



**HAL**  
open science

# Etude du comportement stochastique de systèmes diphases par analyse couplée du bruit électrochimique et d'images vidéo.

Hanane Bouazaze

► **To cite this version:**

Hanane Bouazaze. Etude du comportement stochastique de systèmes diphases par analyse couplée du bruit électrochimique et d'images vidéo.. Chimie. Université Paris VI, 2005. Français. NNT : 2005PAO66186 . tel-01496362

**HAL Id: tel-01496362**

**<https://theses.hal.science/tel-01496362>**

Submitted on 27 Mar 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : CHIMIE-PHYSIQUE

*Présentée par :*

**Hanane BOUAZAZE**

*Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de PARIS VI*

*Sujet de la thèse :*

**ETUDE DU COMPORTEMENT STOCHASTIQUE DE SYSTEMES DIPHASIQUES  
PAR ANALYSE COUPLEE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE  
ET D'IMAGES VIDEO**

*Soutenue le 20 septembre 2005 devant le jury composé de :*

M. Christian FIAUD, Professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie	Président
Mme Agnès MONTILLET, Maître de Conférence à l'Université de Nantes	Rapporteur
M. Abderrazak LATIFI, Professeur à l'ENSIC de Nancy	Rapporteur
M. Patrick OZIL, Professeur à l'ENSEEG de Grenoble	Examineur
M. François HUET, Directeur de Recherche au CNRS	Directeur de thèse



## LISTE DES SYMBOLES

- $a_e$  : rayon de l'électrode (m), chapitre II
- $a_p$  : rayon d'une bille (m), chapitre II
- $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
- $D_{int}$  : diamètre intérieur des tuyaux (m)
- $d_m$  : diamètre moyen des gouttelettes d'huile (m)
- $D_t$  : intervalle de temps entre l'impulsion de déclenchement et la réception du signal d'enregistrement de la première image sur le disque (s)
- $E$  : potentiel faradique (V)
- $e$  : rendement du dégagement gazeux
- $E_{corr}$  : potentiel de corrosion (V)
- $\Delta E$  : fluctuation du potentiel faradique de l'électrode (V)
- $F$  : constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ )
- $f_{100}$  : fréquence de 100 kHz (Hz)
- $f_c$  : fréquence de coupure (Hz)
- $f_e$  : fréquence d'échantillonnage (Hz)
- $f_{max}$  : fréquence maximum d'analyse (Hz)
- $f_{min}$  : fréquence minimum d'analyse (Hz)
- $\Delta f$  : résolution en fréquence (Hz)
- $G$  : gain d'un amplificateur
- $I$  : courant (A)
- $i$  : densité de courant ( $\text{A/m}^2$ )
- $I_s$  : courant continu stationnaire (A)
- $I_{100}$  : amplitude du courant alternatif à 100 kHz (A)
- $i_{100}$  : composante sinusoïdale du courant à 100 kHz (A)
- $\Delta I_b$  : bruit blanc en courant (A)
- $\Delta I$  : fluctuation du courant (A)
- $\kappa$  : conductivité de l'électrolyte ( $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ )
- $N$  : nombre de d'enregistrements temporels utilisés pour calculer une d.s.p.
- $N_{acq}$  : nombre d'enregistrements temporels utilisés pour analyser les sauts de  $R_e$



$N_{ima}$  : nombre d'images acquises pour calculer la taille moyenne des bulles  
 $N_b$  : nombre de départs de bulles  
 $N_g$  : nombre de gouttelettes analysées  
 $r$  : valeur de résistance (ohm)  
 $R$  : résistance de mesure du courant (ohm)  
 $r_b$  : rayon d'une bille (m), chapitre III  
 $r_c$  : rayon des cercles dans la transformation de Hough (m)  
 $r_d$  : rayon de détachement d'une bulle (m)  
 $r_{d,dsp}$  : rayon moyen de détachement des bulles donné par la d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  (m)  
 $r_{d,ima}$  : rayon moyen de détachement des bulles donné par les images (m)  
 $r_e$  : rayon de l'électrode (m), chapitre III  
 $R_e$  : résistance d'électrolyte ( $\Omega$ )  
 $R_{e,0\%}$  : résistance d'électrolyte mesurée en l'absence d'huile (ohm)  
 $\Delta R_{e,norm}$  : variation de résistance d'électrolyte théorique normalisée  
 $\Delta R_e$  : fluctuation de résistance d'électrolyte (ohm)  
 $R_{e,N}$  : résistance d'électrolyte théorique donnée par la formule de Newman (ohm)  
 $R_p$  : résistance de polarisation de l'électrode (ohm)  
 $R_t$  : résistance de transfert de l'électrode (ohm)  
 $Re$  : nombre de Reynolds  
 $\Delta R_p$  : variation de la résistance de polarisation (ohm)  
 $S$  : Surface de l'électrode ( $m^2$ )  
 $T$  : durée d'acquisition (s)  
 $T_{acq}$  : durée de chaque enregistrement temporel (s)  
 $T_{att}$  : temps d'attente entre deux images (s)  
 $T_{fich}$  : temps correspondant à l'image "ima1" enregistré dans le fichier des temps (s)  
 $T_{lect}$  : temps de lecture d'une image pleine résolution (s)  
 $T_{mort}$  : temps mort entre les images "acq0" et "ima1" (s)  
 $T_{obt}$  : durée d'ouverture de l'obturateur de la caméra (s)  
 $\Delta T$  : variation de température ( $^{\circ}C$ )  
 $\Delta t$  : intervalle de temps entre deux instants d'échantillonnage du signal (s)

$\Delta t_{ima}$  : intervalle de temps entre 2 images successives (s)  
 $V$  : d.d.p. entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (V)  
 $v$  : vitesse de circulation de l'électrolyte (m/s)  
 $v_{100}$  : composante sinusoïdale de tension à 100 kHz (V)  
 $V_o$  : volume molaire de gaz ( $m^3$ )  
 $\Delta V$  : fluctuation du potentiel de l'électrode (V)  
 $v_b$  : volume moyen du gaz dégagé ( $m^3$ )  
 $\langle X \rangle$  : valeur moyenne de la grandeur  $X$  (unité de  $X$ )

### Liste des symboles grecs

$\varepsilon$  : erreur relative  
 $\phi$  : potentiel électrique dans la solution (V)  
 $\phi_0$  : potentiel appliqué à la surface de l'électrode métallique (V)  
 $\phi_e$  : potentiel de l'électrode dans le système de coordonnées de l'ellipsoïde de révolution aplati (V)  
 $\phi_p$  : potentiel de la bille dans le système de coordonnées sphériques (V)  
 $\theta$  : angle de contact entre la bille et l'électrode ( $^\circ$ )  
 $\rho$  : masse volumique ( $g/m^3$ )  
 $\eta_T$  : surtension totale (V)  
 $\eta_{ohm}$  : surtension ohmique (V)  
 $\eta_a$  : surtension d'activation (V)  
 $\eta_c$  : surtension de concentration (V)  
 $\Psi_X$  : densité spectrale de puissance (d.s.p.) de la grandeur  $X$  ((unité de  $X$ ) $^2$  Hz $^{-1}$ )  
 $\lambda$  : nombre moyen de bulles se dégageant par unité de temps ( $\lambda_{dsp}, \lambda_{acq}, \lambda_{ima}$  : valeurs obtenues respectivement par les d.s.p., les enregistrements temporels et les images) (s $^{-1}$ )  
 $\phi$  : rapport entre le volume d'huile et celui du mélange (%)  
 $\Omega$  : vitesse angulaire de rotation de l'électrode (rad s $^{-1}$ )  
 $\nu$  : viscosité cinématique de l'électrolyte (m $^2$  s $^{-1}$ )  
 $\sigma$  : écart-type d'une grandeur aléatoire



# SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------	---

## CHAPITRE I : TECHNIQUES DE MESURE

Introduction	3
I.1. Bruit électrochimique	3
I.1.1. Mesure du bruit en régulation galvanostatique	4
I.1.2. Mesure du bruit en régulation potentiostatique	7
I.1.3. Acquisition et traitement du signal	9
I.1.4. Problèmes expérimentaux liés à la mesure du bruit	11
I.2. Impédance électrochimique	14
I.2.1. Mesure d'impédance en régulation galvanostatique	14
I.2.2. Mesure d'impédance en régulation potentiostatique	15
I.3. Acquisition d'images	16
I.3.1. Présentation du matériel	17
I.3.2. Mise au point de l'éclairage pour une électrode horizontale	18
I.3.3. Couplage des techniques bruit - images	21
I.3.3.1. Couplage avec un seul signal de synchronisation	21
I.3.3.2. Couplage avec deux signaux de synchronisation	26
I.3.4. Mise au point de l'acquisition d'images en mode 50 images par seconde	28
I.3.5. Détermination des position et taille des bulles par traitement automatique des images	30
Références	35
Annexe I-1. Programme de calcul des positions et tailles des bulles	36

## CHAPITRE II : INFLUENCE DES BULLES SUR LA DISTRIBUTION PRIMAIRE DU COURANT ET SUR LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE

Introduction	39
--------------	----

II.1. Calcul théorique de la perturbation des lignes de courant par une bille sphérique isolante en contact avec l'électrode	40
II.1.1. Présentation du problème	40
II.1.2. Calcul de la distribution du potentiel dans la solution par la méthode de collocation	42
II.1.3. Calcul de la variation de résistance d'électrolyte due à la présence de la bille	47
II.2. Etude expérimentale de la variation de résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille isolante en contact ou au-dessus de l'électrode	52
II.2.1. Conditions expérimentales	52
II.2.2. Analyse des résultats de la troisième série d'expériences	56
II.2.3. Analyse des résultats des deux premières séries d'expériences	61
II.3. Etude théorique de l'influence de l'angle de contact d'une bille isolante sur la résistance d'électrolyte	63
II.4. Etude de l'influence des bulles attachées à l'électrode sur l'amplitude du saut de résistance d'électrolyte dû au départ de l'une d'entre elles	66
II.4.1. Etude théorique	66
II.4.2. Etude expérimentale	69
Conclusion	75
Références	77
Annexe II-1. Systèmes de coordonnées sphériques et de l'ellipsoïde de révolution aplati	78
1. Système de coordonnées sphériques de centre O' ( $x_0, y_0, z_0$ )	78
2. Système de coordonnées elliptiques (centre O)	78
3. Système de coordonnées de l'ellipsoïde de révolution aplati (centre O)	79
Annexe II-2. Calcul de la résistance d'électrolyte pour une électrode à disque en contact avec une sphère isolante	80

### CHAPITRE III : ETUDE DU DEGAGEMENT D'HYDROGENE SUR ELECTRODE HORIZONTALE PAR ANALYSE COUPLEE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE ET D'IMAGES VIDEO

Introduction	81
III.1. Revue bibliographique	82
III.1.1. Aspect physique du dégagement gazeux	82

III.1.2. Aspect électrochimique du dégagement gazeux	85
III.1.3. Application du bruit électrochimique au dégagement gazeux	91
III.2. Modélisation des fluctuations de résistance d'électrolyte	93
III.3. Conditions expérimentales	97
III.4. Analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte et des images vidéo	100
III.4.1. Calcul des paramètres $\lambda$ et $\langle \Delta R_e^2 \rangle$ dans les domaines temps et fréquence	100
III.4.2. Comparaison des valeurs de $\lambda$ et $\langle \Delta R_e^2 \rangle$ obtenues	102
III.4.2.1. Dégagement d'hydrogène de densité de courant inférieure à 100 mA/cm <sup>2</sup>	102
III.4.2.2. Dégagement d'hydrogène de densité de courant supérieure à 100 mA/cm <sup>2</sup>	106
III.4.3. Calcul du rayon moyen de détachement des bulles et comparaison aux images	108
III.4.3.1. Dégagement d'hydrogène de densité de courant inférieure à 100 mA/cm <sup>2</sup>	108
III.4.3.2. Dégagement d'hydrogène de densité de courant supérieure à 100 mA/cm <sup>2</sup>	111
III.4.4. Analyse individuelle des sauts de résistance d'électrolyte	114
III.4.4.1. Origine des sauts de résistance d'électrolyte	114
III.4.4.2. Amplitude des sauts de résistance d'électrolyte dus au départ d'une bulle	115
III.5. Origine des fluctuations de potentiel	117
III.5.1. Dégagement d'hydrogène de densité de courant inférieure à 100 mA/cm <sup>2</sup>	118
III.5.2. Dégagement d'hydrogène de densité de courant supérieure à 100 mA/cm <sup>2</sup>	120
Conclusion	122
Références	125

**CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT STOCHASTIQUE DE  
MELANGES HUILE-SAUMURE PAR L'ANALYSE COUPLEE  
DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE ET DES IMAGES VIDEO**

Introduction	128
IV.1. Revue bibliographique	130
IV.2. Etude de mélanges huile-saumure confinés dans une cellule électrochimique	131
IV.2.1. Conditions expérimentales	131
IV.2.2. Analyse du comportement stationnaire de l'électrode par impédance	134
IV.2.3. Analyse des fluctuations de courant traversant l'électrode	138

IV.2.4. Influence du pourcentage d'huile sur la résistance d'électrolyte	143
IV.2.4.1. Analyse de la résistance d'électrolyte moyenne	144
IV.2.4.2. Comparaison des valeurs de $\langle R_e \rangle$ avec celles des modèles théoriques sur la conductivité des milieux hétérogènes	144
IV.2.4.3. Analyse des fluctuations de la résistance d'électrolyte	156
IV.2.5. Analyse des images vidéo du mélange huile-saumure	163
IV.2.5.1. Dispositif expérimental	163
IV.2.5.2. Distribution des tailles de gouttelettes d'huile sans surfactant	164
IV.2.5.3. Distribution des tailles de gouttelettes d'huile avec surfactant	167
IV.2.6. Conclusion	169
IV.3. Etude de mélanges huile-saumure en circulation dans un canal	170
IV.3.1. Conditions expérimentales	171
IV.3.2. Analyse des fluctuations du courant traversant les électrodes	173
IV.3.3. Analyse de la valeur moyenne et des fluctuations de la résistance d'électrolyte	174
IV.3.3.1. Vitesse de circulation égale à 1,02 m/s	175
IV.3.3.2. Vitesse de circulation égale à 1,13 m/s	179
IV.3.3.3. Vitesse de circulation égale à 1,92 m/s	181
IV.3.3.4. Comparaison des résultats	184
IV.3.4. Analyse des images vidéo du mélange	187
IV.3.4.1. Dispositif expérimental	187
IV.3.4.2. Vitesse de circulation égale à 1,02 m/s	188
IV.3.4.3. Vitesse de circulation égale à 1,13 m/s	190
IV.3.4.4. Vitesse de circulation égale à 1,92 m/s	191
IV.3.4.5. Influence de la vitesse sur le diamètre moyen des gouttelettes d'huile	192
IV.3.5. Conclusion	193
Conclusion	194
Références	196
CONCLUSION	199
Résumé	203

## INTRODUCTION

Un nombre croissant de procédés et de problèmes industriels mettent en lumière l'importance des phénomènes électrochimiques en milieu diphasique où une seconde phase, qu'elle soit gazeuse, liquide ou solide, est dispersée à des échelles variables. L'analyse du bruit électrochimique généré par ces systèmes, c'est-à-dire des fluctuations aléatoires du courant traversant l'électrode de travail, de son potentiel, et de la résistance d'électrolyte (impédance haute fréquence de l'électrode de travail), permet d'obtenir des informations sur les événements élémentaires à l'origine des fluctuations, que ne permettent pas d'atteindre les techniques électrochimiques classiques (impédance, courbe courant-tension, voltamétrie) qui donnent des informations moyennées dans le temps et sur la surface de l'électrode de travail. Cependant, la complexité des signaux aléatoires mesurés rend parfois difficile leur interprétation et l'obtention des informations électrochimiques recherchées. Il est alors nécessaire de coupler les techniques de bruit avec d'autres techniques pour obtenir des informations supplémentaires et permettre une meilleure compréhension des signaux de bruit électrochimique.

Le but de ce travail consiste à coupler les mesures de bruit électrochimique (essentiellement les fluctuations de résistance d'électrolyte du système) à des mesures optiques consistant en l'acquisition d'images vidéo du système étudié. L'analyse couplée des images et des signaux aléatoires est appliquée à l'étude de phénomènes dont le comportement aléatoire est fortement marqué, à savoir le dégagement de bulles gazeuses sur électrode en milieu liquide et l'écoulement de mélanges huile-saumure de composition variée.

Nous décrivons dans le premier chapitre de ce mémoire les techniques expérimentales utilisées pendant cette étude : impédance électrochimique, bruit électrochimique, acquisition d'images vidéo, ainsi que le couplage des acquisitions d'images et de bruit pour connaître à quel instant précis d'un enregistrement temporel du bruit électrochimique correspond une image donnée.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons une étude théorique et expérimentale pour comprendre l'influence du départ d'une bulle de taille et de position données sur la valeur de la résistance d'électrolyte. Pour cela, nous commencerons par calculer et mesurer la variation de résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille sphérique isolante simulant



une bulle sur une électrode horizontale, avant d'étudier l'influence de l'angle de contact de la bulle se détachant, puis celle de l'encombrement de l'électrode par les bulles en train de grossir.

Le troisième chapitre verra l'application des techniques et résultats présentés dans les chapitres précédents pour caractériser le dégagement de bulles d'hydrogène en milieu acide sur une électrode de platine horizontale à partir des fluctuations de résistance d'électrolyte générées par la croissance et le départ des bulles. Il s'agira en particulier de déterminer le rayon moyen de détachement des bulles et leur fréquence de libération. Nous présenterons le modèle qui permet d'estimer les paramètres recherchés et confronterons ensuite les valeurs données par ce modèle aux valeurs obtenues par l'analyse des images du dégagement. Nous pourrons alors déterminer la limite de validité de ce modèle lorsque le courant d'électrolyse augmente et que le dégagement gazeux s'intensifie. Le couplage des acquisitions du bruit et des images permettra également une analyse individuelle des sauts de résistance d'électrolyte dus aux départs des bulles pour déterminer l'origine de chaque saut, qui peut être soit un départ de bulle simple, soit un départ simultané de deux bulles qui coalescent, soit la coalescence de deux bulles qui restent attachées à l'électrode, et analyser l'amplitude du saut en conséquence.

L'objet du dernier chapitre consiste à analyser les fluctuations de courant et de résistance d'électrolyte près d'une électrode, ou entre deux électrodes, de fer au potentiel de corrosion provoquées par l'écoulement de mélanges huile-saumure, présentant donc deux phases de conductivité très différentes, d'abord dans une cellule électrochimique où le brassage du mélange sera assuré par la rotation d'un barreau aimanté, puis dans un écoulement en canal où le mélange circulera à une vitesse comprise entre 1 et 2 m/s. Le but sera d'obtenir des informations sur la composition du mélange près de l'électrode (ou des électrodes) et sur le type d'écoulement hydrodynamique de ces mélanges. On analysera la valeur moyenne et l'amplitude des fluctuations de résistance d'électrolyte et l'on comparera les résultats expérimentaux aux prédictions du modèle théorique de Maxwell sur la conductivité électrique des milieux hétérogènes. L'analyse des images vidéo prises près de la paroi de la cellule et du canal permettra d'étudier la distribution de taille des gouttelettes d'huile.

# CHAPITRE I

## TECHNIQUES DE MESURE

Au cours de ce chapitre, on étudiera les techniques pour d'une part mesurer le bruit et l'impédance électrochimiques d'une interface métal-électrolyte régulée galvanostatiquement ou potentiostatiquement, et d'autre part acquérir des séquences d'images vidéo des phénomènes se déroulant à l'interface. On étudiera alors le couplage des techniques bruit - images, le but étant de connaître sur un enregistrement temporel des fluctuations d'un signal à quels instants ont été acquises les images ; en d'autres termes, il s'agit de parvenir à positionner correctement l'axe des temps de l'acquisition des images par rapport à celui de l'enregistrement des fluctuations.

### I.1. BRUIT ÉLECTROCHIMIQUE

La mesure du bruit d'une interface électrochimique consiste à mesurer les fluctuations de potentiel (cas d'une interface polarisée galvanostatiquement) ou les fluctuations de courant (cas d'une interface polarisée potentiostatiquement) générées par les processus électrochimiques, comme par exemple la germination et le détachement de bulles à la surface d'une électrode en milieu liquide. Il faut noter que ces phénomènes élémentaires ne sont pas accessibles par les techniques électrochimiques classiques, comme l'impédance électrochimique, car celles-ci ne donnent que des informations moyennées dans le temps et sur la surface de l'électrode, et ne renseignent donc que sur le comportement moyen de l'électrode.

Pour une meilleure analyse des fluctuations de potentiel ou de courant, il est nécessaire de mesurer en même temps les fluctuations de la résistance d'électrolyte (limite haute fréquence de l'impédance électrochimique) de la cellule. En effet, les fluctuations de potentiel et de courant dépendent de nombreux paramètres (surface active, concentrations des espèces réactives, conductivité de l'électrolyte, température, vitesse de l'électrolyte...) alors que la résistance d'électrolyte ne dépend que de la surface active de l'électrode et de la conductivité de la solution près de l'électrode. Pour un milieu suffisamment conducteur, comme ceux utilisés dans ce travail, les fluctuations de résistance d'électrolyte renseignent directement sur les variations de surface active (par exemple dues aux phénomènes d'écran provoqués par la

présence de bulles gazeuses ou de gouttelettes d'huile sur ou au voisinage de l'électrode) indépendamment des fluctuations des autres grandeurs. Un dispositif a donc été mis au point au laboratoire par F. Huet pour mesurer simultanément les fluctuations de courant ou de potentiel, selon la régulation utilisée, et les fluctuations de la résistance d'électrolyte. La technique de mesure dans les deux types de régulation est présentée ci-dessous.

### I.1.1. Mesure du bruit en régulation galvanostatique

Dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes, la différence de potentiel  $V$  entre l'électrode de travail (E.T.) et l'électrode de référence (E.R.) est égale à :

$$V = E + R_e I \quad (\text{I-1})$$

où  $E$  correspond au potentiel électrochimique de l'électrode, déterminé par les processus faradiques,  $R_e$  la résistance d'électrolyte et  $I$  le courant circulant entre la contre-électrode (C.E.) et l'E.T.

Sous régulation galvanostatique, les événements aléatoires (détachement de bulles, passage de gouttelettes d'huile...) provoquent des fluctuations du potentiel de l'électrode et de la résistance d'électrolyte, notées respectivement  $\Delta E(t)$  et  $\Delta R_e(t)$ , de sorte que les fluctuations de potentiel mesurées  $\Delta V(t)$  s'écrivent :

$$\Delta V(t) = \Delta E(t) + \Delta R_e(t) I \quad (\text{I-2})$$

où  $I$  est le courant constant imposé. La technique de mesure simultanée de  $\Delta R_e(t)$  et  $\Delta V(t)$  consiste à additionner au courant continu  $I$  une composante sinusoïdale à une fréquence suffisamment haute ( $f_{100} = 100$  kHz) pour que la capacité de double couche n'ait plus d'effet sur l'impédance de l'électrode qui se réduit donc à la résistance d'électrolyte :

$$i_{100}(t) = I_{100} \sin(2\pi f_{100} t) \quad (\text{I-3})$$

où  $I_{100}$  représente l'amplitude du courant alternatif. La différence de potentiel entre l'E.T. et l'E.R. est alors la somme de trois termes :

$$\langle V \rangle + \Delta V(t) + v_{100}(t) \quad (\text{I-4})$$

où  $\langle V \rangle$  est le potentiel moyen,  $\Delta V(t)$  représente les fluctuations du potentiel, et  $v_{100}(t)$  la composante sinusoïdale à 100 kHz :

$$v_{100}(t) = R_e I_{100} \sin(2\pi f_{100} t) \quad (\text{I-5})$$

L'amplitude  $I_{100}$  est choisie de sorte que l'amplitude moyenne crête-crête (cc) du signal  $v_{100}$  soit de l'ordre de quelques dizaines de millivolts pour que la réponse du système électrochimique soit linéaire. Une amplitude de l'ordre de 50 mV a été souvent employée mais des amplitudes plus fortes ont été parfois utilisées pour améliorer la précision des mesures, les systèmes électrochimiques restant quand même linéaires en haute fréquence puisque leur impédance se réduit à la résistance d'électrolyte.

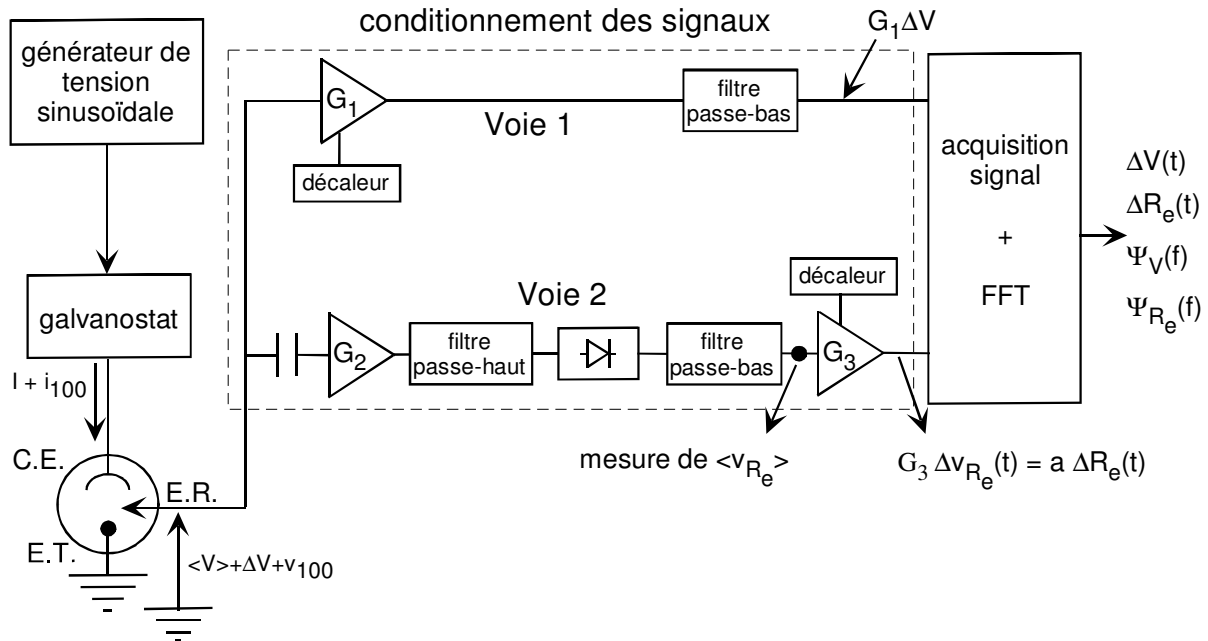


Figure I-1. Dispositif expérimental permettant de mesurer simultanément les fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte en mode galvanostatique.

Le schéma électrique de la figure I-1 montre la manière dont sont extraites du signal en tension mesuré entre l'E.T. et l'E.R., les composantes  $\Delta V(t)$  et  $\Delta R_e(t)$  mesurées simultanément sur les deux voies :

- la voie 1 mesure les fluctuations de potentiel  $\Delta V(t)$  : le signal est amplifié par un amplificateur de gain  $G_1$  qui élimine la composante continue  $\langle V \rangle$  à l'aide d'un décaleur de tension, puis la composante sinusoïdale à 100 kHz est éliminée par un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est égale à 10 kHz. A l'entrée du convertisseur analogique-numérique (CAN) du système d'acquisition des signaux le signal de tension a pour valeur  $G_1 \Delta V(t)$  ;
- dans la voie 2, la composante continue  $\langle V \rangle$  est éliminée par un premier filtre passe-haut, ensuite le signal est amplifié par un facteur  $G_2$  et les fluctuations de potentiel sont

éliminées par un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure est égale 20 kHz ; la composante sinusoïdale à 100 kHz est alors redressée par une diode et un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est égale 10 kHz intègre le signal redressé. L'amplitude du signal résultant  $v_{R_e}$  est proportionnelle à l'amplitude de la composante à 100 kHz ; la valeur moyenne de  $v_{R_e}$  est ainsi une fonction affine de la valeur moyenne de  $R_e$  :

$$\langle v_{R_e} \rangle = a \langle R_e \rangle + c \quad (\text{I-6})$$

Les constantes  $a$  et  $c$  sont mesurées par une procédure de calibrage qui consiste à remplacer la cellule électrochimique par une boîte de résistances variables et à mesurer la valeur de  $\langle v_{R_e} \rangle$  pour chaque valeur de résistance  $r$ . A titre d'exemple la figure I-2 montre une courbe de calibrage mesurée lors de l'étude d'un dégagement gazeux : on peut constater une linéarité parfaite de la courbe lorsque la tension de sortie moyenne  $\langle v_{R_e} \rangle$  est comprise entre 0,2 et 0,9 V. Lors des études sur une cellule électrochimique, la mesure de la tension moyenne  $\langle v_{R_e} \rangle$  permet de remonter à la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte grâce à la relation I-6. Cette dernière valeur correspond parfaitement à celle de la résistance d'électrolyte mesurée par impédancemétrie.

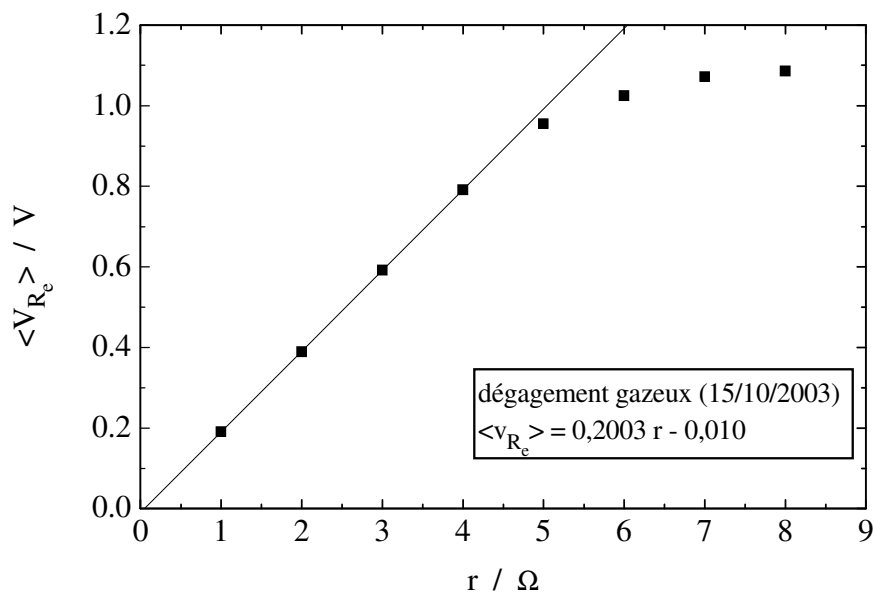


Figure I-2. Exemple de courbe de calibrage du dispositif de mesure des fluctuations de résistance d'électrolyte en mode galvanostatique (excitation  $22 \text{ mA}_{cc}$  à 100 kHz).

Les fluctuations de la résistance d'électrolyte modulent l'amplitude du signal  $v_{100}$ , ce qui induit des fluctuations du signal  $v_{R_e}(t)$  autour de sa valeur moyenne qui s'écrivent :

$$\Delta v_{R_e}(t) = a \Delta R_e(t) \tag{I-7}$$

La connaissance du coefficient de proportionnalité  $a$  et la mesure de  $\Delta v_{R_e}(t)$ , effectuée sur la figure I-2 après l'étage d'amplification de gain  $G_3$  qui est muni d'un décaleur de niveau continu, permettent de remonter aux variations de  $\Delta R_e(t)$ .

### I.1.2. Mesure du bruit en régulation potentiostatique

De façon similaire, en régime potentiostatique, une tension sinusoïdale  $v_{100}$  à fréquence 100kHz est superposée au potentiel appliqué  $V$ , la réponse en courant s'écrivant :

$$\langle I \rangle + i_{100}(t) + \Delta I(t) \tag{I-8}$$

où  $\langle I \rangle$  représente le courant moyen continu,  $\Delta I$  les fluctuations du courant et  $i_{100} = v_{100}/R_e$  la composante sinusoïdale à 100 kHz dont l'amplitude est inversement proportionnelle à  $R_e$ .

La figure I-3 représente le montage de mesure. Comme en régulation galvanostatique, deux voies de mesures sont utilisées, l'une pour mesurer les fluctuations de courant  $\Delta I$ , l'autre pour mesurer les fluctuations de résistance  $\Delta R_e$ . Le courant est mesuré à partir de la tension aux bornes de la résistance  $R$  dans le circuit de C.E., amplifiée par un amplificateur différentiel de gain  $G$ .

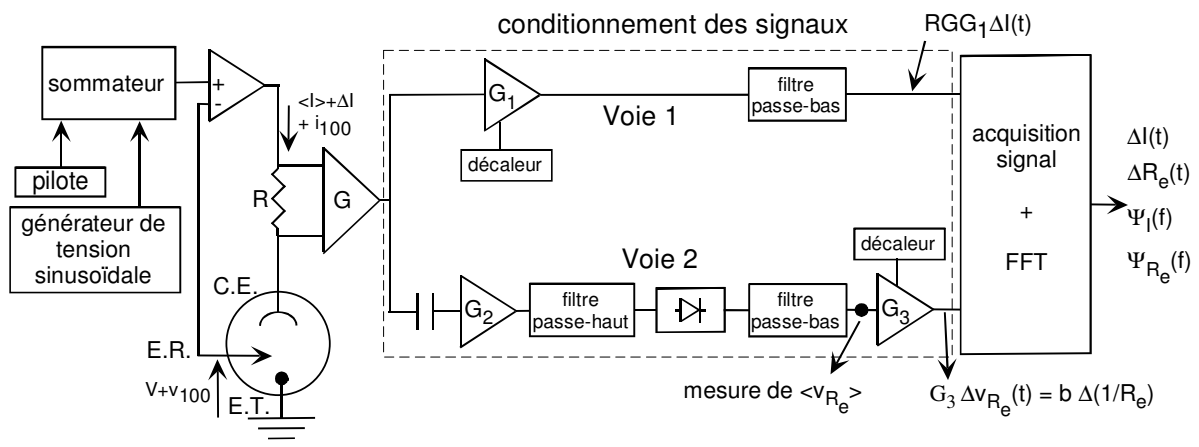


Figure I-3. Dispositif expérimental permettant de mesure simultanément les fluctuations de courant et de résistance d'électrolyte en mode potentiostatique.

- dans la voie de mesure du courant cette tension est d'abord amplifiée par un amplificateur de gain  $G_1$  qui élimine la composante continue  $\langle I \rangle$  à l'aide d'un décaleur ; la composante sinusoïdale à 100 kHz est ensuite supprimée par le filtre passe-bas. A l'entrée du système d'acquisition de données, les fluctuations de courant sont ainsi mesurées par le signal de tension  $R G_1 \Delta I(t)$ .
- la voie de mesure de la résistance d'électrolyte est identique à celle représentée dans la figure I-1. L'amplitude du signal résultant  $v_{R_e}$  est proportionnelle à l'amplitude de la composante  $v_{100}/R_e$  à 100 kHz ; la valeur moyenne de  $v_{R_e}$  est ainsi une fonction affine de la valeur moyenne de  $R_e$  :

$$\langle v_{R_e} \rangle = b \frac{1}{\langle R_e \rangle} + d \quad (\text{I-9})$$

Comme en régime galvanostatique, les constantes  $b$  et  $d$  sont mesurées par une procédure de calibrage qui consiste à remplacer la cellule électrochimique par une résistance variable  $r$ . A titre d'exemple la figure I-4 montre deux courbes de calibrage donnant  $\langle v_{R_e} \rangle$  en fonction de  $1/r$  mesurée lors de l'étude des mélanges huile-saumure : on peut constater encore la linéarité parfaite de ces courbes. La relation I-9 est utilisée en pratique pour déterminer la valeur de  $\langle R_e \rangle$  à partir de la valeur de  $\langle v_{R_e} \rangle$  lors des mesures électrochimiques.

Les fluctuations de la résistance d'électrolyte se traduisent par des fluctuations du signal de sortie  $v_{R_e}$  proportionnelles aux fluctuations de  $1/R_e$ , et donc proportionnelles aux fluctuations  $\Delta R_e$  lorsque celles-ci sont de faible amplitude :

$$\Delta v_{R_e}(t) = b \Delta \left( \frac{1}{R_e} \right) = - \frac{b}{\langle R_e \rangle^2} \Delta R_e(t) \quad (\text{I-10})$$

Pour remonter aux fluctuations de  $\Delta R_e(t)$  à partir de celles de  $\Delta v_{R_e}(t)$ , mesurées sur la figure I-4 après l'étage d'amplification de gain  $G_3$  et de décalage du niveau continu, il est donc nécessaire en régime potentiostatique, non seulement de connaître le coefficient de proportionnalité  $b$ , mais également de déterminer la valeur de  $\langle R_e \rangle$  à l'aide de la relation I-9.

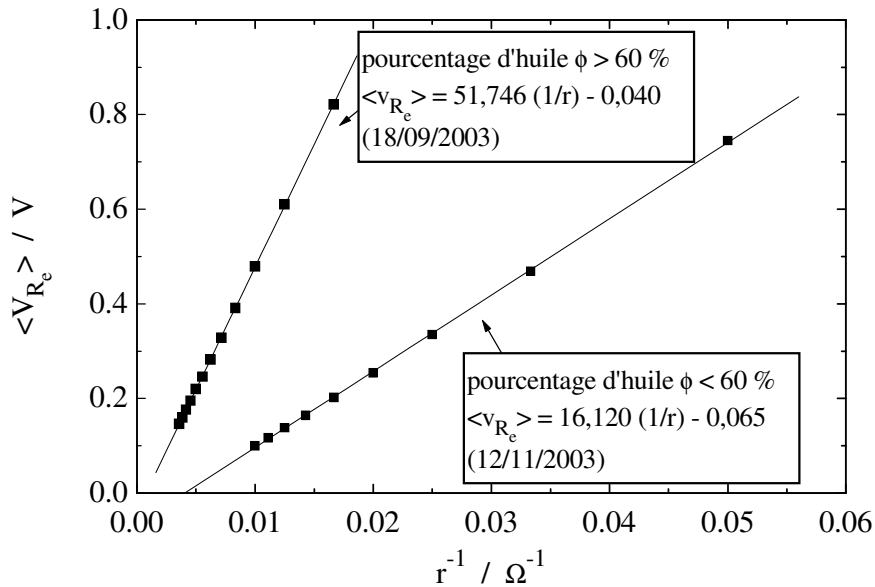


Figure I-4. Exemples de courbe de calibrage du dispositif de mesure des fluctuations de résistance d'électrolyte en mode potentiostatique pour les études des mélanges huile-saumure : excitation  $120\text{ mV}_{cc}$  ( $\phi < 60\%$ ) et  $150\text{ mV}_{cc}$  ( $\phi > 60\%$ ) à  $100\text{ kHz}$ .

### I.1.3. Acquisition et traitement du signal

L'acquisition du signal et son traitement sont effectués par un analyseur de spectre (modèle 5450 ou modèle Maxion de la société Concurrent Computer Corporation) qui dispose d'un convertisseur analogique-numérique à 4 voies d'entrée capable d'échantillonner, suivant le modèle utilisé, un signal analogique sur 12 ou 16 bits à une fréquence d'échantillonnage  $f_e$  comprise entre 0.2 et  $100\text{ kHz}$ . Les échantillons obtenus sont stockés dans des blocs mémoires de  $M = 2048$  points, ce qui correspond à un temps d'acquisition  $T = M/f_e$ . Pour obtenir la densité spectrale de puissance (d.s.p. ou spectre ou autospectre) d'un signal aléatoire  $x(t)$ , qui donne pour chaque fréquence l'amplitude (au carré) de la composante sinusoïdale à cette fréquence contenue dans le signal, l'analyseur calcule la transformée de Fourier  $X_T(m\Delta f)$  de chaque bloc de données avec un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT pour Fast Fourier Transform) :

$$X_T(m\Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) e^{-2j\pi M\Delta f n\Delta t} \quad (\text{I-11})$$

où  $m$  est un nombre entier compris entre 0 et  $M/2$ ,  $\Delta t$  l'intervalle de temps entre deux échantillons ( $\Delta t = 1/f_e = T/M$ ) et  $\Delta f$  la résolution en fréquence ( $\Delta f = f_e/M$ ). La d.s.p.



élémentaire, c'est à dire correspondant à un seul bloc de données de durée  $T$ , du signal  $x(t)$  est donnée par la relation :

$$\Psi_x(m\Delta f) = \frac{2}{T} |X_T(m\Delta f)|^2 \quad (\text{I-12})$$

où le facteur 2 permet de prendre en compte l'influence des fréquences négatives. En pratique, pour améliorer la précision de la mesure, la d.s.p. est calculée en moyennant  $N$  d.s.p. élémentaires obtenues à partir de  $N$  blocs d'enregistrement successifs du signal  $x(t)$  :

$$\Psi_x(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |X_{T,i}(m\Delta f)|^2 \quad (\text{I-13})$$

Si l'on écarte la fréquence 0 qui correspond à la composante continue du signal, la d.s.p. est définie pour  $M/2$  fréquences réparties linéairement entre  $\Delta f = f_e/M$  et la fréquence maximale

$f_{max} = \frac{M}{2} \Delta f = f_e/2$ . Mais à cause du filtre passe-bas en amont du convertisseur analogique-numérique, qui permet d'éviter tout repliement de spectre et dont la fréquence de coupure est réglée à  $\frac{2}{3} f_{max}$ , la gamme de fréquence réelle est  $[\Delta f, \frac{2}{3} f_{max}]$ .

