau 1; de plus la courbe de polarisation prend la même forme que celle correspondant à une éprouvette non chromatée [5].

Ces essais semblent permettre de conclure que la couche de conversion commence à se détériorer sérieusement dès le moment où le chrome VI est dissous ou réduit. Ceci conforte l'idée que la protection de la couche n'est pas due seulement aux composés de chrome trivalent ayant un effet bloquant mais

aussi à la présence de chrome hexavalent servant d'inhibiteur.

3.5. Utilisation de la spectrométrie d'impédance électrochimique

3.5.1. Effet du temps d'immersion dans l'électrolyte alcalin. Au cours du temps, une dégradation relativement rapide de la couche de conversion est détectée dans l'électrolyte alcalin. Les mesures d'impédance révèlent un déplacement du diagramme vers des fréquences plus basses lorsque la durée d'immersion augmente, ainsi qu'une augmentation de la capacité de double couche C_{dc} . Cette capacité relative à la boucle de hautes fréquences a été évaluée de façon approximative, compte tenu de la déformation du demi-cercle, par la formule $C_{dc} = 1/6.28 R_t f_c$, où f_c représente la fréquence caractéristique déterminée au maximum de la partie imaginaire de l'impédance.

C_{dc} a une valeur très faible en début d'immersion ($8.7 \mu\text{F cm}^{-2}$) ce qui peut être attribué à la présence d'un film en surface. Pour des temps d'immersion plus longs, la valeur de cette capacité augmente graduellement pour atteindre $23 \mu\text{F cm}^{-2}$ après une heure et se stabiliser après deux heures autour d'une valeur de $30 \mu\text{F cm}^{-2}$. Avec cette dernière valeur on se rapproche beaucoup de celle attendue pour la capacité de double couche d'une surface métallique. Quatre diagrammes de Nyquist ont été regroupés dans la Fig. 5 où l'on observe que l'effet du temps d'immersion sur R_t est très visible entre 10 et 90 min, après quoi la valeur de R_t se stabilise autour d'une valeur d'environ $3000 \Omega \text{cm}^{-2}$.

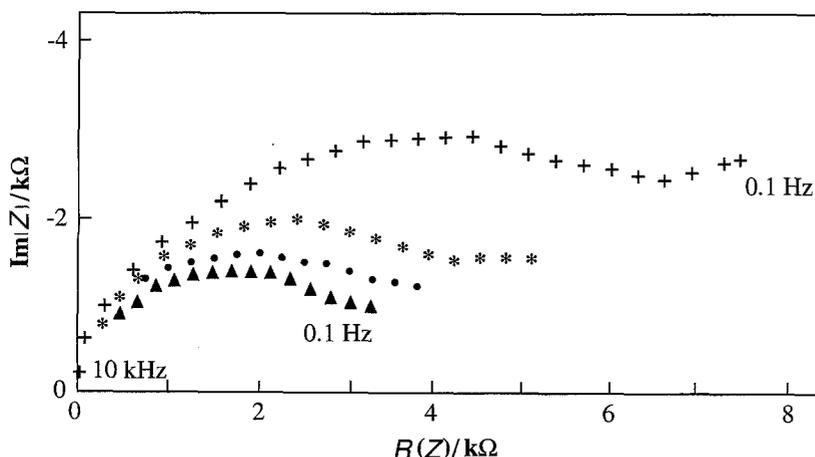


Fig. 5. Evolution des diagrammes complexes dans NaOH 0.1M pour des éprouvettes chromatées ayant résisté à 4 cycles d'empilages humides (domaine de fréquences entre 10 kHz et 0.1 Hz, $s = 1 \text{ cm}^2$). Temps d'immersion: (+) 15, (*) 40, (●) 60 and (▲) 90 min.

