Des techniques électrochimiques locales pour mieux comprendre la corrosion

Vincent Vivier

Résumé	La caractérisation d'interfaces électrochimiques se fait le plus souvent par le biais de mesures moyennées sur la totalité de la surface de l'électrode. Il s'ensuit que la réponse obtenue est une mesure globale, ce qui rend difficile voire même impossible l'analyse d'évènements se produisant à une échelle locale. En particulier, la cinétique des processus hétérogènes à une électrode n'est pas accessible avec ces mesures globales. Une alternative a été de proposer des techniques dites de mesures locales mettant en œuvre des sondes de petites dimensions, ce qui permet d'obtenir à la fois des mesures électrochimiques avec des résolutions spatiale et temporelle fines. Cet article présente l'intérêt de deux de ces techniques : la microscopie électrochimique à balayage et la spectroscopie d'impédance électrochimique locale pour la caractérisation des processus de corrosion.
Mots-clés	Mesures électrochimiques locales, corrosion, microscopie électrochimique, spectroscopie d'impédance électrochimique locale.
Abstract	Local electrochemical techniques for the understanding of corrosion processes The characterization of electrochemical interfaces is usually made by means of averaged measurements on the overall electrode-surface area. As a result, the electrochemical response corresponds to a global measurement that makes difficult, even impossible, the analysis of events occuring at a local scale. In particular, the kinetics of these heterogeneous processes that take place at the interface is not accessible with these global measures. An alternative was to develop techniques for performing local electrochemical measurements, which operate with probes of small dimensions and allow both a fine spatial and temporal resolution to be reached. This article presents some of the potentialities of two techniques: the scanning electrochemical microscopy and the local electrochemical impedance spectroscopy for the characterization of corrosion processes.
Keywords	Local electrochemical techniques, corrosion, scanning electrochemical microscopy, local electrochemical impedance spectroscopy.

a corrosion généralisée est communément assimilée à une réactivité uniforme d'un métal ou d'un alliage, avec une cinétique réactionnelle permettant généralement de prédire la durée de vie de l'ouvrage métallique. Par exemple, le fer ou le zinc se corrodent uniformément dans une solution diluée d'acide sulfurique en formant respectivement les espèces oxydées Fe²⁺ et Zn²⁺. D'un point de vue pratique, le risque de corrosion généralisée, sinon sa vitesse, reste le plus souvent prévisible à partir de l'analyse des diagrammes de Pourbaix représentant le potentiel électrique du métal en présence de ses produits de corrosion, thermodynamiquement identifiables en fonction du pH de la solution aqueuse. Inversement, les phénomènes de corrosion localisée comme la corrosion par piqure, par crevasse, ou la biocorrosion, correspondent à des attaques sur des domaines restreints de la surface métallique. Dans ce cas, la dissolution locale du métal est associée à l'apparition et à l'évolution d'un ou de plusieurs sites actifs formant ainsi une électrode présentant une réactivité globalement hétérogène. Ce type de corrosion reste très difficile à prévoir et peut se propager en profondeur dans le matériau en fonction de la nature du milieu agressif. Par exemple, la couche passive formée sur une électrode de fer est très sensible à la présence d'ions halogénure comme les ions chlorure.

Les techniques électrochimiques classiques telles que la voltampérométrie cyclique à balavage de potentiel ou la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont couramment employées pour caractériser le transfert de charge à l'interface formée par une électrode et un électrolyte [1-2]. À partir de grandeurs électriques comme le courant ou le potentiel, ces techniques permettent l'étude de la cinétique du transfert d'électrons des réactions, mais également celle des réactions chimiques couplées, ou encore la mise en évidence de processus d'adsorption. En particulier, la SIE constitue une technique très utilisée pour l'analyse des processus de corrosion permettant l'élucidation de mécanismes complexes [3]. Cependant, quelle que soit la grandeur mesurée, celle-ci reflète l'activité de l'électrode dans sa globalité : en d'autres termes, l'information obtenue est une valeur moyennée sur la surface de l'électrode.