Lorsque deux voies de mesure (sorties  $x(t)$  et  $y(t)$ ) sont simultanément échantillonnées, l'analyseur calcule systématiquement les d.s.p. (autospectres) des deux signaux de sortie suivant la relation I-13 ainsi que la d.s.p. croisée (interspectre) des deux voies suivant la relation suivante :

$$\Psi_{xy}(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_{T,i}(m\Delta f) X_{T,i}^*(m\Delta f) \quad (\text{I-14})$$

où le symbole \* désigne la quantité complexe conjuguée.

L'erreur relative sur la d.s.p. mesurée est liée à la durée finie de l'acquisition du signal ; lorsque la d.s.p. est moyennée sur  $N$  d.s.p. élémentaires, l'erreur relative est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{I-15})$$

Cette erreur est donc identique pour toutes les fréquences analysées.

Le tableau suivant donne la fréquence minimum d'analyse  $f_{min} = \Delta f$ , la durée totale d'acquisition  $NT$  et l'erreur relative sur la d.s.p. mesurée, pour une fréquence  $f_{max}$  et un

nombre  $N$  d'acquisitions donnés et correspondant aux valeurs utilisées la plupart du temps dans ce travail. Rappelons que les blocs d'acquisition contiennent  $M = 2048$  points.

$f_{max}$ (Hz)	0,5	5	10	50	100	500	1000	5000
$N$	20	20	15	20	15	20	15	20
$f_{min}$ (mHz)	0,49	4,9	9,8	48,8	97,7	488	976	4882
durée d'acquisition $NT$ (s)	40 960	4096	1536	410	154	41	15,4	4,1
erreur relative sur la d.s.p. (%)	22	22	26	22	26	22	26	22

Tableau I-1. Fréquence minimum d'analyse, durée totale d'acquisition et erreur relative sur la d.s.p. en fonction de la fréquence maximale d'analyse et du nombre d'acquisitions.

#### I.1.4. Problèmes expérimentaux liés à la mesure du bruit

Les problèmes fondamentaux de mesure du bruit électrochimique proviennent (i) de l'amplitude du bruit électrochimique, parfois faible, qui nécessite de prendre en compte le bruit de l'instrumentation électronique, (ii) de la faible stationnarité, à une échelle semi-macroscopique, des systèmes électrochimiques, qui se traduit par une dérive temporelle des signaux qui perturbe la mesure des d.s.p., et enfin (iii) de l'utilisation de la transformée de Fourier pour calculer les d.s.p., qui suppose que l'enregistrement temporel mesuré dans l'intervalle de temps  $[0, T]$  se répète de façon identique de  $t = -\infty$  à  $t = +\infty$ , ce qui introduit des discontinuités fictives dans le signal aux instants  $kT$  ( $k$  entier) lorsque l'amplitude du signal à l'instant 0 diffère de celle à l'instant  $T$ , et introduit des artefacts dans le calcul de la d.s.p. Ceci se produit en particulier lorsque le signal dérive dans le temps.

Les processus étudiés dans ce travail se déroulent à une échelle semi-macroscopique si bien que l'amplitude du bruit électrochimique qu'ils génèrent est relativement importante (souvent dans la gamme du mV ou du  $\mu\text{A}$ ). Comme l'instrumentation électronique a été conçue au laboratoire pour générer un bruit de fond très faible (dans la gamme du  $\mu\text{V}$  ou du nA), son influence sur les signaux mesurés a été généralement négligeable. On peut toutefois

noter la contribution du bruit de régulation du potentiostat dans certaines expériences en haute fréquence. En effet, la d.s.p. du bruit en courant mesurée s'écrit [I-1,2]:

$$\Psi_{I,mesuré}(f) = \Psi_I(f) + \frac{\Psi_{v_{reg}}(f)}{|Z(f)|^2} \quad (\text{I-16})$$

où  $\Psi_I(f)$  est la d.s.p. du bruit électrochimique en courant,  $Z(f)$  est l'impédance de l'E.T. et  $\Psi_{v_{reg}}(f)$  est la d.s.p. du bruit de régulation en tension du potentiostat, qui ne dépend pas de la fréquence (bruit blanc) en haute fréquence. Lorsque la fréquence augmente, le module de l'impédance décroît jusqu'à la valeur de la résistance d'électrolyte, ce qui provoque une augmentation du bruit en courant de régulation (dernier terme de la relation précédente) qui vient masquer la d.s.p.  $\Psi_I(f)$  du bruit électrochimique que l'on désire mesurer.

Comme il a été expliqué précédemment, pour un signal  $x(t)$  échantillonné sur un temps  $T$ , la différence d'amplitude entre  $x(0)$  et  $x(T)$  introduit une contribution parasite dans le calcul de la d.s.p. de  $x$ . Cette contribution est donnée par l'expression suivante lorsque cette différence d'amplitude provient d'une dérive linéaire de pente  $a$  [I-1,3] :

$$\Psi_{x,mesuré}(f) = \Psi_x(f) + \frac{a^2 T}{2\pi^2 f^2} \quad (\text{I-17})$$

Le terme parasite en  $1/f^2$  vient masquer la d.s.p.  $\Psi_x(f)$  en basse fréquence. Il faut noter que ce terme contient la durée d'acquisition  $T$  de chaque bloc de données du signal et qu'en conséquence si le signal est échantillonné successivement à deux fréquences différentes, les d.s.p. calculées ne se superposeront pas dans la gamme de recoupement des fréquences analysées. Ceci traduit simplement le fait que la grandeur "d.s.p." ne peut être définie que pour un signal stationnaire. Pour lutter contre ces dérives des signaux, pas nécessairement linéaires en pratique, le moyen conventionnel consiste à utiliser des filtres passe-haut placés en amont du convertisseur analogique-numérique.

Cette différence d'amplitude entre  $x(0)$  et  $x(T)$  apparaît également lorsqu'un signal déterministe se rajoute au bruit mesuré, comme par exemple un signal sinusoïdal parasite dû au réseau électrique (fréquence 50 Hz et harmoniques) ou à la rotation d'une électrode de travail tournante, ce qui a pour effet d'élargir les raies spectrales dans la d.s.p. Pour réduire cet

effet, une solution consiste à multiplier chaque bloc temporel du signal  $x(n\Delta t)$  par la fenêtre de Hann, définie par la relation suivante

$$w_n(n\Delta t) = \frac{1}{2} \left( 1 - \cos \frac{2\pi n}{M} \right) \quad (\text{I-18})$$

qui met à zéro les extrémités du bloc. Les raies spectrales sont alors réduites, ce qui permet d'obtenir une meilleure définition de la d.s.p. Le fait de perdre une partie du signal temporel et donc une partie de la puissance du signal est compensé par le fait que la d.s.p. calculée est corrigée par un facteur correctif de 8/3, déterminé en calculant la transformée de Fourier de la fenêtre de Hann [I-4, p. 75]. Cette opération, qui s'effectue après avoir éliminé la composante continue du bloc, est illustrée sur la figure 5A pour un signal présentant une forte dérive (bruit blanc superposé à une droite). La figure 5B montre l'effet du terme en  $1/f^2$  sur la d.s.p. mesurée (courbe a), l'amplitude de cette d.s.p. en basse fréquence étant en parfait accord avec la relation (I-17). L'utilisation de la fenêtre de Hann permet de retrouver le niveau correct de la d.s.p. du bruit blanc pour les fréquences supérieures à 4 mHz, l'effet de la dérive étant réduit alors aux fréquences plus basses. Le double intérêt de l'utilisation de la fenêtre de Hann, à savoir réduire la largeur des raies spectrales et atténuer l'effet de la dérive du signal, explique pourquoi cette procédure a été systématiquement utilisée au cours de ce travail.

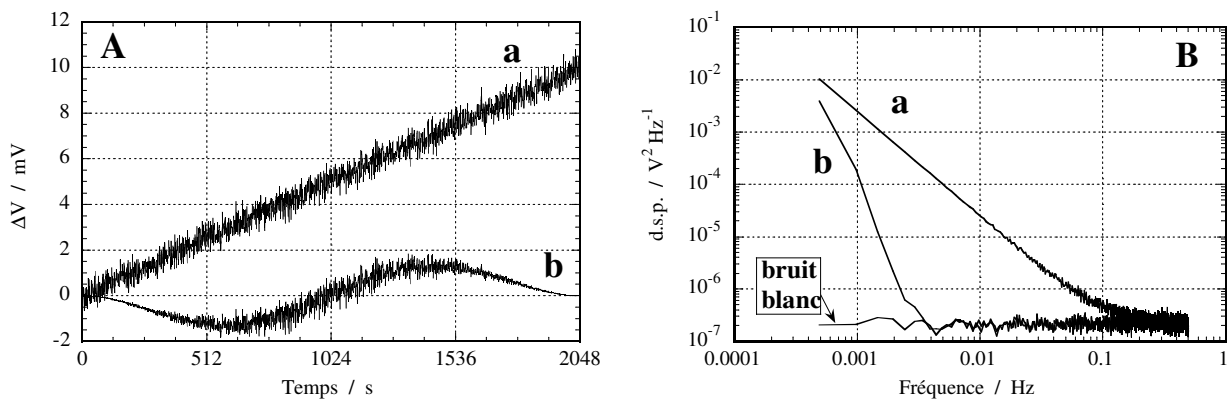


Figure I-5. A. (a) Bruit blanc gaussien (moyenne nulle et écart-type 0,33 mV) superposé à une dérive linéaire de pente  $a = 4.83 \mu\text{V/s}$ , (b) signal obtenu après élimination de la valeur moyenne et multiplication par la fenêtre de Hann. B. D.s.p. des signaux correspondants (a) et (b) et d.s.p. du bruit blanc gaussien utilisé.

## I.2. IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

La mesure de l'impédance électrochimique est une technique non-stationnaire qui repose sur la mesure de la réponse de l'interface électrochimique à une perturbation de faible amplitude (pour obtenir une réponse linéaire). Cette perturbation peut être un signal sinusoïdal (analyse harmonique) ou un bruit blanc (analyse spectrale). La différence fondamentale entre les deux signaux repose sur le fait que le bruit blanc est la superposition d'un nombre infini de sinusoïdes de fréquences différentes mais d'amplitudes identiques (sa d.s.p. est donc indépendante de la fréquence). La mesure d'impédance par analyse spectrale laisse donc entrevoir un temps de mesure plus court puisqu'un grand nombre de fréquences sont analysées simultanément. Cependant, une étude comparative des deux techniques réalisée au laboratoire [I-5,6,7], a montré que du fait qu'on puisse en électrochimie répartir les fréquences analysées logarithmiquement en analyse harmonique (elles sont réparties linéairement en analyse spectrale du fait de l'utilisation de la FFT), les deux techniques présentent des performances comparables du point de vue temps et erreurs de mesure.

Dans ce travail, nous avons mesuré les impédances électrochimiques par analyse spectrale puisque nous disposons d'analyseurs de spectre, ce qui permet par ailleurs d'obtenir des spectres d'impédance et de bruit pour les mêmes fréquences analysées.

### I.2.1. Mesure d'impédance en régulation galvanostatique

La figure I-6 décrit le montage expérimental de mesure d'impédance par analyse spectrale en mode galvanostatique. Le galvanostat impose un courant continu stationnaire  $I_s$  auquel se superpose un bruit blanc en courant  $\Delta I_b(t)$  obtenu à partir d'un générateur de bruit blanc en tension (générateur externe ou interne à l'analyseur de spectre). Au courant imposé  $I(t) = I_s + \Delta I_b(t)$  le système électrochimique répond en établissant une tension entre l'E.T. et l'E.R. égale à  $V(t) = V_s + \Delta V(t)$  où  $V_s$  est une tension continue et  $\Delta V(t)$  un signal aléatoire. Les signaux  $\Delta I(t)$  et  $\Delta V(t)$  sont amplifiés par des amplificateurs de gains respectifs  $G_I$  et  $G_V$  permettant d'éliminer les composantes continues  $I_s$  et  $V_s$  à l'aide de décaleurs. Les signaux d'excitation (entrée) et de réponse (sortie) du système

$$E(t) = R G_I \Delta I(t) \quad \text{et} \quad S(t) = G_V \Delta V(t) \quad (\text{I-19})$$

sont alors filtrés par un filtre passe-bas antirepliement de spectre, puis sont acquis par l'analyseur de spectre qui calcule leur transformée de Fourier  $E(m\Delta f)$  et  $S(m\Delta f)$

$$E(m\Delta f) = R G_I \Delta I(m\Delta f) \quad \text{et} \quad S(m\Delta f) = G_V \Delta V(m\Delta f) \quad (\text{I-20})$$

ainsi que les d.s.p. élémentaires  $\Psi_E(m\Delta f)$  et  $\Psi_S(m\Delta f)$  et la d.s.p. croisée (interspectre)  $\Psi_{ES}(m\Delta f)$  selon les relations I-13 et I-14.

L'impédance électrochimique  $Z(m\Delta f)$ , définie par le rapport  $\Delta V(m\Delta f) / \Delta I(m\Delta f)$ , s'écrit, d'après les relations précédentes :

$$Z(m\Delta f) = \frac{\Delta V(m\Delta f)}{\Delta I(m\Delta f)} = R \frac{G_I}{G_V} \frac{S(m\Delta f)}{E(m\Delta f)} = R \frac{G_I}{G_V} \frac{S(m\Delta f)E^*(m\Delta f)}{E(m\Delta f)E^*(m\Delta f)} = R \frac{G_I}{G_V} \frac{\Psi_{ES}(m\Delta f)}{\Psi_E(m\Delta f)} \quad (\text{I-19})$$

Afin d'obtenir une précision meilleure, l'impédance est calculée à partir des d.s.p.  $\Psi_E$  et  $\Psi_{ES}$  moyennées sur  $N$  d.s.p. élémentaires (relations I-13 et I-14) obtenues à partir de  $N$  enregistrements successifs des signaux  $E(t)$  et  $S(t)$ .  $N = 10$  est un nombre suffisant de moyennes, il permet d'obtenir une précision sur l'impédance de quelques pour cent.

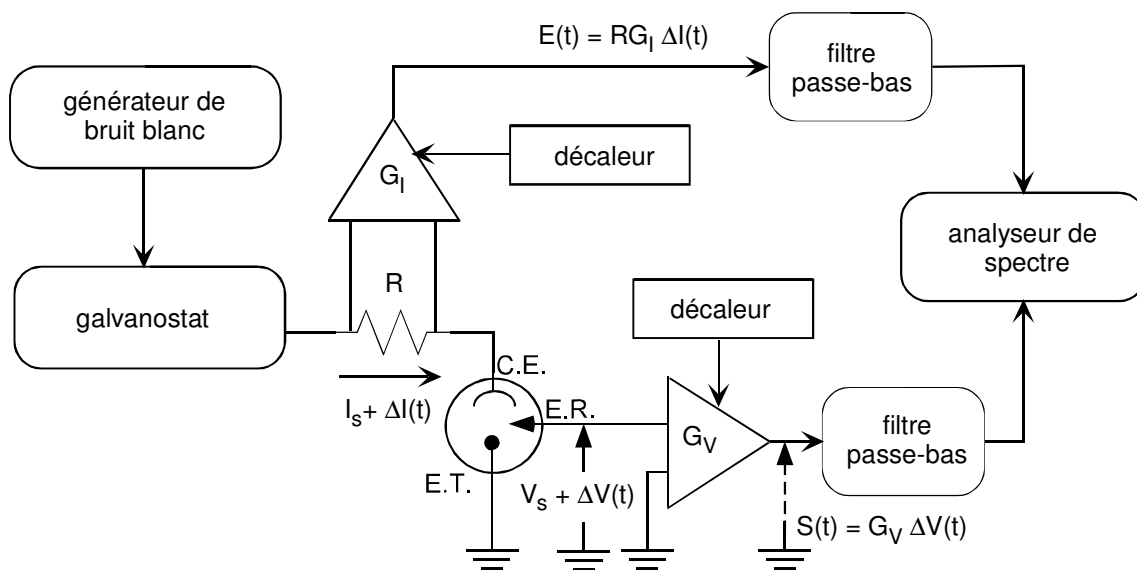


Figure I-6. Dispositif expérimental de mesures d'impédance électrochimique par analyse spectrale en mode galvanostatique.

### I.2.2. Mesure d'impédance en régulation potentiostatique

En mode potentiostatique, le générateur de bruit blanc délivre un bruit blanc en tension  $\Delta V(t)$  qui se superpose à la tension continue  $V_s$  imposée par le potentiostat entre l'E.T. et

l'E.R. (figure I-7). Le signal en tension  $V_s + \Delta V(t)$  est cette fois-ci le signal d'entrée, et la réponse (sortie) du système électrochimique est un signal en courant  $I_s + \Delta I(t)$  où  $I_s$  est un courant continu et  $\Delta I(t)$  un signal aléatoire. Le principe de calcul de l'impédance est similaire à celui en mode galvanostatique avec les signaux d'entrée  $E(t)$  et de sortie  $S(t)$  :

$$E(t) = G_V \Delta V(t) \quad \text{et} \quad S(t) = R G_I \Delta I(t) \quad (\text{I-20})$$

dont les transformées de Fourier  $E(m\Delta f)$  et  $S(m\Delta f)$  s'écrivent :

$$E(m\Delta f) = G_V \Delta V(m\Delta f) \quad \text{et} \quad S(m\Delta f) = R G_I \Delta I(m\Delta f) \quad (\text{I-23})$$

L'impédance électrochimique vaut donc :

$$Z(m\Delta f) = \frac{\Delta V(m\Delta f)}{\Delta I(m\Delta f)} = R \frac{G_I E(m\Delta f)}{G_V S(m\Delta f)} = R \frac{G_I E(m\Delta f) E^*(m\Delta f)}{G_V S(m\Delta f) E^*(m\Delta f)} = R \frac{G_I \Psi_E(m\Delta f)}{G_V \Psi_{ES}(m\Delta f)} \quad (\text{I-24})$$

Comme précédemment, les d.s.p.  $\Psi_E$  et  $\Psi_{ES}$  sont moyennées sur  $N$  ( $N = 10$ ) d.s.p. élémentaires obtenues à partir de  $N$  enregistrements successifs des signaux  $E(t)$  et  $S(t)$ .

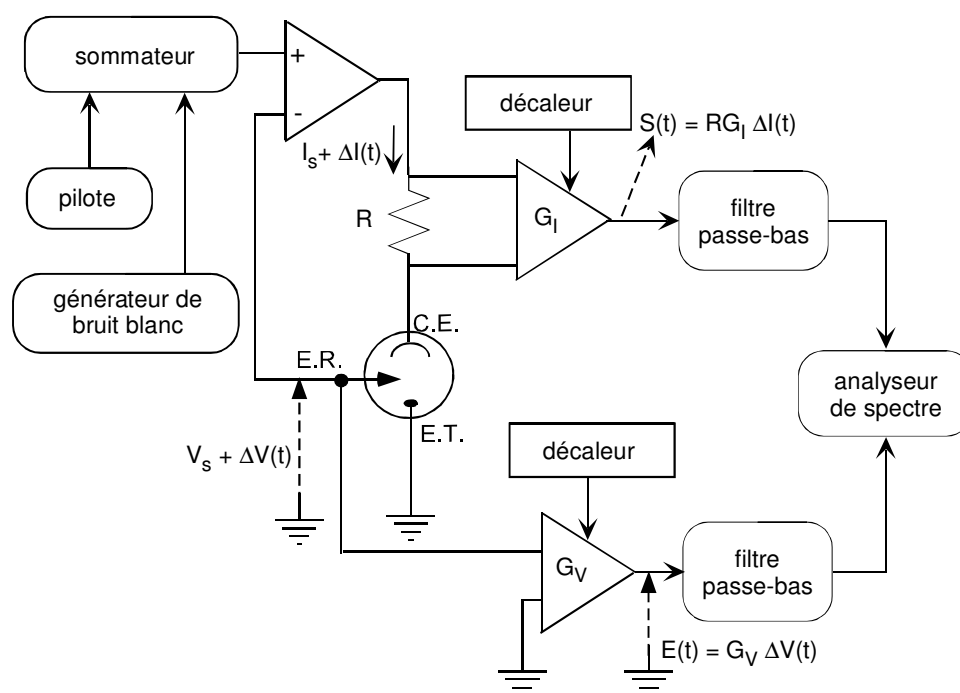


Figure I-7. Dispositif expérimental de mesures d'impédance électrochimique par analyse spectrale en mode potentiostatique.

### I.3. ACQUISITION D'IMAGES

Après avoir présenté le système d'acquisition d'images, nous expliquerons les développements effectués pour la mise au point de l'éclairage des expériences afin d'obtenir

des images de contraste suffisant et nous expliciterons les techniques utilisées pour coupler les acquisitions d'images à celles de signaux électriques.

### I.3.1. Présentation du matériel

Le montage est constitué de deux caméras CCD (Charged Coupled Device) à tête déportée (Tokyo Electronic Industry, Téli CS-3710/M) dont la résolution est 768×574 pixels. Le temps de fermeture de l'obturateur placé sur chaque caméra peut varier de 0,1 ms à 8 ms. Sauf indication contraire, il est fixé à 1 ms ce qui permet la plupart du temps d'avoir une image nette avec suffisamment de lumière. La profondeur de champ des objectifs (Nacht, Monozoom MZ4, grossissement de 1 à 4) connectés à la camera est de 0.9 mm pour un grossissement de 1 et de 0,09 mm pour un grossissement de 4 (d'après les données du constructeur). Pour un grossissement 1 de l'objectif, 1 pixel sur l'image correspond à une longueur réelle de 8  $\mu\text{m}$ ). Les objectifs sont protégés des projections d'électrolyte par un hublot de protection (figure I-8).

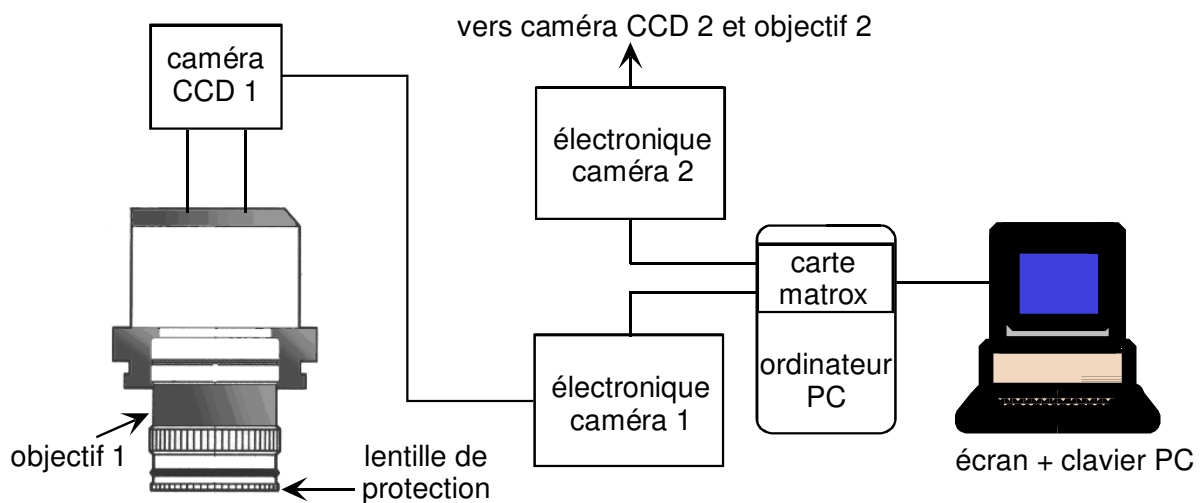


Figure I-8. Dispositif d'acquisition d'images provenant de 2 caméras.

Nous avons utilisé la caméra Téli CS-3710/M essentiellement en mode 25 images par seconde (25 Hz) non entrelacé (NI pour non-interlace) : la caméra envoie en continu une image complète (trames paires et impaires) toutes les 40 ms vers la sortie Vidéo 1 connectée à une carte Matrox (Meteor-II) installée dans un ordinateur (PC). La caméra peut également fournir 50 images par seconde pleine résolution en envoyant toutes les 20 ms les trames paires et impaires de l'image sur les sorties Vidéo 1 et Vidéo 2, la reconstitution de l'image d'origine



s'effectuant par la suite par logiciel ; cette technique est détaillée plus loin au paragraphe I.3.4. La carte Matrox prend en charge l'acquisition et le transfert des images vers le disque dur de l'ordinateur. Elle est pilotée par le logiciel Visilog (société Noésis) d'acquisition et de traitement d'images. Selon le choix de l'utilisateur, l'acquisition de l'image peut se faire directement sur l'écran ou être enregistrée en mémoire ou bien sur le disque. Le logiciel Visilog permet de travailler en mode automatique (NI) ou en mode déclenché (NIT pour NI triggered) : en mode NIT, la carte a besoin d'une impulsion extérieure pour déclencher l'acquisition de la séquence d'images. Le logiciel Visilog et la carte Matrox peuvent gérer l'acquisition d'images provenant simultanément des deux caméras, chaque image obtenue (RGB pour Red-Green-Blue) contient deux images noir et blanc qu'un traitement ultérieur permet de séparer.

### I.3.2. Mise au point de l'éclairage pour une électrode horizontale

Un bon éclairage est une condition nécessaire pour obtenir une image avec un contraste suffisant pour effectuer un traitement automatique, par exemple pour déterminer la taille et la position de bulles ou de gouttelettes près de l'électrode. La mise au point d'un éclairage adéquat s'est révélée très délicate, elle est illustrée ici pour l'étude des dégagements gazeux sur électrode de platine en milieu liquide.

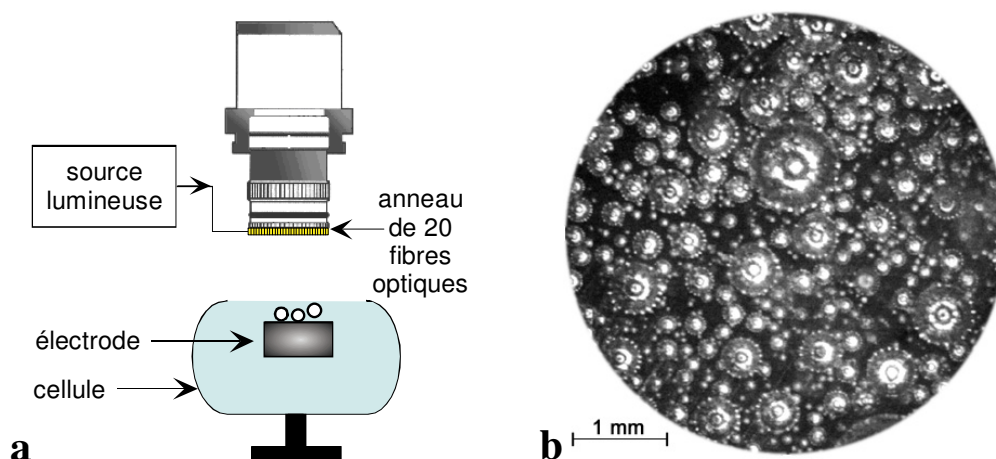


Figure I-9. a) visualisation d'un dégagement gazeux sur électrode horizontale avec éclairage annulaire contenant 20 fibres optiques ; b) image de bulles d'hydrogène sur électrode de platine en milieu 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une densité de courant 5 mA cm<sup>-2</sup>.

L'électrode est positionnée horizontalement, surface orientée vers le haut pour un dégagement naturel des bulles, le dégagement gazeux étant filmé par une caméra située au dessus de l'électrode. Dans un premier temps, un anneau constitué de 20 fibres optiques est placé au dessus de la cellule pour assurer l'éclairage de l'électrode (figure I-9a). La qualité de l'image obtenue dépend de l'indice de réflexion du matériau d'électrode qui est fonction du degré de polissage de l'électrode. A titre d'illustration la figure I-9b montre un dégagement de bulles d'hydrogène sur une électrode de platine polie préalablement avec du papier émeri jusqu'à un grade de 4000. On peut observer sur le pourtour de chaque bulle 20 points lumineux correspondant aux reflets des 20 fibres optiques. L'image est trop complexe pour la détermination automatique par logiciel de la taille et de la position de chaque bulle.

Dans le but d'éliminer ces reflets parasites, nous avons utilisé comme diffuseur de lumière des feuilles de papier calque de différents diamètres percées en leur centre et placées au dessous de l'anneau contenant les 20 fibres optiques. La figure I-10 montre que le reflet des fibres optiques autour des bulles est éliminé mais qu'il reste un anneau lumineux dans l'image de chaque bulle. De plus, la surface de l'électrode n'est pas uniformément éclairée, ce qui complique le traitement automatique des images.

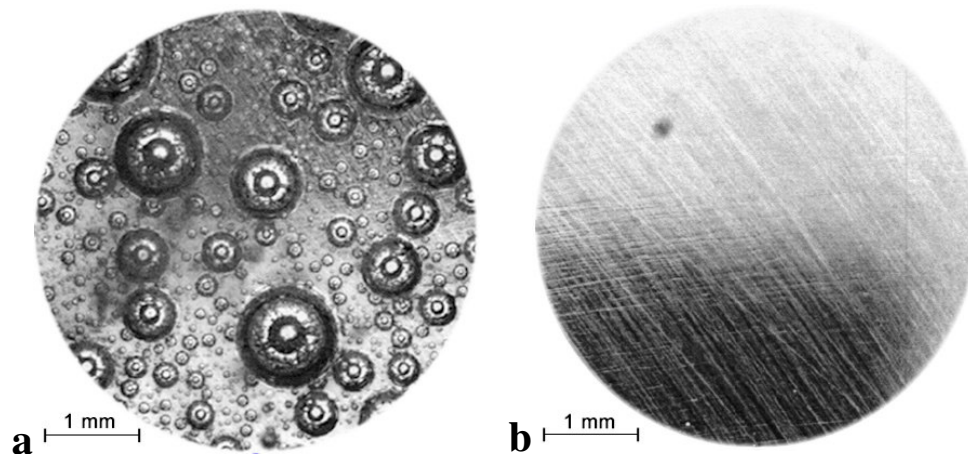


Figure I-10. a) visualisation d'un dégagement gazeux (Pt, hydrogène,  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $5\text{ mA cm}^{-2}$ ) sur électrode horizontale avec éclairage annulaire contenant 20 fibres optiques et un diffuseur de lumière ; b) surface de l'électrode en l'absence de bulles.

Nous nous sommes orientés alors vers l'utilisation d'un miroir semi-réfléchissant (Melles-Griot, coefficients de réflexion 50 % et de transmission 50 %) avec une source lumineuse ponctuelle (fibre optique avec un condensateur de faisceau) pour éliminer les reflets parasites sur les bulles et uniformiser l'éclairage (figure I-11a). L'amélioration est notable puisque chaque bulle est représentée par un disque noir. Malheureusement, l'image

obtenue (figure I-11b) est sombre : le faible contraste entre les bulles et l'électrode rend encore compliquée la mise au point d'un traitement automatique d'analyse des images.

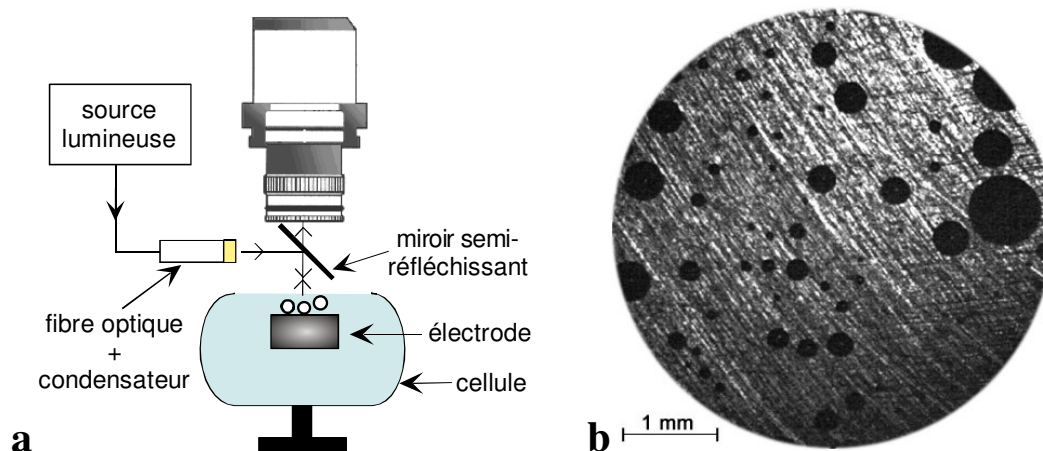


Figure I-11. a) visualisation d'un dégagement gazeux sur électrode horizontale avec éclairage par source ponctuelle et miroir semi-réfléchissant; b) image de bulles d'hydrogène sur électrode de platine en milieu  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  à une densité de courant  $5\text{ mA cm}^{-2}$ .

Afin de résoudre ce problème de contraste, nous avons intensifié et uniformisé l'éclairage grâce à une ampoule Néon (figure I-12a). L'image obtenue avec cet éclairage (figure I-12b) est bien contrastée, il reste un point blanc au centre de chaque bulle mais celui-ci ne gêne pas la détermination du contour des bulles. Ce montage a donc été retenu pour l'étude des dégagements gazeux quand il était nécessaire d'analyser numériquement les images.

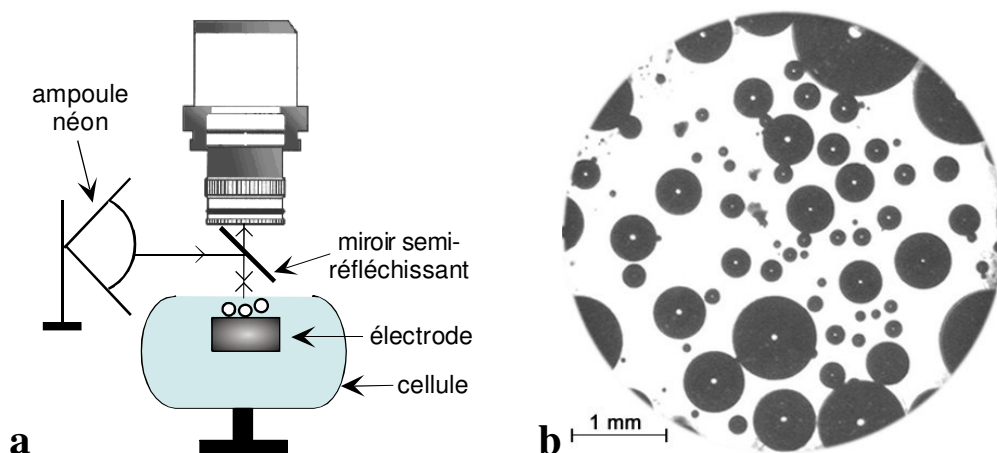


Figure I-12. a) visualisation d'un dégagement gazeux sur électrode horizontale avec éclairage par ampoule Néon et miroir semi-réfléchissant; b) image de bulles d'hydrogène sur électrode de platine en milieu  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  à une densité de courant  $5\text{ mA cm}^{-2}$ .

### I.3.3. Couplage des techniques bruit - images

L'originalité de ce travail de thèse repose sur le couplage de l'acquisition des signaux électrochimiques à l'acquisition des images dans le but de faciliter l'analyse du bruit électrochimique. La difficulté principale consiste à faire correspondre les échelles de temps dans les deux techniques pour savoir à quel instant de l'enregistrement temporel des signaux correspond chaque image.

#### I.3.3.1. Couplage avec un seul signal de synchronisation

Un premier montage pour synchroniser les deux techniques est représenté sur la figure I-13. Au moment où l'utilisateur lance une acquisition de signaux, l'analyseur de spectre délivre un signal impulsionnel de déclenchement sur son convertisseur numérique-analogique (CNA). Ce signal est envoyé à la carte Matrox qui fonctionne en mode NIT et envoie alors les images venant de la caméra vers le disque rapide (disque Raid) du PC. Rappelons que pour chaque image la durée d'ouverture de l'obturateur  $T_{obt}$  est fixée la plupart du temps à 1 ms. L'acquisition des signaux se fait sur les voies 0 ( $\Delta v_{R_e}$ ) et 1 ( $\Delta V$  ou  $\Delta I$ ) du CAN de l'analyseur après filtrage anti-repliement. Comme ce filtrage décale les signaux dans le temps, le signal de déclenchement est envoyé également dans le filtre pour subir ce décalage avant d'être acquis sur la voie 2 du CAN.

Lorsque la carte Matrox reçoit le signal de déclenchement, il s'écoule un temps inférieur à 40 ms avant que la caméra ne prenne sa première image du fait que le signal de déclenchement n'est pas synchronisé à la caméra qui fournit les images en continu. Après l'envoi de cette première image (appelée "acq0"), qui n'est pas stockée sur le disque, il s'écoule un temps mort  $T_{mort}$ , lié au pilotage de la carte Matrox par le logiciel Visilog, avant que la carte Matrox n'envoie sur le disque de façon automatique les  $N$  images demandées par l'utilisateur (appelées "ima1", "ima2"...). Ces  $N$  images sont espacées entre elles d'un temps d'attente  $T_{att}$ , lui aussi imposé par l'utilisateur, qui est un multiple du temps de lecture  $T_{lect} = 40$  ms d'une image pleine résolution (768×574 pixels) en mode 25 images par seconde. Le logiciel Visilog crée deux fichiers, l'un contenant la séquence de  $N$  images, l'autre donnant les instants de prise d'image comptés à partir du signal de déclenchement. A l'usage, il s'est avéré que les temps affectés à chaque image étaient faux, seule la différence de temps entre deux

images successives correspondait bien au temps d'attente  $T_{att}$ . Ce fichier des temps permet donc seulement de vérifier la régularité de la cadence d'acquisition des images et pas de connaître l'intervalle de temps entre l'impulsion du signal de déclenchement et la prise de chaque image, ce qui était le but recherché.

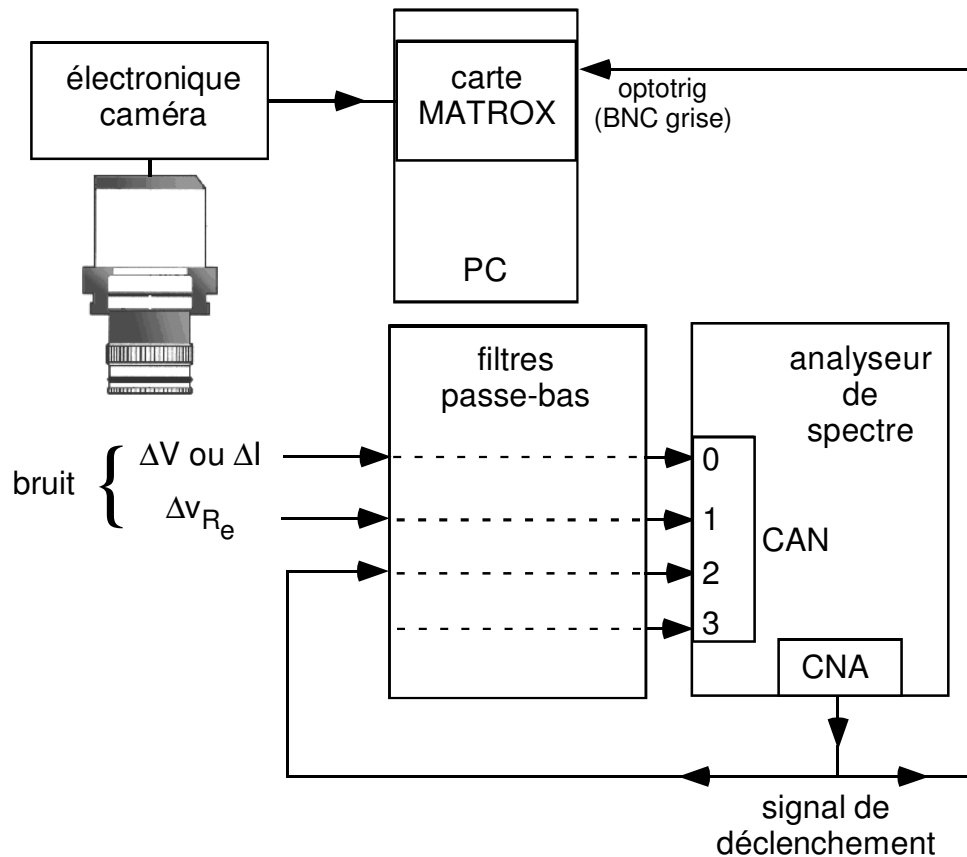


Figure I-13. Montage expérimental permettant la synchronisation de la carte Matrox par l'analyseur de spectre.

Afin de bien comprendre les différents temps mis en jeu dans le système d'imagerie (caméra + carte Matrox + logiciel de pilotage Visilog) et connaître avec le maximum de précision le temps associé à chaque image de la séquence enregistrée sur le disque, nous avons filmé l'écran d'affichage à tube NIXIE d'un fréquencemètre (Schneider CF315) utilisé en mode chronomètre affichant le 1/10 000 s. Ce chronomètre peut être déclenché par un signal TTL extérieur. Comme le montre la figure I-14a, le signal de déclenchement fourni par l'analyseur de spectre déclenche un générateur de signal (Wavetek 275) qui, avec les paramètres adaptés (mode burst 3, count 1, fonction ext width 5, fréquence 100 mHz, amplitude 2,5 V, offset 1,25 V), délivre instantanément un créneau de tension de 5 V d'amplitude qui dure 2,5 s et définit la fenêtre temporelle pendant laquelle le chronomètre va

tourner. Comme précédemment, la carte Matrox est déclenchée par le signal issu de l'analyseur de spectre.