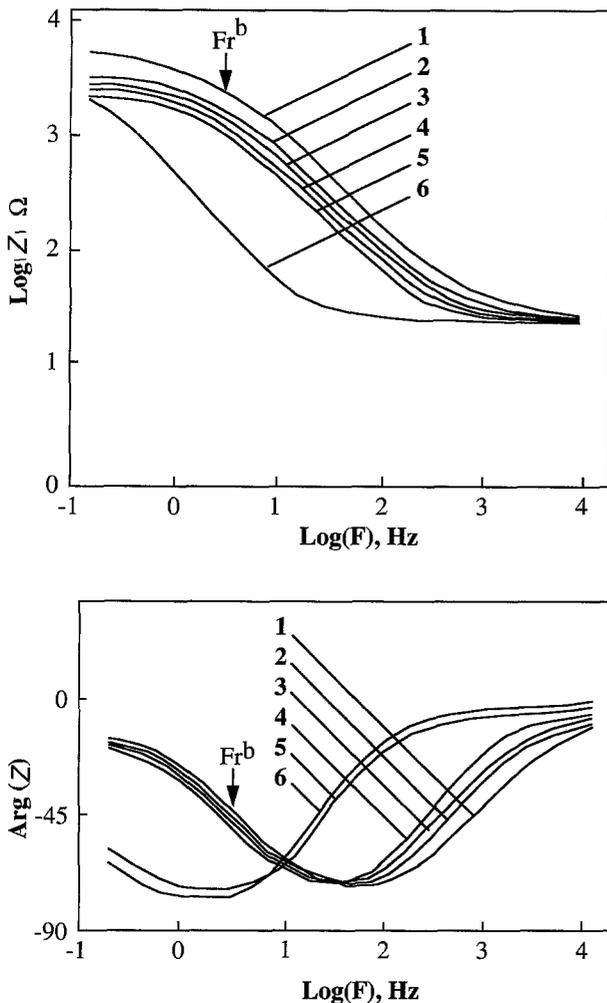


Fig. 6. Evolution des diagrammes de Bode dans NaOH 0.1 M (cf. Fig. 5 pour les conditions). Légende (repères, temps d'immersion): (1) 40, (2) 90, (3) 120, (4) 160 and (5) 190 min; (6) 18 h.

Quelques diagrammes de Bode ont de même été regroupés dans la Fig. 6. Une augmentation de la capacité et une diminution des fréquences de rupture f_r^h et f_r^b aux hautes et basses fréquences, respectivement, sont visibles pour une augmentation du temps d'immersion jusqu'à 3 h environ. Pour une augmentation plus importante du temps d'immersion (18 et 21 h), les points de rupture se font à des fréquences beaucoup plus faibles et les valeurs de l'impédance sont beaucoup plus basses sur la diagonale de pente proche de -1 , ce qui dénote une forte évolution du système. Rappelons que les fréquences de rupture sont les fréquences pour lesquelles on obtient une transition entre une région capacitive (de pente -1 dans le diagramme de Bode) et une région résistive (de pente nulle).

A titre d'exemple, la fréquence de rupture à basse fréquence f_r^b est montrée dans la Fig. 6, pour 40 min d'immersion dans la solution alcaline, sur les deux diagrammes de Bode ($\log |z|$ et $\arg z$ en fonction de $\log f$). Pour la phase, le point correspond à environ -45° .

Ces fréquences de rupture peuvent être considérées approximativement comme les deux fréquences extrêmes utilisées dans les moniteurs de corrosion en courant alternatif [7, 8]. Leurs valeurs dépendent des

paramètres du système de corrosion: résistance de l'électrolyte, vitesse de corrosion, capacité de double couche. Ce type de mesure, rapide et quantitatif, est donc particulièrement adapté à la caractérisation de la qualité et au suivi de la dégradation en fonction du temps de systèmes tels que celui considéré dans cette étude.