Afin de caractériser les différents types de processus apparaissant lors de la corrosion localisée de métaux, plusieurs techniques électrochimiques locales comme la « scanning vibrating electrode technique » (SVET) [4], la « scanning reference electrode technique » (SRET) [5], la microcellule électrochimique [6], la microscopie électrochimique à balayage (SECM) [7-8] ou les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) [9-10] ont été utilisées avec succès. Toutes reposent sur un même principe qui est schématisé sur la *figure 1*. Un capteur électrochimique de petite dimension est positionné à proximité de l'échantillon à analyser pour être déplacé dans un plan parallèle à sa surface permettant d'en sonder la réactivité. Les grandeurs mesurées au moyen de ce capteur permettent alors soit d'atteindre la réactivité locale ponctuelle, soit d'en établir une cartographie en fonction du type de mesure mis en œuvre.

Nous focaliserons notre attention sur deux de ces techniques. La première, la SECM, permet des mesures avec une résolution spatiale pouvant atteindre quelques nanomètres [11]. La seconde, la SIEL, a une résolution spatiale plus limitée mais présente l'avantage d'être une mesure à la fois résolue en fréquence et dans l'espace. Après un descriptif de ces deux techniques et de leurs modes de fonctionnement, leurs applications à la description et la compréhension des processus de corrosion à l'échelle microscopique seront plus particulièrement détaillées.



Figure 1 - Schéma de principe d'un appareillage pour des mesures électrochimiques locales.

Une microélectrode (UME) est positionnée au voisinage d'une interface à caractériser. Les réactions sur l'UME et le substrat peuvent être contrôlées par une station électrochimique et l'ensemble de l'expérience est piloté par un ordinateur.

Principe des différentes techniques

La microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Le principe de la SECM repose sur l'utilisation de microélectrodes [12] ou ultramicroélectrodes (UME) comme sondes locales pour détecter ou produire des espèces en solution au voisinage de l'interface à caractériser [13]. Ces sondes sont le plus souvent des microélectrodes en platine de 1 à 50 µm de diamètre. Supposons que l'on ait l'espèce oxydante, Ox, d'un couple redox en solution dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes avec une UME disque plan comme électrode de travail. Lorsqu'on diminue son potentiel, un gradient de concentration s'établit autour de l'électrode et la courbe courant-tension obtenue à faible vitesse de balayage de potentiel pour la réaction de réduction (1) décrit une sigmoïde (*figure 2*).

$$Ox + ne^- \rightarrow Red$$
 (1)

Le courant est alors limité par le transport de matière par diffusion de l'oxydant depuis le sein de la solution vers la surface de l'électrode, sa valeur limite, i_{∞} , étant donnée par [1] :

$$i_{\infty} = 4nFDc_{0}a \tag{2}$$

où *n* est le nombre d'électrons échangés, *F* la constante de Faraday, *D* et c_0 sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive en solution. Une propriété des UME est l'état stationnaire qui est atteint pour des temps courts (proportionnels à a^2/D) qui permet de les utiliser comme sonde locale que l'on peut déplacer au-dessus d'un substrat tout en considérant que le système est à l'état stationnaire.

Lorsque la sonde polarisée est loin de tout substrat, le courant qui la traverse correspond au courant stationnaire i_{∞} . Si la sonde est approchée d'un substrat isolant, celui-ci limite la quantité de matière qui peut diffuser depuis la solution vers l'électrode, ce qui s'accompagne d'une diminution du courant traversant la sonde pour atteindre une valeur de courant nulle lorsque la sonde touche le substrat. C'est le mode « negative feedback ». Ce mode de fonctionnement peut être utilisé pour déterminer ou contrôler la distance *d* entre la sonde et un substrat isolant ou pour imager la topographie d'un échantillon isolant.

Le mode « positive feedback » est observé lorsque la sonde approche un substrat conducteur. Dans ce cas, il y a toujours blocage de la diffusion des espèces électroactives de la solution vers l'UME en raison de la présence de la paroi formée par le substrat, mais il faut aussi prendre en compte la réoxydation possible sur le substrat de l'espèce générée électrochimiquement à la sonde. Lorsque la distance sonde-substrat diminue, le courant qui traverse la sonde dépend de la réaction qui se déroule sur le substrat sur lequel il est également possible de moduler l'efficacité de la réaction en imposant un potentiel. Il est possible, dans ces conditions, d'observer une augmentation ou une diminution du courant avec la distance *d*. Ce mode de fonctionnement permet d'étudier les cinétiques rapides de réactions électrochimiques ou chimiques se produisant à l'interface substrat-électrolyte.