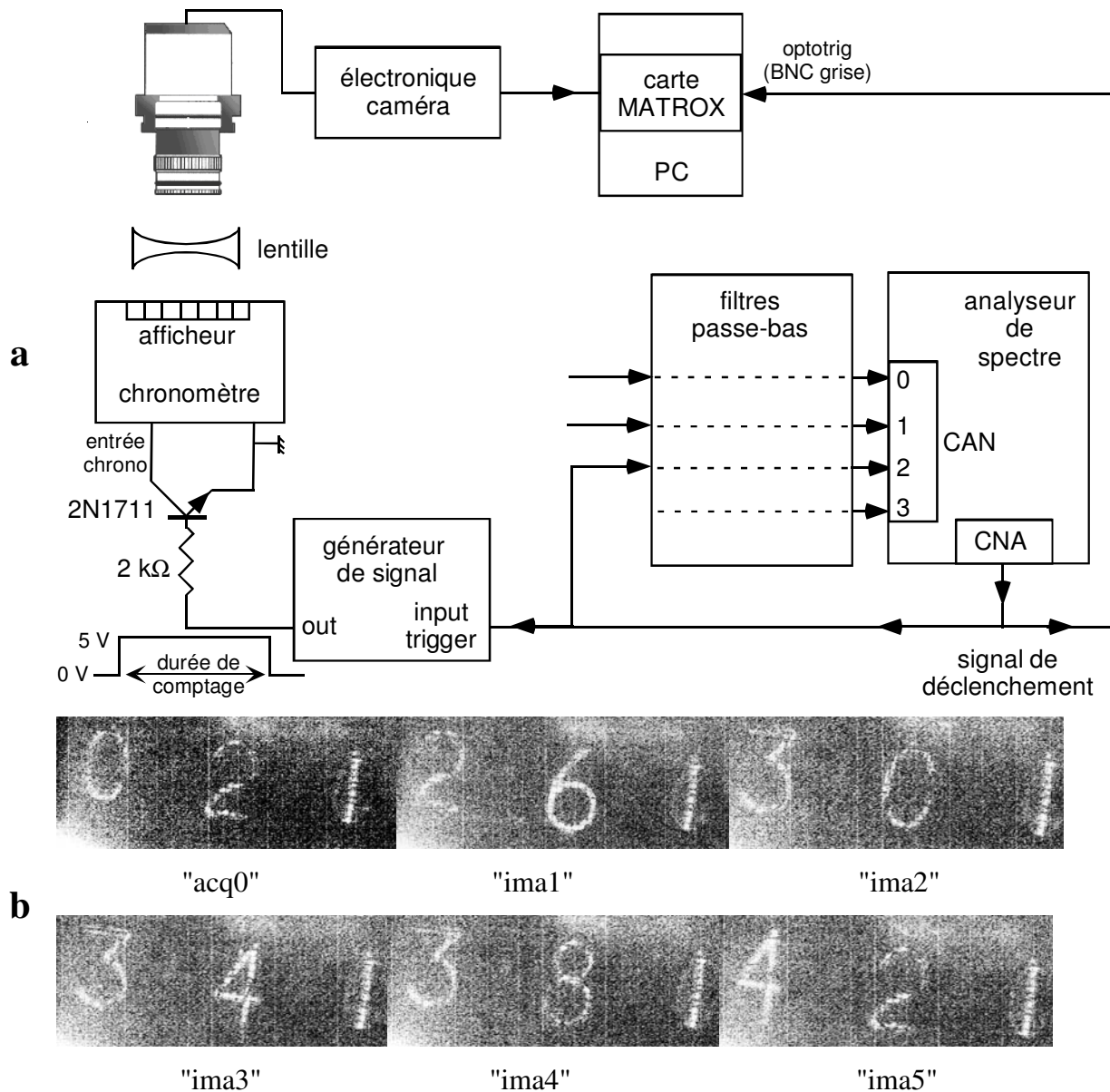


Figure I-14. a) montage expérimental pour tester la synchronisation de la carte Matrox en filmant l'écran d'un chronomètre ; b) image "acq0" et séquence de 5 images enregistrées sur le disque (mode 25 Hz,  $T_{att} = 40$  ms)

Nous avons effectué une dizaine d'expériences consistant chacune à enregistrer une séquence de 5 images espacées chacune du temps  $T_{att} = 40$  ms. Les images de l'écran d'affichage du chronomètre sont prises à travers une lentille divergente qui permet de voir les 3 chiffres des ms mais, du fait du système d'affichage (tubes NIXIE) et la difficulté d'éclairer

correctement l'écran, les images obtenues sont de qualité très médiocre, elles ont dû être retouchées avec le logiciel Photoshop (figure I-14b). L'observation des images donne directement le temps en ms qui s'est écoulé depuis le déclenchement du chronomètre, c'est-à-dire depuis l'instant d'impulsion du signal de déclenchement de l'analyseur de spectre. Pour la première expérience, les instants lus sur l'image "acq0" non enregistrée dans la séquence d'images sur le disque, et sur les 5 images enregistrées sont respectivement  $T_{acq0} = 21$  ms,  $T_{ima1} = 261$  ms,  $T_{ima2} = 301$  ms,  $T_{ima3} = 341$  ms,  $T_{ima4} = 381$  ms et  $T_{ima5} = 421$  ms (figure I-14b). L'écart parfait de 40 ms entre chaque image de la séquence enregistrée permet de valider cette expérience test de synchronisation. Nous avons relevé dans le tableau suivant pour les dix expériences, les instants  $T_{acq0}$  et  $T_{ima1}$  lus sur les images, la différence entre les deux qui représente le temps mort  $T_{mort}$  et le temps  $T_{fich}$  correspondant à l'image "ima1" et noté dans le fichier des temps.

Numéro d'expérience	$T_{acq0}$ / ms lu sur image	$T_{ima1}$ / ms lu sur image	$T_{mort} =$ $T_{ima1} - T_{acq0}$ / ms	$T_{fich}$ / ms lu ds fichier
1	021	261	240	81
2	002	282	280	77
3	005	325	320	64
4	025	225	200	56
5	004	244	240	60
6	036	276	240	61
7	026	346	320	82
8	014	294	280	68
9	007	287	280	70
10	009	289	280	69

Tableau I-2. Temps  $T_{acq0}$  et  $T_{ima1}$  lus sur les images "acq0" et "ima1", temps mort  $T_{mort}$  entre les images "acq0" et "ima1" et temps  $T_{fich}$  enregistré dans le fichier des temps, pour 10 acquisitions de séquences de 5 images espacées chacune du temps  $T_{att} = 40$  ms.

Ce tableau confirme que les valeurs de  $T_{acq0}$  sont des valeurs aléatoires comprises entre 0 et 40 ms, nous l'avons déjà expliqué par le fait que le signal de déclenchement arrive sur la carte Matrox de façon aléatoire entre la prise de deux images. On constate également



que la valeur  $T_{fich}$  ne correspond absolument pas au temps de prise de la première image enregistrée de la séquence et n'est donc d'aucune utilité. Enfin, la différence de temps  $T_{mort} = T_{ima1} - T_{acq0}$  est un multiple de 40 ms. Le tableau montre que malheureusement ce temps n'est pas fixe, il varie de 200 à 320 ms pour des raisons internes à la gestion de la carte Matrox par le logiciel Visilog et au système d'exploitation du PC. La figure I-15, qui synthétise les différents temps mis en jeu, montre que le temps entre l'impulsion de déclenchement enregistrée sur la voie 2 du CAN et le temps  $T_{ima1}$  de la prise de la première image enregistrée dans une séquence sur le disque, qui vaut  $T_{acq0} + T_{mort}$ , varie approximativement entre 200 et 360 ms. Il n'est donc pas possible de repérer avec précision sur les enregistrements temporels des signaux électrochimiques les instants de prise d'image.

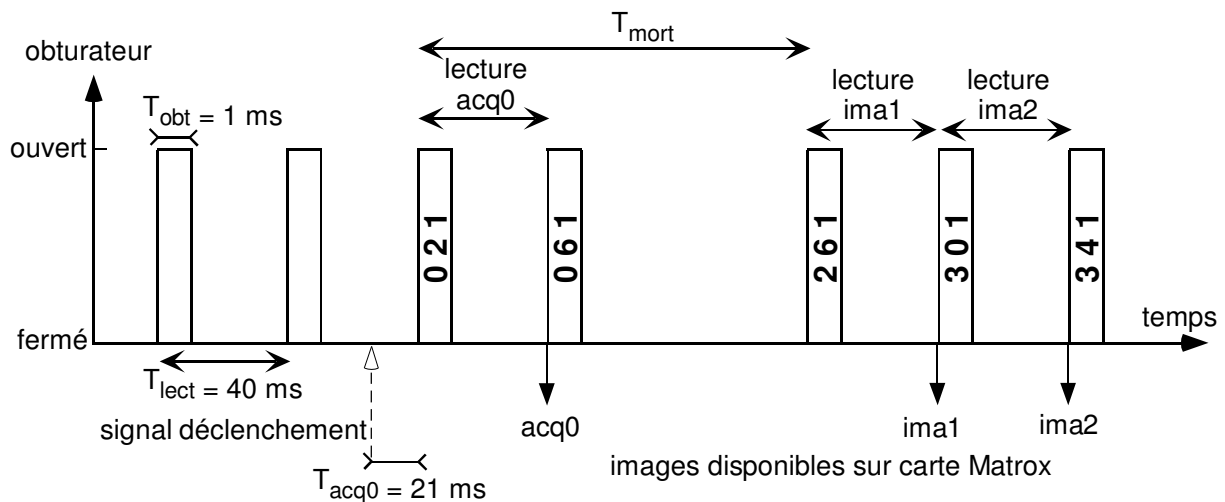


Figure I-15. Les différents temps mis en jeu pendant l'acquisition d'une séquence d'images de l'écran du chronomètre (mode 25 Hz,  $T_{att} = 40 \text{ ms}$ )

Cette imprécision sur les instants correspondant à chaque image n'est pas trop gênante dans l'étude des dégagements gazeux à faible densité de courant où les bulles mettent plus d'une dizaine de secondes pour grossir. Cette première technique de couplage des acquisitions de signaux et d'images a été effectivement utilisée en considérant un retard moyen de 320 ms entre l'impulsion de déclenchement enregistrée sur la voie 2 du CAN et le temps  $T_{ima1}$ . La société Noésis confirmant l'impossibilité de connaître plus précisément ce retard moyen, nous avons utilisé une autre technique de couplage pour l'étude des dégagements gazeux plus rapides.



### I.3.3.2. Couplage avec deux signaux de synchronisation

Comme le montre la figure I-16, la technique repose sur l'utilisation de deux signaux de synchronisation. Le premier, issu de l'analyseur de spectre, déclenche la prise d'image sur la carte Matrox comme précédemment. Il est acquis sur la voie 3 du CAN après passage dans le filtre anti-repliement pour subir le même décalage temporel que les signaux de bruit. Le deuxième signal de synchronisation est généré par la carte Matrox (userbit, pin 24) à chaque enregistrement d'image de la séquence sur le disque dur. Son utilisation fut rendue possible grâce à la fourniture par la société Noésis d'un nouveau logiciel pilote de la carte Matrox. Ce signal est envoyé sur la voie 2 du CAN après filtrage.

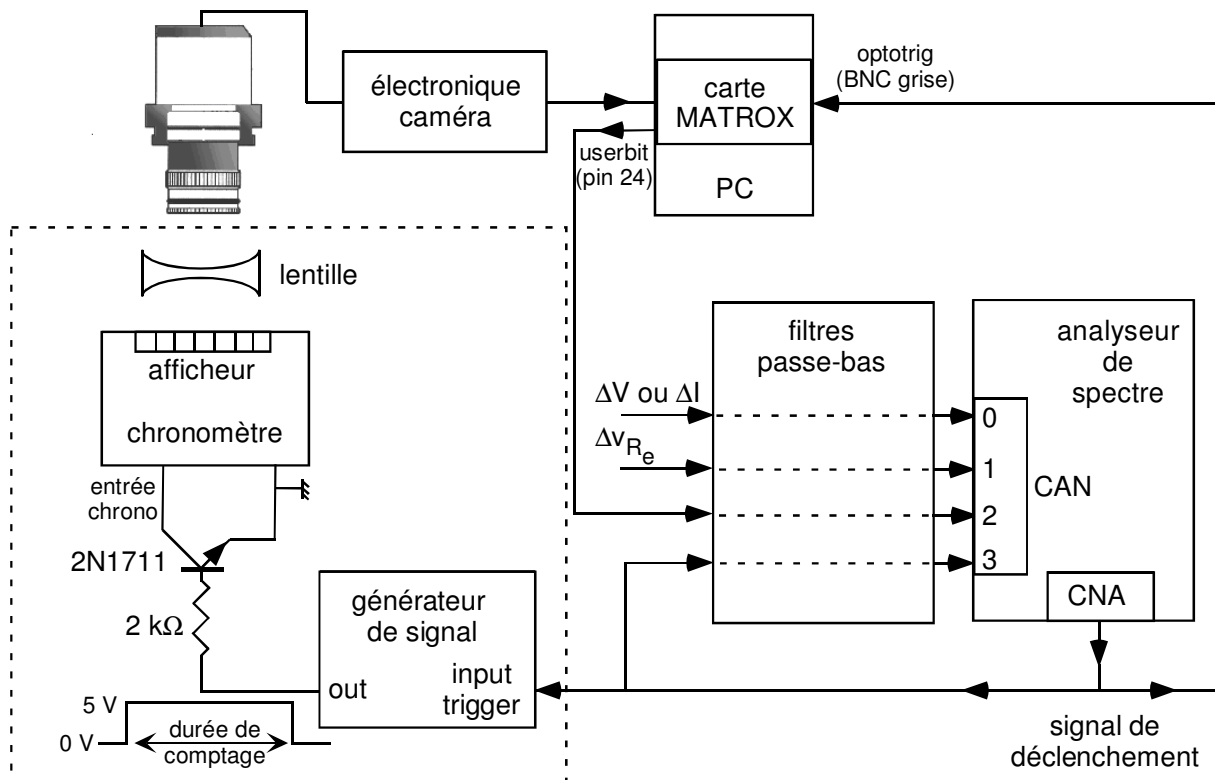


Figure I-16. Montage expérimental permettant la synchronisation de la carte Matrox par l'analyseur de spectre et la génération d'un signal de synchronisation de la carte Matrox au moment du stockage de la première image sur le disque (la partie hachurée sert aux expériences de test avec le chronomètre).

Pour tester le bon fonctionnement de la technique de couplage, nous avons fait de nouveaux tests avec le chronomètre (utilisation du matériel inclus dans le cadre en pointillés de la figure I-16). La figure I-17, qui montre les enregistrements temporels des signaux acquis sur les voies 2 et 3 du CAN, permet de mesurer l'intervalle de temps  $D_t$  entre l'impulsion de

déclenchement envoyée sur la carte Matrox et la réception du signal d'enregistrement de l'image "ima1" sur le disque. Le filtrage passe-bas crée une oscillation parasite avant le front montant de chaque impulsion, il faut en théorie mesurer  $D_t$  entre les débuts d'oscillation des deux impulsions mais la mesure beaucoup plus pratique de  $D_t$  entre les fronts montants des impulsions donne des valeurs équivalentes.

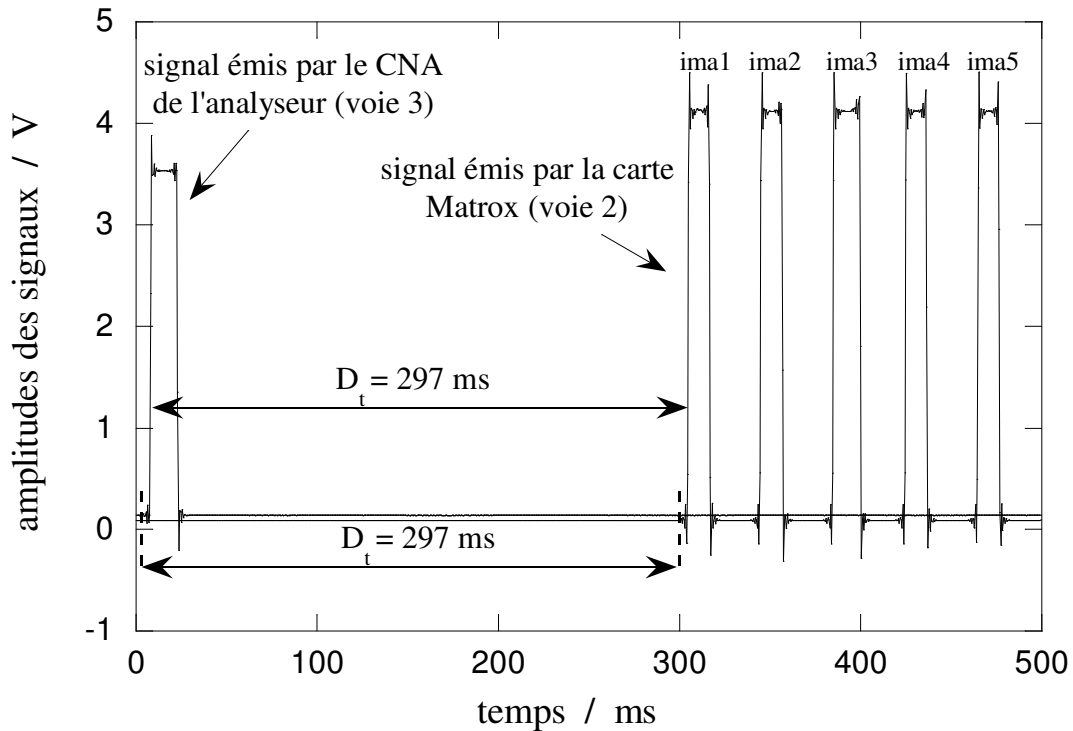


Figure I-17. Enregistrement temporel des signaux de synchronisation pour le calcul du temps de décalage  $D_t$  dans le cas de l'expérience n°1 du tableau I-3.

Sachant que la lecture de l'image "ima1" par la carte Matrox dure un temps  $T_{lect} = 40$  ms en mode 25 images par seconde, l'instant  $T_{ima1}$  de prise de cette image vaut  $D_t - 40$  ms. Le tableau suivant permet de comparer ce temps  $D_t - 40$  ms au temps  $T_{ima1}$  lu sur l'écran du chronomètre pour 4 enregistrements de séquence d'images avec différents temps d'attente entre chaque image.

Le bon accord obtenu entre ces valeurs, à 1 ou 2 ms près, permet de valider cette méthode de couplage des techniques bruit - images. En pratique, il n'est pas nécessaire d'acquérir le signal de déclenchement sur la voie 3 du CAN, il suffit de repérer pour chaque image son instant d'enregistrement  $t_i$  sur la voie 2 et de considérer que l'image correspond aux signaux de bruit enregistrés à l'instant  $t_i - 40$  ms.

N° d'exp.	$N$	$T_{att} / \text{ms}$	$f_e / \text{Hz}$	$T_{acq0} / \text{ms}$ lu sur image	$T_{ima1} / \text{ms}$ lu sur image	$D_t / \text{ms}$ (signaux)	$D_t - 40 \text{ ms}$
1	10	40	2000	015	255	297	257
2	5	520	400	034	274	315	275
3	5	1040	200	016	256	295	255
4	10	1040	200	026	266	305	265

Tableau I-3. Temps  $T_{acq0}$  et  $T_{ima1}$  lus sur les images "acq0" et "ima1" et comparaison de  $T_{ima1}$  au temps  $D_t - 40 \text{ ms}$  obtenu avec les signaux des voies 2 et 3 acquis à la fréquence  $f_e$ , pour 4 acquisitions de  $N$  images espacées du temps  $T_{att}$

### I.3.4. Mise au point de l'acquisition d'images en mode 50 images par seconde

La mise au point de l'acquisition rapide d'images (50 images par seconde, soit 20 ms entre deux images) s'est effectuée en deux temps en utilisant encore une fois le chronomètre qui affiche le dixième de ms pour tester la validité des techniques utilisées (montage de la figure I-14a). Dans un premier temps nous avons utilisé seulement la sortie Vidéo 1 de la caméra pour obtenir des images "demi-résolution" de manière simple, et dans un deuxième temps nous avons utilisé une procédure plus complexe permettant d'obtenir des images "pleine résolution" à partir des deux sorties Vidéo 1 et Vidéo 2 de la caméra. En mode 50 images par seconde, toutes les 40 ms la caméra envoie à la carte Matrox une image "A" complète (768×574 pixels) sur chaque sortie vidéo. En mode entrelacé (1/50I), imposé par le pilote de la carte Matrox, l'image "A<sub>1</sub>" sur la sortie Vidéo 1 contient les trames impaires ("a<sub>i</sub>") de l'image "a" acquises pendant les 20 premières ms et les trames paires ("b<sub>p</sub>") de l'image "b" acquises pendant les 20 ms suivantes, alors que l'image "A<sub>2</sub>" sur la sortie Vidéo 2 contient les trames paires ("a<sub>p</sub>") de l'image "a" et les trames impaires ("b<sub>i</sub>") de l'image "b".

Lorsque seule la sortie Vidéo 1 de la caméra est utilisée (connectée au fil rouge "Analog Video Input 1" de la carte Matrox, caméra logique CCIR), l'image "A<sub>1</sub>" = "a<sub>i</sub>, b<sub>p</sub>" est traitée par la fonction "splitfield" pour séparer les trames paires et impaires et obtenir deux images distinctes ("a" contenant les trames impaires et "b" contenant les trames paires) dont la

résolution est évidemment divisée par 2 (figure I-18). L'expérience avec le chronomètre et un temps d'ouverture de l'obturateur de la caméra égal à 1 ms montre qu'effectivement les deux images "a" et "b" sont espacées de 20 ms (affichage de "261" et "281" dans l'exemple de la figure I-18). Comme les trames impaires sont lues en premier par la caméra, on obtient dans l'image "a" un temps de chronomètre inférieur de 20ms à celui obtenu dans l'image "b". Cette expérience confirme également que l'obturateur s'ouvre bien toutes les 20 ms en position "NOR" (normal). Il faut noter que dans l'acquisition d'une séquence d'images, l'intervalle minimum de temps entre deux images imposé par l'utilisateur est de 40 ms : le fichier des temps donne des valeurs de 40 ms entre les images "A", il faut donc reconstruire les temps de prise des images "a" et "b" qui sont espacées de 20 ms.

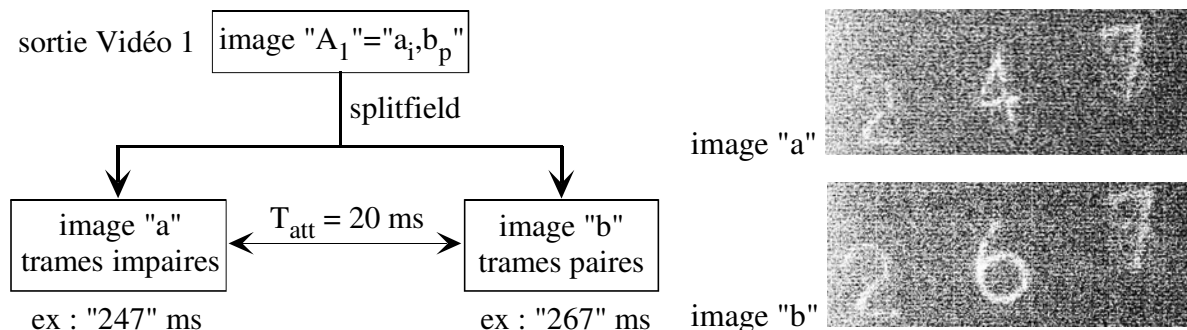


Figure I-18. Schéma d'acquisition d'images "demi-résolution" en mode 50 images par seconde en utilisant une seule sortie vidéo de la caméra.

Dans un deuxième temps, nous avons travaillé avec la caméra logique "PAL-RGB" en gardant toujours le mode entrelacé (1/50I), les fils vert ("Analog Video Input 2") et rouge ("Analog Video Input 1") reliés à la carte Matrox étant branchés respectivement sur les sorties Vidéo1 et Vidéo 2 de la caméra. L'image en couleur (RGB) obtenue sur la carte Matrox toutes les 40 ms contient deux images pleine résolution "A<sub>1</sub>" = "a<sub>i</sub>, b<sub>p</sub>" et "A<sub>2</sub>" = "a<sub>p</sub>, b<sub>i</sub>". Ces deux images sont séparées par la fonction "rgb2mono", puis la fonction "splitfield" permet de séparer les trames paires et impaires des deux images et enfin, pour avoir les deux images complètes "a" et "b", on utilise la fonction "mergefield" qui associe les images précédentes comme il est indiqué dans la figure I-19. On obtient ainsi des images pleine résolution avec sur l'image "a" un temps de chronomètre inférieur de 20 ms à celui obtenu dans l'image "b". Il faut noter que dans l'acquisition d'une séquence d'images espacées de 40 ms, il ne faut pas se fier aux valeurs indiquées dans le fichier des temps : celui-ci donne des valeurs erronées, par exemple 58 ms, 63 ms..., entre deux images "A".

### I.3.5. Détermination des position et taille des bulles par traitement automatique des images

Le logiciel Visilog permet de réaliser des programmes de traitement automatique des images en langage C cool, très proche du langage C classique mais plus souple au niveau de la déclaration des variables. Nous avons donc réalisé un programme ayant pour but de déterminer la taille et la position de chaque bulle sur des images prises par la caméra fixée au

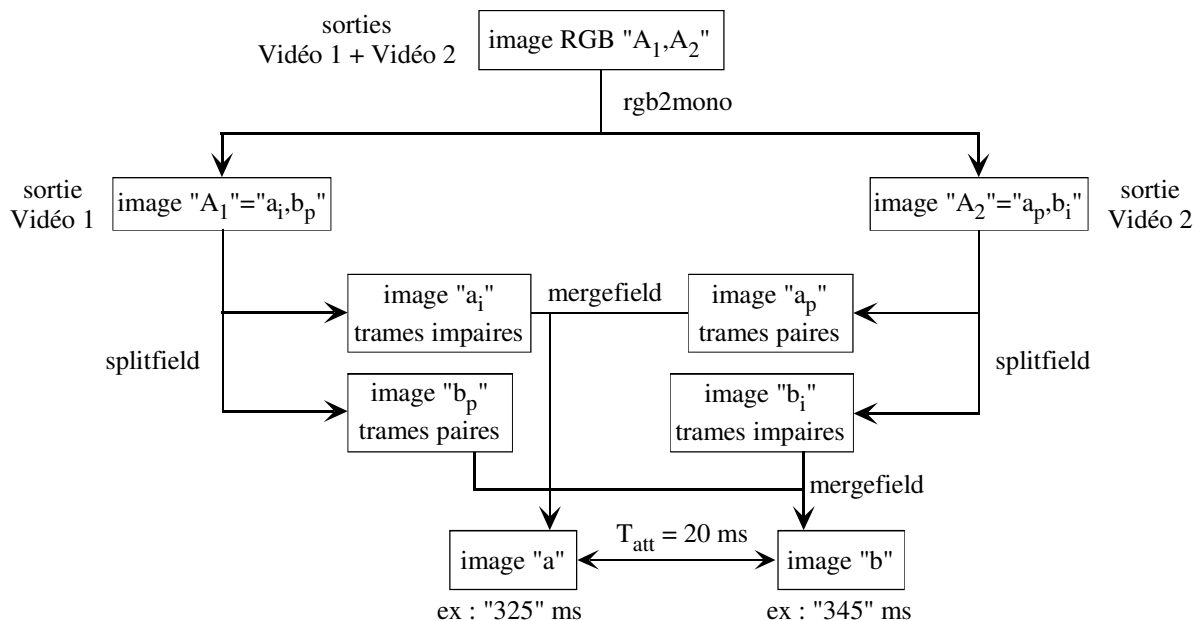


Figure I-19. Schéma d'acquisition d'images "pleine résolution" en mode 50 images par seconde en utilisant les deux sorties vidéo de la caméra.

dessus de l'électrode. Dans cette partie, nous décrivons l'algorithme du programme en nous appuyant sur un exemple où l'image initiale représente un dégagement de bulles d'hydrogène sur une électrode de platine (figure I-20, "néon1"). Les noms des images dans cette partie correspondent à ceux utilisés dans le programme dont le listing figure en annexe.

Le prétraitement de l'image qu'il faut effectuer avant de pouvoir détecter automatiquement les bulles est expliqué dans la figure I-20. Il consiste tout d'abord à effectuer un seuillage ("threshold") de l'image qui la rend binaire ("ima1") : chaque pixel de l'image de départ est transformé en un pixel noir ou blanc selon son niveau de gris, le seuil étant défini par l'utilisateur de façon à détecter au mieux les contours de chaque bulle (notons une inversion des couleurs dans l'image résultante "ima1"). La fonction "hole\_fill" permet ensuite de remplir les trous correspondant aux points lumineux créés au centre des bulles par les

reflets de l'éclairage : les bulles deviennent ainsi des disques qui, pour certains, se superposent. L'image obtenue est alors insérée dans une image blanche de plus grande taille de façon à ce que les bulles au bord de l'électrode ne soient plus en contact avec le bord de l'image ("ima6"). Les contours des disques ou parties de disques sont alors déterminés par la fonction "boundary" ("ima7") dans le but d'appliquer la transformée de Hough circulaire (fonction "hough\_circle" de Visilog) qui détecte des cercles ou arcs de cercle dans une image.

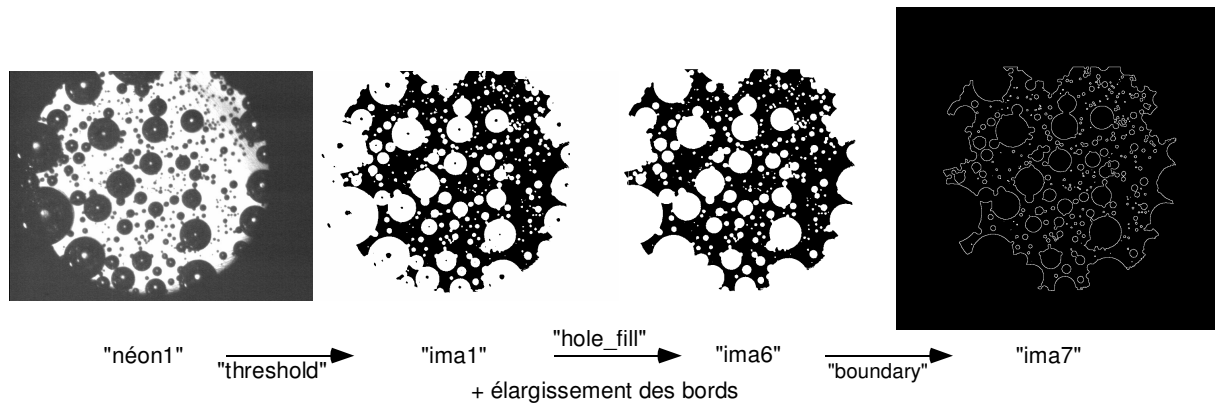


Figure I-20. Etapes du prétraitement de l'image brute nécessaires pour la détermination automatique des positions et tailles des bulles (bulles d'hydrogène sur électrode de platine en milieu 1 M  $H_2SO_4$  à une densité de courant  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

La reconnaissance de forme des bulles dans l'image résultante est une opération complexe de traitement d'image qui a fait l'objet de nombreux essais infructueux dans ce travail. Sur les conseils des experts en traitement d'image de la société Noésis, nous avons été conduit à utiliser la transformée de Hough qui permet de reconnaître des objets de forme donnée dans une image. La figure I-21 explique comment la transformée de Hough circulaire permet de détecter deux cercles  $C_1$  et  $C_2$  de même rayon  $r_c$  dans une image binaire. La transformée repose sur un algorithme de projection : un cercle de même rayon  $r_c$  (en pointillés sur la figure) est déplacé sur toute l'image et, pour chaque position de ce cercle, la transformée calcule la valeur moyenne de l'intensité des pixels de l'image de départ le long de ce cercle (le blanc correspond à la valeur 1 dans une image binaire). Cette valeur représente dans l'espace de Hough l'intensité du point correspondant au centre du cercle déplacé. Notons que pour détecter des cercles de contour peu régulier, on peut affecter une épaisseur au cercle déplacé : pour chaque direction radiale, le pixel d'intensité maximale sur l'épaisseur du cercle est retenu dans le calcul de l'intensité moyenne. Dans la figure I-21, lorsque le cercle déplacé coïncide avec  $C_1$ , l'intensité des pixels le long du cercle est importante, d'où le point lumineux à la position  $O_1$  dans l'image de Hough. On peut noter dans cette image la présence de points

assez lumineux formant un cercle de centre  $O_1$  et de rayon  $2 r_c$  qui s'explique par le fait que lorsque le cercle déplacé est tangent à  $C_1$ , l'intersection des deux cercles n'est pas constituée d'un pixel unique mais porte sur plusieurs pixels. On peut également noter que la transformée de Hough ne s'effectue pas au bord de l'image de départ puisqu'il faut que le cercle déplacé soit complètement inscrit dans l'image, c'est pourquoi nous avons précédemment élargi les bords de l'image "ima6". L'utilitaire "maxextract3dcircle" permet ensuite d'extraire les maxima locaux d'intensité dans l'image de Hough. Ainsi, 28 maxima locaux sont détectés sur un voisinage de 10x10 pixels dans la figure I-21, ce qui donne 28 cercles dans l'espace réel dont deux (en blanc) correspondent parfaitement aux cercles  $C_1$  et  $C_2$ . Les 26 autres cercles n'ont pas d'existence réelle et seront éliminés par une procédure particulière expliquée plus loin.

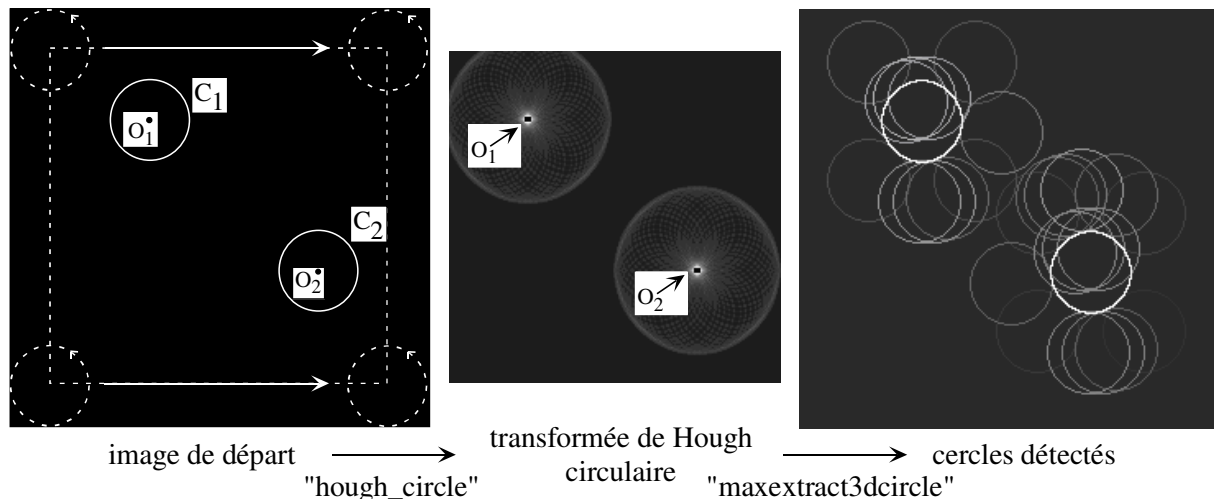


Figure I-21. Utilisation de la transformée de Hough circulaire pour détecter les 2 cercles  $C_1$  et  $C_2$  dans l'image de départ.

Pour traiter l'image "ima7" de la figure I-20, le programme effectue une boucle sur le rayon des cercles décroissant de 80 pixels à 2 pixels (paramètres fixés par l'utilisateur) par pas de un pixel : pour chaque rayon  $r_c$ , la fonction "hough\_circle" calcule la transformée de Hough circulaire de l'image "ima7" (voir l'image de Hough obtenue pour  $r_c = 40$  pixels dans la figure I-22 où les flèches montrent la position des bulles détectées de cette taille) et la fonction "maxextract3dcircle" détecte au maximum 50 (si  $r_c > 6$ ) ou 200 (si  $r_c \leq 6$ ) cercles de ce rayon. Pour éliminer les cercles non valides mis en évidence dans la figure I-21, le programme reconsidère chacun des cercles détectés, construit une image ("ima\_disque") avec ce cercle qu'il transforme en disque, calcule l'intensité moyenne de l'image "ima6" sur la zone

du disque correspondant (fonction "analyze\_grey\_in", paramètre "mean") et sélectionne le cercle si cette intensité moyenne dépasse la valeur déterminée empiriquement de 0,9 (pour une valeur maximale de 1). Cette procédure élimine les 26 cercles non valides de la figure I-21.

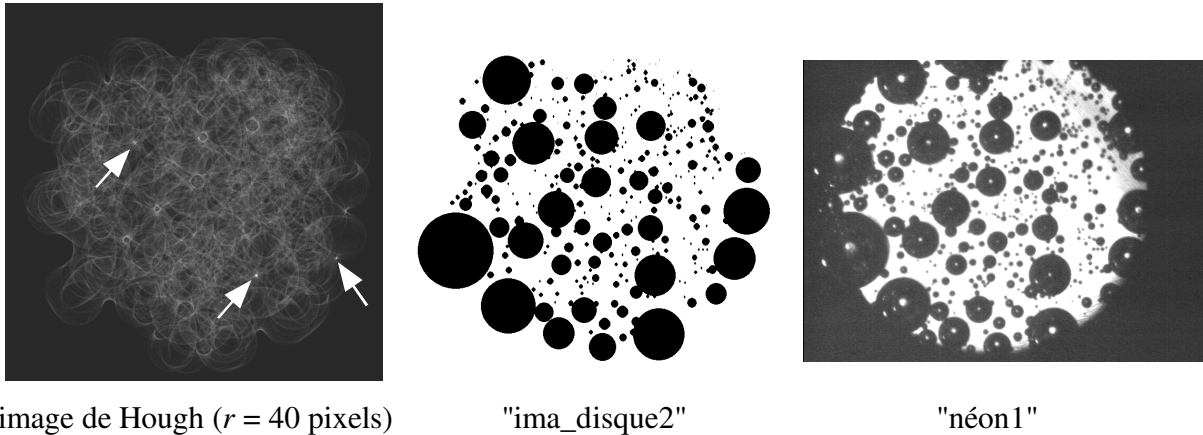


Figure I-22. Transformée de Hough circulaire pour un rayon  $r = 40$  et comparaison des images finale "ima\_disque2" et "néon1".

Une fois tous les cercles détectés pour tous les rayons entre 2 et 80 pixels, il s'est avéré que plusieurs cercles représentaient la même bulle, les coordonnées des centres des cercles et leurs rayons différant de quelques pixels. Une deuxième procédure de sélection des cercles a donc été mise en place : lorsque deux ou plusieurs cercles sont très proches, on ne conserve que celui dont l'intensité moyenne calculée précédemment dans la fonction "analyze\_grey\_in" est maximale. Le rayon, la position du centre et l'intensité moyenne de chaque bulle retenue sont alors stockés dans le fichier "résultats2". La figure I-22 permet de comparer l'image initiale "néon1" à l'image finale "ima\_disque2" où les bulles détectées sont représentées par des disques noirs sur fond blanc. On peut constater que le programme détecte correctement la plupart des bulles qui se dégagent à la surface de l'électrode mais que certaines bulles, même de taille importante, au bord de l'électrode (une sur la gauche, une sur la droite, une sur le haut) ne sont pas détectées, ce qui s'explique par la présence autour d'elles de petites bulles qui modifient complètement l'aspect circulaire de leurs contours dans l'image "ima7" sur laquelle travaille le programme de détection. Il est donc prudent que l'utilisateur valide par une observation visuelle les résultats donnés par le programme, essentiellement pour les bulles au bord de l'électrode. Notons enfin qu'il est illusoire de chercher à détecter de façon fiable des bulles de rayon inférieur à 2 pixels, ce qui donne un diamètre minimal de détection des bulles de  $32 \mu\text{m}$  pour un grossissement de 1 de l'objectif MZ4 utilisé. Si globalement nous sommes satisfaits des résultats donnés par ce programme, il faut bien remarquer que son



temps d'exécution est long, typiquement une heure pour rechercher les bulles de rayon compris entre 2 et 80 pixels, et qu'il nécessite l'intervention de l'utilisateur pour fixer certains paramètres (niveau de seuillage, rayon maximal de détection, intensité moyenne de validation d'un cercle...) et pour valider les résultats. Un travail complémentaire est sans doute nécessaire pour remédier à ces différents inconvénients.

**Références du chapitre I**

- [I-1] F. Huet, *Etude théorique et expérimentale du comportement stochastique d'une interface métal-électrolyte par l'analyse du bruit électrochimique en régime stationnaire*, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, Juin 1984.
- [I-2] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime*, *Electrochim. Acta*, **31**, p. 1025-1039 (1986)
- [I-3] U. Bertocci, F. Huet, R. P. Nogueira, P. Rousseau, *Drift removal procedures in the analysis of electrochemical noise*, *Corrosion*, **58**, p. 337-347 (2002).
- [I-4] J. S. Bendat, A. G. Piersol, *Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [I-5] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, J. F. Lizée, *Measurement time versus accuracy trade-off analysed for electrochemical impedance measurements by means of sine, white noise and step signals*, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, p. 201-208 (1982).
- [I-6] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Comparison of sine wave and white noise analysis for electro-chemical impedance measurements*, *J. Electroanal. Chem.*, **335**, p. 33-53 (1992).
- [I-7] F. Huet, Chapitre "*Instrumentation, méthodologie en régime de bruit blanc*" du texte de la Formation Permanente sur les Mesures d'impédances appliquées à l'Electrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie, p. 134-159 (1989).