3.5.2. Effet de la rotation du disque. Les courants de dissolution du zinc dans le milieu considéré dépendent de la vitesse de rotation du disque. Cette variation avec l'agitation indique que les transferts de matière font partie des processus limitants. En effet, le zincate $Zn(OH)_4^{2-}$ qui est le produit de corrosion formé sur l'électrode doit diffuser vers le sein de la solution. De plus, les courants de dissolution sont fonction de la vitesse de rotation, même pour des densités de courant inférieures au courant limite de diffusion de l'ion hydroxyl OH^- . Une situation similaire a été obtenue dans le cas d'une solution chlorurée où il y a formation de complexes probablement de chloro-zinc [9]; ainsi, la vitesse de dissolution pourrait être contrôlée par la vitesse avec laquelle ces complexes diffusent à partir de l'électrode. C'est pourquoi, dans ces deux cas, le diagramme d'impédance enregistré dans la région de dissolution anodique montre une boucle aux basses fréquences, caractéristique de l'impédance de Warburg [9]. On peut voir à ce propos l'effet de la rotation du disque principalement sur la boucle basses fréquences dans la Fig. 7 pour des spectres enregistrés à E_{corr} .

Dans la région cathodique, la boucle générée par le transport de masse dans le cas du zinc dans un milieu chloruré a déjà été analysée en utilisant l'hypothèse de Nernst pour l'impédance de diffusion; ce travail [10] confrontait les résultats obtenus en courant alternatif aux résultats simulés à l'aide de circuits électriques équivalent.

Dans KOH 1M, le complexe proposé par Armstrong et Bulman [4] est $[Zn(OH)_4]^-$. Par ailleurs, l'existence de l'ion zincate en tant que produit de dissolution du zinc en milieu alcalin a été démontrée par plusieurs équipes [11-13] par des études potentiométriques et spectroscopiques.

L'état de complexation des produits de dissolution intermédiaires est toutefois délicat à déterminer. Armstrong et Bell [14], à partir de données d'impédance, ont trouvé que les produits intermédiaires sont adsorbés (valeurs inductives de l'impédance). Cette adsorption augmente, d'après les mêmes auteurs, avec l'augmentation de la surtension anodique.

4. Conclusions

L'analyse des courbes intensité-potential montre que l'effet marquant du traitement de conversion chromique se manifeste surtout sur la branche cathodique.

Dans ce milieu, la couche de chromatation provoque des changements importants des paramètres obtenus par les méthodes stationnaires et non