Le mode collecteur-générateur est comparable à un système d'électrodes tournantes disque-anneau. Une espèce générée, par exemple sur le substrat, est détectée par la microélectrode. Ce mode de fonctionnement présente deux avantages. D'une part, si le système électrochimique n'est pas perturbé par une réaction chimique couplée, le coefficient de capture est proche de 1. D'autre part, il est possible de déplacer la microélectrode dans un plan parallèle au substrat, ce qui permet de faire une image de la réactivité du substrat. L'inconvénient majeur de ce mode est qu'on ne peut détecter que des espèces électroactives, ce qui limite considérablement son champ d'application. Une alternative consiste en l'utilisation de sondes potentiométriques sélectives.



Figure 2 - Courbe courant-tension typique obtenue sur une microélectrode (UME) dans le cas de la réduction de *Fe* (*CN*)₆^{3–} (10 mM dans KCI 0,5 M) à une vitesse de balayage de potentiel de 10 mVs⁻¹. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (SCE).

La spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)

La SIEL est basée sur la mesure de la densité de courant locale au moyen d'une bimicroélectrode amenée au voisinage de l'interface électrochimique (*figure 3*). Des microélectrodes de platine sont souvent utilisées comme sonde locale de potentiel [9, 14], mais il peut être judicieux de les substituer par des pseudo bimicroélectrodes de référence d'Ag/AgCl afin de s'affranchir des artéfacts liés aux gradients de concentration pouvant exister au voisinage de l'interface [15]. À partir de la mesure de la différence de potentiel locale en solution, l'utilisation directe de la loi d'Ohm permet alors de déterminer la densité de courant locale selon :

$$i_{loc}(\omega) = \frac{\Delta V_{sonde}(\omega)\kappa}{d}$$
 (3)

où $\Delta V_{sonde}(\omega)$ est la différence de potentiel entre les deux microélectrodes de la sonde à la pulsation ω , κ la conductivité de l'électrolyte, et *d* la distance entre les deux microélectrodes.

L'impédance locale (z) qui a été initialement définie comme étant le rapport entre la tension de l'électrode (mesurée par rapport à une électrode de référence en solution) et la densité de courant locale à proximité de la surface de l'électrode [9, 14] se décompose en deux contributions [16-17] :

- l'impédance interfaciale locale (z_0), qui est le rapport entre la chute de tension locale à travers la double couche et la densité de courant locale ;

- l'impédance ohmique locale (z_e), qui correspond au rapport entre la chute de tension en solution dans la région externe à la double couche de l'électrode et la densité de courant locale.

L'impédance locale est donc la somme de l'impédance interfaciale locale et de l'impédance ohmique locale. L'intérêt majeur de cette décomposition résulte des contraintes expérimentales liées à la taille des sondes et la distance minimale d'approche de celles-ci. En effet, bien que l'on puisse considérer sur le plan théorique la sonde locale comme étant ponctuelle, ce n'est dans la pratique jamais le cas et on ne peut faire expérimentalement qu'une mesure approchée de l'impédance interfaciale locale.



Figure 3 - Principe de la mesure de l'impédance électrochimique locale à l'aide d'une bi-électrode.

Instrumentation

Un microscope électrochimique classique nécessite trois composantes principales (*figure 1*), à savoir un système de positionnement, une interface électrochimique et un logiciel

pour piloter l'expérience. Le système de positionnement doit permettre de déplacer la sonde dans les trois directions (x, y, z). Pour réaliser le déplacement de l'UME, on trouve dans la littérature l'utilisation de systèmes piézo-électriques ou de moteurs pas à pas. Quel que soit le système de motorisation choisi, pour atteindre une résolution inférieure au micromètre, il est nécessaire d'utiliser une table antivibrations. L'instrumentation électrochimique doit être constituée d'un bipotentiostat pour pouvoir éventuellement réguler indépendamment le potentiel de la sonde et celui du substrat dans la cellule électrochimique. Il faut également que l'une des deux voies au moins soit susceptible de mesurer des courants dans la gamme du picoampère. Par exemple, pour détecter 0,1 mM d'une espèce électroactive monovalente avec une UME de 1 µm de rayon, il faut être capable de mesurer un courant d'environ 40 pA. Cela nécessite de surcroît l'utilisation d'une cage de Faraday. Enfin, le logiciel doit permettre de programmer les déplacements de la sonde, mais également de pouvoir accéder à toutes les techniques classiques utilisées en électrochimie.