## Annexe I-1. Programme de calcul des positions et tailles des bulles

Function1:

```
{
sprintf(filename, "H:/ampoule/resultats1.txt"); /* préparation du fichier de résultats 1 */
txtfile = fopen(filename, "w");
if(txtfile == 0) {RmShowError("Cannot create file %s", filename); return;}
fprintf(txtfile, ctime(time(0))); /* inscription de la date dans le fichier */

// préparation d'une image de gris de taille 800, 800 pour éviter les limitations de hough_circle
// sur le contour de l'image de départ

nfc = IpAllocFormat(); /* Allocate a format */
nfc.gx = 800; nfc.gy = 800; nfc.gz = 1; nfc.gt = 1; nfc.ox = 1; /* Set image parameters */
nfc.oy = 1; nfc.oz = 1; nfc.ot = 1; nfc.gtype = 256; nfc.grid = 0; /* Set image parameters */
IpSetImageCode(nfc,20,0); /* Set image type */
IpOpenImage("new_cpu",V_WRITE,nfc); /* Create image */
IpRaz("new_cpu",255); /* Erase image to 128 */

// traitement initial de l'image brute "neon1"

threshold("neon1",{0,170},"ima1"); /* seuillage de l'image brute */
hole_fill("ima1","ima2"); /* remplissage des trous dans les bulles */
normalize("ima2",0,0,{0,255},"ima3"); /* niveaux de gris entre 0 et 255 */
convert("ima3",0,"ima4"); /* convertit ima3 en image de gris */
paste("ima4",{50,150},"new_cpu"); /* colle ima4 dans l'image de gris 800, 800*/
copy("new_cpu","ima5"); /* copie l'image 800, 800 dans ima5 */
threshold("ima5",{75,255},"ima6"); /* seuillage pour éliminer le cadre ajouté */
boundary("ima6","ima7"); /* transformation des disques en cercles */
copy("ima7","ima8");
copy("ima8","ima9");
erase("ima9",0); /* ima9 contiendra les disques retenus */
/* après la première sélection */

tab_size = CRmAllocTab(2); /* allocation des tableaux pour stocker les résultats */
baryX = CRmAllocTab(2000); baryY = CRmAllocTab(2000);
moyenne = CRmAllocTab(2000); rayon = CRmAllocTab(2000);
gris = CRmAllocTab(2000); marque = CRmAllocTab(2000);
toint(baryX); toint(baryY); toint(rayon); toint(marque); /* déclaration de valeurs entières */

IpOpenImage("ima8",V_READ,&nfc); /* Initialisation d'images binaires */
IpSetImageCode(&nfc,I_BIN,0);
IpOpenImage("ima_disque1",V_WRITE,nfc); /* ima_disque1 : bulle courante étudiée */
IpOpenImage("ima_disque2",V_WRITE,nfc); /* ima_disque2 pour bulles retenues en final */

i2 = 0; /* initialisation du compteur de bulles */
for (j = 80 ; j >= 2 ; j--) /* boucle sur le rayon des bulles */
{
tab_size[0] = j; tab_size[1] = j; /* hough_circle sur un seul rayon */
houghcircle("ima7",0,tab_size,1,2,"ima8",0); /* thickness = 2 */
}
```

```

if(j > 6) nbmax_bulle = 50;          /* nbmax_bulle = nb max de bulles à détecter */
else nbmax_bulle = 200;
reso = maxextract3dcircle("ima8","ima7",{ { 10,10,1 } },0,0,nbmax_bulle,0);
/* cercles mis dans overlay d'ima7, pas dans ima7 */
for (i = 0 ; i < reso.maxnb ; i++)    /* détermination des cercles à retenir */
{
  IpRaz("ima_disque1",0.0); /* remise à 0 de l'image binaire */
  xl = reso.maxpoints[i].loc[0]; /* lecture du centre x, y et rayon du cercle i */
  yl = reso.maxpoints[i].loc[1];
  rl = reso.maxpoints[i].loc[2];
  toint(&xl); toint(&yl); toint(&rl);

  // Tracé du disque i dans ima_disque1 et affichage sur écran
  IpIFillArc("ima_disque1",xl-rl,yl-rl,xl+rl,yl+rl,0,360,1);
  IpDspImg("ima_disque1"); /* affichage de l'image du disque i sur écran */

  sprintf(alres,"a1res%s",i);
  analyze_grey_in("ima_disque1","ima6","none","adjust","none",11,alres);
  RmSendMessage(alres,READ_MEASURE,0,"Stddev",marray);
  x2 = marray[0]; /* x2 = écart type du disque i */
  RmSendMessage(alres,READ_MEASURE,0,"Mean",marray);
  y2 = marray[0]; /* y2 = moyenne du disque i */

  if (y2 > 0.9) /* test de validité sur la moyenne */
  {
    or("ima9","ima_disque1","ima9"); /* ajout du disque i dans ima9 */
    fprintf(txtfile,"\ni = %d r = %d x = %d \y = %d gris = %f stdev = %f mean =
%f",i2,reso.maxpoints[i].loc[2],reso.maxpoints[i].loc[0],reso.maxpoints[i].loc[1],reso.maxpoi
nts[i].val,x2,y2);
    baryX[i2] = reso.maxpoints[i].loc[0];
    baryY[i2] = reso.maxpoints[i].loc[1];
    rayon[i2] = reso.maxpoints[i].loc[2];
    gris[i2] = reso.maxpoints[i].val;
    i2++;
  }
}
}
fclose(txtfile);
// printf("i2 = %d \n" ,i2); /* i2 est égal au nombre de bulles retenues dans ima9 */

sprintf(filename,"H:/ampoule/resultats2.txt"); /* préparation du fichier de résultats 2 */
txtfile = fopen(filename,"w");
if(txtfile == 0) {RmShowError("Cannot create file %s",filename); return;}
fprintf(txtfile,ctime(time(0)));

marque = marque+1 ; /* toutes les marques sont à 1 */
IpRaz("ima_disque2",0.0); /* Mise à 0 de l'image binaire ima_disque2 */
/* qui contiendra toutes les bulles retenues a la fin */

```

```

for (i = 0 ; i < i2 ; i++)          /* pour les bulles trop proches on garde celle de gris max */
{
  if(marque[i] != 0)              /* si la bulle i est encore disponible */
  {
    k = i;                        /* k stockera le numéro de la bulle retenue */
    max1 = gris[i];
    marque[i] = 0;
    for(j = i+1 ; j < i2 ; j++)
    {
      if(marque[j] != 0)          /* si la bulle j est encore disponible */
      {
        /* test empirique de proximité de la bulle j */
        if(sqrt((baryX[i]-baryX[j])* (baryX[i]-baryX[j])+(baryY[i]-baryY[j])*
(baryY[i]-baryY[j]))/((rayon[i]+rayon[j])/2) < 0.5)
        {
          marque[j] = 0;
          if(gris[j] > max1){ max1 = gris[j]; k = j; }
        }
      }
    }

    xl = baryX[k]; yl = baryY[k]; rl = rayon[k]; /* lecture des paramètres de la bulle */
    toint(&xl); toint(&yl); toint(&rl);
    IpIFillArc("ima_disque2", xl-rl, yl-rl, xl+rl, yl+rl, 0, 360, 1); /* tracé du disque */
    IpDspImg("ima_disque2"); /* affichage de l'image actuelle ima_disque2 */
    fprintf(txtfile, "\nr = %d x = %d \ly = %d gris = %f", rayon[k], baryX[k], baryY[k],
gris[k]); /* stockage des résultats dans un fichier */
  }
}

negative("ima_disque2",8,"ima_disque2"); /* donne des bulles noires sur fond blanc */
fclose(txtfile);
};

```

## CHAPITRE II

### INFLUENCE DES BULLES SUR LA DISTRIBUTION PRIMAIRE DU COURANT ET SUR LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE

Au contraire des fluctuations de potentiel et de courant qui sont sensibles aux effets de polarisation de l'interface lors de dégagement gazeux, entraînant ainsi des fluctuations des résistances de transfert de charge et de polarisation, les fluctuations de résistance d'électrolyte ne proviennent que des perturbations des lignes de courant primaire dues à la présence des bulles et donc ne dépendent que d'effets géométriques liés aux phénomènes d'écrantage de l'électrode par les bulles, pour autant que l'on puisse supposer que la conductivité du mélange électrolyte - bulles près de l'électrode reste constante.

Ce deuxième chapitre de la thèse présente une étude fondamentale qui a pour but de quantifier la variation de résistance d'électrolyte due à la présence d'une ou de plusieurs bulles à la surface d'une électrode horizontale orientée vers le haut. Dans un premier temps nous présentons le calcul théorique de la distribution des lignes de courant primaire autour d'une bille sphérique isolante posée sur une électrode à disque. Ce calcul repose sur la méthode de collocation mathématique dont seul le principe sera décrit dans la mesure où tous les développements numériques ont été menés conjointement par M. Philippe Rousseau au laboratoire et par M. Jan Fransaer à l'Université de Leuven (Belgique). Cette méthode permet la résolution numérique de l'équation de Laplace pour des conditions aux limites adéquates sur la bille isolante et sur l'électrode et donne la variation de résistance d'électrolyte due à la présence de la bille. Ces résultats numériques seront ensuite confrontés aux mesures expérimentales des variations de résistance effectuées en déplaçant une bille de 1 ou 2 mm de diamètre au contact et au-dessus d'une électrode de diamètre 10 mm. Le très bon accord théorie - expérience a permis de valider le code de calcul numérique qui a alors été utilisé pour étudier l'influence de l'angle de contact avec l'électrode d'une sphère tronquée isolante sur la résistance d'électrolyte. Ce chapitre se terminera par une étude théorique et expérimentale de l'influence de la présence de bulles sur l'électrode sur la variation de résistance d'électrolyte due au départ de l'une d'entre elles.

## II.1. CALCUL THEORIQUE DE LA PERTURBATION DES LIGNES DE COURANT PAR UNE BILLE SPHERIQUE ISOLANTE EN CONTACT AVEC L'ELECTRODE

### II.1.1. Présentation du problème

Dans cette première partie, nous allons étudier l'influence de la présence d'une bille sphérique isolante sur la distribution primaire des lignes de courant près d'une électrode à disque classique insérée dans un plan isolant, en particulier pour obtenir l'incrément de résistance d'électrolyte relatif  $\Delta R_e/R_e$  provoqué par l'écrantage de l'électrode par la bille.

Les notations sont introduites dans la figure II-1 : le centre de l'électrode à disque (rayon  $a_e$ ) est le centre O du système de coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  et le centre de la bille (rayon  $a_p$ ) correspond au point  $(x_0, 0, z_0 = a_p + h)$ . Même si la hauteur  $h$  sera à terme considérée comme nulle, la bille simulant une bulle au contact de l'électrode, nous considérons pour le moment que la bille peut être également au-dessus de l'électrode.

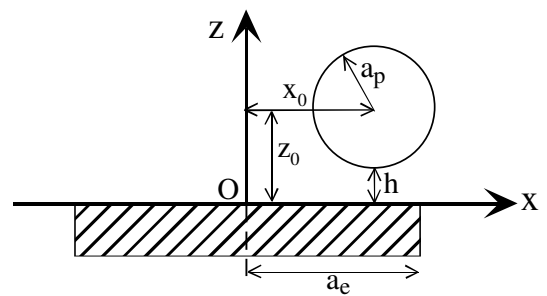


Figure II-1. Schéma donnant les notations utilisées pour définir la position de la bille dans le plan  $y = 0$ .

Le calcul de la perturbation du champ primaire de potentiel par la sphère isolante repose sur l'intégration de l'équation de Laplace si l'on suppose que la concentration et la température de l'électrolyte, et donc sa conductivité, sont uniformes :

$$\Delta \phi = 0 \quad (\text{II-1})$$

où  $\phi$  est le potentiel électrique dans la solution. En effet, pour le champ primaire, le potentiel ne dépend pas des réactions (électro-)chimiques sur l'électrode et de la convection des espèces dans la solution. Les conditions aux limites sont les suivantes :

a) le potentiel  $\phi$  est nul en tout point infiniment loin de l'électrode ; (II-2a)

b) le potentiel est égal au potentiel appliqué  $\phi_0$  à la surface de l'électrode métallique ; (II-2b)

c) la composante normale du courant est nulle en tout point de la surface de la bille et du plan isolant, ce qui impose que la composante normale du gradient de potentiel  $\partial\phi/\partial n$  soit égale à 0. (II-2c)

Ce problème ne possède pas de solution analytique car il n'existe pas de système de coordonnées pour lequel les conditions aux limites soient satisfaites à la fois sur l'électrode, sur le plan isolant et sur la bille. J. Fransaer a présenté la résolution de ce problème par la méthode de la collocation mathématique pour une bille au-dessus d'un plan isolant contenant plusieurs électrodes à disque [II-1]. Dans une seconde étude [II-2], des expériences réalisées au laboratoire LISE ont permis d'obtenir des valeurs de  $\Delta R_e/R_e$  proches des valeurs théoriques pour une bille au-dessus d'une électrode à disque unique pour des tailles de bille beaucoup plus importantes ( $a_p/a_e$  entre 0,4 et 5) que les tailles de bulles analysées dans ce travail. Il faut bien noter que dans ces deux travaux la méthode de collocation ne permettait pas de travailler avec une bille au contact de l'électrode lorsque le centre de la bille n'était pas situé sur l'axe de l'électrode à disque : les calculs étaient effectués pour des hauteurs  $h$  convergeant vers 0, avec une incertitude résultante pour les petites billes ( $a_p/a_e$  de l'ordre de 0,1). Pour une bille centrée sur l'axe de l'électrode, J. Fransaer a utilisé un autre système de coordonnées pour décrire la bille (double sphère, description plus bas) permettant les calculs de collocation directement pour une hauteur  $h = 0$ , avec donc une précision relative meilleure [II-3]. Au laboratoire LISE, P. Rousseau a développé un code de calcul similaire mais permettant également de travailler avec une bille décentrée au contact de l'électrode. Pour des tailles de bille petites ( $a_p/a_e \leq 0,1$ ), les variations relatives théoriques  $\Delta R_e/R_e$  données par les codes de J. Fransaer et P. Rousseau présentant des divergences de l'ordre parfois de 100 %, nous avons décidé de réaliser une expérience difficile consistant à mesurer les variations  $\Delta R_e/R_e$  dues à la présence d'une bille de diamètre 1 ou 2 mm au contact d'une électrode à disque de diamètre 10 mm ( $\Delta R_e/R_e < 3 \times 10^{-3}$  pour une bille de 1 mm). Les résultats de cette expérience, décrite au paragraphe II, ont permis à J. Fransaer et P. Rousseau de confronter leurs codes de calcul, réalisés au préalable sans concertation, et de détecter les dernières erreurs de programmation, si bien que les deux codes donnent actuellement des résultats identiques entre eux, et identiques aux résultats expérimentaux comme on le verra plus loin. Nous présentons maintenant brièvement la méthode de collocation mathématique ainsi validée, sans s'attarder sur les détails de calcul numérique.



### II.1.2. Calcul de la distribution du potentiel dans la solution par la méthode de collocation

La méthode de résolution consiste à chercher une solution  $\phi$  de l'équation de Laplace II-1 sous la forme d'une somme de fonctions de base satisfaisant au mieux les conditions aux limites II-2. Une première approche par la méthode des éléments finis est envisageable mais le système "électrode à disque - bille décentrée" ne présente pas de symétrie dans l'espace permettant de se ramener à la résolution d'un problème à 2 dimensions, il faut donc mailler l'espace. Dans cette approche les fonctions de base sont des fonctions simples (polynômes), sans réalité physique, définies dans chaque maille et obéissant à des conditions limites de continuité par rapport aux mailles adjacentes. La "somme" de ces fonctions de base, dont le nombre de termes est égal au nombre de mailles, constitue une approximation de la solution  $\phi$  globale. Malheureusement la discontinuité du potentiel à la frontière du disque métallique et du plan isolant, où le courant est localement infini, pose un problème de convergence de la méthode lorsque l'on réduit le pas du maillage (dans des proportions raisonnables, limitées par la place disponible en mémoire centrale de l'ordinateur) pour augmenter la précision du résultat. Une seconde approche est possible lorsque la géométrie des frontières s'y prête, c'est-à-dire lorsque celles-ci peuvent être décrites par des fonctions analytiques (ellipsoïde, sphère, parabolöide...), ce qui est le cas pour la géométrie "électrode à disque - bille décentrée" : on travaille alors dans un système de coordonnées adapté dans lequel les fonctions de base sont orthogonales et satisfont l'équation de Laplace et les conditions aux limites les moins contraignantes : potentiel nul à l'infini (II-2a) et composante normale du gradient de potentiel nulle sur le plan isolant (II-2c). Le problème consiste donc à calculer les coefficients des fonctions de base du développement en série de  $\phi$ . Comme la géométrie du problème comprend deux éléments différents (disque et sphère), on utilise deux systèmes de coordonnées différents et on cherche une solution générale de l'équation de Laplace sous la forme :

$$\phi = \phi_e + \phi_p \quad (\text{II-3})$$

où  $\phi_e$  représente le potentiel dans le système de coordonnées lié à l'électrode (système de coordonnées  $\xi_e, \eta_e, \varphi_e$  de l'ellipsoïde de révolution aplati centré sur le centre du disque, description dans l'annexe II-1) et  $\phi_p$  représente le potentiel dans le système de coordonnées lié à la bille (système de coordonnées sphériques  $\rho_p, \eta_p, \varphi_p$  centré sur le centre de la bille,

description dans l'annexe II-1). Schématiquement, le potentiel  $\phi$  en tout point proche de l'électrode sera donné par  $\phi_e$  ( $\phi_p \ll \phi_e$ ) et, inversement, le potentiel  $\phi$  en tout point proche de la bille sera donné par  $\phi_p$  ( $\phi_e \ll \phi_p$ ). De façon plus précise, les fonctions  $\phi_e$  et  $\phi_p$  s'écrivent dans leur système de coordonnées propre :

$$\text{- pour } \phi_e : \phi_e(x, y, z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0 \\ n-m \text{ pair}}}^n [A_{nm} \mathcal{A}_{nm}(\xi_e, \eta_e, \varphi_e) + B_{nm} \mathcal{B}_{nm}(\xi_e, \eta_e, \varphi_e)] \quad (\text{II-4})$$

$$\text{avec } \mathcal{A}_{nm}(\xi_e, \eta_e, \varphi_e) = Q_n^m(j \sinh \xi_e) P_n^m(\cos \eta_e) \cos(m\varphi_e)$$

$$\text{et } \mathcal{B}_{nm}(\xi_e, \eta_e, \varphi_e) = Q_n^m(j \sinh \xi_e) P_n^m(\cos \eta_e) \sin(m\varphi_e) \quad (\text{II-5})$$

où  $j$  est la racine carrée de  $-1$ .

Le passage des coordonnées cartésiennes  $(O, x, y, z)$  aux coordonnées de l'ellipsoïde  $(O, \xi_e, \eta_e, \varphi_e)$  est réalisé par les équations II-1-2 de l'annexe II-1.  $P_n^m$  et  $Q_n^m$  sont les fonctions de Legendre de degré  $n$  et d'ordre  $m$  ( $m \leq n$ ), respectivement de première et de seconde espèce. L'expression des fonctions de base  $\mathcal{A}_{nm}$  et  $\mathcal{B}_{nm}$  résulte du fait que ces fonctions sont choisies pour vérifier les conditions aux limites à l'infini, sur l'électrode et sur le plan isolant. En effet, la fonction de base générale satisfaisant l'équation de Laplace s'écrit [II-4, p. 326] :

$$\left[ A_1 \cos(m\varphi_e) + A_2 \sin(m\varphi_e) \right] \left[ B_1 P_n^m(\cos \eta_e) + B_2 Q_n^m(\cos \eta_e) \right] \left[ C_1 P_n^m(j \sinh \xi_e) + C_2 Q_n^m(j \sinh \xi_e) \right] \quad (\text{II-6})$$

où  $m$  est un entier puisque la fonction est périodique en  $\varphi_e$  de période  $2\pi$ . La condition aux limites à l'infini (II-2a) impose de prendre  $C_1 = 0$  puisque  $P_n^m(j \sinh \xi_e)$  tend vers l'infini quand  $\xi_e$  tend vers l'infini mais  $C_2 \neq 0$  puisque la fonction  $Q_n^m(j \sinh \xi_e)$  tend vers 0 [II-4, p. 451]. D'autre part, le potentiel appliqué  $\phi_0$  sur l'électrode est fini : comme  $Q_n^m(\cos \eta_e) = \infty$  et  $P_n^m(\cos \eta_e) = 0$  au centre de l'électrode ( $\xi_e = 0, \eta_e = 0$ ) [II-4, p. 454], on doit prendre  $B_2 = 0$  mais  $B_1$  peut être différent de 0, et l'on obtient alors les expressions II-5 des fonctions de base. La condition " $n - m$  pair" a pour but d'assurer le fait que  $\mathcal{A}_{nm}$  et  $\mathcal{B}_{nm}$  satisfont bien la condition aux limites sur le plan isolant (II-2c). En effet, comme la composante normale du

courant  $\partial\phi_e/\partial z$  est nulle sur le plan isolant ( $\eta_e = \pi/2$ ), la dérivée partielle  $\partial\phi_e/\partial\eta$  est également nulle, ce qui impose la condition  $dP_n^m(u)/du = 0$  en  $u = \cos(\eta_e) = 0$ . Cette condition est réalisée si et seulement si  $n - m$  est pair puisqu'alors la fonction  $P_n^m(u)$  est paire [II-4, p. 454].

$$\text{- pour } \phi_p : \phi_p(x, y, z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^n \left[ C_{nm} \mathcal{E}_{nm}(\rho_p, \eta_p, \varphi_p) + D_{nm} \mathcal{D}_{nm}(\rho_p, \eta_p, \varphi_p) \right] \quad (\text{II-7})$$

$$\text{avec } \mathcal{E}_{nm}(\rho_p, \eta_p, \varphi_p) = \rho_p^{-n-1} P_n^m(\cos \eta_p) \cos(m\varphi_p) \quad (\text{II-8})$$

$$\text{et } \mathcal{D}_{nm}(\rho_p, \eta_p, \varphi_p) = \rho_p^{-n-1} P_n^m(\cos \eta_p) \sin(m\varphi_p) \quad (\text{II-9})$$

Le passage des coordonnées cartésiennes ( $O, x, y, z$ ) aux coordonnées sphériques ( $O', \rho_p, \eta_p, \varphi_p$ ) est réalisé par les équations II-1-1 de l'annexe II-1 avec  $y_0 = 0$ .  $P_n^m$  est toujours la fonction de Legendre de degré  $n$  et d'ordre  $m$  ( $m \leq n$ ) de première espèce. Les fonctions de base  $\mathcal{E}_{nm}$  et  $\mathcal{D}_{nm}$ , définies par un raisonnement analogue à celui conduisant aux expressions II-5 [II-4, p. 322], satisfont bien la condition aux limites à l'infini (II-2a) car  $\rho_p^{-n-1}$  tend vers 0 lorsque  $\rho_p$  tend vers l'infini mais pas celle sur le plan isolant (II-2c) car le gradient de  $\phi_p$  n'est pas nul pour  $\eta_p = \pi/2$ . Pour satisfaire cette condition, l'idée développée par J. Fransær [II-3] consiste à rendre les fonctions de base  $\mathcal{E}_{nm}$  et  $\mathcal{D}_{nm}$  paires par rapport à  $z$  en prenant comme nouvelles fonctions  $\mathcal{E}_{nm}(x, y, z) + \mathcal{E}_{nm}(x, y, -z)$  et  $\mathcal{D}_{nm}(x, y, z) + \mathcal{D}_{nm}(x, y, -z)$ . Les composantes normales des gradients de ces nouvelles fonctions sont alors clairement nulles sur le plan  $z = 0$ . D'un point de vue physique, ceci revient à considérer la présence d'une seconde sphère de rayon  $a_p$  dans le plan  $z < 0$  centrée au point  $O''$  de coordonnées  $(x_0, 0, -z_0)$ , d'où le nom de "double-sphère" donné à ce système de coordonnées pour la bille. D'où l'écriture de la fonction  $\phi_p$  :

$$\begin{aligned} \phi_p(x, y, z) = & \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^n \left[ C_{nm} \left( \mathcal{E}_{nm}(\rho_{p1}, \eta_{p1}, \varphi_{p1}) + \mathcal{E}_{nm}(\rho_{p2}, \eta_{p2}, \varphi_{p2}) \right) \right] \\ & + \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^n \left[ D_{nm} \left( \mathcal{D}_{nm}(\rho_{p1}, \eta_{p1}, \varphi_{p1}) + \mathcal{D}_{nm}(\rho_{p2}, \eta_{p2}, \varphi_{p2}) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

Le passage des coordonnées cartésiennes  $(O, x, y, z)$  aux coordonnées sphériques  $(O', \rho_{p1}, \eta_{p1}, \varphi_{p1})$  pour la première sphère et  $(O'', \rho_{p2}, \eta_{p2}, \varphi_{p2})$  pour la seconde sphère est réalisé par les équations II-1-1 de l'annexe II-1 avec  $y_0 = 0$ .

Le centre de l'électrode étant le point O et les centres des sphères étant choisis dans le plan  $xOz$ , le potentiel  $\phi$  est symétrique par rapport au plan  $xOz$  : changer  $y$  en  $-y$  ne change pas la valeur du potentiel et par conséquent changer  $\varphi$  en  $-\varphi$  dans les systèmes de coordonnées  $(\xi, \eta, \varphi)$  et  $(\rho, \eta, \varphi)$  ne changent pas les valeurs des fonctions de base.  $\mathcal{V}_{nm}$  et  $\mathcal{D}_{nm}$  étant de plus des fonctions impaires en  $\varphi$ , il en résulte que ces fonctions sont nécessairement nulles, d'où l'expression finale du potentiel  $\phi$  :

$$\begin{aligned} \phi(x, y, z) = & \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0 \\ n-m \text{ pair}}}^n A_{nm} \left( Q_n^m(j \sinh \xi_e) P_n^m(\cos \eta_e) \cos(m\varphi_e) \right) \\ & + \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^n C_{nm} \left( \rho_{p1}^{-n-1} P_n^m(\cos \eta_{p1}) \cos(m\varphi_{p1}) + \rho_{p2}^{-n-1} P_n^m(\cos \eta_{p2}) \cos(m\varphi_{p2}) \right) \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

Les conditions aux limites à l'infini (II-2a) et sur le plan isolant (II-2c) étant maintenant satisfaites par la fonction  $\phi$ , il reste à déterminer les coefficients  $A_{nm}$  et  $C_{nm}$  de façon à ce que les conditions aux limites sur l'électrode métallique ( $\phi = \phi_0$ , II-2b) et sur la sphère isolante (composante normale du gradient de potentiel nulle, II-2c) soient satisfaites. Pour cela on choisit un certain nombre de points sur la sphère et l'électrode et l'on force les conditions aux limites en ces points, d'où le terme anglais de "boundary collocation" pour désigner la méthode. Les coefficients  $A_{nm}$  et  $C_{nm}$  sont donc déterminés à partir des équations aux limites sur l'électrode :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0 \\ n-m \text{ pair}}}^n A_{nm} \mathcal{A}_{nm}(\xi_e, \eta_e, \varphi_e) + \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^n C_{nm} \left( \mathcal{C}_{nm}(\rho_{p1}, \eta_{p1}, \varphi_{p1}) + \mathcal{C}_{nm}(\rho_{p2}, \eta_{p2}, \varphi_{p2}) \right) = \phi_0 \quad (\text{II-12})$$

et sur la sphère :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0 \\ n-m \text{ pair}}}^n A_{nm} \frac{\partial \mathcal{A}_{nm}}{\partial n}(\xi_e, \eta_e, \varphi_e) + \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^n C_{nm} \left( \frac{\partial \mathcal{C}_{nm}}{\partial n}(\rho_{p1}, \eta_{p1}, \varphi_{p1}) + \frac{\partial \mathcal{C}_{nm}}{\partial n}(\rho_{p2}, \eta_{p2}, \varphi_{p2}) \right) = 0 \quad (\text{II-13})$$

où  $\partial/\partial n$  désigne la composante normale du gradient d'une fonction évalué à la surface de la sphère.

Il va de soi que les sommes infinies sont tronquées dans le calcul numérique et que l'on ne détermine qu'un nombre fini de valeurs  $A_{nm}$  et  $C_{nm}$ . Typiquement, le calcul est effectué avec des valeurs de degré  $n$  et ordre  $m$  de l'ordre de 50 et 35 respectivement lorsque la bille est décentrée. Le nombre de points sur l'électrode et sur la bille est alors de l'ordre du triple du nombre de valeurs  $A_{nm}$  et  $C_{nm}$  à déterminer. Lorsque la bille est centrée sur l'axe  $Oz$ , l'ordre  $m$  est nul et le degré  $n$  peut atteindre une valeur de 120 dans le développement de  $\phi_e$  et de 60 dans le développement de  $\phi_p$ , le nombre de points sur chaque surface (électrode et bille) étant typiquement de 600 pour déterminer les 60 coefficients  $A_{nm}$  de  $\phi_e$  et les 60 coefficients  $C_{nm}$  de  $\phi_p$ .

A titre d'exemple, la figure II-2 montre les lignes de courant et les lignes isopotentielles dans le plan  $xOz$  pour une bille au contact de l'électrode. On constate que les lignes isopotentielles arrivent perpendiculairement sur les surfaces isolantes de la bille et du plan en dehors de l'électrode et que les lignes de courant arrivent perpendiculairement sur l'électrode.

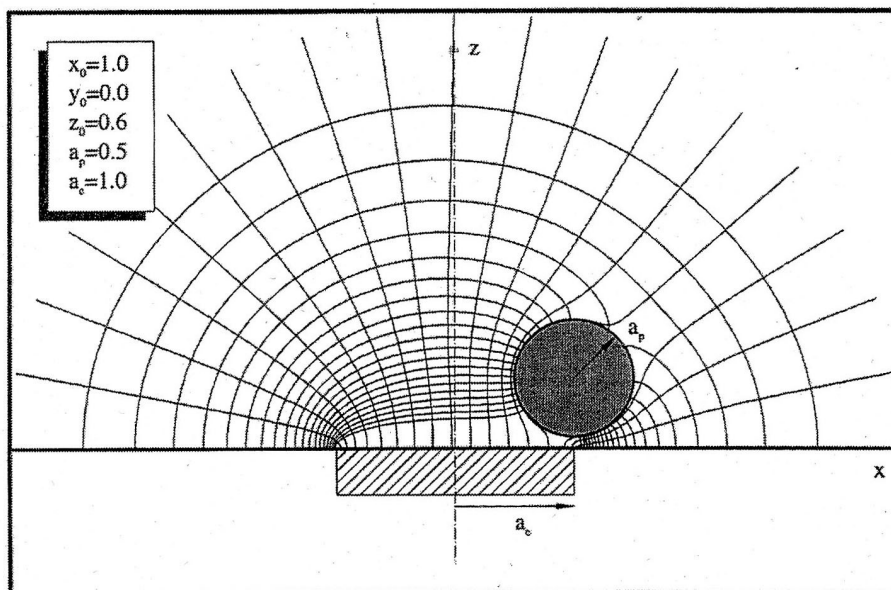


Figure II-2. Lignes isopotentielles et lignes de courant dans le plan  $xOz$  pour une bille sphérique posée sur l'électrode ( $a_p/a_e = 0,5$ ) [II-2].

### II.1.3. Calcul de la variation de résistance d'électrolyte due à la présence de la bille

Une fois les coefficients  $A_{nm}$  et  $C_{nm}$  calculés, le potentiel  $\phi$  peut être calculé en tout point  $(x, y, z)$  de la solution. La résistance d'électrolyte est alors donnée par le rapport entre le potentiel  $\phi_0$  appliqué à la surface de l'électrode et le courant  $I$  traversant l'électrode :

$$R_e = \frac{\phi_0}{I} \quad (\text{II-14})$$

Le courant  $I$  est calculé en intégrant la densité de courant sur l'électrode  $\kappa (\partial\phi/\partial z)|_{z=0}$ , où  $\kappa$  est la conductivité de l'électrolyte. Le calcul, donné en annexe II-2, conduit à l'expression suivante de la résistance d'électrolyte :

$$R_e = \frac{\phi_0}{2\pi\kappa a_e j A_{00}} \quad (\text{II-15})$$

qui montre que, parmi tous les coefficients  $A_{nm}$  et  $C_{nm}$  calculés, seul le coefficient  $A_{00}$ , qui est un nombre complexe imaginaire pur, intervient.

Pour évaluer la contribution de la présence de la bille sur l'électrode, la résistance d'électrolyte en présence de la bille est comparée à la résistance d'électrolyte théorique de l'électrode à disque en l'absence de la bille, donnée par la formule de Newman lorsque la contre-électrode est positionnée à l'infini [II-5] :

$$R_{e,N} = \frac{1}{4\kappa a_e} \quad (\text{II-16})$$

Afin de pouvoir comparer les contributions de billes de différentes tailles posées à différents endroits sur des électrodes de différents diamètres, nous définissons la variation de résistance d'électrolyte théorique normalisée :

$$\Delta R_{e,norm} = \frac{R_e - R_{e,N}}{R_{e,N}} \quad (\text{II-17})$$

et utilisons les notations adimensionnelles (notées en majuscules) suivantes :

$$H = \frac{h}{a_e} \quad X_0 = \frac{x_0}{a_e} \quad Z_0 = \frac{z_0}{a_e} \quad (\text{II-18})$$

La figure II-3 montre la variation normalisée  $\Delta R_{e,norm}$  de la résistance d'électrolyte due à la présence de la bille isolante au contact de l'électrode en tout point  $x_0$  du diamètre  $y_0 = 0$  de l'électrode, et l'on retrouve l'allure de "dos de chameau" obtenu dans les articles précédents [II-2], [II-6]. Les deux bosses, que l'on obtient pour des billes petites ( $a_p/a_e < 1$ ), proviennent des effets de bord dus à la discontinuité du courant à la frontière entre l'électrode et le disque isolant : une bille bloque davantage les lignes de courant sur le bord de l'électrode où la densité locale de courant primaire est plus importante. La figure montre clairement que plus la bille est petite, plus l'effet sur la résistance se focalise au bord de l'électrode ( $X_0 = \pm 1$ ), et si l'on imagine l'effet de la bille au contact en un point quelconque de l'électrode, la figure II-3 prend l'allure d'un volcan dont l'intérieur est de plus en plus creusé. On verra plus loin une cartographie expérimentale de la résistance d'électrolyte montrant cette allure de volcan.

Il faut noter la faible amplitude de  $\Delta R_{e,norm}$ , y compris au sommet des bosses, pour les billes petites qui simulent les bulles petites que l'on étudiera par la suite :  $\Delta R_{e,norm} = 3,1 \times 10^{-3}$  au sommet pour  $a_p/a_e = 0,1$  et  $11,7 \times 10^{-3}$  pour  $a_p/a_e = 0,2$ . Dans les articles précédents, les quelques exemples concernant une bille au contact de l'électrode donnent des amplitudes différentes au sommet :  $\Delta R_{e,norm} = 7,6 \times 10^{-3}$  (figure 3, [II-2]) et  $6,3 \times 10^{-3}$  (figure 4, [II-6]) pour  $a_p/a_e = 0,1$ . Cette divergence importante dans les valeurs numériques de  $\Delta R_{e,norm}$  au sommet des bosses nous a conduit à entreprendre une étude expérimentale pour mesurer ces variations très faibles de résistance d'électrolyte. Les expériences décrites dans le paragraphe suivant donnent des résultats en excellent accord avec les résultats numériques présentés dans les figures II-3 à II-5.

La figure suivante montre la variation de résistance lorsque la bille est positionnée à une hauteur adimensionnelle  $H$  au-dessus du centre de l'électrode, où la perturbation des lignes de courant est minimale. On peut donc noter les valeurs faibles de  $\Delta R_{e,norm}$  (moins de  $6 \times 10^{-4}$  pour  $a_p/a_e = 0,1$ ) et que l'effet de la bille disparaît pour une hauteur égale à trois fois le rayon de l'électrode. Par ailleurs, la valeur maximale de la perturbation ne correspond pas à la position de contact bille-électrode mais est obtenue lorsque la bille est légèrement au-dessus de l'électrode. Ces courbes sont présentées pour comparaison aux courbes d'approche verticale de la bille que l'on effectue avec le microscope électrochimique à balayage pour déterminer la

position de contact bille-électrode grâce à cette décroissance de la résistance juste avant le contact.

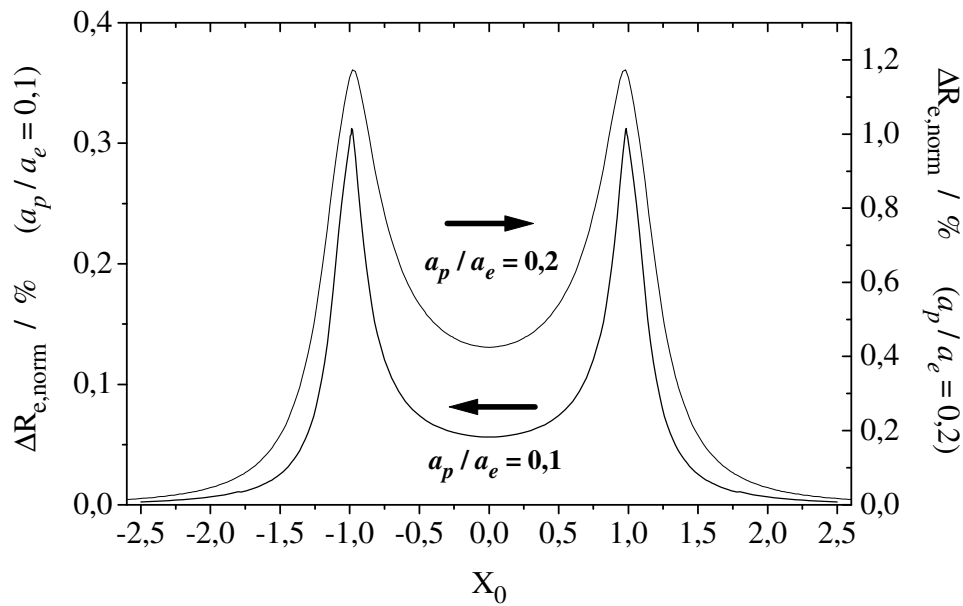


Figure II-3. Variation normalisée de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence d'une bille isolante au contact de l'électrode en fonction de la position normalisée  $X_0$  sur l'axe  $Ox$  pour 2 tailles de bille  $a_p/a_e = 0,1$  et  $0,2$ .

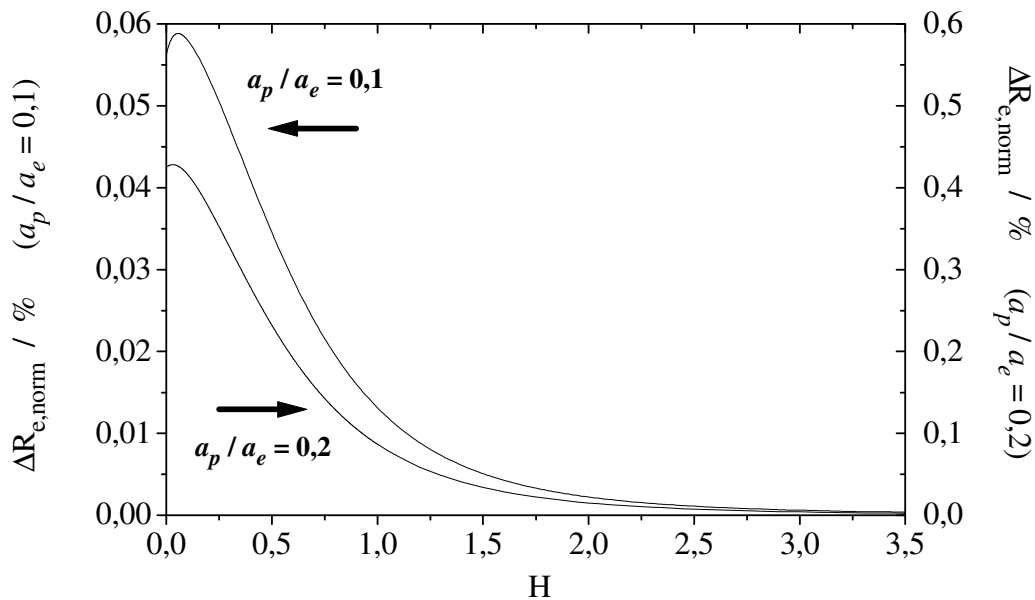


Figure II-4. Variation normalisée de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence d'une bille isolante en fonction de la hauteur normalisée  $H$  de la bille au-dessus du centre de l'électrode pour 2 tailles de bille  $a_p/a_e = 0,1$  et  $0,2$ .