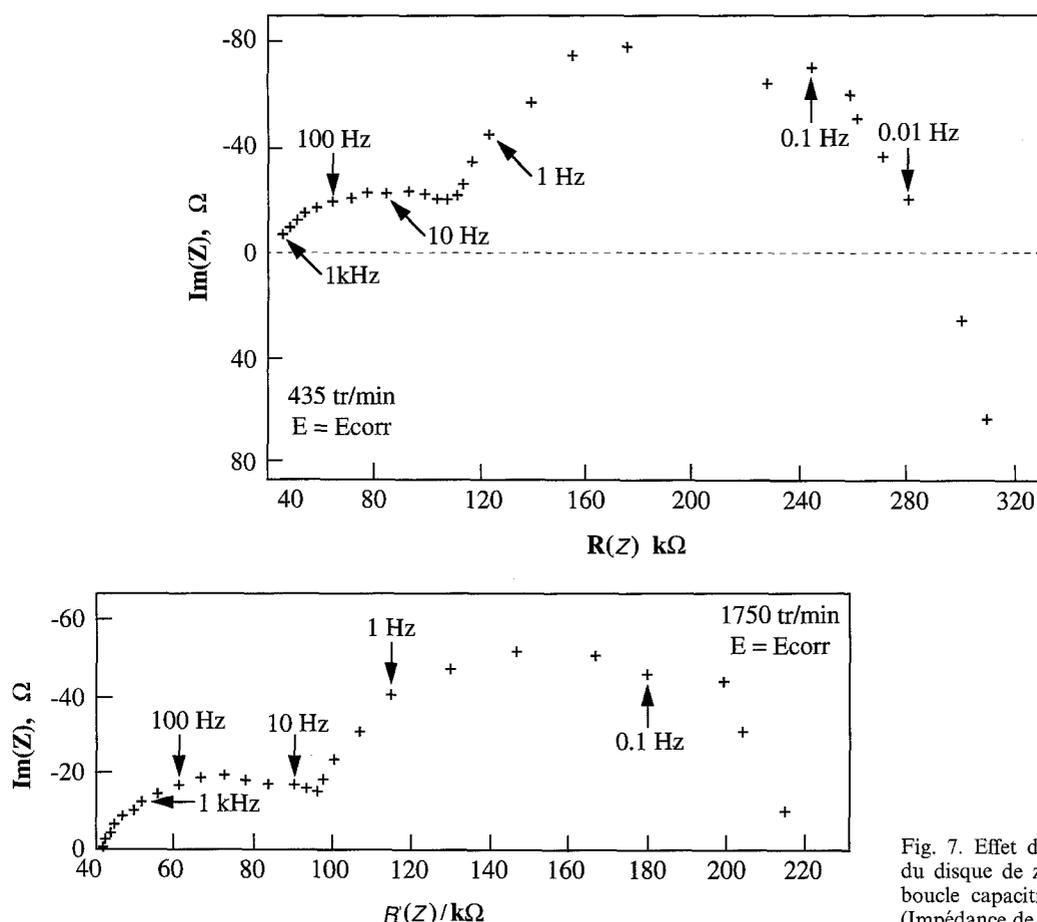


Fig. 7. Effet de la vitesse de rotation du disque de zinc ($s = 0.2 \text{ cm}^2$) sur la boucle capacitive à basses fréquences (Impédance de Warburg).

stationnaires. La technique d'impédance est particulièrement sensible pour la détection d'une quelconque dégradation de la couche de chromatation notamment à travers les changements des valeurs de capacités de double couche et de résistance de transfert. Cette technique peut aussi servir à déterminer le rôle du transport de masse par une analyse de la boucle capacitive en basses fréquences.

A partir des données thermodynamiques, on peut considérer que l'hydroxyde de chrome est stable dans le milieu alcalin étudié. Cependant, le pouvoir protecteur de la couche passive diminue durant l'immersion dans cet électrolyte au potentiel d'abandon ou après une réduction cathodique ce qui indique que le chrome hexavalent présent sur la surface joue en rôle actif dans la protection du zinc. Enfin, la présente étude montre que l'utilisation d'un électrolyte alcalin permet de discriminer assez aisément différentes qualités de chromatation en utilisant des techniques électrochimiques.

Bibliographie

- [1] J. Hazan, C. Coddet et M. Keddou, *Corros. Sci.* **31** (1990) 313.
- [2] A. Ya Chatalov, *Doklad, Akad. Nauk SSSR* **86** (1952) 775.
- [3] M. Pourbaix, 'Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C', Gauthier Villars, Paris (1963).
- [4] D. Armstrong et G. M. Bulman, *J. Electroanal. Chem. & Interf. Electrochem.* **25** (1970) 121.
- [5] J. Hazan, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Technologie de Compiègne (1989).
- [6] E. B. Sandel, 'Chemical Analysis', vol. 3, Interscience, New York (1959).
- [7] S. Haruyama et T. Tsuru, *ASTM STP 727* (1981) 167-86.
- [8] S. Haruyama et K. Masamura, *Corros. Sci.* **18** (1978) 263.
- [9] J. Hazan, 'Use of a rotating disc electrode in the case of anodic dissolution of zinc'. To be published.
- [10] *Idem*, 2nd International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Santa Barbara, USA (July 1992).
- [11] T. P. Dirske, *J. Electrochem. Soc.* **101** (1954) 328.
- [12] G. U. Newman et C. E. Blomgren, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 843.
- [13] J. S. Fordyce et R. L. Baum, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 843.
- [14] R. D. Armstrong et M. F. Bell, *J. Electroanal. Chem. & Interf. Electrochem.* **55** (1974) 201.