Un système de mesure d'impédance électrochimique locale peut facilement être obtenu à partir d'un montage SECM. Le système de positionnement et de régulation potentiostatique ou galvanostatique peut en effet être commun aux deux montages. Cependant, la réalisation de mesure SIEL nécessite l'utilisation d'un analyseur de fonction de transfert multivoies pour mesurer simultanément les différentes impédances locales et globales. Il faut en outre disposer d'amplificateurs différentiels bas bruit pour permettre la mesure de la différence de potentiel à la bi-électrode.

Les limitations de la SECM et de la SIEL sont pratiquement toutes liées à la sonde et à ses dimensions. En première approximation, le diamètre de la sonde utilisée donne la résolution maximum que l'on peut obtenir pour une expérience. La littérature fournit plusieurs exemples d'utilisation d'électrodes de dimensions nanométriques, en particulier pour imager des objets biologiques avec une résolution effective de quelques nanomètres [18]. En outre, plus l'électrode est petite, plus il faut l'approcher du substrat et quel que soit le mode de fonctionnement utilisé, plus la distance entre la sonde et le substrat est petite, meilleure est la résolution. Cependant, il existe une limite physique incontournable : si cette distance est de l'ordre du nanomètre ou moins, un courant dû à l'effet tunnel peut alors représenter une fraction non négligeable du courant mesuré à la sonde.

Enfin, le choix du médiateur redox est un point essentiel [19]. En effet, le mode feedback nécessite d'introduire en solution l'une des deux espèces d'un couple redox. Il faut donc s'assurer que les deux espèces de ce couple sont compatibles à la fois avec le milieu d'étude et avec la réactivité de l'interface que l'on veut caractériser.

Résultats

Détection d'inclusion sur les aciers par SECM

Les inclusions riches en sulfure de manganèse (MnS) représentent des sites préférentiels pour le développement de piqûres sur les aciers. Il est généralement admis que la dissolution de ces inclusions dans un milieu contenant des ions halogénure peut se faire par voie chimique pour former des ions hydrogénosulfure HS, ou par voie électrochimique pour former des ions thiosulfate $S_2O_3^{2^2}$. Ces deux espèces



Figure 4 - Suivi de la dissolution d'une inclusion sur un acier immergé dans une solution de Kl (50 mM). (1) t = 0 ; (2) t = 30 min ; (3) t = 45 min. La surface de l'acier est scannée par une microélectrode (UME) qui détecte les inclusions dissoutes, ce qui se traduit par une augmentation du courant qui traverse l'UME.

pouvant réagir chimiquement en solution avec l'ion I_3^- , le couple I_3^-/I^- est un médiateur redox idéal pour détecter leur formation [20]. À partir d'une solution contenant initialement les ions iodure, la polarisation de la sonde à un potentiel suffisamment positif permet de générer localement des ions I_3^- selon :

$$3I^- \to I_3^- + 2e^- (E^\circ = 0,536 V/ENH)$$
 (4)

En solution au voisinage de l'inclusion, on peut alors observer les deux réactions d'oxydoréduction chimiques suivantes :

$$I_{3}^{-} + HS^{-} \rightarrow 3I^{-} + S + H^{+}$$
(5)

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$$
 (6)

La figure 4 illustre l'évolution de la dissolution d'une inclusion sur un acier doux de type X70 (C < 0,1 %, Si 0,8 %, Mn 1,25 %) en fonction du temps dans une solution de Kl (50 mM). Ces images SECM ont été obtenues avec une

sonde de platine de 5 µm de rayon. La ligne de base des cartographies correspond à un courant de 90 nA, c'est-àdire au courant d'oxydation des ions iodures. Selon les zones explorées, il est possible d'observer un ou deux sites de dissolution avec d'importants courants, ou une multitude de sites actifs, de plus petites tailles, caractérisés par des courants très faibles. La figure 4 met en évidence une seule zone d'activité d'environ 100 µm de diamètre sur une surface de 450 x 1 000 µm². La diminution de l'intensité du pic de courant avec le temps correspond à une diminution de la quantité d'espèces générées par l'inclusion. Plus généralement, les sites de dissolution qui restent actifs pendant de grandes périodes (1 à 3 heures) sont ceux qui génèrent les plus forts courants de détection à la sonde. Cette technique permet, par exemple, d'évaluer le nombre d'inclusions/cm² à la surface d'un matériau. Lorsqu'une inclusion est détectée, il est aussi possible de positionner la sonde au voisinage de la zone active pour utiliser des techniques électrochimiques classiques sur la sonde (voltampérométrie cyclique, impédance...) et de caractériser les mécanismes réactionnels.