La figure II-5 montre l'influence du rayon  $a_p$  de la bille sur la variation de résistance pour 3 positions de la bille au contact de l'électrode, au centre ( $X_0 = 0$ ), au milieu ( $X_0 = 0,5$ ) et près du bord ( $X_0 = 0,9$ ) de l'électrode. Comme le laissait prévoir la figure II-4, les valeurs de  $\Delta R_{e,norm}$  sont proches pour  $X_0 = 0$  et  $X_0 = 0,5$ ,  $\Delta R_{e,norm}$  variant pratiquement comme le cube du rapport  $a_p/a_e$ , comme le montrent les relations d'ajustement obtenues pour  $0,03 \leq a_p/a_e \leq 0,3$  :

$$\Delta R_{e,norm} = 0,479 \times \left( \frac{a_p}{a_e} \right)^{2,94} \quad \text{pour } X_0 = 0 \quad (\text{II-19})$$

$$\Delta R_{e,norm} = 0,629 \times \left( \frac{a_p}{a_e} \right)^{2,94} \quad \text{pour } X_0 = 0,5 \quad (\text{II-20})$$

Lorsque la bille est positionnée près du bord, la dépendance de  $\Delta R_{e,norm}$  en fonction de  $a_p/a_e$  est plus complexe, proche de  $(a_p/a_e)^2$  pour les grosses billes ( $0,2 \leq a_p/a_e \leq 0,3$ ) et proche de  $(a_p/a_e)^3$  pour les petites billes ( $0,03 \leq a_p/a_e \leq 0,06$ ), soit respectivement :

$$\Delta R_{e,norm} = 0,285 \times \left( \frac{a_p}{a_e} \right)^{2,03} \quad \text{et} \quad \Delta R_{e,norm} = 2,137 \times \left( \frac{a_p}{a_e} \right)^{2,92} \quad (\text{II-21})$$

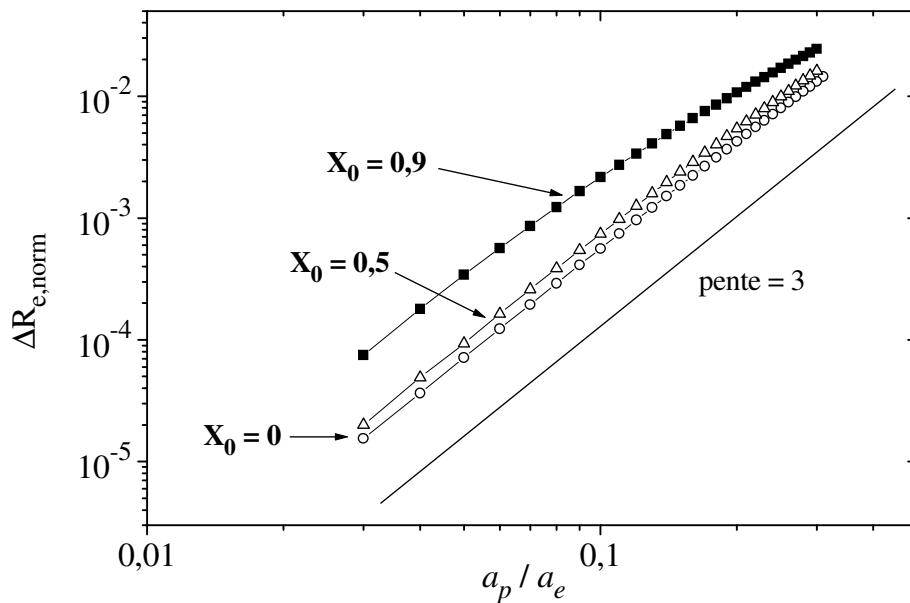


Figure II-5. Variation normalisée de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence d'une bille isolante au contact de l'électrode à différentes positions  $X_0$  en fonction du rayon normalisé  $a_p/a_e$  de la bille.

Afin de comparer les valeurs expérimentales de  $\Delta R_{e,norm}$  présentées dans le paragraphe II aux valeurs théoriques, nous avons calculé les valeurs de  $\Delta R_{e,norm}$  dues à une bille de taille  $a_p/a_e = 0,1$  (figure II-6A) et 0,2 (figure II-6B) située à différentes hauteurs  $H$  au dessus de l'électrode et à différentes positions latérales  $X_0$ . La figure II-6 montre que l'influence de la hauteur de la bille est beaucoup plus sensible aux bords de l'électrode qu'au centre. On constate également que pour les petites billes ( $a_p/a_e = 0,1$ ) l'amplitude maximale de  $\Delta R_{e,norm}$  se situe très près du bord de l'électrode. Pour les billes plus grosses, au fur et à mesure que la hauteur de la bille augmente, les deux bosses se resserrent jusqu'à ne donner qu'une seule bosse centrée sur  $X_0 = 0$ , comme le montre la figure II-6B.

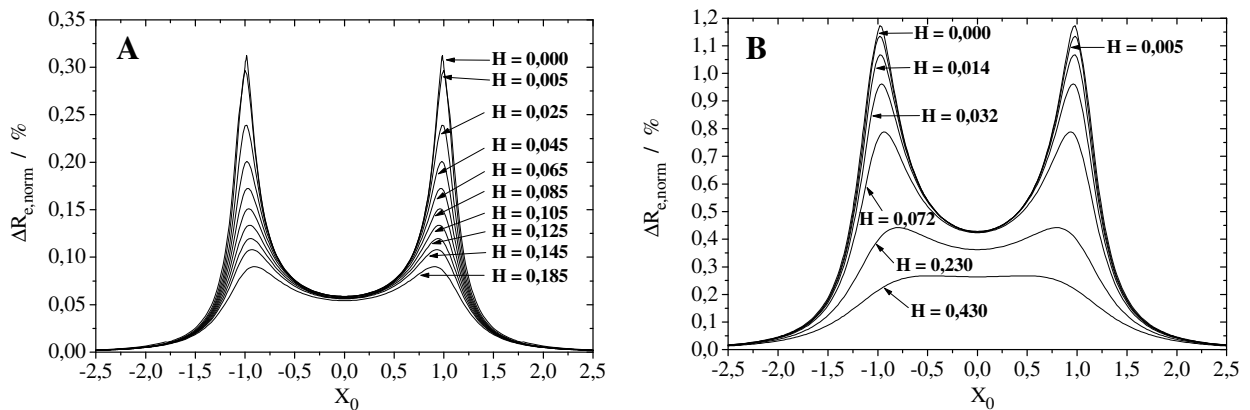


Figure II-6. Variation normalisée de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence d'une bille isolante à différentes hauteurs normalisées  $H$  de l'électrode pour une bille de rayon normalisé  $a_p/a_e = 0,1$  (A) et 0,2 (B).

La figure II-7 permet de confirmer la différence importante entre l'amplitude maximale de  $\Delta R_{e,norm}$  pour une bille située à différentes hauteurs près du bord de l'électrode et l'amplitude de  $\Delta R_{e,norm}$  lorsque la bille est au-dessus du centre de l'électrode (figure II-4). Les points donnant l'amplitude maximale sont moins nombreux car le calcul numérique est plus délicat en ces points où il est nécessaire d'utiliser des degrés  $n$  et ordre  $m$  importants pour obtenir une précision suffisante sur le résultat. On constate aussi sur cette figure que ces billes petites ( $a_p/a_e \leq 0,2$ ) n'ont plus d'effet sur la résistance d'électrolyte lorsque leur hauteur dépasse le rayon de l'électrode ( $h > a_e$ ).

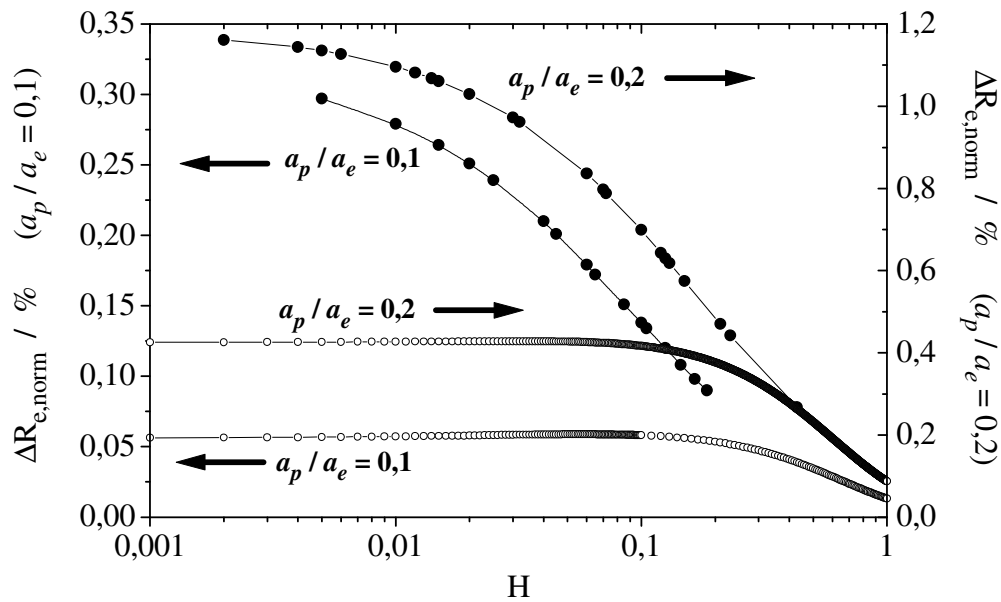


Figure II-7. Comparaison entre l'amplitude maximale (●) de  $\Delta R_{e,norm}$  et celle au centre de l'électrode (○) en fonction de la hauteur normalisée  $H$  de la bille au-dessus de l'électrode pour 2 tailles de bille  $a_p/a_e = 0,1$  et  $0,2$ .

## II.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA VARIATION DE RESISTANCE D'ELECTROLYTE DUE A LA PRESENCE D'UNE BILLE ISOLANTE EN CONTACT OU AU-DESSUS DE L'ELECTRODE

### II.2.1. Conditions expérimentales

La cellule utilisée pour cette étude est un cristalliseur de 21 cm de diamètre et 10 cm de hauteur. Un trépied dont l'horizontalité est réglée à l'aide d'un niveau à bulle sert de support pour la cellule. L'électrode de travail est la section droite d'une tige en inox de 10 mm de diamètre isolée latéralement par de la résine époxy et insérée dans le trou cylindrique d'un couvercle de cellule à jet de façon à affleurer à la surface du couvercle (figure II-8). Celui-ci repose dans le cristalliseur sur quatre vis en téflon et l'on règle également son horizontalité à l'aide du niveau à bulles. L'électrolyte est une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentration 0,1 M préparée avec de l'eau permutée. Comme le couvercle de la cellule à jet n'est pas fixé au cristalliseur, l'ajout de l'électrolyte dans la cellule le fait bouger, ce qui modifie le réglage de l'horizontalité de l'électrode qui n'est plus parfaite. Une estimation de l'inclinaison de l'électrode sera effectuée dans un cas pratique par la suite.

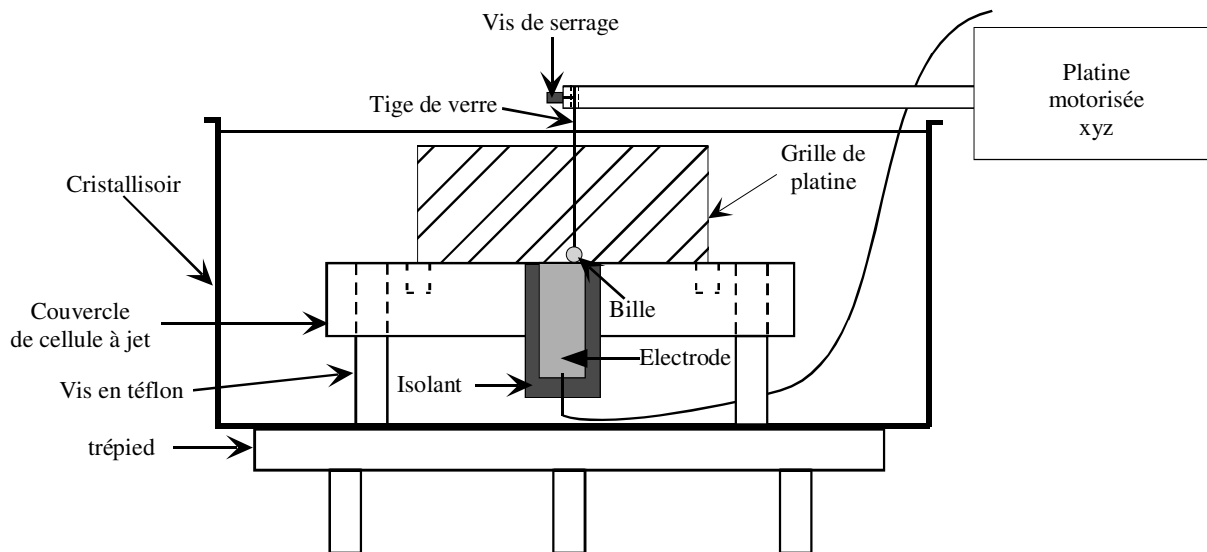
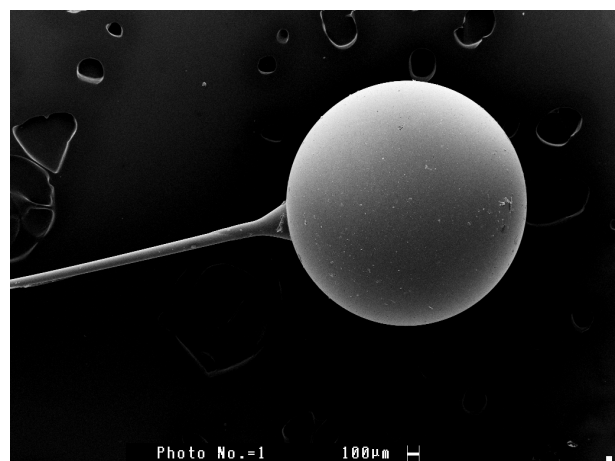


Figure II-8. Montage expérimental utilisé pour mesurer les variations de résistance d'électrolyte dues au déplacement de la bille au-dessus de l'électrode

Les billes utilisées dans ce travail sont en alumine et ont un diamètre de 1 ou 2 mm ; elles proviennent de la société Ceratec (Pays-Bas) qui garantit leur diamètre à  $\pm 0,25 \mu\text{m}$  et leur sphéricité à  $\pm 0,01 \mu\text{m}$ . Les billes ont été collées au bout d'une tige en verre d'une centaine de  $\mu\text{m}$  de diamètre obtenue en étirant l'extrémité d'une pipette Pasteur chauffée (figure II-9). Cette procédure de collage nécessite un soin particulier et s'effectue sous lunette binoculaire. La tige de verre est fixée verticalement au-dessus d'un plateau horizontal mobile, dont le réglage en hauteur est assuré par une crémaillère, sur lequel repose la bille calée dans une cavité centrée exactement sous l'extrémité inférieure de la tige de verre. Au bout d'une autre tige de verre extrêmement fine on récupère une petite quantité de colle epoxy (Araldite, Bostik Findley) qu'on applique sur l'extrémité inférieure de la tige de verre de façon



*Figure II-9. Photographies de microscopie électronique à balayage montrant les billes de 1 et 2 mm de diamètre utilisées.*

à ne laisser qu'une microgoutte de colle sur la tige. On monte alors le plateau mobile jusqu'au point de contact de la bille et de la tige et on laisse sécher la colle. Le résultat est présenté sur la figure II-9 qui montre la sphéricité parfaite des billes.

Deux sortes de contre-électrode ont été utilisées : la première est l'assemblage de deux grilles de platine formant un cylindre de 10 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur autour de l'électrode de travail. La deuxième sorte est une toile de graphite de 21 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur plaquée contre le bord du cristallisateur. Il faut noter que l'électrolyte ne remplit pas complètement la cellule, le niveau de l'électrolyte au-dessus de l'électrode de travail est de 6,5 cm. Les mesures ont été faites à l'aide d'un montage potentiostatique sur une cellule à deux électrodes en appliquant un potentiel de -300 mV/CE entre l'électrode de travail et la contre-électrode (il n'y avait pas d'électrode de référence, la sortie "électrode de référence" du potentiostat était connectée à la contre-électrode), l'amplitude du courant moyen étant inférieure à 2  $\mu$ A. Des mesures préalables ont montré que l'impédance électrochimique mesurée entre la contre-électrode et l'électrode de travail se réduisait à la résistance d'électrolyte à 100 kHz. Les mesures de  $\nu_{R_e}$  ont donc été effectuées en utilisant un signal sinusoïdal à cette fréquence, d'amplitude 100 mV<sub>cc</sub>. La conductivité  $\kappa$  de l'électrolyte, mesurée à l'aide d'une cellule de conductivité, était de 14,46 mS/cm à la température de 18,7 °C, ce qui donne une résistance d'électrolyte moyenne de 34,6  $\Omega$  avec l'équation de Newman (II-16) qui suppose que la contre-électrode est placée à l'infini. Cette valeur est proche des valeurs expérimentales obtenues par impédancemétrie en haute fréquence ( $R_e = 34,2 \Omega$ ) et par la mesure de  $\nu_{R_e}$  ( $R_e = 33,8 \Omega$ ), ce qui confirme le fait que l'impédance se réduit bien à la résistance d'électrolyte à 100 kHz, quand on utilise la contre-électrode en graphite. Les expériences ont été réalisées à la température ambiante sans contrôle de la température de l'électrolyte qui est délicat à mettre en place étant donné la taille du cristallisateur.

Les expériences ont été réalisées à l'aide du microscope électrochimique à balayage mis au point par V. Vivier au laboratoire. Le déplacement de la bille devant l'électrode se fait selon les trois axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  à l'aide d'une platine de translation motorisée (Micro-Contrôle, VP-25XA) permettant un débattement de 25 mm sur chaque axe et une résolution de 100 nm, la

platine étant pilotée par le contrôleur ESP300 (Micro-Contrôle) et le logiciel mis au point par V. Vivier. Au début des expériences, la bille est positionnée sous contrôle visuel au dessus du centre de l'électrode et les valeurs  $x$  et  $y$  repérant le déplacement horizontal de la bille sont initialisées à 0. Les déplacements de la bille ont été faits systématiquement (exception faite des cartographies) sur le diamètre  $y = 0$  de l'électrode, la valeur de  $x$  donnant la position latérale du haut de la tige de verre, et la valeur de  $z$  sa position verticale. Compte tenu du réglage approximatif initial, la valeur  $x = 0$  repère le centre de l'électrode avec une légère erreur. Par ailleurs, la chaîne d'acquisition de signal du microscope électrochimique à balayage a été également utilisée : le signal  $v_{R_e}$  a d'abord traversé un amplificateur inverseur de gain -10 éliminant également une grande partie de sa composante continue pour ne pas saturer les étages suivants, puis a été filtré par un filtre passe-bas de gain 10 et de fréquence de coupure égale à 10 Hz pour éliminer la composante résiduelle à 100 kHz, avant d'être échantillonné. Le gain total  $G$  de la chaîne de mesure était donc de -100.

Trois séries de mesures de l'incrément relatif  $\Delta R_{e,norm}$  de résistance d'électrolyte dû à la présence d'une bille isolante au contact ou au-dessus de l'électrode de travail ont été effectuées :

- dans la première série nous avons utilisé comme contre-électrode l'assemblage des grilles de platine formant un cylindre de 10 cm de diamètre autour de l'électrode de travail. Les valeurs expérimentales de  $\Delta R_{e,norm}$  se sont révélées être de l'ordre de 80 % des valeurs théoriques calculées par la méthode de collocation, la différence provenant d'une mauvaise soudure du fil de connexion sur l'électrode de travail qui introduisait une résistance parasite de quelques ohms en série avec la résistance d'électrolyte.
- la seconde série a été effectuée avec la même contre-électrode, une fois le problème de connexion résolu : les valeurs expérimentales de  $\Delta R_{e,norm}$  se sont révélées cette fois être égales à 110 % des valeurs théoriques. Des mesures d'impédance complémentaires ont alors montré que le problème provenait du fait que la contre-électrode utilisée n'était pas suffisamment éloignée de l'électrode de travail. La valeur expérimentale de la résistance d'électrolyte moyenne était inférieure à la valeur donnée par la formule de Newman  $R_{e,N} = \phi_0/I$  ( $\phi_0$  étant le potentiel appliqué à l'électrode) puisque, très schématiquement, la résistance d'électrolyte mesurée vaut  $(\phi_0 - \phi_I)/I$ , où  $\phi_I$  est le potentiel moyen des courbes isopotentielle rencontrant la contre-électrode.

- pour s'affranchir de ce problème, la troisième série d'expérience a été réalisée en utilisant la toile de graphite plaquée contre le bord de la cellule comme contre-électrode. Les valeurs expérimentales et théoriques sont alors en bon accord, aux erreurs de mesure près, comme le montrent les résultats présentés dans le paragraphe suivant.

## II.2.2. Analyse des résultats de la troisième série d'expériences

Il faut d'abord noter qu'il est difficile expérimentalement de connaître avec exactitude la position  $h = 0$  correspondant au contact de la bille avec l'électrode. Heureusement, l'élasticité de la tige de verre supportant la bille permet de déterminer cette position de façon indirecte, comme l'illustre la figure II-10A montrant les variations du signal  $v_{R_e}$  lors d'un balayage aller et d'un balayage retour d'une bille de 2 mm de diamètre au contact de l'électrode. Le décalage entre les courbes aller et retour est dû au frottement de la bille sur l'électrode. Ce frottement était intensif puisque le contact pouvait encore être détecté sur la figure II-11A où la tige de verre a été relevée de 10  $\mu\text{m}$ . L'élasticité de la tige, qui en fait traîne la bille derrière elle lors des balayages, induit une erreur entre la position  $x$  du haut de la tige repérée par la platine de translation et celle de la bille sur l'électrode (voir la position schématique de la bille et de la tige sur la figure II-10A), d'où le décalage entre les courbes aller et retour. En effectuant des balayages aller et retour après avoir remonté progressivement

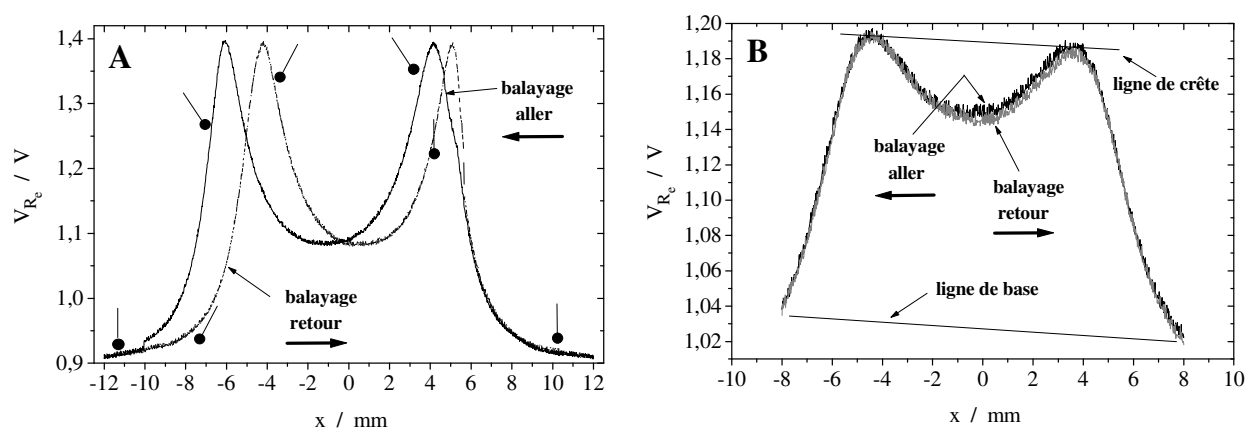


Figure II-10. Variation du signal  $v_{R_e}$  en fonction de la position latérale  $x$  d'une bille isolante de diamètre 2 mm déplacée sur le diamètre  $y = 0$  (A) au contact ( $h = 0$ ,  $z = -4,34$  mm), et (B) au-dessus ( $h = 1,05$  mm,  $z = -3,27$  mm) d'une électrode d'innox de diamètre 10 mm lors d'un balayage aller et d'un balayage retour à la vitesse de 0,4 mm/s.

la tige de verre, on détermine la position  $z$  sur l'axe vertical de la platine à laquelle le contact disparaît. Cette détermination, qui permet lorsqu'on déplace la tige verticalement vers le haut de déduire la distance  $h$  entre la bille et l'électrode de la position  $z$  de la platine, est toutefois imprécise du fait du défaut d'horizontalité de l'électrode et de l'élasticité de la tige de verre ; on estime l'erreur sur la hauteur  $h$  de la bille de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$ .

A titre d'exemple, la figure II-10B représente les variations de  $v_{R_e}$  lors de balayages aller et retour de la bille de 2 mm de diamètre située à une hauteur  $h = 1,05 \text{ mm}$  ( $z = -3,27 \text{ mm}$ ) de l'électrode : le décalage latéral entre les courbes n'existe évidemment plus et les courbes se superposent pratiquement. Le fait que sur cette figure le point de départ du balayage aller et le point d'arrivée du balayage retour coïncident indique que les variations de température de l'électrolyte furent extrêmement faibles pendant les deux minutes qu'a duré cette expérience ; on peut simplement noter le léger décalage entre les deux courbes qui provient d'une légère variation momentanée de température. Nous reviendrons sur ce point par la suite pour quantifier les effets de température sur la résistance d'électrolyte. Cette figure montre également le défaut d'horizontalité de l'électrode par l'inclinaison de la ligne de crête reliant les sommets des bosses. Nous estimerons par la suite l'inclinaison de l'électrode à partir de la pente de la ligne de crête dans ce cas précis. Il est fréquent lors des balayages d'obtenir une ligne de base inclinée, comme sur la figure II-10B, à la fois pour des raisons d'horizontalité imparfaite de l'électrode et/ou à cause d'une dérive de la température de l'électrolyte.

Pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux, tous les paramètres expérimentaux de position et les valeurs de  $v_{R_e}$  vont être rapportés aux grandeurs théoriques adimensionnelles utilisées au paragraphe précédent. Ainsi, on revient au paramètre adimensionnel  $X_0$  qui donne la position latérale du centre de la bille sur le diamètre  $Y_0 = 0$  de l'électrode par la relation :

$$X_0 = \frac{x - x_C}{a_e} \quad (\text{II-22})$$

où  $x$  est la position latérale de la tige de verre donnée par le système de déplacement  $xyz$  et  $x_C$  la position du centre de l'électrode. Rappelons que la valeur de  $x_C$  n'est pas connue avec



précision,  $x_C$  sera donc un paramètre d'ajustement. D'autre part, en utilisant les relations de calibrage I-9 (où  $b = 13,40$  et  $d = -18,5$  mV) et I-10 du chapitre précédent, on peut écrire que :

$$\Delta R_{e,norm} = \frac{\Delta R_e}{\langle R_e \rangle} = -\frac{\Delta v_{R_e} / G}{\langle v_{R_e} \rangle - d} = \frac{\Delta v_{R_e}}{B} \quad (\text{II-23})$$

où  $\langle v_{R_e} \rangle$ , mesuré sans bille, vaut 0,391 V, ce qui donne une valeur de  $B$  égale à 40,95 V.

Dans l'analyse des résultats  $B$  sera le second paramètre d'ajustement, la valeur obtenue sera comparée à la valeur attendue de 40,95 V. Il faut par ailleurs bien voir que le niveau continu de  $v_{R_e}$  de l'ordre de 1 V dans la figure II-10 n'a aucune signification puisque la composante continue de  $v_{R_e}$  a été en partie éliminée dans la mesure. Pour déduire  $\Delta v_{R_e}$  de la valeur  $v_{R_e}$  mesurée, on introduit une correction que l'on choisit linéaire en  $x$  pour corriger l'inclinaison de la ligne de base (figure II-10B) venant d'un défaut d'horizontalité de l'électrode et/ou d'une dérive linéaire de la température de l'électrolyte, ce qui donne deux paramètres d'ajustement supplémentaires  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\Delta R_{e,norm} = \frac{v_{R_e} - (\alpha x + \beta)}{B} \quad (\text{II-24})$$

L'analyse des résultats expérimentaux se fait donc en déterminant par la méthode du simplexe les quatre paramètres  $x_C$ ,  $B$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  permettant d'ajuster au mieux la courbe

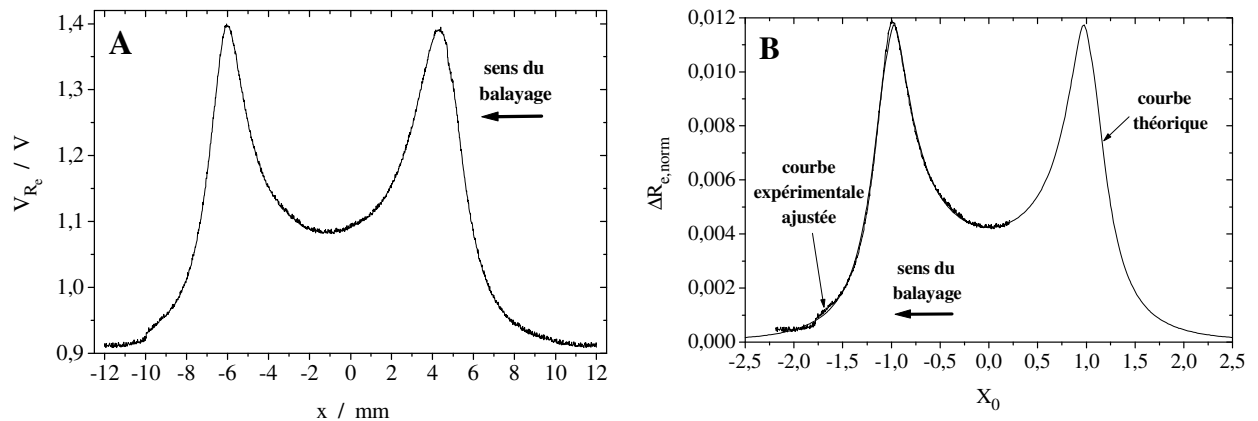


Figure II-11.A) Variation du signal  $v_{R_e}$  en fonction de la position latérale  $x$  d'une bille

isolante de diamètre 2 mm au contact ( $h = 0$ ,  $z = -4,33$  mm) d'une électrode d'innox de diamètre 10 mm (vitesse de balayage 0,4 mm/s) ;

B) Ajustement avec la courbe théorique des variations relatives  $\Delta R_{e,norm}$  en fonction de la position adimensionnelle  $X_0$  de la bille pour la seconde moitié du balayage.

expérimentale  $v_{R_e}(x)$  à la courbe théorique  $\Delta R_{e,norm}(X_0)$  pour chaque balayage de la bille au contact ou au-dessus de l'électrode. A titre d'exemple, la figure II-11B montre le résultat de l'ajustement de la seconde partie de la courbe  $v_{R_e}(x)$  de la figure II-11A où la bille est toujours en contact avec l'électrode (puisque les deux bosses n'ont pas la même largeur), après avoir été relevé de 10  $\mu\text{m}$  par rapport à la figure II-10A. Les paramètres d'ajustement sont les suivants :  $x_C = -1,075$  mm,  $B = 42,08$  V,  $\alpha = 1,2$  V/m et  $\beta = 0,906$  V. Le très bon accord obtenu entre les courbes expérimentale et théorique avec la valeur  $B = 42,08$  V alors qu'on attendait la valeur  $B = 40,95$  V, soit une erreur de 2,7 %, montre d'une part que le code de calcul par collocation donne des résultats valides et d'autre part que la mesure des variations très faibles de résistance d'électrolyte par le signal  $v_{R_e}$  donne également des résultats valides.

La figure II-12A montre l'ajustement obtenu pour toute la courbe expérimentale en calant celle-ci sur la courbe théorique au début du balayage. On constate que le décrochage entre les deux courbes se produit au sommet de la bosse, donc au passage de la bille à la jonction isolant-métal où la planéité de l'électrode n'est pas parfaite. Au niveau de la seconde

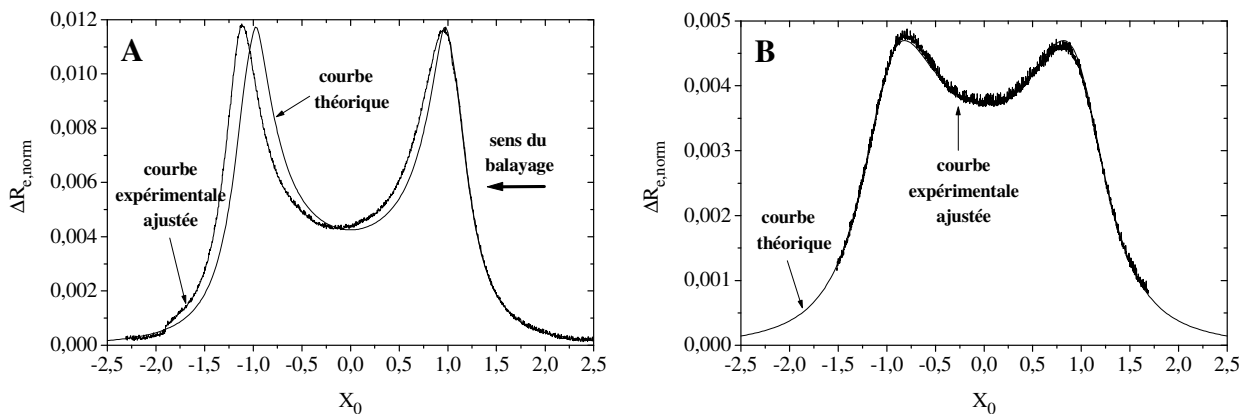


Figure II-12. Ajustement avec la courbe théorique des variations relatives  $\Delta R_{e,norm}$  en fonction de la position adimensionnelle  $X_0$  de la bille : A) au contact ( $h = 0$ ,  $z = -4,33$  mm) de l'électrode (la courbe expérimentale a été décalée pour parfaire l'ajustement sur la droite) ; B) au-dessus ( $h = 1,05$  mm,  $z = -3,27$  mm) de l'électrode (la courbe expérimentale est la moyenne des courbes aller et retour).

bosse, on voit que l'élasticité de la bille entraîne un décalage de la valeur de  $X_0$  d'environ 0,2, soit un décalage sur  $x$  d'environ 1 mm. En considérant la valeur  $z = -4,33$  mm comme la position la plus haute pour laquelle la bille est en contact avec l'électrode, la position  $z = -3,27$  mm de la bille dans la figure II-10B correspond à une hauteur  $h = 1,05$  mm, soit une hauteur

adimensionnelle  $H = 0,210$ . La figure II-12B montre l'ajustement obtenu entre la moyenne des courbes  $v_{R_e}(x)$  aller et retour (moyenne prise pour éliminer l'influence des variations de la température de l'électrolyte) et la courbe théorique  $\Delta R_{e,norm}(X_0)$  correspondant à la hauteur  $H = 0,210$ . Une fois encore, le bon accord entre les courbes valide les résultats expérimentaux et théoriques.

La différence de hauteur entre les bosses, d'environ  $1,5 \times 10^{-4}$ , permet de déterminer l'inclinaison de l'électrode sur le diamètre balayé  $y = 0$ . En effet, si l'on considère les valeurs de l'amplitude maximale de  $\Delta R_{e,norm}$  pour deux valeurs proches de  $H$  ( $4,69 \times 10^{-3}$  pour  $H = 0,210$  et  $4,41 \times 10^{-3}$  pour  $H = 0,230$ ) on obtient une dérivée  $\Delta(\Delta R_{e,norm,max})/\Delta H$  de  $-1,4 \times 10^{-2}$  qui donne une variation en module  $\Delta H$  de  $10^{-2}$  pour la différence de hauteur entre les bosses de  $1,5 \times 10^{-4}$ . Si l'on considère que l'écart entre les bosses vaut  $\Delta X_0 = 1,6$  car il y a 8 mm entre les bosses, et que l'on note  $\gamma$  l'angle mesurant l'inclinaison de l'électrode,  $\Delta H$  correspond à  $\gamma \Delta X_0$ , ce qui donne une valeur de  $\gamma$  égale à  $6 \times 10^{-3}$  radian (0,34 degré). Sur une distance d'un diamètre de l'électrode (10 mm), ceci correspond à un défaut d'horizontalité de  $60 \mu\text{m}$ , ce qui n'est pas négligeable et gêne la détermination exacte de la position verticale de la bille correspondant au contact avec l'électrode.

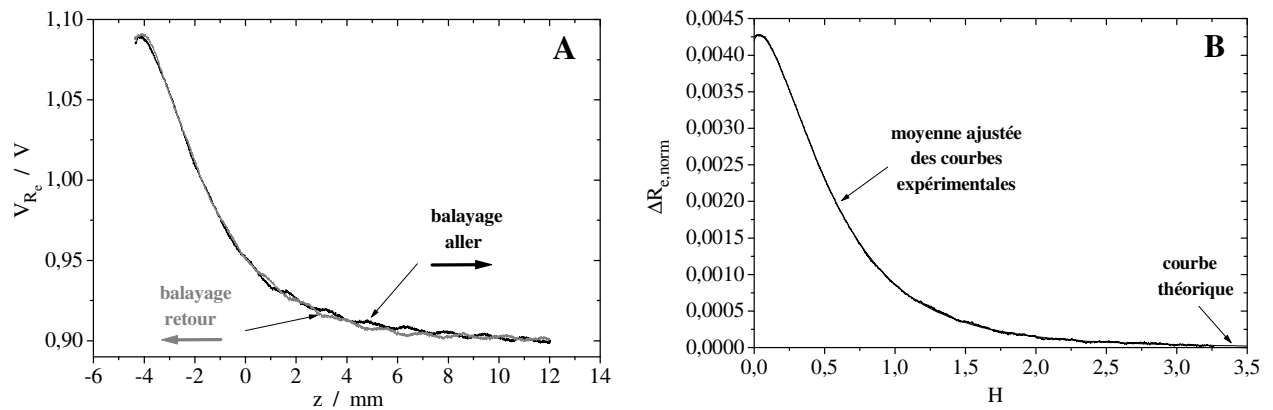


Figure II-13. Variation du signal  $v_{R_e}$  en fonction de la position verticale  $z$  au-dessus du centre de l'électrode (contact pour  $z = -4,33$  mm) d'une bille isolante de diamètre 2 mm lors d'un balayage aller et d'un balayage retour à la vitesse de 0,2 mm/s (A) et ajustement avec la courbe théorique des variations relatives  $\Delta R_{e,norm}$  moyennées sur les balayages aller et retour en fonction de la hauteur adimensionnelle  $H$  de la bille au-dessus de l'électrode (B).

La figure II-13A montre une courbe d'approche aller ( $z = 12$  mm à  $z = -4,35$  mm) et retour au dessus du centre de l'électrode pour la bille de diamètre 2 mm. Les deux courbes sont bien reproductibles, les légères différences provenant de l'influence de la température de l'électrolyte. La figure de droite montre l'excellent accord entre la courbe théorique d'approche (figure II-4) et la moyenne ajustée des courbes expérimentales aller et retour.

### II.2.3. Analyse des résultats des deux premières séries d'expériences

Comme nous l'avons dit précédemment, l'excellent accord entre les résultats théoriques et expérimentaux valide le code de calcul par collocation et la technique de mesure des variations de résistance d'électrolyte. Il est alors possible d'exploiter les deux premières séries d'expériences qui n'ont eu pour défaut que de surestimer (première série) et sous-estimer (deuxième série) la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte à cause d'un défaut de connectique dans le premier cas et de la distance trop petite entre la contre-électrode et l'électrode de travail dans le deuxième cas. Cette erreur sur  $\langle R_e \rangle$  ne joue que sur la mesure de  $\langle v_{R_e} \rangle$  dans l'équation II-23, et par conséquent ne porte que sur la valeur de  $B$  dans cette même équation. La mesure des variations  $\Delta v_{R_e}$  n'étant pas entachée d'erreur, il est alors admissible de réaliser les ajustements des paramètres  $x_C$ ,  $B$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  entre les courbes expérimentale  $v_{R_e}(x)$  et théorique  $\Delta R_{e,norm}(X_0)$  et d'accepter d'obtenir des valeurs de  $B$  égales à 80 % ou 110 % de la valeur attendue. Une fois la valeur de  $B$  déterminée pour un balayage de la bille au contact de l'électrode, où l'on est certain de la valeur de la hauteur de la bille ( $H = 0$ ), tous les ajustements ultérieurs réalisés pour des hauteurs  $H$  non nulles ont été faits sur les trois paramètres  $x_C$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  en donnant à  $B$  la valeur trouvée pour  $H = 0$ .

La figure II-14 montre les variations de résistance d'électrolyte relatives  $\Delta R_{e,norm}$  dues à la présence d'une bille de diamètre 1 ou 2 mm à différentes hauteurs de l'électrode. La comparaison avec la figure II-6 donnant les valeurs théoriques de  $\Delta R_{e,norm}$  montre un très bon accord entre la théorie et l'expérience.

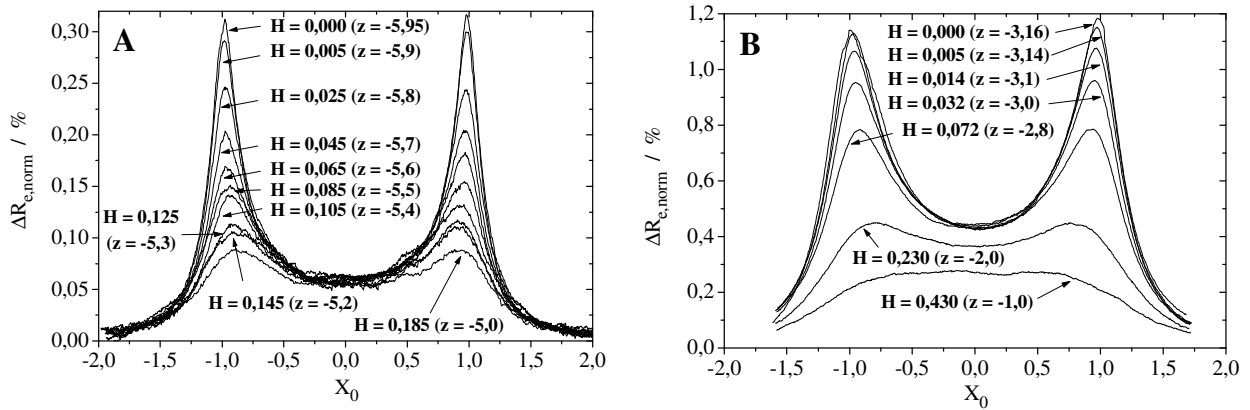


Figure II-14. Variation normalisée de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence d'une bille isolante de rayon 1 mm (A) et 2 mm (B) à différentes hauteurs normalisées  $H$  d'une électrode à disque de diamètre 10 mm.

La figure II-15A montre l'influence des variations de température sur les valeurs de résistance d'électrolyte lors de balayages en  $x$  à différentes valeurs de  $y$  d'une bille de 1 mm de diamètre à une hauteur de  $75 \mu\text{m}$  ( $H = 0,015$ ) au-dessus de l'électrode. Typiquement, pour chaque valeur de  $y$ , le balayage en  $x$  donne une ligne de base inclinée sur le signal  $v_{R_e}(x)$  comme sur la figure II-10B. Le fait de redresser cette ligne de base fait apparaître clairement la forme de volcan attendue (figure II-15B).

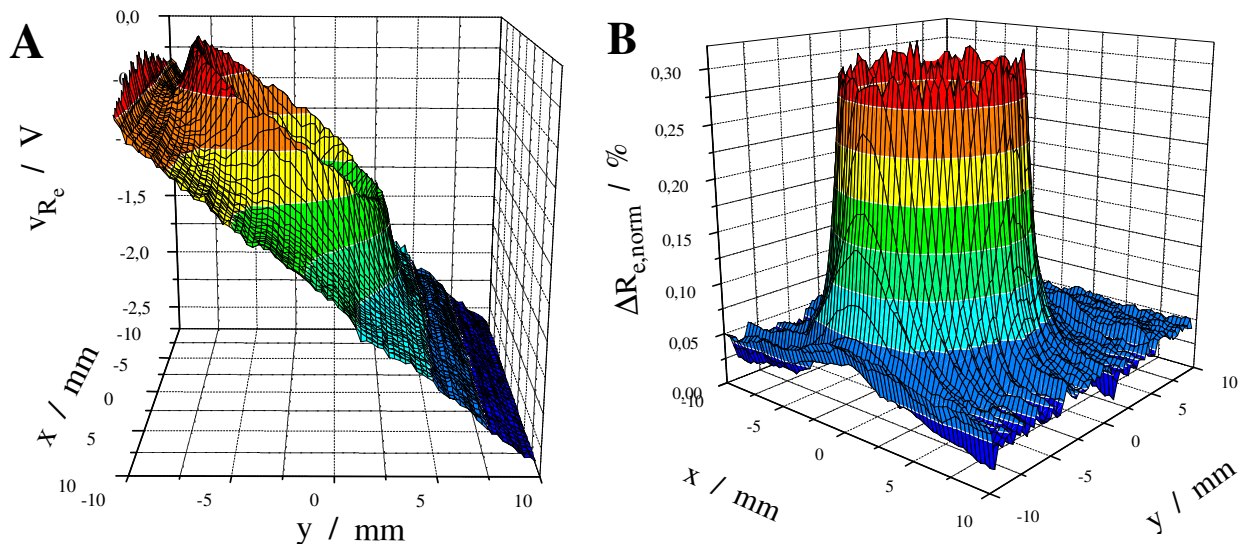


Figure II-15. (A) Variations de  $v_{R_e}$  en fonction de la position latérale d'une bille isolante de rayon 1 mm à la hauteur  $h = 75 \mu\text{m}$  au-dessus de l'électrode, (B) Variations correspondantes de  $\Delta R_{e,norm}$  après correction des effets de température.

L'inclinaison de la ligne de base permet d'estimer la variation de température de la solution pendant un balayage si on suppose celle-ci linéaire. En effet, une variation  $\Delta T$  de température donne une variation relative de résistivité de la solution, et donc de la résistance d'électrolyte, de  $k \Delta T$  ( $k$  est de l'ordre de 0,02 par °C pour la solution utilisée), ce qui donne une variation  $\Delta v_{R_e}$  de  $B k \Delta T$  d'après la relation II-23. Si  $v$  est la vitesse de balayage de la bille (ici  $v = 0,6$  mm/s), la dérive de température est donnée par la relation :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{Bk} \frac{dv_{R_e}}{dt} = \frac{1}{Bk} \frac{d(\beta x)}{dt} = \frac{\beta v}{Bk} \quad (\text{II-25})$$

Pour une inclinaison de pente  $\beta = 1,5$  V/m estimée sur le balayage en  $x$  passant au-dessus du centre de l'électrode (pour comparaison  $\beta = 1,2$  V/m dans la figure II-10B), la dérive de température a pour valeur  $1,4 \times 10^{-4}$  °C/s (avec la valeur  $B = 318$  V), ce qui correspond à une variation de température  $\Delta T = 0,005$  °C sur un balayage en  $x$  de 20 mm qui dure 33 s. Cette valeur extrêmement faible montre l'importance des effets de température lorsqu'il s'agit de mesurer des variations de résistance d'électrolyte de faible amplitude (ici inférieures à 0,1  $\Omega$  pour une résistance moyenne de 34  $\Omega$ ).

### II.3. Etude théorique de l'influence de l'angle de contact d'une bille isolante sur la résistance d'électrolyte

La bille isolante en contact avec l'électrode a pour but de simuler une bulle ; comme elle est parfaitement sphérique, son angle de contact avec l'électrode est nul, ce qui n'est pas forcément le cas pour une bulle en train de croître sur l'électrode, même si cet angle doit être relativement faible pour les bulles de petite taille ( $a_p/a_e \leq 0,2$ ) étudiées dans ce travail. Il est donc important de pouvoir estimer l'influence de l'angle de contact d'une bulle sur la variation de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence de la bulle. Devant la difficulté de polir proprement une bille sphérique pour créer une zone plane qui puisse être posée sur l'électrode et définir ainsi un angle de contact de valeur donnée, nous avons décidé d'effectuer une étude théorique avec la méthode de collocation. Pour obtenir un angle de contact  $\theta$  ( $\theta$  est défini dans la figure III-1) donné, la bille est artificiellement enfoncée dans le plan  $z = 0$ , la hauteur  $z_0$  de son centre étant inférieure à son rayon  $a_p$  : les paramètres  $z_0$  et  $\theta$  sont liés par la relation :

$$z_0 = a_p \cos \theta \quad (\text{II-26})$$

L'équation II-11 du champ de potentiel pour la bille sphérique reste valable, à la seule différence que les angles  $\eta_{p1}$  et  $\eta_{p2}$  appartiennent maintenant à l'intervalle  $[0, \pi-\theta]$  et plus à l'intervalle  $[0, \pi]$ . Les coefficients  $A_{nm}$  et  $C_{nm}$  sont encore calculés à l'aide des équations aux limites II-12 sur l'électrode et II-13 sur la sphère, les points sur la sphère et sur l'électrode étant évidemment limités à la zone en contact avec la solution ( $\eta \leq \pi-\theta$ ). La différence principale avec le cas précédent de la bille sphérique réside dans le calcul de la résistance d'électrolyte, l'expression II-15 n'étant plus valable car le courant  $I$  traverse maintenant l'électrode sur la zone non bloquée par la bille. Le calcul de  $I$  s'effectue à l'aide de la relation II-2-4 de l'annexe II-2 dans laquelle il faut modifier les deux intégrations sur  $\eta_e$  et  $\varphi_e$ . La modification est relativement simple lorsque la bille est centrée sur l'axe de l'électrode : la deuxième intégrale n'est pas modifiée alors que la borne inférieure de la première devient  $\text{Arc sin}(a_p \sin\theta)$  au lieu de 0. La première intégrale, qu'il suffit de calculer pour  $m = 0$ , devient donc  $\int_0^{\sqrt{1-(a_p \sin\theta/a_e)^2}} P_{2n}^0(u) du$  que l'on intègre analytiquement à l'aide de la relation de récurrence sur les fonctions de Legendre de première espèce  $P_{2n}^0(u)$  [II-4] :

$$P_{2n}^0(u) = \frac{1}{2n+1} \left( \frac{dP_{2n+1}^0(u)}{du} - u \frac{dP_{2n}^0(u)}{du} \right) \quad (\text{II-27})$$

pour obtenir :

$$\int_0^{\sqrt{1-(a_p \sin\theta/a_e)^2}} P_{2n}^0(u) du = \frac{1}{2n} \left( P_{2n+1}^0(v) - v P_{2n}^0(v) \right) \quad \text{avec} \quad v = \sqrt{1-(a_p \sin\theta/a_e)^2} \quad (\text{II-28})$$

L'expression finale de  $R_e$  dépend donc cette fois de tous les coefficients  $A_{n0}$  et pas seulement de  $A_{00}$  comme dans le cas de la bille sphérique. Lorsque la bille n'est pas centrée sur l'axe de l'électrode, les calculs sont beaucoup plus complexes car l'intégration du courant sur la surface libre de l'électrode ne donne pas les deux intégrales séparées de la relation II-2-4 : il faut calculer numériquement une intégrale double en  $\eta_e$  et  $\varphi_e$ , ce qui entraîne certains problèmes de convergence que nous n'avons pas eu le temps de résoudre dans ce travail. Nous ne présentons donc que les résultats concernant la bille centrée sur l'axe de l'électrode.

La figure II-16 montre la variation de  $\Delta R_{e,norm}$  due à l'angle de contact de la bille sphérique positionnée au centre de l'électrode et tronquée par le plan  $z = 0$ . Cette variation est

donnée en pourcentage par rapport à la valeur de  $\Delta R_{e,norm}$  obtenue pour une bille sphérique ( $\theta = 0$ ). On peut observer que pour des billes petites ( $a_p/a_e \leq 0,2$ ), la variation de  $\Delta R_{e,norm}$  est négative et d'amplitude faible (de l'ordre de -5 % pour  $\theta = 40^\circ$ ). Deux effets contradictoires s'opposent : (i) la surface bloquée sur l'électrode par la bille tronquée limite évidemment l'accès des lignes de courant, ce qui augmente la résistance d'électrolyte, (ii) le volume de solution libéré au-dessus de la bille tronquée par son "enfouissement" dans l'électrode permet un réarrangement plus favorable des lignes de courant, ce qui diminue la résistance d'électrolyte. Pour les billes petites, malgré l'occupation sur l'électrode de 41 % de la surface projetée de la bille (pour  $\theta = 40^\circ$ ) la résistance d'électrolyte est légèrement plus faible pour la bille tronquée, l'effet de volume est donc prépondérant. Ceci est lié au fait que peu de lignes de courant arrivent sous la bille sphérique lorsque l'angle de contact est nul, surtout lorsque la bille est positionnée au centre de l'électrode. Cet effet négatif de  $\theta$  sur  $\Delta R_{e,norm}$  disparaît pour les billes plus grosses, la variation est de +8,7 % pour une bille de taille  $a_p/a_e = 0,5$  et un angle  $\theta = 40^\circ$ , l'effet de surface est donc ici le plus important. Curieusement, pour des demi-billes ( $\theta = 90^\circ$ ) posées au centre de l'électrode, la variation de  $\Delta R_{e,norm}$  est clairement

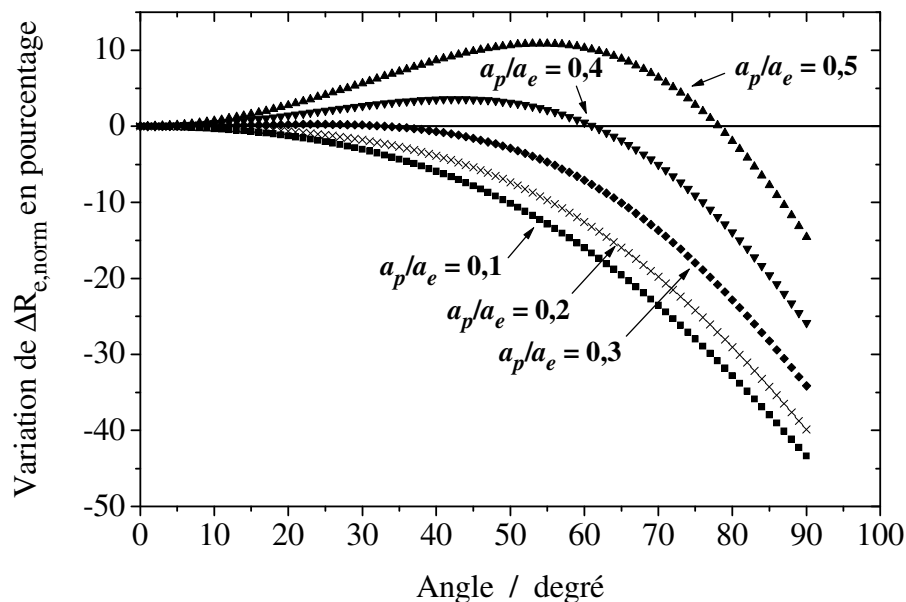


Figure II-16. Variation en pourcentage de  $\Delta R_{e,norm}$  en fonction de l'angle de contact d'une bille isolante sphérique tronquée de rayon normalisé  $a_p/a_e$  en contact avec l'électrode.

négative quelle que soit la taille de la bille. Ceci indique que le réarrangement des lignes de courant au-dessus de la demi-sphère a un effet de diminution de la résistance d'électrolyte beaucoup plus important que l'augmentation de résistance due au blocage de la surface. Il faut



bien noter que ceci est valable au centre de l'électrode, l'importance de l'effet volumique pourrait être moindre pour une bille non centrée sur l'axe de l'électrode.

#### **II.4. Etude de l'influence des bulles attachées à l'électrode sur l'amplitude du saut de résistance d'électrolyte dû au départ de l'une d'entre elles**

Il s'est avéré dans les expériences sur le dégagement gazeux (chapitre III) que l'amplitude de la variation de résistance d'électrolyte due au départ d'une bulle de position et taille données était plus importante que celle due à la présence sur l'électrode d'une bille sphérique isolante de même position et même taille. L'influence de l'angle de contact de la bulle étant peu importante d'après le paragraphe précédent, nous avons réalisé une étude théorique et une étude expérimentale pour comprendre l'influence que pouvaient avoir les bulles attachées à l'électrode sur l'amplitude du saut de résistance dû au départ de l'une d'entre elles. Ces deux études se complètent dans la mesure où il est impossible de réaliser des simulations théoriques avec un nombre conséquent de bulles et qu'il est difficile de mesurer l'effet des bulles attachées lorsque celles-ci sont peu nombreuses.

##### **II.4.1. Etude théorique**

Dans cette étude on considère trois bulles sphériques isolantes (bille n°1 et 2 de taille  $a_p/a_e = 0,2$  et bille n°3 de taille  $a_p/a_e = 0,3$ ) et on calcule par la méthode de collocation la variation de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence d'une, de deux ou des trois bulles sur l'électrode. On peut alors calculer la variation de  $\Delta R_{e,norm}$  due au départ de l'une des bulles quand celle-ci est seule sur l'électrode, quand une autre bulle est présente ou bien quand les deux autres sont présentes. Les bulles sont positionnées sur le diamètre  $y = 0$  de l'électrode, au centre de l'électrode pour la bulle n°1, en  $X_0 = 0,6$  pour la bulle n°2 et en  $X_0 = -0,7$  pour la bulle n°3 (voir le schéma sur la figure II-17).

Lorsque  $N$  bulles sont en contact avec l'électrode, la méthode de collocation consiste à utiliser une double-sphère pour chaque bulle, ce qui introduit  $N$  coefficients  $C_{nm}$  dans le développement II-11 du potentiel  $\phi$  de la solution. Les coefficients  $A_{nm}$  et les  $N$  coefficients  $C_{nm}$  de ce développement sont alors déterminés avec les conditions aux limites II-12 sur

l'électrode et II-13 sur chaque bulle. Le calcul de la résistance d'électrolyte s'effectue avec la relation II-15 faisant intervenir le seul coefficient  $A_{00}$  puisque toutes les bulles sont supposées sphériques (angle de contact nul). La limitation majeure dans cette étude théorique vient de la place mémoire importante nécessaire dans l'ordinateur pour effectuer tous les calculs de coefficients : c'est pourquoi nous nous sommes limités ici à trois bulles.

Les valeurs de  $\Delta R_{e,norm}(i)$ ,  $\Delta R_{e,norm}(i,j)$  et  $\Delta R_{e,norm}(1-3)$  dues respectivement à la présence de la bulle n° $i$ , des deux bulles n° $i$  et  $j$ , et des trois bulles sont données dans le tableau II-1 ; ces valeurs, qui donnent une idée de l'encombrement sur l'électrode, sont classées en ordre croissant. On constate que la somme des valeurs de  $\Delta R_{e,norm}(i)$  et  $\Delta R_{e,norm}(j)$  dues à la présence des bulles n° $i$  et  $j$  est légèrement inférieure à la valeur de  $\Delta R_{e,norm}(i,j)$  ; de même, la somme des trois valeurs de  $\Delta R_{e,norm}(i)$ , qui vaut 3,01 %, est légèrement inférieure à la valeur de  $\Delta R_{e,norm}(1-3) = 3,14$  %. Ceci semble indiquer que la perturbation des lignes de courant autour de chaque bulle par les autres bulles est relativement faible dans cet exemple, nous reviendrons plus bas sur ce point.

n° bulle en contact	1	2	3	1 et 2	1 et 3	2 et 3	1, 2, 3
$\Delta R_{e,norm}$ en %	0,4252	0,6106	1,9707	1,0603	2,4607	2,6356	3,1376

Tableau II-1. Variations normalisées de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e,norm}$  dues à la présence d'une, de deux, ou de trois bulles sur l'électrode. La position et la taille des bulles considérées sont indiquées dans la figure II-17.

A partir de ces valeurs de  $\Delta R_{e,norm}$ , il est possible de calculer la variation de  $\Delta R_{e,norm}$  due au départ d'une bulle quelconque, alors qu'elle est seule sur l'électrode ou en présence d'une ou des deux autres bulles. Par exemple, le départ de la bulle n°1 donne une variation de  $\Delta R_{e,norm}$  qui vaut  $-\Delta R_{e,norm}(1) = -0,425$  % si la bulle est seule sur l'électrode, et vaut  $\Delta R_{e,norm}(2,3) - \Delta R_{e,norm}(1-3) = -0,502$  % si les bulles n°2 et 3 sont présentes sur l'électrode. La variation relative de  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence des bulles n°2 et 3, calculée par rapport à la valeur  $-\Delta R_{e,norm}(1)$ , vaut donc 18,1 %. Cette valeur est reportée sur la courbe "départ bulle 1" de la figure II-17 à l'abscisse  $\Delta R_{e,norm}(2,3)$  "mesurant" l'encombrement des bulles n°2 et 3. Cette figure donne également les variations relatives de  $\Delta R_{e,norm}$  correspondant au départ de

chaque bulle pour tous les encombrements possibles de l'électrode. Il faut bien noter que cette valeur de 18,1 % provient de la légère perturbation des lignes de courant par les bulles entre elles mentionnée plus haut. En effet, si l'effet de chaque bulle sur la résistance d'électrolyte était simplement additif, la valeur de  $\Delta R_{e,norm}(2,3) - \Delta R_{e,norm}(1-3)$  serait égale à  $-\Delta R_{e,norm}(1)$  et la variation relative de  $\Delta R_{e,norm}$  due à l'encombrement des bulles n°2 et 3 serait nulle. En d'autres termes, le fait que l'amplitude de la variation de  $\Delta R_{e,norm}$  due au départ d'une bulle dépende de l'encombrement de l'électrode traduit le fait que la contribution de chaque bulle sur la résistance d'électrolyte n'est pas additive.

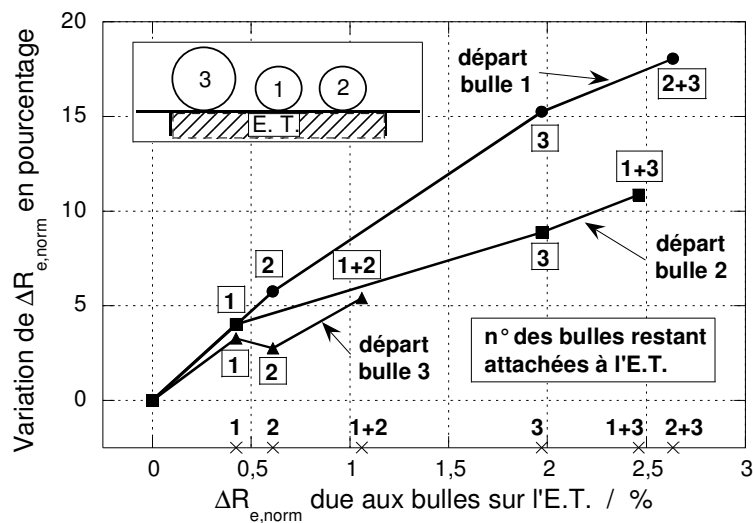


Figure II-17. Variation en pourcentage de  $\Delta R_{e,norm}$  due au départ d'une des bulles 1, 2 ou 3 de l'électrode de travail en fonction de l'encombrement de l'électrode quantifié sur l'axe des abscisses par la valeur de  $\Delta R_{e,norm}$  due aux bulles restant attachées sur l'électrode. Le pourcentage est calculé par rapport à la variation de  $\Delta R_{e,norm}$  due au départ de la bulle 1, 2 ou 3 en l'absence des autres.

La figure II-17 permet d'effectuer les constatations suivantes :

- Plus l'encombrement est important et plus la variation de résistance d'électrolyte due au départ d'une bulle est importante. C'est globalement vrai mais la variation de  $\Delta R_{e,norm}$  dépend également de la distribution des bulles sur l'électrode comme le montre le départ de la bulle n°3 qui donne une variation de  $\Delta R_{e,norm}$  plus importante lorsque c'est la bulle n°1 au centre de l'électrode, et non la n°2 positionnée plus près de bord, qui reste attachée. Ceci s'explique par le fait que d'une part la bulle n°3 par sa position et sa taille contribue

le plus à  $\Delta R_{e,norm}$ , et que d'autre part elle perturbe davantage les lignes de courant autour de la bulle n°1 que de la bulle n°2 située à l'opposé sur l'électrode.

- La variation relative de  $\Delta R_{e,norm}$  lors du départ de la bulle n°1 est plus forte que celle correspondant au départ de la bulle n°2, qui est elle-même plus forte que celle correspondant au départ de la bulle n°3. Ainsi, l'effet d'encombrement sur l'électrode est d'autant plus important que la bulle se dégageant a une taille petite ou bien est située près du centre de l'électrode, deux cas où sa contribution à la variation de résistance d'électrolyte est faible.

#### II.4.2. Etude expérimentale

Pour étudier l'influence de l'encombrement de l'électrode sur l'amplitude du saut de résistance d'électrolyte dû au départ d'une bulle dans le cas pratique où de nombreuses bulles croissent sur l'électrode, nous avons été contraints de réaliser des expériences spécifiques puisque la simulation par la méthode de collocation ne permet de considérer que trois ou quatre bulles sur l'électrode. L'électrode utilisée est la section droite d'un barreau de platine de diamètre 4 mm dans lequel a été percé en son centre un canal de 650  $\mu\text{m}$  de diamètre. Une microélectrode de diamètre 100  $\mu\text{m}$  a été insérée dans ce canal et isolée du barreau à l'aide d'une résine époxy. Comme le montre la figure II-18, lors de la fabrication de cette bi-électrode (on désignera par électrode de travail la section droite du barreau de platine), le fil de platine constituant la microélectrode n'a pas pu être positionné au centre du canal perforé.

La cellule électrochimique est celle qui a servi à l'étude des dégagements gazeux présentée au chapitre III. C'est un cylindre horizontal en verre de 21 cm de long, terminé d'un côté par une face plane, près de laquelle la bi-électrode est fixée horizontalement sur un support, face orientée vers le haut. La contre-électrode est une grille de platine de dimension 16 cm  $\times$  4 cm positionnée à une dizaine de cm de l'électrode de travail, à l'autre extrémité de la cellule cylindrique, et l'électrode de référence est une électrode au sulfate, placée entre les deux autres électrodes, à environ 6 cm de l'électrode de travail.

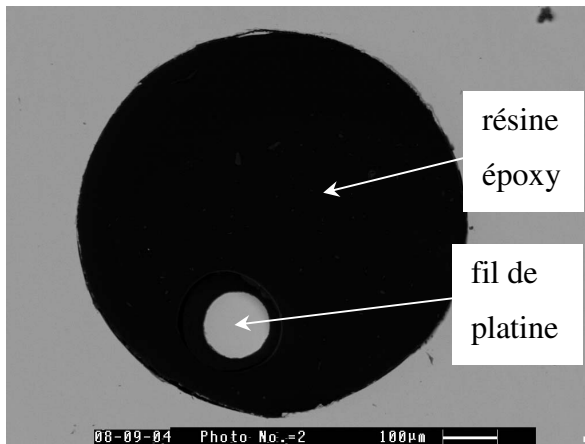


Figure II-18.

Détail de la bi-électrode montrant le fil de platine de diamètre  $100\ \mu\text{m}$  inséré dans un canal de  $650\ \mu\text{m}$  de diamètre rempli de résine epoxy.

Les expériences ont été réalisées avec un montage (figure II-19) mettant en jeu un potentiostat, qui impose une différence de potentiel continue nulle entre l'électrode de référence et la masse, et deux convertisseurs courant-tension (CIV) qui, d'une part imposent avec leur pilote les différences de potentiel continues  $V_1$  et  $V_2$  respectivement entre la microélectrode et la masse et entre l'électrode de travail et la masse, et d'autre part mesurent les courants  $I_1$  et  $I_2$  traversant la microélectrode et l'électrode de travail. Un signal sinusoïdal de l'ordre de 100 mV crête-crête et de fréquence 100 kHz est imposé par le potentiostat entre l'électrode de référence et la masse. Les signaux de courant sinusoïdaux traversant les deux

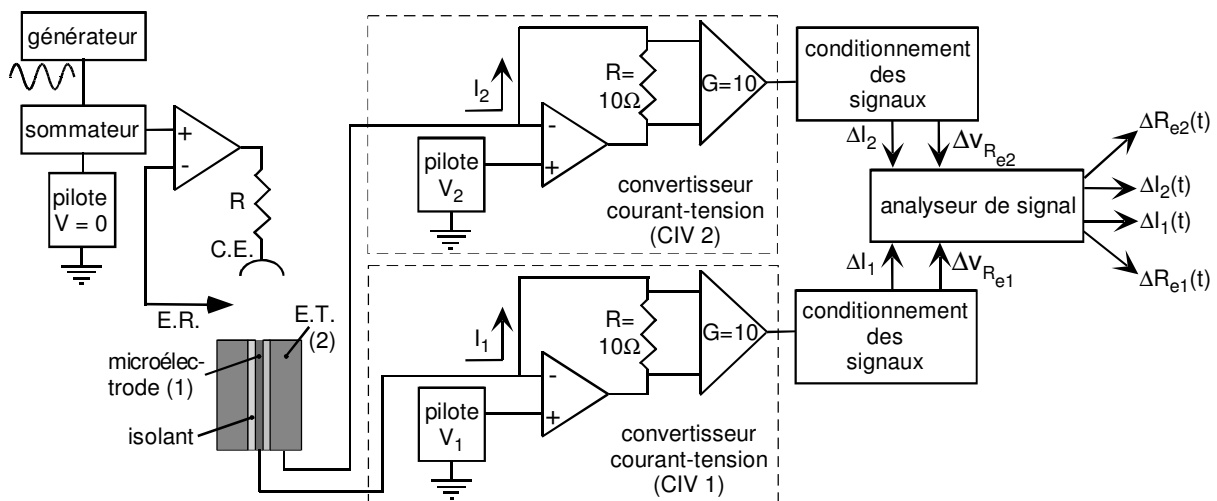


Figure II-19. Schéma expérimental de mesure de la variation de résistance d'électrolyte due au départ d'une bulle depuis la microélectrode en présence ou non de bulles sur l'électrode de travail.

électrodes sont mesurés par les CIV, puis conditionnés comme il est expliqué au chapitre I. L'analyseur de signal permet alors d'enregistrer les fluctuations des courants  $\Delta I_1(t)$  et  $\Delta I_2(t)$  et

de calculer les fluctuations de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e1}(t)$  et  $\Delta R_{e2}(t)$  à partir des signaux  $v_{R_{e1}}$  et  $v_{R_{e2}}$ .

L'expérience se déroule de la façon suivante : un potentiel  $V_2$  est appliqué par le pilote du CIV n°2 entre l'électrode de travail et l'électrode de référence pour générer des bulles sur l'électrode de travail, ensuite le potentiel  $V_2$  est ajusté pour annuler le courant  $I_2$  et bloquer la croissance de ces bulles pour quelques minutes. Un potentiel  $V_1$  est appliqué par le pilote du CIV n°1 entre la microélectrode et l'électrode de référence de façon à obtenir l'apparition et le départ répétitifs d'une bulle unique de rayon de l'ordre de 800  $\mu\text{m}$  sur la microélectrode (notons qu'il est difficile de maîtriser la taille de cette bulle). La présence d'impuretés issues de la résine isolante provoquant parfois la formation de petites bulles aux bords de la microélectrode, la bi-électrode est préalablement polie au papier émeri jusqu'au grade 4000, puis à la pâte diamant 3  $\mu\text{m}$  puis 1  $\mu\text{m}$  pour éliminer ce phénomène. On enregistre alors les fluctuations des quatre signaux de résistance et de courant pendant 200 s, puis on enregistre ces mêmes signaux avec leur composante continue sur 200 s pour déterminer ensuite leur valeur moyenne en faisant la moyenne des valeurs acquises pendant 200 s. On acquiert ensuite deux séquences de 250 images espacées de 40 ms (une séquence d'images visualisées par-dessus la bi-électrode et une séquence d'images visualisées sur le côté). Ceci permet de visualiser l'encombrement des bulles sur l'électrode de travail et de déterminer le rayon de la bulle se dégageant de la microélectrode sur la dernière image précédant son détachement. Les bulles sur l'électrode de travail sont ensuite chassées par un jet de solution projeté à l'aide d'une pipette et l'on répète la série de mesure des quatre signaux et des séquences d'images.

Comme la bulle sur la microélectrode a une taille importante ( $a_p/a_e$  de l'ordre de 16), très supérieure à celle des bulles étudiées dans ce travail, seules les variations de résistance d'électrolyte  $\Delta R_{e2}(t)$  seront analysées dans ce paragraphe. La figure II-20 présente l'enregistrement temporel des fluctuations de  $\Delta R_{e2}(t)$  en présence et en l'absence de bulles sur l'électrode de travail dans la deuxième des trois expériences présentées. On peut noter une légère diminution de la période de l'ordre de 20 s entre deux départs successifs de bulles entre les mesures avec et sans bulles sur l'électrode de travail ; ce décalage est certainement dû à

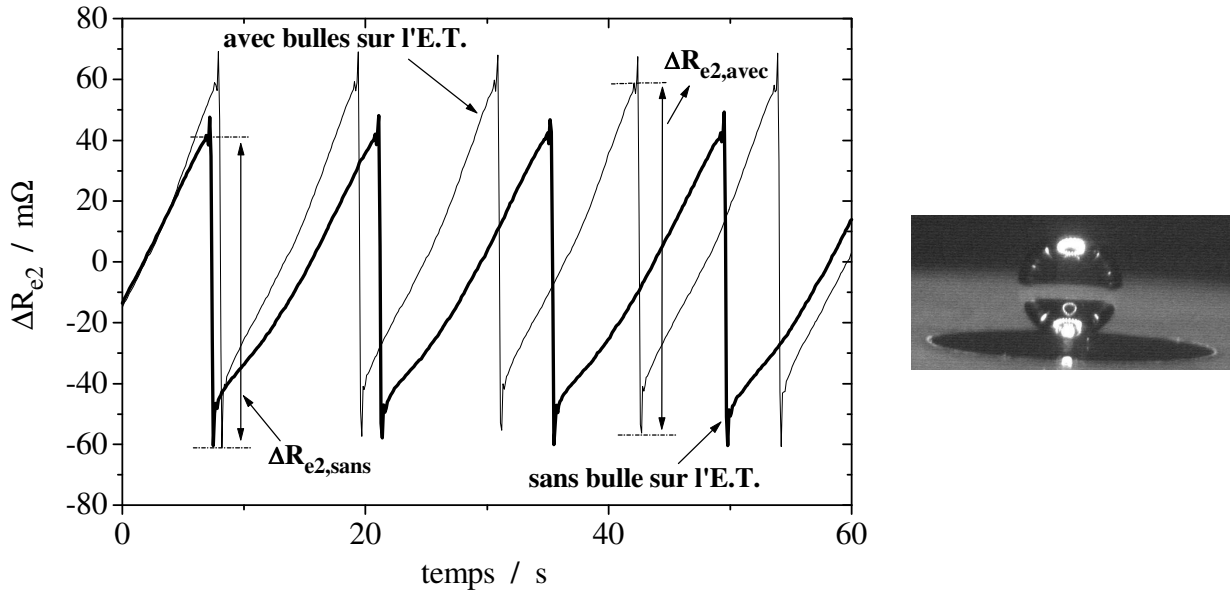


Figure II-20. Enregistrement temporel des fluctuations de  $\Delta R_{e2}$  dues au départ depuis la microélectrode de la bulle périodique présentée sur la droite en présence ou non de bulles sur l'électrode de travail. Origines des axes arbitraires.

une petite augmentation du courant  $I_1$  assurant la croissance de la bulle et les images précédant le départ des bulles ont montré qu'il n'avait pas d'effet sur leur taille de détachement. La figure II-20 montre également comment ont été définies les amplitudes  $\Delta R_{e2,avec}$  et  $\Delta R_{e2,sans}$  des sauts de résistance liés au départ des bulles, respectivement en présence et en l'absence de bulles sur l'électrode de travail : nous n'avons pas tenu compte de la partie supérieure des transitoires car les légères fluctuations observées à ces instants proviennent du décrochage des bulles. Les amplitudes  $\Delta R_{e2,avec}$  et  $\Delta R_{e2,sans}$  variant légèrement d'une bulle à l'autre, nous avons effectué la moyenne des amplitudes sur la dizaine de sauts observés dans l'enregistrement temporel.

Le tableau suivant donne les potentiels appliqués et courants résultants pour la microélectrode et l'électrode de travail pour les trois expériences, ainsi que le rayon de détachement de la bulle sur la microélectrode, les amplitudes des variations de résistance d'électrolyte dues au départ de cette bulle et la résistance d'électrolyte moyenne de l'électrode de travail  $R_{e2,avec}$  et  $R_{e2,sans}$  en présence et en absence de bulles sur cette électrode. L'encombrement des bulles sur l'électrode de travail dans les trois expériences peut être visualisé sur la figure II-21 où la taille de la bulle au centre est encore très inférieure à sa taille de détachement, ce qui permet de mieux visualiser les bulles présentes autour d'elle. Il faut

noter qu'il n'a pas été possible d'obtenir un éclairage permettant d'acquérir des images à la fois au-dessus de l'électrode et sur le côté, comme dans la figure II-20, sans utiliser l'anneau de 20 fibres optiques, ce qui explique le reflet des fibres dans les bulles.

Exp. n°	$V_1$ V	$V_2$ mV	$I_1$ mA	$R_{e2,avec}$ $\Omega$	$R_{e2,sans}$ $\Omega$	$\Delta R_{e2,avec}$ m $\Omega$	$\Delta R_{e2,sans}$ m $\Omega$	$a_p$ $\mu\text{m}$
1	-2,48	-443	-1,173	4,17	4,04	-156,8	-135,2	832
2	-2,04	-470	-1,185	4,26	3,78	-119,2	-103,5	728
3	-1,74	-531	-0,79	3,97	3,79	-121,2	-108,4	760

Tableau II-2. Potentiel et courant de la microélectrode ( $V_1$ ,  $I_1$ ) et de l'électrode de travail ( $V_2$ ,  $I_2 = 0$ ), résistance d'électrolyte moyenne de l'électrode de travail avec ( $R_{e2,avec}$ ) et sans ( $R_{e2,sans}$ ) bulles sur l'électrode de travail, variations de  $R_{e2}$  dues au départ de la bulle sur la microélectrode et rayon de détachement  $a_p$  de cette bulle.

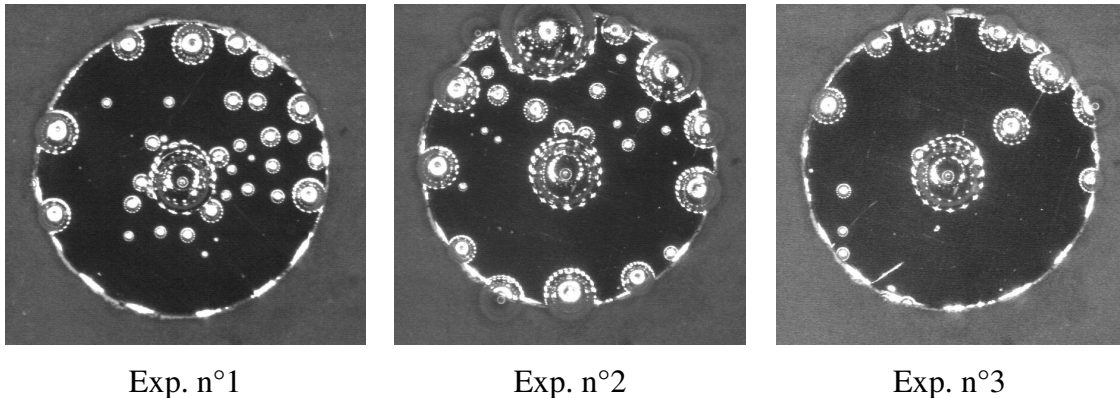


Figure II-21. Images de l'électrode de travail (diamètre 4 mm) montrant l'encombrement des bulles sur l'électrode de travail pour les trois expériences. Ces images ont été prises bien avant le départ de la bulle sur la microélectrode pour mieux visualiser l'encombrement.

A partir des résultats du tableau II-2, on peut calculer :

- la variation relative de  $R_{e2}$  due au départ de la bulle sur la microélectrode en l'absence de bulles sur l'électrode de travail. Cette variation est donnée par le rapport  $\Delta R_{e2,norm} = |\Delta R_{e2,sans} / R_{e2,sans}|$  qui correspond à la variation  $\Delta R_{e,norm}$  due à la présence d'une bulle unique sur l'électrode mesurée au paragraphe II-2 pour une bille sphérique isolante (angle de contact nul).



- l'effet de la présence des bulles sur l'électrode de travail sur la variation  $\Delta R_{e2}$  due au départ de la bulle sur la microélectrode. En pourcentage, cet effet est donné par le rapport

$$p = (\Delta R_{e2,avec} - \Delta R_{e2,sans}) / \Delta R_{e2,sans} \quad (\text{II-29})$$

Ce rapport  $p$  correspond à la variation relative de  $\Delta R_{e,norm}$ , exprimée en pourcentage, donnée dans la figure II-17.

Les valeurs expérimentale et théorique de  $\Delta R_{e2,norm}$  et celles du rapport  $p$  sont données dans le tableau II-3.

Exp. n°	$a_p/a_e$	$\Delta R_{e2,norm}$ exp. %	$\Delta R_{e2,norm}$ théo. %	$p$ %
1	0,416	3,35	3,13	16,0
2	0,364	2,73	2,21	15,2
3	0,380	2,86	2,48	11,8

Tableau II-3. Rayon de détachement normalisé  $a_p/a_e$  de la bulle se dégageant sur la microélectrode, variation  $\Delta R_{e2,norm}$  expérimentale, variation  $\Delta R_{e2,norm}$  théorique pour une bille sphérique centrée sur l'électrode de travail et rapport  $p$  défini par la relation II-29.

On constate que les valeurs expérimentale et théorique de  $\Delta R_{e2,norm}$  sont assez proches, ce qui est satisfaisant étant donné que ces valeurs ne sont que de 2 ou 3 %. La valeur expérimentale est légèrement plus forte que la valeur théorique correspondant à l'effet d'une bille sphérique et il est fort probable que l'écart provienne en partie du fait que la mesure de potentiel est faite entre l'électrode de référence et l'électrode de travail qui ne sont distantes que de 6 cm, la valeur moyenne expérimentale de  $R_{e2}$  étant ainsi sous-estimée. D'autres facteurs peuvent aussi être avancés pour expliquer cet écart, comme une légère influence de l'angle de contact de la bulle qui a une taille importante ( $a_p/a_e \approx 0.4$ , voir la figure II-16), ou l'imprécision liée à la mesure du rayon de détachement de la bulle, ou encore le fait que ce rayon varie d'une bulle à l'autre expliquant ainsi les variations de l'amplitude des sauts de  $\Delta R_{e2}$  dans la figure II-20.

Il est néanmoins très clair dans ces expériences que la présence de bulles sur l'électrode de travail a un effet non négligeable sur l'amplitude du saut de  $\Delta R_{e2}$  : le rapport  $p$  qui mesure cet effet est de l'ordre de 15 % dans les trois cas. Il est délicat de corrélérer précisément la valeur de  $p$  aux images d'encombrement de la figure II-21. On peut simplement dire qualitativement que par rapport à l'expérience n°1, l'encombrement est plus important pour l'expérience n°2 mais la taille de détachement de la bulle au centre est plus petite, d'où des valeurs similaires de  $p$ , et que l'encombrement est plus faible pour l'expérience n°3 par rapport aux deux autres, d'où une valeur de  $p$  plus faible.