Il faut également noter que le SECM permet la caractérisation d'échantillons sans les polariser. Dans l'exemple précédent, le coupon d'acier est immergé en solution et laissé à son potentiel de corrosion.

Génération d'une piqûre unique sur le fer

Pour étudier l'évolution d'une piqûre, il faut être capable de la localiser de manière similaire à ce qui a été présenté pour la détection de la dissolution d'une inclusion présentée sur la *figure 4*. Cependant, il manque alors une partie de l'information entre le moment où la piqûre s'est amorcée et le moment où elle a été effectivement détectée. Afin de caractériser les premiers instants d'initiation et de propagation de la piqûre, une solution consiste à l'amorcer en générant localement une quantité contrôlée d'ions chlorure au moyen d'une microélectrode d'AgCl [21-22] (*figure 5a*). Ce dépôt sert de réservoir en ions chlorure que l'on peut libérer par réduction au voisinage d'une électrode de fer, provoquant ainsi une piqûre unique. Les courbes de



Figure 5 - Formation d'une piqûre unique sur une électrode de fer dans un tampon borate pH = 8,4. $E_{fer} = 0$ V/ESM (ESM : électrode au sulfate mercureux) ; $E_{sonde} = -0.75$ V/ESM ; distance sonde substrat d = 75 µm. principe de la technique ; (b) évolution des courants sur la sonde et le substrat de fer lors des phases d'initiation et de propagation de la piqûre ; (c) image en microscopie électronique d'une piqûre générée. la figure 5b présentent les variations du courant enregistrées en fonction du temps sur l'électrode de fer et sur la sonde d'argent lors de la génération d'une piqûre en milieu tampon borate (pH = 8,4). Ces courbes mettent en évidence plusieurs étapes de la piqûration. Lorsque la sonde est polarisée à E_{sonde} = -0,750 V/ESS pour générer les chlorures (à t = 55 s), un temps d'induction d'une dizaine de secondes est observé. Il correspond à la concentration et à la diffusion des ions chlorure entre la sonde et l'électrode de fer. Puis, à la rupture de la couche passive, on observe une augmentation rapide du courant de dissolution sur l'électrode de fer, alors que le courant de la sonde tombe brutalement à 0, ce qui indique que tous les ions chlorure ont été générés. Dans la phase suivante, le courant augmente avec le temps caractérisant l'étape de propagation de la piqûre. Une image obtenue par microscopie électronique d'une piqure ainsi produite est donnée figure 5c. L'utilisation de la SECM permet donc de s'affranchir de la distribution spatiale des piqûres pour n'en étudier qu'une seule en fonction de différents paramètres comme la quantité d'ions chlorure nécessaire. le potentiel appliqué à l'électrode de fer, ou la nature et la concentration des espèces contenues dans la solution électrolytique.

Caractérisation d'une réactivité hétérogène d'un alliage AZ91 par SIEL

La SIEL a été utilisée pour l'étude de la corrosion d'alliages de magnésium AZ91. Ces alliages ont une composition moyenne en masse de 90 % de Mg, 9 % de Al et 1 % de Zn. Ils sont composés de deux phases, une phase α caractérisée par une teneur en Al de l'ordre de 3 % et une phase β avec une teneur de l'ordre de 30 %. Ces études ont permis de caractériser la différence de réactivité de l'alliage AZ91 immergé dans une solution de Na₂SO₄.