## Conclusion

Le chapitre II présente les résultats suivants sur l'influence des bulles sur la distribution primaire du courant et sur la résistance d'électrolyte d'un système électrochimique :

- il est possible de modéliser la distribution primaire des lignes de potentiel et de courant autour d'une électrode à disque en présence d'une bille sphérique isolante au-dessus ou au contact de l'électrode par la méthode mathématique de collocation. Ces calculs délicats permettent de calculer la variation de résistance d'électrolyte due à la présence de la bille de taille et de position données.
- des mesures expérimentales de résistance d'électrolyte consistant à déplacer une bille de diamètre 1 ou 2 mm au-dessus ou au contact d'une électrode de 10 mm de diamètre ont confirmé la pertinence de ces résultats malgré les valeurs extrêmement faibles à mesurer (inférieures à 0,4 % en valeur relative pour une bille de 1 mm).
- une étude théorique par la méthode de collocation a permis de montrer que l'angle de contact d'une bille sphérique tronquée de petite taille n'avait que peu d'influence sur la variation de résistance d'électrolyte due à la présence de la bille.
- l'influence de la présence de bulles sur l'électrode sur la variation de résistance d'électrolyte due au départ de l'une d'entre elles a été clairement mise en évidence et quantifiée par une étude théorique limitée à la présence de trois bulles sur l'électrode pour des problèmes de place mémoire nécessaire pour les calculs et par une étude expérimentale où un nombre important de bulles figurait sur l'électrode.

L'amplitude du saut de résistance d'électrolyte dû au départ d'une bulle dépend donc principalement de trois paramètres : la taille de la bulle, sa position sur l'électrode et l'encombrement de l'électrode par les bulles en train de croître. Ces résultats vont maintenant être exploités dans le chapitre III portant sur la caractérisation de dégagement gazeux sur électrode métallique en milieu liquide.

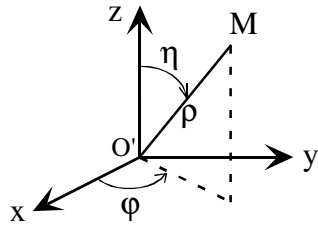
## Références

- [II-1] J. Fransaer, J.P. Célis, J.R. Roos, *Variations in the flow of current to disk electrodes by particles*, J. of Electroanalytical Chemistry, 391, p. 11-28 (1995).
- [II-2] J. Fransaer, V. Bouet, J.P. Célis, C. Gabrielli, F. Huet, G. Maurin, *Perturbation of the flow of current to a disk electrodes by an insulating sphere*, J. of Electrochemical Society, 142, p. 4181-4189 (1995).
- [II-3] J. Fransaer, J.R. Roos, *The temperature field around a spherical ridge or trough in a plane*, J. of Heat Transfer, 114 [2], p. 317-325 (1992).
- [II-4] A. Angot, Compléments de mathématiques à l'usage des ingénieurs de l'électrotechnique et des télécommunications, Collection technique et scientifique du CENT, Editions de la Revue d'Optique (1961).
- [II-5] J. Newman, J. of Electrochemical Society, *Resistance for flow of current to a disk*, 113, p. 501-502 (1966).
- [II-6] V. Bouet, J. Fransaer, F. Huet, G. Maurin, J.P. Célis, *Electrochemical resistance noise during composite plating*, J. of Electrochemical Society, 145, p. 436-446 (1998).

**Annexe II-1. Systèmes de coordonnées sphériques et de l'ellipsoïde de révolution aplati**

**1. Système de coordonnées sphériques de centre O' (x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>, z<sub>0</sub>)**

Les formules de passage du système de coordonnées cartésiennes (0, x, y, z) au système de coordonnées sphériques (O', ρ, η, φ) s'écrivent :



$$\begin{aligned} x &= x_0 + \rho \sin \eta \cos \varphi \\ y &= y_0 + \rho \sin \eta \sin \varphi \end{aligned} \tag{II-1-1}$$

$$z = z_0 + \rho \cos \eta$$

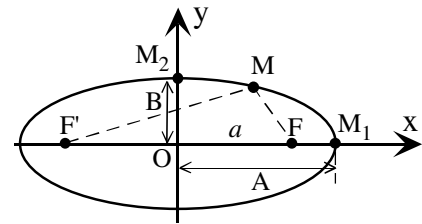
avec  $\rho \geq 0, \quad 0 \leq \eta < \pi, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi$

**2. Système de coordonnées elliptiques (centre O)**

On considère d'abord une ellipse d'équation :

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} = 1.$$

La distance a entre le centre O et les foyers F et F' est donnée par la relation : MF + MF' = 2A.



Pour M = M<sub>2</sub>, on obtient OF = a =  $\sqrt{A^2 - B^2}$ . On pose alors A = a cosh ξ et B = a sinh ξ avec ξ = arctanh (B/A) ≥ 0. La donnée de a et de ξ donne une ellipse de façon univoque. Pour la valeur ξ = 0, l'ellipse se réduit au segment FF'.

Le système de coordonnées elliptiques se définit alors à partir d'une longueur a quelconque (dans ce travail ce sera le rayon a<sub>e</sub> de l'électrode à disque). Tout point M(x, y) du plan est sur une ellipse unique de paramètre ξ. En posant  $X = \frac{x}{a \cosh \xi}$  et  $Y = \frac{y}{a \sinh \xi}$ ,

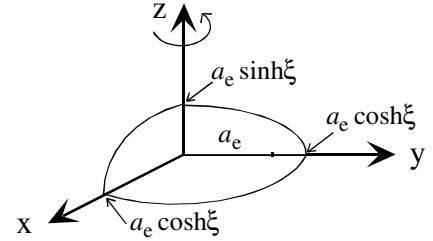
l'ellipse devient un cercle de rayon 1 dans le plan OXY (X<sup>2</sup> + Y<sup>2</sup> = 1) et il suffit de repérer le point M par l'angle φ entre OX et OM (0 ≤ φ < 2π), soit X = cos φ et Y = sin φ. Le passage pour le point M des coordonnées cartésiennes (O, x, y) aux coordonnées elliptiques (ξ, φ)

s'effectue donc avec les relations :

$$\begin{cases} x = a \cosh \xi \cos \varphi \\ y = a \sinh \xi \sin \varphi \end{cases}$$

### 3. Système de coordonnées de l'ellipsoïde de révolution aplati (centre O)

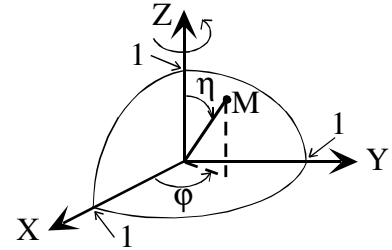
Par rapport au cas précédent, l'ellipse se situe dans le plan  $Oyz$  (grande longueur sur l'axe  $Oy$ ) ; l'ellipsoïde est obtenu en faisant tourner l'ellipse autour de l'axe  $Oz$ . Si  $a_e$  est le rayon de l'électrode à disque, l'ellipsoïde a pour équation :



$\frac{x^2 + y^2}{a_e^2 (\cosh \xi)^2} + \frac{z^2}{a_e^2 (\sinh \xi)^2} = 1$ . Comme précédemment, le changement de variable

$$X = \frac{x}{a_e \cosh \xi}, Y = \frac{y}{a_e \cosh \xi} \text{ et } Z = \frac{z}{a_e \sinh \xi} \text{ transforme}$$

l'ellipsoïde en une sphère de rayon 1 ( $X^2 + Y^2 + Z^2 = 1$ ) et on définit alors (schéma ci-contre) la position de tout point  $M(x, y, z)$  par les angles  $\varphi$  ( $0 \leq \varphi < 2\pi$ ) et  $\eta$  ( $0 \leq \eta < \pi$ ).



Le changement de système de coordonnées de  $(O, x, y, z)$  vers  $(O, \xi, \varphi, \eta)$  a donc pour équations :

$$\begin{cases} x = a_e \cosh \xi \sin \eta \cos \varphi \\ y = a_e \cosh \xi \sin \eta \sin \varphi \\ z = a_e \sinh \xi \cos \eta \end{cases} \quad (\text{II-1-2})$$

Deux cas particuliers intervenant dans les conditions limites de résolution de l'équation de Laplace doivent être envisagés :

- $\xi = 0$  représente le disque de l'électrode car alors  $x^2 + y^2 = a_e^2 \sin^2 \eta \leq a_e^2$  et  $z = 0$  ;
- $\eta = \pi/2$  représente le plan  $Oxy$  extérieur au disque de l'électrode car alors  $x^2 + y^2 = a_e^2 \cosh^2 \xi \geq a_e^2$  et  $z = 0$ .

## Annexe II-2. Calcul de la résistance d'électrolyte pour une électrode à disque en contact avec une sphère isolante

La composante normale du gradient de potentiel  $\phi = \phi_e + \phi_p$  (II-3) sur l'électrode ne comprend que le terme en  $\phi_e$  puisque le fait d'avoir rajouté une sphère dans le plan  $z < 0$  donne une composante normale nulle du gradient de la fonction  $\phi_p$  sur le plan  $z = 0$ . Ainsi le courant traversant l'électrode s'écrit :

$$I = \iint_{\text{électrode}} \kappa \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} dx dy = \iint_{\text{électrode}} \kappa \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \right|_{z=0} dx dy \quad (\text{II-2-1})$$

Un calcul de dérivée partielle à partir des équations II-1-2 permet d'écrire :

$$\left. \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{1}{a_e \cos \eta_e} \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial \xi_e} \right|_{\xi_e=0} \quad (\text{II-2-2})$$

Le jacobien du changement de coordonnées  $(x, y)$  vers  $(\varphi_e, \eta_e)$  sur l'électrode ( $\xi_e = 0$ ) valant  $-a_e^2 \cos \eta_e \sin \eta_e$  (équations II-2-1), le courant s'écrit :

$$I = \kappa \iint_{\text{électrode}} \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial \xi_e} \right|_{\xi_e=0} \frac{-a_e^2 \cos \eta_e \sin \eta_e}{a_e \cos \eta_e} d\eta_e d\varphi_e \quad (\text{II-2-3})$$

et pour calculer l'intégrale sur l'électrode à disque, il est suffisant de faire varier  $\varphi_e$  entre 0 et  $2\pi$  et  $\eta_e$  entre 0 et  $\pi/2$ . Ainsi, en utilisant l'expression de  $\phi_e$  de l'équation II-11, on obtient :

$$I = \kappa a_e \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0 \\ n-m \text{ pair}}}^n A_{nm} \left. \frac{dQ_{2n}^m(j \sinh \xi_e)}{d\xi_e} \right|_{\xi_e=0} \left( \int_0^{\pi/2} P_{2n}^m(\cos \eta_e) \sin \eta_e d\eta_e \right) \left( \int_0^{2\pi} \cos(m\varphi_e) d\varphi_e \right) \quad (\text{II-2-4})$$

La deuxième intégrale est nulle si l'ordre  $m$  est différent de 0 et vaut  $2\pi$  si  $m = 0$ . De même, la première intégrale pour  $m = 0$  est non nulle uniquement lorsque le degré  $n$  est nul. En effet,

après le changement de variable  $u = \cos \eta_e$ , cette intégrale vaut  $\int_0^1 P_{2n}^0(u) du = 1$  si  $n = 0$  car

$P_0^0 = 1$ , et 0 sinon [II-4]. La dérivée de  $Q_0^0(u) = 0.5 \ln[(1+u)/(1-u)]$  en 0 ayant pour valeur

1, on arrive à l'expression finale de la résistance d'électrolyte  $R_e = \phi_0/I$  :

$$R_e = \frac{\phi_0}{2\pi \kappa a_e j A_{00}} \quad (\text{II-2-5})$$

## CHAPITRE III

### **ETUDE DU DEGAGEMENT D'HYDROGENE SUR ELECTRODE HORIZONTALE PAR ANALYSE COUPLEE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE ET D'IMAGES VIDEO**

La présence de bulles à la surface de l'électrode induit des modifications de la distribution des champs de potentiel et de concentration, des interactions électrostatiques et de transfert de charge, qui affectent les processus interfaciaux. Les méthodes déterministes en cinétique électrochimique (courbe courant-tension, voltamétrie, impédance) fournissent des informations moyennées sur toute l'électrode et n'apportent pas de connaissances précises sur les phénomènes aux interfaces dus à la phase gazeuse dispersée. Au contraire, l'analyse du bruit électrochimique (fluctuations de potentiel, courant ou résistance) permet de prendre en compte le caractère aléatoire fortement marqué du processus de dégagement dû à la germination, croissance et détachement des bulles. Des études menées au laboratoire ont montré que l'analyse du bruit électrochimique permettait d'accéder à des paramètres caractérisant le dégagement tels que la taille moyenne et la fréquence de détachement des bulles ou le rendement du dégagement gazeux. Cependant, le modèle permettant d'exploiter les signaux de bruit électrochimique pour estimer les paramètres du dégagement comprend un certain nombre d'approximations et les valeurs des paramètres calculés lors de ces études au laboratoire n'ont jamais pu être validées par une analyse complémentaire des images du dégagement gazeux. On peut ainsi dire que les résultats obtenus précédemment sont cohérents sur le plan qualitatif, par exemple la taille des bulles se dégageant augmente avec le courant, mais que la démarche reste à valider sur le plan quantitatif.

Ce chapitre présente une étude du dégagement d'hydrogène sur une électrode horizontale de platine, face orientée vers le haut pour faciliter le départ des bulles, réalisée en couplant des mesures de bruit électrochimique à une analyse d'images vidéo. Après une étude bibliographique sur les aspects physique et électrochimique du dégagement, nous présenterons le modèle qui permet de caractériser le dégagement gazeux (rayon moyen de détachement des bulles et fréquence de détachement). Nous confronterons alors les résultats donnés par l'analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte et l'analyse des images afin de déterminer la limite de validité de ce modèle lorsque le courant d'électrolyse augmente et



que le dégagement gazeux s'intensifie. Nous terminerons ce chapitre en analysant l'origine des fluctuations de potentiel générées par le dégagement des bulles.

### **III.1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **III.1.1. Aspect physique du dégagement gazeux**

Le processus global de dégagement gazeux produit par électrolyse se décompose en plusieurs étapes : le gaz formé par réaction électrochimique sur l'électrode se dissout sous forme moléculaire dans l'électrolyte, il est ensuite transporté au sein de la solution par diffusion et convection liée aux mouvements des bulles qui croissent et se détachent de la surface de l'électrode. Comme la réaction est continue, il apparaît une sursaturation du gaz au voisinage de l'électrode. Dans ces conditions, la présence de sites actifs sur la surface de l'électrode provoque la germination de bulles. Ces sites actifs peuvent être soit des défauts cristallins soit des microcavités. Le gaz résiduel retenu dans les microcavités peut émerger du plan de l'électrode sous forme de calotte sphérique gazeuse et initier la germination [III-1,2] d'une bulle. La croissance de ce germe est plus économique du point de vue énergétique que la naissance d'un autre germe sur la surface de l'électrode. Une fois que la bulle est dégagée, le gaz résiduel restant dans la microcavité permet au processus de se reproduire et le dégagement s'effectue de façon répétitive sur la même microcavité.

Le processus global de dégagement gazeux (germination, croissance et détachement des bulles) diminue de façon continue la sursaturation du gaz à l'interface de l'électrode [III-3], la formation des bulles sert donc de soupape pour évacuer le gaz dissous. Il a d'ailleurs été remarqué que si l'électrolyte était suffisamment agité pour évacuer totalement le gaz dissous à l'interface, on n'observait pas la formation de bulles [III-3]. Plusieurs auteurs ont cherché à déterminer le niveau de sursaturation du gaz dissous [III-3,4,5,6,7]. La divergence entre leurs résultats montre que le concept de sursaturation n'est pas encore complètement éclairci. Vogt [III-6] suppose alors l'existence de différents types de sursaturation : la première, localisée au voisinage de l'électrode, gouverne la germination ; elle dépend du courant et peut atteindre plusieurs dizaines de fois la solubilité du gaz à la pression d'un bar. La deuxième, beaucoup moins forte, est localisée au niveau de la bulle et contrôle sa croissance.

La croissance des bulles à la surface de l'électrode peut être liée aussi bien au transport du gaz dissous dans l'électrolyte qu'à la coalescence de deux ou plusieurs bulles voisines qui interagissent entre elles et forme une bulle plus grande qui se maintient sur le site le plus actif. Dans le cas où la croissance de la bulle est contrôlée par la diffusion du gaz dissous, deux étapes ont été identifiées dans la littérature [III-8,9]. L'étape initiale de la croissance a été étudiée par Rayleigh [III-10] qui suppose l'existence d'un germe (petite bulle) qui commence à croître à partir d'un rayon critique. Durant cette première étape qui est extrêmement courte [III-9,11] le rayon de la bulle augmente linéairement avec le temps  $t$  selon la relation

$$r_b(t) = \sqrt{\frac{2K\Delta C_0}{3\rho}} t \quad (\text{III-1})$$

où  $K$  est le coefficient d'Henry du gaz,  $\rho$  la masse volumique de l'électrolyte et  $\Delta C_0$  la différence entre la concentration de sursaturation  $C_0$  et la concentration de saturation  $C_{sat}$ . La deuxième étape commence lorsque la croissance de la bulle est limitée par la diffusion du gaz dissous. L'expression théorique établie par Scriven [III-12]

$$r_b(t) = 2\beta\sqrt{Dt} \quad (\text{III-2})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion du gaz moléculaire dissous et  $\beta$  un coefficient de croissance théorique, se trouve bien vérifiée expérimentalement [III-9,11].

Le phénomène de croissance des bulles par coalescence de bulles voisines est complexe et a fait l'objet de plusieurs études [III-13,14,15]. Les auteurs ont montré que la coalescence est un phénomène rapide qui provoque un changement du profil de concentration du gaz dissous au voisinage de la bulle formée par coalescence de plusieurs bulles.

La dernière étape du processus du dégagement gazeux est le départ de la bulle de la surface de l'électrode. Une bulle attachée à l'électrode est soumise à l'action de plusieurs forces qui agissent dans le sens de la maintenir ou de l'éjecter de la surface métallique. Lorsque la bulle atteint un rayon critique, l'équilibre des forces qui la maintiennent est rompu, ce qui permet sa libération de la surface. Dans le cas d'une bulle parfaitement sphérique et isolée, et qui fait un angle de contact  $\theta$  avec le plan horizontal de l'électrode, les différentes forces exercées sur la bulle (figure III-1) sont, en négligeant les forces électrostatiques, [III-2,16] :

- le poids de la bulle,

- la force de tension superficielle s'exerçant le long du contour séparant les phases gazeuse, liquide et solide (composantes  $\gamma_{LG}$ ,  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$ ),
- la force de pression du gaz et du liquide sur la surface de la bulle,
- la force de pression s'exerçant sur la base de la bulle en contact avec l'électrode,
- la force de viscosité due au fait que la bulle croît dans un liquide visqueux.

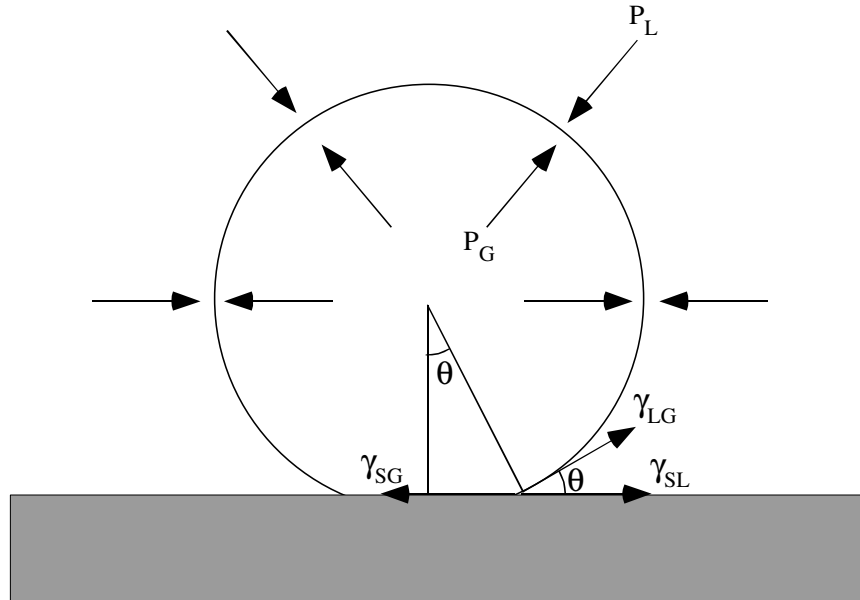


Figure III-1. Schéma des forces exercées sur une bulle isolée à la surface de l'électrode.

Plusieurs auteurs tels que Fritz [III-17] et Brandon [III-2] ont étudié le bilan des forces qui agissent sur la bulle juste avant son détachement, la bulle étant alors supposée en situation de quasi équilibre sur l'électrode. Selon Fritz [III-17], le rayon de départ de la bulle  $r_d$  est donné par la relation suivante :

$$r_d = 0,592 \theta \sqrt{\frac{\gamma}{g (\rho_l - \rho_g)}} \quad \text{(III-3)}$$

où  $\theta$  est l'angle de contact,  $\gamma$  la tension superficielle,  $g$  l'accélération de la pesanteur, et  $\rho_l$  et  $\rho_g$  les masses volumiques du liquide et du gaz. Cette expression, qui dépend seulement de l'angle de contact et de la tension superficielle, donne des valeurs de rayon de détachement très supérieures à celles mesurées [III-9]. De plus, selon ce modèle, les bulles ont toutes le même rayon de départ alors que sur des électrodes présentant le même état de surface les bulles qui se détachent à faible courant d'électrolyse (interactions des bulles négligeables) ont des rayons très différents les uns des autres. La relation III-3 ne prend également pas en compte l'influence de certains paramètres opératoires tels que le pH ou le courant d'électrolyse qui influencent fortement le dégagement [III-15].

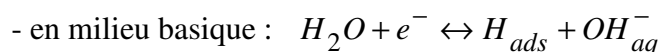
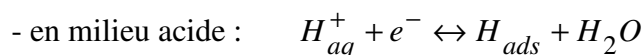
Plusieurs auteurs [III-9,18,19] ont proposé l'incorporation des forces électrostatiques dans le bilan des forces agissant sur les bulles. Cette idée a été suggérée dès 1923 par Coehn [III-18] mais fut rejetée par Frumkin [III-19] dix ans plus tard. Cette prise en compte des forces électrostatiques complique fortement la détermination théorique du rayon de détachement de la bulle car il faut alors introduire des paramètres physico-chimiques (potentiel de charge nulle, potentiel zeta, etc.) qui dépendent de l'électrolyte et des matériaux d'électrode utilisés.

En plus de tous les paramètres précédemment cités, la détermination du rayon de détachement des bulles doit en outre tenir compte de la contribution de trois phénomènes importants, à savoir l'éventuelle coalescence des bulles, les interactions entre bulles voisines et le mouvement du liquide lié au flux continu des bulles qui se détachent.

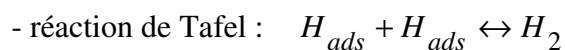
### III.1.2. Aspect électrochimique du dégagement gazeux

Cette partie est consacrée au dégagement d'hydrogène qui a fait l'objet de notre étude. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation de l'hydrogène sous forme moléculaire peuvent en général être déduits des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance électrochimique [III-20]. Cependant, l'objectif de notre travail n'étant pas de déterminer un mécanisme réactionnel mais d'étudier les fluctuations des signaux électriques générées par le dégagement gazeux, nous présentons simplement les principaux mécanismes réactionnels donnés dans la littérature.

La réaction de formation de l'hydrogène moléculaire se fait en deux étapes [III-20] : la première correspond à la réduction de l'hydrogène et donne lieu à la formation d'hydrogène atomique adsorbé  $H_{ads}$  (réaction de Volmer) :



Après cette étape de transfert de charge, les atomes d'hydrogène adsorbés se transforment en hydrogène moléculaire  $H_2$  selon l'un des trois mécanismes suivants :



- réaction de Heyrovsky en milieu acide :  $H_{aq}^+ + H_{ads} + e^- \leftrightarrow H_2$

- réaction de Heyrovsky en milieu basique :  $H_2O + H_{ads} + e^- \leftrightarrow H_2 + OH^-$

La présence d'une bulle sur la surface de l'électrode joue sur la surtension moyenne de polarisation. Plusieurs auteurs ont étudié cet aspect électrochimique. Dukovic et Tobias [III-21] ainsi que Leistra et Sides [III-22] considèrent l'existence de trois termes fondamentaux de surtension : ohmique, cinétique et de concentration. Ces auteurs ont essayé, à partir d'un traitement théorique mathématique, d'estimer la contribution de chacun de ces termes.

La différence de potentiel mesurée entre l'électrode de travail productrice de gaz et une électrode de référence peut s'écrire :

$$V_{ET} - V_{REF} = E_0 + \eta_T \quad (III-4)$$

où  $E_0$  est le potentiel d'équilibre de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et  $\eta_T$  la surtension totale qui est la somme de trois termes de surtension :

$$\eta_T = \eta_{ohm} + \eta_a + \eta_c \quad (III-5)$$

- $\eta_{ohm}$  correspond à la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.
- $\eta_a$  correspond à la surtension d'activation associée à la cinétique due aux réactions chimiques et/ou de transfert de charge se déroulant sur l'électrode.
- $\eta_c$  correspond à la surtension de concentration associée à la sursaturation du gaz dissous au voisinage de l'électrode :  $\eta_c$  est composée de deux termes,  $\eta_{cp}$  et  $\eta_{cr}$ , le premier est lié au gradient de concentration de l'espèce produite ( $H_2$  dissous), le deuxième tient compte du gradient de concentration de l'espèce réagissante à la surface (ion participant à la formation du gaz, par exemple le proton en milieu acide). Lorsque la concentration de l'espèce réagissante est importante, elle peut être considérée comme constante et en conséquence le terme de surtension relatif à l'espèce réagissante est négligeable.

Il faut noter que pour un instant  $t$  donné (bulles figées), les surtensions ohmique, d'activation et de concentration dépendent de la position sur l'électrode mais que leur somme  $\eta_T$  est une grandeur globale mesurable qu'il est préférable d'écrire comme la somme des valeurs moyennes spatiales de chacun des termes :

$$\eta_T = \bar{\eta}_{ohm} + \bar{\eta}_a + \bar{\eta}_c \quad (III-6)$$

Sahar [III-15] a montré par la suite que cette relation dépend en réalité du temps et que pendant le dégagement des bulles la surtension totale  $\eta_T(t)$  fluctue autour d'une valeur moyenne stationnaire. La surtension totale moyenne représente la moyenne temporelle de  $\eta_T(t)$ . Ce type de considération est important dans la mesure où l'on cherche à séparer la contribution de chaque terme présent dans la surtension totale. Vouloir estimer chacun des termes de surtension de la relation III-5 est évidemment impossible, mais le comportement des valeurs moyennes spatiales de la relation III-6 peut être étudié.

Leistra et Sides [III-22] ont cherché à déterminer théoriquement la contribution de chacun des termes de l'équation III-6 sur la surtension totale. Lorsque les effets du dégagement des bulles à la surface de l'électrode sont purement ohmiques (distribution primaire du courant), les termes relatifs aux surtensions d'activation et de concentration sont négligés ( $\eta_T = \bar{\eta}_{ohm}$ ). Les auteurs ont suggéré de décomposer  $\bar{\eta}_{ohm}$  en deux termes, l'un correspond à une situation où il n'y a pas de bulles sur la surface de l'électrode et l'autre correspond à la contribution des bulles sur l'électrode.

$$\bar{\eta}_{ohm} = \frac{iL}{\kappa} + \Delta V_{ohm} \quad (III-7)$$

où  $iL/K$  représente la chute ohmique entre l'électrode de grande surface et l'électrode de référence placée au dessus;  $i$  est la densité de courant d'électrolyse,  $L$  l'épaisseur de la couche de bulles et  $\kappa$  la conductivité de l'électrolyte. Le deuxième terme, qui représente la part de la chute ohmique due à la présence de bulles sur l'électrode, a été très étudié [III-23, 24, 25, 26, 27]. Leistra et Sides [III-22] proposent la relation :

$$\Delta V_{ohm} = \frac{iL(1-K_m)}{\kappa K_m} \quad (III-8)$$

où  $K_m$  est le rapport entre la conductivité effective dans la couche de bulles et la conductivité intrinsèque de l'électrolyte.

Lorsque l'on tient compte de la surtension d'activation, la surtension totale est égale à :  $\eta_T = \bar{\eta}_{ohm} + \bar{\eta}_a$ . Cette configuration correspond à une distribution secondaire du courant. En suivant le même traitement que dans le cas de la surtension ohmique Leistra et Sides [III-22]

ont considéré que la surtension d'activation était composée de deux termes, l'un existant en l'absence de bulles et l'autre dû à la présence de bulles à la surface de l'électrode.

$$\bar{\eta}_a = \eta_{a0} + \Delta V_a \quad (\text{III-9})$$

Dans ce cas,  $\bar{\eta}_{a0}$  représente la surtension d'activation observée si les réactions de production du gaz moléculaire avaient lieu sans formation de bulle, ce qui correspond à une densité de courant uniforme sur toute l'électrode. Le terme  $\Delta V_a$ , appelé hyperpolarisation par les auteurs, représente la part de la surtension d'activation due à la non uniformité des lignes de courant causée par la présence des bulles. Le modèle utilisé pour la compréhension de ce terme est basé sur l'aire effectivement disponible pour les transferts de charge. En admettant que les réactions de dégagement gazeux obéissent à la loi de Tafel en l'absence de bulles, c'est-à-dire si :

$$\eta_{a0} = a + b \ln \frac{I}{A} \quad (\text{III-10})$$

où  $I$  et  $A$  sont respectivement le courant total et la surface de l'électrode. Leistra et Sides [III-22] ont montré que la contribution de la surtension d'activation due à la présence des bulles s'écrivait alors :

$$\Delta V_a = b \ln \frac{A}{A_h} \quad (\text{III-11})$$

où  $A_h$  correspond à la surface effective de l'électrode non bloquée par les bulles. Ainsi, selon ces auteurs, la présence de bulles à la surface introduit un terme dépendant du courant dans la cinétique du processus. De plus, l'aire effective  $A_h$  dépend non seulement de la densité du courant mais également du rayon moyen des bulles, de la température et des paramètres cinétiques.

Dans le cas général (distribution tertiaire du courant) où la surtension totale dépend des trois termes dans l'équation (III-6), le terme de surtension de concentration ne peut pas être décomposé en deux termes comme dans les deux cas précédents. Ainsi, à partir des modèles alternatifs proposés dans la littérature, Leistra et Sides ont employé la relation suivante pour l'estimation de ce terme:

$$\bar{\eta}_c = -\frac{RT}{2F} \ln P^* \quad (\text{III-12})$$

où  $P^*$  est le rapport des concentrations de sursaturation et de saturation.

Une autre approche intéressante a été proposée par Dukovic et Tobias [III-21] : pour une configuration géométrique de bulles donnée et à partir des équations qui caractérisent la cinétique du dégagement sur l'électrode et le transport du gaz dissous, le potentiel et la concentration en tout point de l'électrode et du volume de l'électrolyte sont calculés numériquement. A partir de ces données numériques, les auteurs déduisent la distribution du courant sur l'électrode au voisinage des bulles et la surtension totale  $\Delta V$  due à la présence des bulles. Il faut noter que  $\Delta V$  est déterminée à partir d'un état de référence théorique où le courant d'électrolyse est non nul mais sans la présence de bulles. Pour le calcul numérique les auteurs ont considéré que les bulles avaient la même taille, qu'elles faisaient le même angle de contact avec la surface de l'électrode et qu'elles étaient réparties sur un réseau hexagonal. Le calcul a été effectué pour des bulles figées, ce qui restreint sa portée au cas où le champ de potentiel s'établit rapidement devant la vitesse de croissance des bulles. De plus, seul le transport par diffusion a été pris en compte, le transport dû à l'agitation provoquée par le départ des bulles étant négligé.

En faisant varier les paramètres de ce modèle les auteurs ont obtenu des résultats analogues à ceux trouvés par Leistra et Sides pour les termes de surtension ohmique, d'activation et de concentration dans le cas des distributions primaire, secondaire et tertiaire du courant. La figure III-2 présente la forme générale des courbes de distribution du courant autour des bulles ( $J$  symbolise le courant d'échange adimensionnel) :

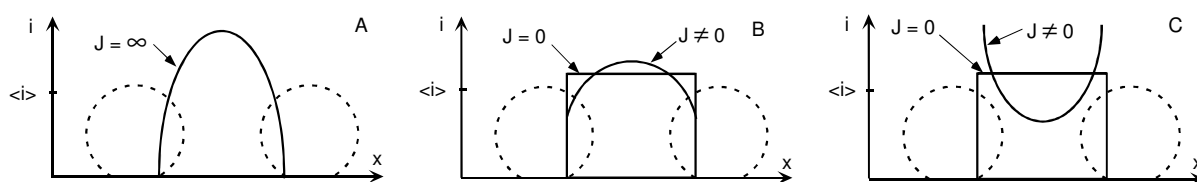


Figure III-2. *Distribution du courant sur l'électrode, A : distribution primaire, B : distribution secondaire, C : distribution tertiaire.*

- dans le cas d'une distribution primaire du courant ( $J = \infty$ ), la présence des bulles induit une non uniformité de la distribution du courant sur la surface de l'électrode ce qui introduit une surtension ohmique. En effet, sous la bulle et au pied de la bulle, le courant est nul. Pour compenser cette partie bloquée de la surface de l'électrode, la densité du courant augmente



dans l'espace entre les bulles et elle dépasse même la densité de courant d'électrolyse (figure III-2A).

- dans le cas d'une distribution secondaire du courant ( $J$  fini), la prise en compte de la surtension d'activation a tendance à uniformiser la distribution du courant entre les bulles (figure III-2B). Pour  $J < 0,1$  (cinétique lente) la densité du courant entre les bulles est la même en tout point de l'électrode non bloqué par la bulle.
- dans le cas d'une distribution tertiaire du courant, c'est-à-dire prenant en compte les surtensions ohmique, d'activation et de concentration, les auteurs ont montré que pour des cinétiques d'électrode lente ( $J$  tend vers 0) les effets dus aux variations de concentration du gaz dissous à l'interface sont négligeables : la réaction d'électrode est fortement éloignée des conditions de réversibilité et la réaction de production du gaz moléculaire domine le processus. Dans ces conditions, la concentration du gaz dissous ne peut pas affecter la cinétique de la réaction globale. Par contre, pour des cinétiques d'électrode rapides, la distribution du courant au pied de la bulle est très grande, ce qui s'explique par la forte captation du gaz dissous par les bulles. En d'autres termes, au voisinage de la bulle, la surtension de concentration est faible, alors que loin de la bulle la concentration du gaz dissous est largement supérieure à la concentration de saturation ce qui induit une augmentation de la surtension de concentration. Ce comportement fait que les lignes de courant sont attirées vers la région près de la bulle. Ce résultat indique que dans certaines conditions les phénomènes de concentration peuvent donner une contribution à la valeur de la surtension totale inverse par rapport à celles des surtensions ohmique et d'activation.

Dans son travail de thèse [III-28], Nogueira a montré en mesurant simultanément les fluctuations de la résistance d'électrolyte et du courant dans des solutions de soude 1M qu'à forte densité de courant, les effets ohmiques liés au départ des bulles de la surface de l'électrode sont dominants tandis qu'à faible densité de courant les effets ohmiques et les effets de concentration se compensent mutuellement de sorte que les fluctuations résultantes du courant dépendent des propriétés locales de l'interface (caractéristiques des sites de germination, concentration en gaz dissous, etc.) [III-27]. Nogueira a également obtenu une confirmation expérimentale des prédictions du modèle de Dukovic selon lesquelles à faible densité de courant la composante de surtension de concentration pouvait jouer dans le sens contraire de la surtension ohmique et provoquer une diminution inattendue du courant accompagnant la libération de la bulle. Ceci s'explique par le fait que le départ brutal d'une bulle provoque une perturbation dans le profil de concentration de l'électrolyte au voisinage

de la bulle, la solution peu concentrée en hydrogène dissous entourant la bulle étant remplacée par une solution sursaturée provenant de régions plus éloignées de la bulle. La composante  $\Delta\eta_c$  de la surtension de concentration est parfois plus importante que la surtension ohmique, ce qui provoque une diminution du courant malgré l'augmentation de la surface active liée au départ de la bulle [III-27].

Gabrielli *et al.* [III-29] ont montré que les variations de la surtension ohmique  $\Delta\eta_{ohm}$  et de la surtension d'activation  $\Delta\eta_a$  dues à la présence d'une bille de verre de rayon  $r_b$  sur l'électrode positionnée sur une électrode horizontale en forme de disque plan orientée vers le haut et simulant une bulle figée sont respectivement proportionnelles aux variations de la résistance d'électrolyte  $\Delta R_e$  et la résistance de polarisation  $\Delta R_p$ .

$$\Delta\eta_{ohm}(t) = \Delta R_e(t)I \quad \text{(III-13)}$$

$$\Delta\eta_a(t) = \Delta R_p(t)I \quad \text{(III-14)}$$

où  $I$  est le courant de polarisation. Les mesures d'impédance avec et sans bille à la surface de l'électrode ont montré que les variations de  $\Delta R_e$  et  $\Delta R_p$  étaient proportionnelles à la section droite projetée de la bille, ce qui indique que la perturbation des lignes de courant par la présence de la bille peut être assimilée à une diminution de la surface active  $\Delta S$  de l'électrode (phénomène d'écrantage). En conséquence les fluctuations des termes  $\Delta\eta_{ohm}$  et  $\Delta\eta_a$  dans le cas de dégagements gazeux peuvent être considérées comme étant dues aux fluctuations de la surface active de l'électrode.

### III.1.3. Application du bruit électrochimique au dégagement gazeux

Le bruit électrochimique (fluctuations de potentiel, courant ou résistance d'électrolyte) est une technique intéressante pour étudier le dégagement gazeux car son analyse permet de prendre en compte le caractère aléatoire du processus de dégagement gazeux dû à la germination, à la croissance et au détachement des bulles. Cependant, depuis les travaux exploratoires de la thèse de F. Job en 1979 à Grenoble [III-30] qui effectua une étude par analyse spectrale des fluctuations de potentiel générées par des bulles se dégageant d'une électrode ou circulant dans un canal, la plupart des travaux reposent sur des développements réalisés à l'UPR 15 grâce essentiellement à la mise au point à la fin des années quatre-vingts de la mesure simultanée des fluctuations de potentiel (resp. courant) et de résistance

d'électrolyte en régime galvanostatique (resp. potentiostatique) [III-31]. Il s'avère en effet que l'analyse des seules fluctuations de potentiel (resp. courant) est complexe du fait de la contribution simultanée des fluctuations de surtension ohmique, d'activation et de concentration. L'analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte est plus simple dans la mesure où la distribution primaire du courant ne dépend que d'effets géométriques (position et taille des bulles se détachant). Parmi les études récentes, on peut citer :

- Martinet *et al.* [III-32] ont montré que la mesure des fluctuations de potentiel aux bornes de batteries de différents types (Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion) permettait de détecter les réactions parasites de production de gaz en cours de charge ; par exemple, pour une batterie Ni-MH scellée de faible capacité, la puissance de bruit électrochimique augmente de façon monotone pour un état de charge compris entre 20 et 80 %, ce qui permet d'envisager la mise au point d'un estimateur d'état de charge, et augmente plus rapidement au-delà à cause de la forte augmentation du dégagement de l'oxygène en fin de charge, ce qui permet de détecter la surcharge.
- Silva *et al.* [III-33] ont estimé par mesure de fluctuations de résistance d'électrolyte la quantité d'hydrogène absorbée par une électrode de palladium par comparaison du volume total d'hydrogène gazeux produit sur cette électrode et sur une électrode n'absorbant pas l'hydrogène (platine).
- Benzaïd *et al.* [III-34,35,36] ont étudié le comportement aléatoire d'une électrode d'acier cylindrique en position verticale sous polarisation cathodique par des mesures simultanées des fluctuations de résistance d'électrolyte et de potentiel. Dans une première partie [III-34], les auteurs ont caractérisé le dégagement (rayon moyen de détachement et fréquence de libération des bulles) sur des électrodes de faible hauteur à partir des fluctuations de résistance d'électrolyte mais n'ont pu le faire pour les électrodes de grande hauteur car la caractérisation du dégagement est très complexe du fait que les bulles influencent le potentiel et la résistance de l'électrode même après leur détachement et que la taille moyenne des bulles qui se dégagent est contrôlée par l'effet d'entraînement des bulles montant le long de l'électrode.
- Dans la deuxième partie [III-35], les auteurs ont montré que les fluctuations de potentiel induites par la croissance et le détachement des bulles d'hydrogène sur la surface d'électrode étaient provoqués non seulement par les fluctuations de la surface active de l'électrode dues à l'écrantage de la surface par les bulles et par les fluctuations de

concentration de l'hydrogène dissous dans l'électrolyte au voisinage de l'électrode, mais qu'il existait également une nouvelle composante de bruit provenant des fluctuations de la quantité d'hydrogène dans les premières couches de l'acier sous l'effet de la formation et du départ des bulles et de la pénétration de l'hydrogène au cœur du métal.

- Dans la troisième partie [III-36], les auteurs ont montré que la technique du bruit électrochimique permettait de suivre l'évolution des phénomènes de fragilisation par hydrogène d'une électrode d'acier mise sous traction statique. En effet, l'amplitude des fluctuations de potentiel faradique ( $E = V - R_e I$ ) donne une idée qualitative sur le flux moyen d'hydrogène pénétrant à l'intérieur du métal. Les auteurs ont observé que plus ce flux moyen s'accélérait, plus l'électrode cassait rapidement.
- Huet *et al.* [III-37] ont utilisé les mesures de fluctuations de résistance d'électrolyte et de potentiel pour étudier le dégagement d'oxygène sur des électrodes de différentes rugosités. Les auteurs ont montré que le rayon de détachement des bulles augmente avec la rugosité de la surface.
- Ces mêmes auteurs ont étudié par la suite le dégagement de l'oxygène sur des surfaces de  $PbO_2$  et des matrices composites à base de  $PbO_2$  et d'oxydes de Co et de Ru [III-38]. Les mesures de fluctuations de résistance d'électrolyte et de potentiel ont montré que les effets ohmiques étaient dominants dans le cas du dégagement d'oxygène sur du  $PbO_2$  et qu'en présence des oxydes catalytiques, les effets non ohmiques dominaient.