Les diagrammes d'impédance locale présentés sur la *figure 6* sont corrélés aux mesures classiques d'impédance globale (c'est-à-dire sur l'ensemble de l'électrode), permettant ainsi une analyse plus fine des résultats. L'analyse des mesures globales a mis en évidence une distribution de la constante de temps qui est en général attribuée à une distribution de capacité à la surface de l'électrode. Les mesures locales ont permis de montrer que dans ce cas, ce n'est pas la capacité qui est distribuée sur l'électrode, mais la résistance de transfert de charge,



Figure 6 - Diagrammes d'impédance électrochimique locale de l'alliage de magnésium-zinc-aluminium (AZ91) réalisé à l'aide d'une bi-électrode de platine (20 µm de rayon) dans Na₂SO₄ 1 mM après quatre jours d'immersion au-dessus de la phase α et au-dessus de la phase β .



Figure 7 - Cartographie d'un échantillon de l'alliage de magnésiumzinc-aluminium (AZ91) réalisé avec une bi-électrode à une fréquence de 1 Hz dans une solution Na_2SO_4 (0,1 M).

c'est-à-dire la cinétique de dissolution du magnésium. De plus, l'obtention de diagrammes d'impédance locale pour l'AZ91 a permis d'identifier la contribution de chacune des phases [23], c'est-à-dire de mettre en évidence une réactivité plus importante de la phase α par rapport à la phase β .

Enfin, en se plaçant à une fréquence relativement basse (1 Hz), il est possible de cartographier la réactivité de l'alliage AZ91 (*figure 7*). L'image obtenue est en très bon accord avec la microstructure du matériau montrant que l'hétérogénéité de la réactivité de cet alliage est directement liée à la présence de deux phases.

Conclusions et perspectives

À travers ces différents exemples illustrant l'utilisation de la microscopie électrochimique à balayage (SECM) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIEL) pour étudier les processus de corrosion, il apparaît que ces techniques sont très efficaces. Il est en particulier possible de réaliser des mesures électrochimiques qui allient la résolution spatiale, la résolution temporelle et la sélectivité de la détection. Cependant, vu la complexité et la diversité des mécanismes mis en jeu, le couplage du SECM avec d'autres techniques de mesure, soit in situ, soit ex situ (microscopie électronique à balayage, analyse élémentaire par microsonde à rayons X, microspectrométrie Raman...), s'avère souvent indispensable. Dans ces travaux, l'étude de la réactivité d'un matériau à une échelle locale est placée au centre de la problématique, l'objectif étant de comprendre ou de compléter certaines mesures obtenues par des techniques dites globales.

Remerciements

L'auteur remercie ses collègues du Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques (CNRS UPR 15) pour leur aide et les nombreuses discussions qui ont permis de développer ces thématiques.

Références

- Bard A.J., Faulkner L.R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, 2001.
- [2] Gabrielli C., Electrochemical impedance spectroscopy: principles, instrumentation, and applications, *Physical Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications*, I Rubinstein (ed), Marcel Dekker, **1995**, Chap. 6.
- [3] Keddam M., Anodic dissolution, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice; Marcel Dekker, 1995, Chap. 3.

- [4] Isaacs H.S., The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique, *Corros. Sci.*, 1988, 28, p. 547.
- [5] Cui N., Ma H.Y., Luo J.L., Chiovelli S., Use of scanning reference electrode technique for characterizing pitting and general corrosion of carbon steel in neutral media. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3, p. 716.
- [6] Krawiec H., Vignal V., Oltra R., Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions, *Electrochemistry Communications*, **2004**, 6, p. 655.
- [7] Gabrielli C., Joiret S., Keddam M., Perrot H., Portail N., Rousseau P., Vivier V., Development of a coupled SECM-EQCM technique for the study of pitting corrosion on iron, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, p. B68.
- [8] Gabrielli C., Ostermann E., Perrot H., Vivier V., Beitone L., Mace C., Concentration mapping around copper microelectrodes studied by scanning electrochemical microscopy, *Electrochem. Commun.*, 2005, 7, p. 962.
- [9] Lillard R.S., Moran P.J., Isaacs H.S., A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy. J. Electrochem. Soc., 1992, 139, p. 1007.
- [10] Frateur I., Huang V.M., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V., Experimental issues associated with measurement of local electrochemical impedance, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, p. C719.
- [11] Fan F.R., Bard A., J. Imaging of biological macromolecules on mica in humid air by scanning electrochemical microscopy, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **1999**, *96*, p. 14222.
 [12] Fleischmann M., Pons S., Rolinson D.R., Schmidt P.P.,
- [12] Fleischmann M., Pons S., Rolinson D.R., Schmidt P.P., Ultramicroelectrodes, Datatech Systems Inc., Morganton, NC, 1987.
- [13] Bard A.J., Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles, Scanning Electrochemical Microscopy; A.J. Bard, M.V. Mirkin, (eds), Marcel Dekker, 2001, Chap. 1.
- [14] Zou F., Thierry D., Isaacs H.S., A high-resolution probe for localized electrochemical impedance spectroscopy measurements, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, p. 1957.
- [15] Frateur I., Bayet E., Keddam M., Tribollet B., Local redox potential measurement, *Electrochem. Commun.*, **1999**, *1*, p. 336.
- [16] Huang V. M.-W., Vivier V., Orazem M.E., Pebere N., Tribollet B., The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode a global and local impedance analysis, *J. Electrochem.* Soc., 2007, 154, p. C81.

- [17] Huang V. M.-W., Vivier V., Orazem M.E., Pebere N., Tribollet B., The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions. A global and local impedance analysis, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, p. C99.
- [18] Amemiya S., Guo J., Xiong H., Gross D.A., Biological applications of scanning electrochemical microscopy: chemical imaging of single living cells and beyond, *Anal. Bio. Chem.*, **2006**, *386*, p. 458.
 [19] Bard A.J., Fan F.-R. F., Mirkin M.V., Scanning electrochemical
- [19] Bard A.J., Fan F.-R. F., Mirkin M.V., Scanning electrochemical microscopy, *Physical Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*, I. Rubinstein (ed), Marcel Dekker, **1995**, Chap. 5.
- [20] Paik C.H., White H.S., Alkire R.C., Scanning electrochemical microscopy detection of dissolved sulfur species from inclusions in stainless steel, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147, p. 4120.
- [21] Gabrielli C., Joiret S., Keddam M., Perrot H., Portail N., Rousseau P., Vivier V., A SECM assisted EQCM study of iron pitting, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, p. 7706.
- [22] Fushimi K., Seo M., Initiation of a local breakdown of passive film on iron due to chloride ions generated by a liquid-phase ion gun, *J. Electrochem.* Soc., 2001, 148, p. B450.
- [23] Galicia-Aguilar G., Étude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91, Thèse de l'Université Paris 6, juillet 2006.

Vincent Vivier

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques, Université Paris 6*.

* Université Pierre et Marie Curie, case courrier 133 CNRS UPR 15. Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques, 4 place Jussieu 75005 Paris. Courriel : vincent.vivier@upmc.fr



S'occuper du monde entier, une personne à la fois....

Johnson & Johnson est le leader mondial dans le domaine de la santé au travers de ses 3 domaines d'activité : la Pharmacie, les Produits de santé et le Consumer.

Nous avons plus de 250 filiales dans 57 pays représentant 120.200 salariés dans le monde .

En France, J&J Consumer conçoit, développe et commercialise des produits d'hygiène et de beauté au travers de ses marques phares : RoC, Neutrogena, Biafine, Compeed, Laboratoires Vendôme, Persavon, Le Petit Marseillais, Nett, Ob, et Tricostéril.

Nos scientifiques développent des produits cosmétiques pour les adultes et les bébés pour les marchés internationaux.

Notre force : l'innovation permanente, l'environnement international, le leadership, notre personnel et notre diversité.

Notre Credo : le défi de mettre les besoins et le bien-être des personnes que nous servons avant tout..

Caring for the world, one person at a time

Johnson and Johnson is the world's premier consumer health company, with 3 main fields of activity: Pharmaceutics, Health and Consumer Products

We have more than 250 operating companies located in 57 countries employing 120,200 people around the world.

In France, J&J Consumer conceives, develops and commercializes beauty and care products namely their key brands: RoC, Neutrogena, Biafine, Compeed, Laboratoires Vendôme, Persavon, Le Petit Marseillais, Nett, Ob, Tricostéril.

Our scientists develop cosmetic products for adults and babies for international markets.

We credit our strength to a consistent approach of management : permanent innovation, international environment, leading role, our personnel and diversity

Above all, Our Credo challenges us to put the needs and wellbeing of the people we serve *first*.

Campus de Maigremont 27100 Val de Reuil - France Tel 33 (0)2 32 61 72 00