### III.2. MODELISATION DES FLUCTUATIONS DE RESISTANCE D'ELECTROLYTE

Gabrielli *et al.* [III-39] ont établi un modèle qui permet à partir du bruit électrochimique de caractériser le dégagement de bulles sur une électrode, c'est-à-dire qu'il permet de déterminer la taille moyenne et le nombre moyen de bulles se détachant par unité de temps, d'où l'on peut déduire le volume moyen de gaz dégagé sous forme de bulles par unité de temps. Dans un premier temps, les auteurs ont travaillé sur les fluctuations de potentiel puis, après avoir développé un dispositif permettant de mesurer simultanément les fluctuations de résistance d'électrolyte et de potentiel, ces mêmes auteurs [III-34] ont affiné ce modèle en travaillant sur les fluctuations de résistance d'électrolyte pour les raisons invoquées plus haut. A faible densité de courant d'électrolyse, les fluctuations de résistance d'électrolyte présentent une augmentation linéaire de pente  $k$ , correspondant à la croissance de l'ensemble

des bulles sur la surface de l'électrode, interrompue par des sauts brutaux provoqués par les différents départs de bulles (figure III-3).

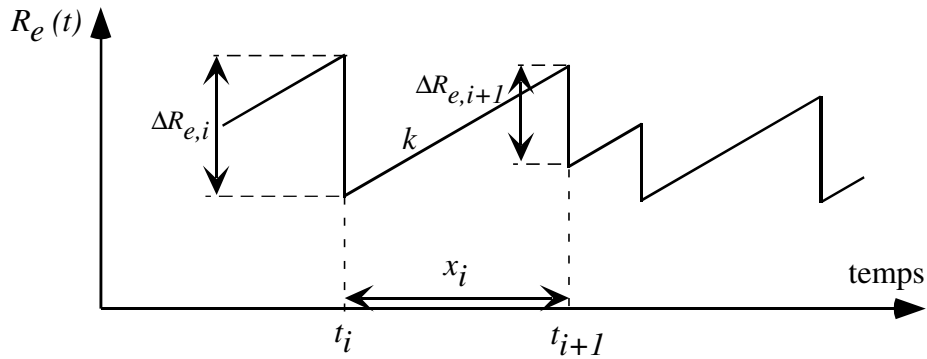


Figure III- 3. Fluctuations de résistance d'électrolyte dues au dégagement gazeux ( $\Delta R_{e,i}$  : variation de  $R_e$  due au départ de la bulle n°i à l'instant  $t_i$ )

Les intervalles de temps  $x_i$  entre deux départs successifs sont supposés être des variables aléatoires indépendantes de même densité de probabilité  $u_I(x)$ , ce qui caractérise un processus ponctuel de renouvellement :

$$u_I(x) = \frac{d}{dx} (\text{Pr ob}(x_i < x)) \quad (\text{III-15})$$

Si l'on suppose que les intervalles de temps courts  $x_i$  sont plus nombreux que les intervalles longs, la densité de probabilité  $u_I(x)$  peut être supposée exponentielle, et l'on obtient alors un processus de Poisson, ce qui signifie que les instants  $t_i$  de départ des bulles sont indépendants entre eux :

$$u_I(x) = \lambda e^{-\lambda x} \quad (\text{III-16})$$

La d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte  $\Psi_{R_e}(f)$  à la fréquence  $f$  calculée à l'aide du processus ponctuel de renouvellement s'écrit [III-15] :

$$\Psi_{R_e}(f) = \frac{2\lambda \langle \Delta R_e^2 \rangle}{\lambda^2 + 4\pi^2 f^2} \quad (\text{III-17})$$

$\lambda$  est le nombre moyen de bulles se dégageant par unité de temps,  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  est la valeur moyenne du carré de l'amplitude des sauts de  $R_e$  due au départ des bulles. Cette d.s.p. (figure III-4) présente un plateau en basse fréquence d'amplitude  $\Psi_{R_e}(0)$  :

$$\Psi_{R_e}(0) = \frac{2 \langle \Delta R_e^2 \rangle}{\lambda} \quad (\text{III-18})$$

suivi d'une décroissance en  $1/f^2$  à partir de la fréquence de coupure  $f_c$  :

$$f_c = \frac{\lambda}{2\pi} \quad (\text{III-19})$$

L'amplitude de la d.s.p. s'écrit donc en haute fréquence ( $f \gg f_c$ ) :

$$\Psi_{R_e}(f) = \frac{\lambda \langle \Delta R_e^2 \rangle}{2\pi^2 f^2} \quad (\text{III-20})$$

Les paramètres  $\lambda$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  peuvent donc être déterminés à partir du spectre  $\Psi_{R_e}(f)$ , c'est-à-dire à partir de la limite basse fréquence  $\Psi_{R_e}(0)$  et de la fréquence de coupure  $f_c$  au moyen des relations III-18 et III-19.

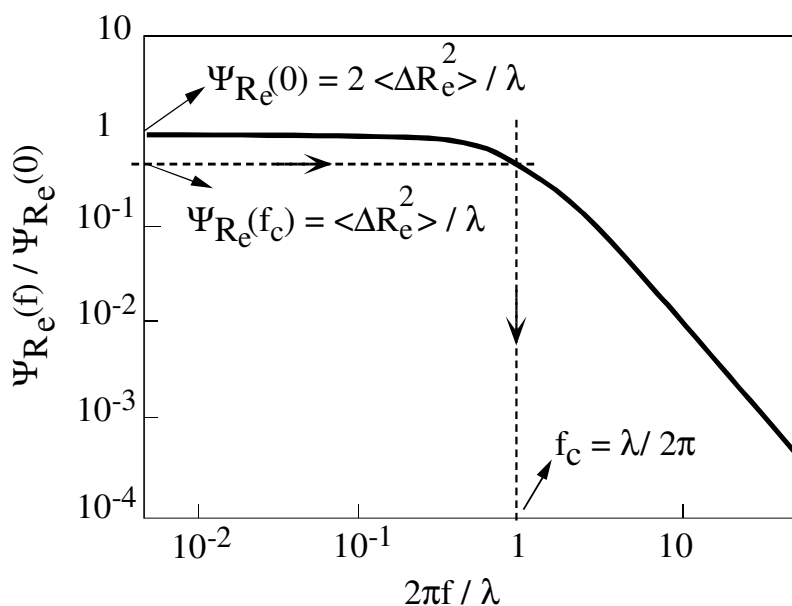


Figure III-4. D.s.p. normalisée correspondant aux fluctuations de  $R_e$  de la figure III-3.

En utilisant des billes de verre de différents diamètres posées sur une électrode à disque horizontal dont la surface est orientée vers le haut, Gabrielli *et al.* [III-29] ont montré que la variation de la résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille de rayon  $r_b$  simulant une bulle figée était donnée par la relation suivante:

$$\Delta R_e = \alpha_e R_e \left( \frac{r_b}{r_e} \right)^2 \quad (\text{III-21})$$

où  $r_e$  est le rayon de l'électrode,  $R_e$  la résistance d'électrolyte et  $\alpha_e$  est un paramètre de proportionnalité de l'ordre de 0,4 supposé indépendant de la position de la bille sur l'électrode. Le rayon de détachement d'une bulle peut donc être déduit de l'amplitude du saut  $\Delta R_e$  de résistance d'électrolyte à partir de la relation III-21 :

$$r_d = \sqrt{\Delta R_e} \sqrt{\frac{S}{\alpha_e \pi R_e}} \quad (\text{III-22})$$

où  $S$  est la surface de l'électrode ( $S = \pi r_e^2$ ). Afin de pouvoir calculer le rayon moyen de détachement des bulles à partir de la valeur de  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  estimée à partir de la d.s.p., les auteurs ont effectué l'approximation suivante :

$$\langle \sqrt{\Delta R_e} \rangle \approx \langle \Delta R_e^2 \rangle^{1/4} \quad (\text{III-23})$$

L'erreur  $\varepsilon$  associée à cette approximation :

$$\varepsilon = \left| \frac{\langle \Delta R_e^2 \rangle^{1/4} - \langle \sqrt{\Delta R_e} \rangle}{\langle \sqrt{\Delta R_e} \rangle} \right| \quad (\text{III-24})$$

a été estimée par Benzaïd *et al.* [III-34] pour trois situations typiques :

- $\varepsilon = (3/2)^{3/4} - 1 = 14\%$  si la distribution des amplitudes des sauts de  $\Delta R_e$  est uniforme, c'est-à-dire s'il y a autant de grosses bulles que de petites bulles,
- $\varepsilon = 2^{5/4}/\sqrt{\pi} - 1 = 34\%$  si la distribution est exponentielle, c'est-à-dire si les petites bulles sont plus nombreuses que les grosses,
- $\varepsilon$  tend vers 0 si les bulles ont à peu près toutes la même taille,

Les expressions qui permettent de calculer la valeur moyenne du rayon de détachement et la fréquence du dégagement sont déduites des relations III-22, III-23 et III-19 :

$$\langle r_d \rangle = \sqrt{\frac{S}{\alpha_e \pi R_e}} \langle \Delta R_e^2 \rangle^{1/4} \quad (\text{III-25})$$

$$\lambda = 2 \pi f_c \quad (\text{III-26})$$

Le volume moyen  $v_b$  du gaz dégagé sous forme de bulles par unité de temps peut être calculé à partir des valeurs de  $\langle r_d \rangle$  et  $\lambda$  en utilisant une approximation du même type ( $\langle r_d^3 \rangle \approx \langle r_d \rangle^3$ ) que la relation III-23 :

$$v_b \approx \frac{4}{3} \lambda \pi \langle r_d \rangle^3 \quad (\text{III-27})$$

Par ailleurs, la loi de Faraday donne le volume équivalent de gaz produit sous forme moléculaire par unité de temps :

$$v_t = \frac{IV_o}{nF} \quad (\text{III-28})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction globale de production de gaz ( $n=2$  pour l'hydrogène),  $I$  est le courant d'électrolyse,  $F$  la constante de Faraday ( $F=96\,485$  C) et  $V_o$  le volume molaire de gaz. A partir des relations III-27 et III-28 on peut calculer le rendement  $e$  du dégagement, c'est-à-dire la fraction de gaz produit sous forme moléculaire qui s'élimine sous forme de bulles gazeuses :

$$e = \frac{v_b}{v_t} \approx \frac{8 \lambda \pi F}{3 I V_o} \langle r_d \rangle^3 \quad (\text{III-29})$$

### III.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES

La cellule électrochimique utilisée pour cette étude est une cellule cylindrique en verre à un seul compartiment, de 21 cm de long et positionnée horizontalement, avec une face plane qui permet la visualisation de l'électrode avec une caméra disposée sur le côté. L'électrode de travail est la section droite d'un barreau de platine PLATECXIS pur à 99,99 %, de 5 mm de diamètre, dont la partie latérale est isolée par un dépôt cataphorétique et recouverte d'un enrobage de résine. Dans un premier temps, nous avons utilisé une résine époxy BUEHLER, mais il s'est avéré qu'elle gonfle en milieu acide ce qui génère une différence de niveau entre l'électrode et l'isolant sur la section droite étudiée du barreau. Cela crée des sites préférentiels de germination de bulles sur le bord de l'électrode, les bulles ainsi générées étant plus grosses que celles se dégageant au centre de l'électrode. Pour éviter cela, nous avons utilisé une résine allylique de fibre de verre PERSI comme isolant. La surface active de l'électrode, orientée vers le haut pour faciliter l'élimination des bulles, a été polie avec du papier émeri jusqu'au grade 4000, puis avec une pâte diamantée jusqu'au grade 1  $\mu\text{m}$  et a subi finalement un traitement mécano-chimique avec des particules de silice colloïdale de 0.05  $\mu\text{m}$  POM8 de



chez ESCIL qui permet d'enlever les grains de diamant collés à la surface. L'électrolyte utilisé est de l'acide sulfurique 1 M. Nous avons utilisé une électrode de référence au mercure/sulfate de mercure (Hg/HgSO<sub>4</sub>) et comme contre électrode une grille de platine de grande surface positionnée dans la cellule à l'extrémité opposée de l'électrode (figure III-5).

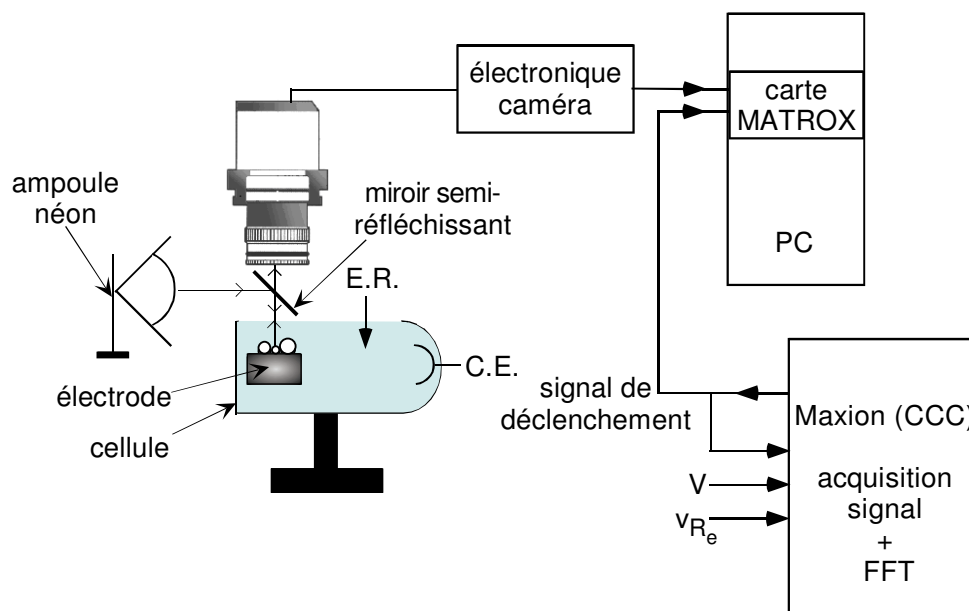


Figure III-5. Montage permettant l'acquisition simultanée d'images vidéo et du bruit électrochimique

Le montage utilisé dans ce travail permet d'acquérir des images vidéo et de faire des mesures de bruit électrochimique simultanément à l'aide des techniques décrites dans le chapitre I. Les mesures ont été effectuées en mode galvanostatique à différents courants d'électrolyse : 1, 2, 5, 10, 20, 50 et 100 mA (densité  $i$  comprise entre 5 et 500 mA/cm<sup>2</sup>). Les mesures ont été réalisées de la façon suivante :

- 1) pour une densité de courant donnée, les mesures simultanées des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte sont effectuées après plusieurs heures de dégagement de façon que le signal de potentiel soit suffisamment stationnaire. On peut penser que dans une cellule moins volumineuse et à deux compartiments pour éviter le dégagement d'oxygène sur la contre-électrode, la dérive du potentiel de l'électrode serait plus courte. Dans un premier temps, le but est de mesurer la d.s.p. des signaux sans effectuer d'acquisition d'images car les mesures peuvent durer une heure ou davantage, un temps trop long pour acquérir des images espacées d'un intervalle de temps  $\Delta t_{ima}$  suffisamment court pour rater le moins de départ de bulles possible.

2) dans un deuxième temps plusieurs enregistrements temporels des fluctuations de résistance d'électrolyte et de potentiel sont acquis en même temps que des images vidéo du dégagement gazeux. Les paramètres d'acquisition du bruit et des images sont indiqués dans le tableau III-1.

$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	5	10	25	50	100	250	500
$\Delta t_{acq}$ (ms)	100	100	10	10	10	10	10
$T_{acq}$ (s)	204,8	204,8	20,48	20,48	20,48	20,48	20,48
$N_{acq}$	3	2	1	4	4	2	1
$N_{ima}$	200	400	200	200	200	200	200
$\Delta t_{ima}$ (ms)	1000	520	1000	120	120	120	120

Tableau III-1. Paramètres utilisés pour l'acquisition couplée du bruit et des images à différentes densités de courant :  $N_{acq}$  = nombre d'enregistrements temporels acquis au pas d'échantillonnage  $\Delta t_{acq}$ ,  $T_{acq}$  = durée de chaque enregistrement,  $N_{ima}$  = nombre d'images acquises,  $\Delta t_{ima}$  = intervalle de temps entre 2 images.

Comme signal d'excitation pour la mesure des fluctuations  $\Delta R_e$  de résistance d'électrolyte, nous avons utilisé un signal sinusoïdal de fréquence 100 kHz et d'amplitude telle que la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ait une amplitude de l'ordre de 50 mV<sub>cc</sub> à cette fréquence, ce qui donna un coefficient de proportionnalité entre les fluctuations  $\Delta v_{R_e}$  du signal mesuré et  $\Delta R_e$  ayant pour valeur  $a = 156$  mV/ $\Omega$  pour les densités de courant inférieures à 250 mA/cm<sup>2</sup> et  $a = 193$  mV/ $\Omega$  pour les densités supérieures à 250 mA/cm<sup>2</sup>. Les d.s.p. ont été calculées à l'aide de la transformée de Fourier en utilisant la fenêtre de Hann (cf chapitre I) dans un domaine de fréquences allant de 0,5 mHz à 500 Hz. Pour obtenir une bonne précision les d.s.p. ont été calculées en utilisant en général 20 enregistrements temporels.

Le dégagement est filmé systématiquement à l'aide d'une caméra CCD placée au dessus de l'électrode et parfois par une caméra CCD identique placée sur le côté de l'électrode. L'éclairage est assuré par une ampoule néon, la lumière traversant un miroir semi-réfléchissant. Les images sont numérisées par une carte Matrox et traitées sur ordinateur avec

le logiciel de traitement d'images Visilog. Le rayon de détachement de chaque bulle est mesuré sur la dernière image avant son détachement, ce qui induit une petite incertitude sur la mesure de ce rayon, en superposant sur elle un cercle concentrique dont on ajuste manuellement le rayon.

### III.4. ANALYSE DES FLUCTUATIONS DE RESISTANCE D'ELECTROLYTE ET DES IMAGES VIDEO

#### III.4.1. Calcul des paramètres $\lambda$ et $\langle \Delta R_e^2 \rangle$ dans les domaines temps et fréquence

Les fluctuations de résistance d'électrolyte peuvent être analysées dans le domaine temps ou bien dans le domaine fréquence (d.s.p.). Comme on l'a vu précédemment, le modèle permettant de déterminer la fréquence moyenne et le rayon moyen de détachement des bulles se base sur les valeurs de  $\lambda$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  calculées à partir de la d.s.p. des fluctuations. Pour valider cette approche, qui est beaucoup plus simple d'un point de vue pratique qu'une étude statistique dans le domaine temps consistant à compter le nombre et l'amplitude des sauts de  $R_e$  dus au départ des bulles, nous allons analyser dans ce paragraphe les fluctuations de  $R_e$  dans les deux domaines pour des dégagements d'hydrogène à différentes densités de courant et vérifier que l'analyse donne des valeurs similaires pour  $\lambda$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$ . Cette étude est détaillée ici dans le cas d'un dégagement d'hydrogène à une densité de courant  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ .

L'enregistrement temporel des fluctuations de résistance d'électrolyte pour cette densité de courant de  $5 \text{ mA/cm}^2$ , présenté dans la figure III-6, est bien décrit par le modèle de la figure III-3. En effet, la résistance d'électrolyte présente une augmentation linéaire en fonction du temps, due à la croissance des bulles sur la surface de l'électrode, entrecoupée par une chute raide à chaque départ de bulle. Il est ainsi possible d'effectuer une analyse statistique du signal temporel en comptant le nombre moyen  $\lambda$  de bulles se dégageant par unité de temps et en mesurant l'amplitude  $\Delta R_e$  des sauts de résistance d'électrolyte pour chaque bulle.

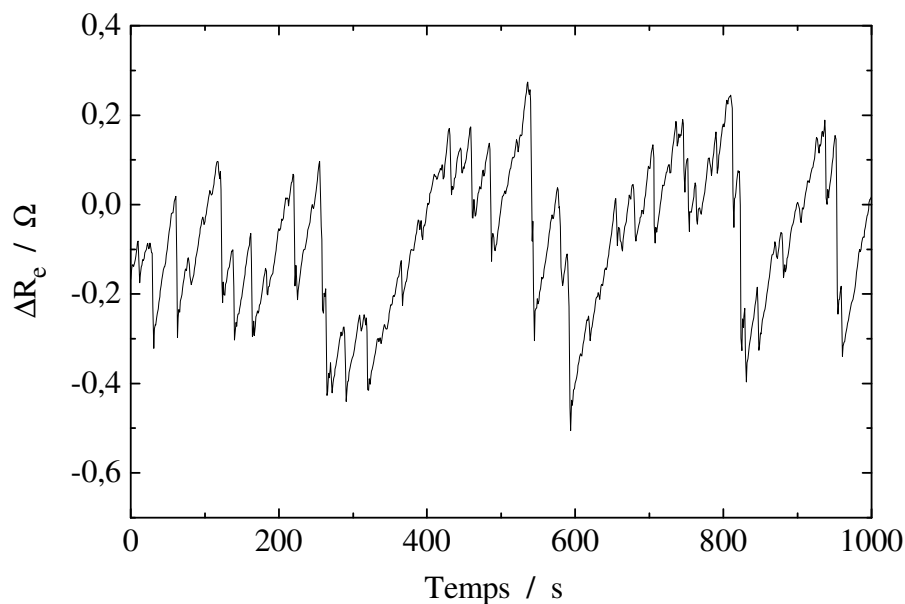


Figure III-6. *Enregistrement temporel des fluctuations de résistance d'électrolyte générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M ( $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ ). L'origine des axes est arbitraire.*

La fréquence moyenne de détachement des bulles, c'est-à-dire le nombre moyen de bulles se dégageant par seconde, a été estimée par la relation III-30 en comptant les sauts dans un intervalle de temps  $T$  égal à 2000 s (par la suite,  $T$  sera égal à 2000 s pour les densités de courant inférieures à  $10 \text{ mA/cm}^2$  et 200 s pour les densités supérieures à  $25 \text{ mA/cm}^2$ ). Seuls les sauts dont l'amplitude  $\Delta R_e$  est supérieure à  $0,032 \text{ } \Omega$  ont été pris en compte car ils correspondent de façon certaine à un départ de bulles.

$$\lambda = \frac{\text{nombre de sauts}}{T} \quad \text{(III-30)}$$

L'analyse statistique des amplitudes a consisté à calculer les valeurs moyennes de  $\sqrt{\Delta R_e}$  et de  $\Delta R_e^2$  afin d'estimer la validité de l'approximation effectuée dans la relation (III-23).

La d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte mesurée lors du dégagement d'hydrogène à la densité de  $5 \text{ mA/cm}^2$  (figure III-7) présente un plateau en basse fréquence suivie d'une décroissance en  $1/f^2$ , ce qui correspond bien à la forme théorique de la d.s.p. définie par la relation III-17. La détermination des paramètres  $\lambda$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  s'effectue par un ajustement de la d.s.p. mesurée sur la d.s.p. théorique. L'ajustement a été fait sur le logarithme des d.s.p. pour donner un poids suffisant aux faibles valeurs de d.s.p. en haute fréquence.

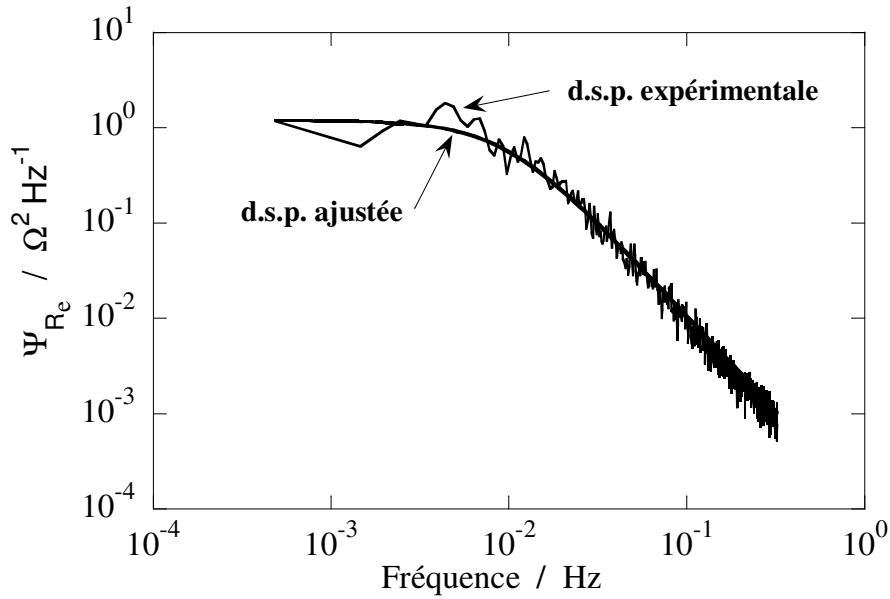


Figure III-7. *D.s.p. expérimentale des fluctuations de  $R_e$  de la figure III-6 et d.s.p. ajustée à l'aide de la relation III-17.*

### III.4.2. Comparaison des valeurs de $\lambda$ et $\langle \Delta R_e^2 \rangle$ obtenues

#### III.4.2.1. Dégagement d'hydrogène de densité de courant inférieure à $100 \text{ mA/cm}^2$

Le traitement statistique présenté dans le paragraphe précédent peut être appliqué pour les dégagements d'hydrogène de densité de courant  $i$  inférieures à  $100 \text{ mA/cm}^2$  car la figure III-8 montre que les enregistrements temporels des fluctuations  $\Delta R_e$  sont bien décrits par le modèle de la figure III-3.

Le tableau III-2 regroupe les valeurs de la fréquence moyenne  $\lambda_{acq}$  de dégagement des bulles, et des valeurs  $\langle \sqrt{\Delta R_e} \rangle_{acq}$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle_{acq}^{1/4}$  obtenues par l'analyse statistique sur les enregistrements temporels des figures III-6 et III-8. Les valeurs de  $\langle \sqrt{\Delta R_e} \rangle_{acq}$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle_{acq}^{1/4}$  sont assez proches, les secondes étant systématiquement plus grandes que les

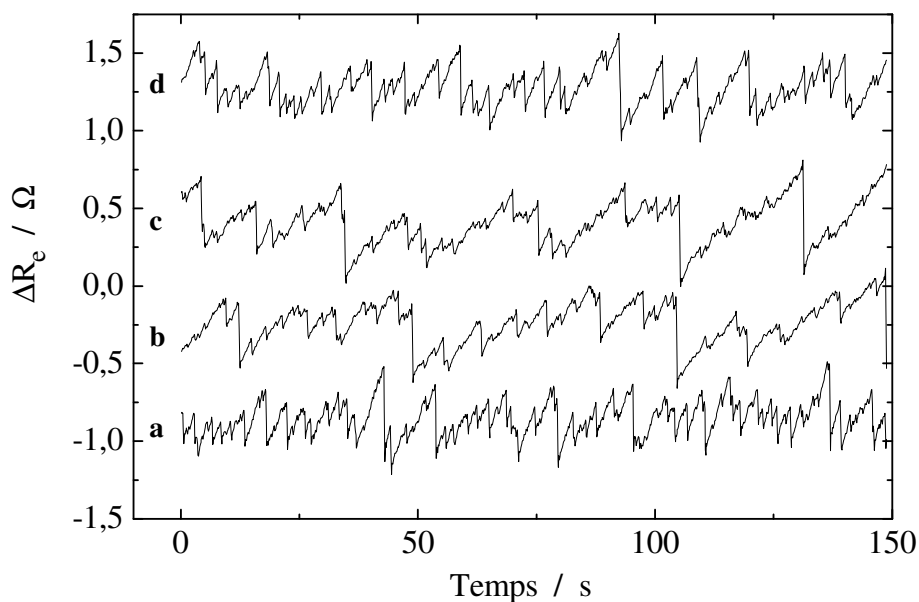


Figure III-8. Enregistrements temporels des fluctuations  $\Delta R_e$  générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M à différentes densités de courant : a) 10 mA/cm<sup>2</sup>, b) 25 mA/cm<sup>2</sup>, c) 50 mA/cm<sup>2</sup>, d) 100 mA/cm<sup>2</sup>. L'origine des axes est arbitraire.

$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	5	10	25	50	100
$\lambda_{acq}$ (s <sup>-1</sup> )	0,059	0,073	0,35	0,38	0,65
$\langle \sqrt{\Delta R_e} \rangle_{acq}$ ( $\Omega^{1/2}$ )	0,382	0,355	0,348	0,350	0,360
$\langle \Delta R_e^2 \rangle_{acq}^{1/4}$ ( $\Omega^{1/2}$ )	0,432	0,427	0,448	0,461	0,445
$\langle \Delta R_e^2 \rangle_{acq}$ ( $\Omega^2$ )	0,035	0,033	0,040	0,045	0,039
$\epsilon$ (%)	13	20	29	32	24

Tableau III-2. Paramètres déterminés par analyse statistique des enregistrements temporels des fluctuations  $\Delta R_e$  générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M à différentes densités de courant.

premières. L'erreur  $\epsilon$  définie par la relation III-24 varie de 10 à 30 % et l'on peut relier cette erreur à la distribution des amplitudes des sauts  $\Delta R_e$  donnée dans la figure III-9 à titre d'exemple pour les densités de courant de 5 et 25 mA/cm<sup>2</sup>. En accord avec les résultats de Benzaïd *et al.* [III-34], lorsque la distribution des amplitudes est exponentielle comme pour la densité de 25 mA/cm<sup>2</sup>, l'erreur est de l'ordre de 30 %, alors qu'elle est plus faible lorsque les

amplitudes sont mieux réparties comme pour la densité de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le tableau III-2 montre que globalement l'approximation faite dans la relation III-23 est raisonnable dans la mesure où l'erreur  $\epsilon$  ne dépasse guère 30 %.

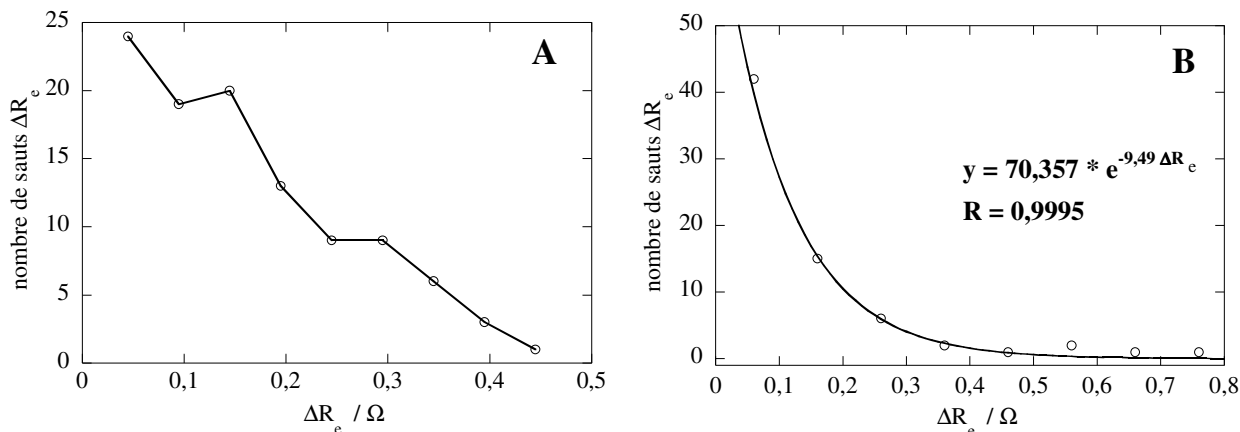


Figure III-9. Histogramme de l'amplitude des sauts de  $\Delta R_e$  dus au départ des bulles d'hydrogène à la densité de courant 5 mA/cm<sup>2</sup> (A) et 25 mA/cm<sup>2</sup> (B).

Les d.s.p. des fluctuations de  $\Delta R_e$  présentent bien un plateau en basse fréquence suivi d'une descente en  $1/f^2$  comme le montre la figure III-10, ce qui permet de les ajuster à la d.s.p. théorique à l'aide de la relation III-17. Il faut noter que les d.s.p. sont obtenues avec une bonne reproductibilité quand on réalise une nouvelle expérience, c'est-à-dire quand on repolite l'électrode avec la procédure décrite dans le paragraphe III-3. Le tableau III-3 regroupe les valeurs de  $\lambda_{dsp}$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle_{dsp}$  obtenues dans les ajustements. En comparant avec les valeurs du tableau III-2, on constate que les valeurs de  $\lambda_{acq}$  et  $\lambda_{dsp}$  sont très proches. Si l'on compare maintenant les valeurs de  $\langle \Delta R_e^2 \rangle_{acq}$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle_{dsp}$  on peut dire également qu'elles sont proches, tout au moins pour les densités de courant inférieures à 50 mA/cm<sup>2</sup>. La différence pour  $i = 100$  mA/cm<sup>2</sup> est certainement liée à la présence d'une bosse sur le plateau basse fréquence qui empêche un ajustement parfait de la d.s.p. mesurée avec la d.s.p. théorique. Si dans l'ajustement on donne plus de poids aux basses fréquences en travaillant sur les valeurs brutes des d.s.p., et non sur leurs logarithmes, on obtient une valeur de  $\langle \Delta R_e^2 \rangle_{dsp}$  égale à 0,030  $\Omega^2$ , plus proche de la valeur de  $\langle \Delta R_e^2 \rangle_{acq}$  égale à 0,039  $\Omega^2$ .

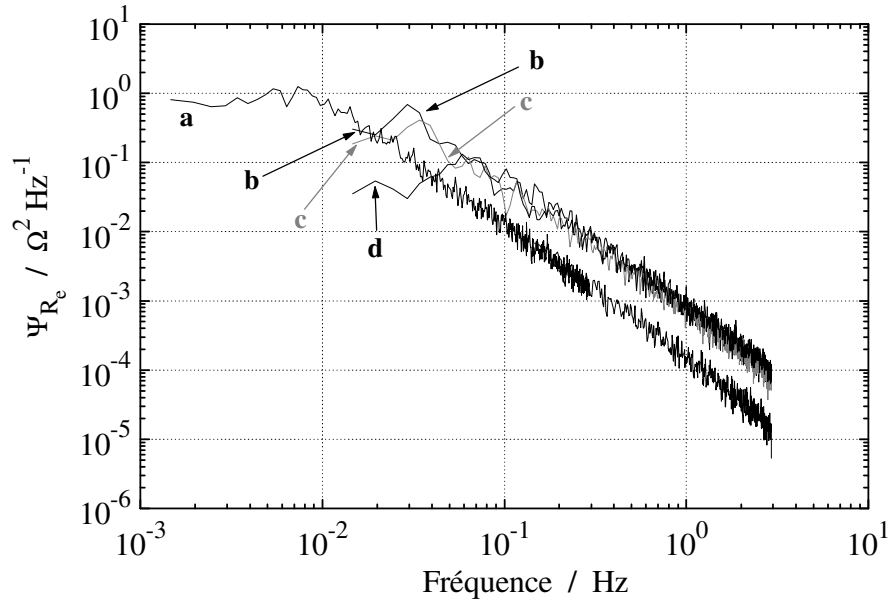


Figure III-10. D.s.p. des fluctuations de  $\Delta R_e$  générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M à différentes densités de courant : a) 10 mA/cm<sup>2</sup>, b) 25 mA/cm<sup>2</sup>, c) 50 mA/cm<sup>2</sup>, d) 100 mA/cm<sup>2</sup>.

$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	5	10	25	50	100
$\lambda_{dsp}$ (s <sup>-1</sup> )	0,052	0,071	0,31	0,34	0,71
$\langle \Delta R_e^2 \rangle_{dsp}$ (Ω <sup>2</sup> )	0,035	0,036	0,049	0,037	0,024

Tableau III-3. Paramètres déterminés à partir des d.s.p. des fluctuations  $\Delta R_e$  générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M à différentes densités de courant.

Dans l'ensemble on peut considérer que pour les densités de courant d'électrolyse inférieures à 100 mA/cm<sup>2</sup>, l'analyse statistique sur les enregistrements temporels et l'analyse spectrale sur les d.s.p. donnent des valeurs de  $\lambda$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  suffisamment proches pour que l'on puisse par la suite utiliser seulement les d.s.p. pour déterminer les paramètres caractéristiques des dégagements gazeux, l'analyse des d.s.p. étant de loin beaucoup moins lourde que l'analyse statistique. La détermination du rayon moyen de départ de bulles  $\langle r_d \rangle$  sera donc faite dans le paragraphe III.4.3 avec la relation III-25 à partir de la valeur de  $\langle \Delta R_e^2 \rangle_{dsp}$  et les valeurs de  $\langle r_d \rangle$  obtenues seront comparées aux valeurs données par le traitement des images.



### III.4.2.2. Dégagement d'hydrogène de densité de courant supérieure à $100 \text{ mA/cm}^2$

La figure III-11A présente trois enregistrements temporels de fluctuations de résistance d'électrolyte correspondant à des dégagements d'hydrogène à la même densité de courant ( $i = 250 \text{ mA/cm}^2$ ). Les conditions expérimentales furent les mêmes (polissage complet : papier émeri jusqu'au grade 4000 puis pâte diamantée jusqu'au grade  $1 \mu\text{m}$  et particules de silice de  $0.05 \mu\text{m}$ ) sauf pour l'enregistrement n°3 pour lequel le polissage de l'électrode a été réduit (papier émeri de grade 1200 uniquement). La figure III-11B montre les enregistrements correspondants mesurés à une densité de courant de  $500 \text{ mA/cm}^2$ .

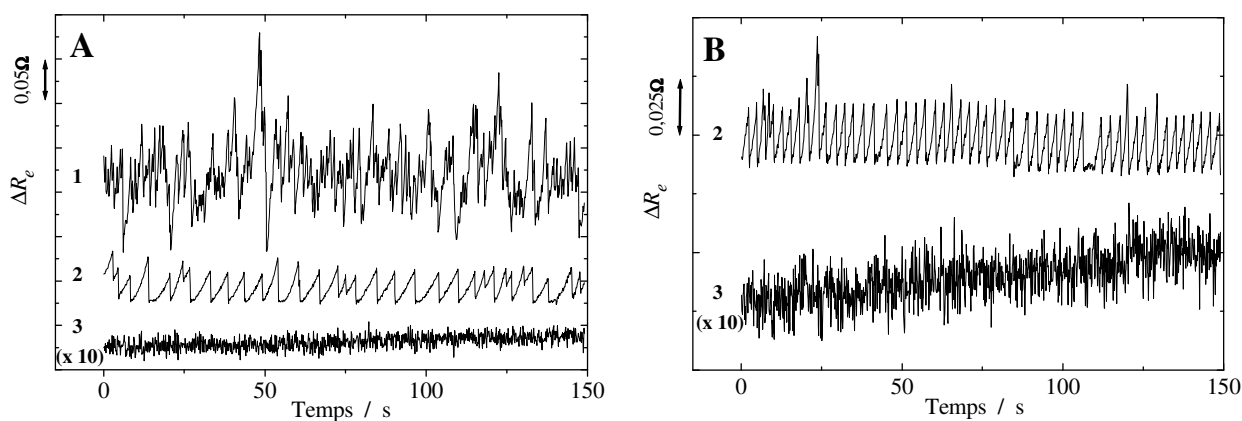


Figure III-11. Enregistrements temporels des fluctuations  $\Delta R_e$  générées par le dégagement d'hydrogène dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M à  $250 \text{ mA/cm}^2$  (A) et  $500 \text{ mA/cm}^2$  (B) et pour différents polissages (1 et 2 : polissage complet, 3 : polissage réduit). Les enregistrements n°3 ont été multipliés par 10 pour une meilleure lisibilité.

Pour ces fortes densités de courant, deux expériences réalisées après la même procédure de polissage ne donnent pas forcément le même type de fluctuations  $\Delta R_e$  comme le montrent les enregistrements 1 et 2 de la figure III-11. Ce manque de reproductibilité des mesures peut être attribué au polissage manuel de l'électrode, qui ne permet pas d'obtenir un état de surface sans défauts, et au fait que pour cette gamme de densité de courant le dégagement d'hydrogène sur la surface de l'électrode est très sensible à cet état de surface.

L'enregistrement n°2 de la figure III-11 montre un régime pseudopériodique lié au détachement quasi-périodique d'une grosse bulle dont on peut estimer la fréquence de détachement :  $\lambda = 0,22 \text{ s}^{-1}$  pour  $i = 250 \text{ mA/cm}^2$  et  $0,35 \text{ s}^{-1}$  pour  $i = 500 \text{ mA/cm}^2$ . Dans le cas

particulier du polissage réduit (enregistrement n°3), l'amplitude des fluctuations est très faible car le dégagement n'est composé que de petites bulles. Ce type d'enregistrement temporel, qui présente l'aspect d'un bruit gaussien en l'absence de transitoires visibles, ne permet pas d'obtenir des informations sur le dégagement gazeux car le signal ne permet pas de distinguer les sauts brutaux liés aux départs des bulles. Ceci est également vrai pour l'enregistrement n°1 où les bulles sont moins nombreuses et plus grosses.

Les d.s.p. correspondant aux enregistrements temporels de la figure III-11 sont présentées dans la figure III-12 avec les mêmes numéros d'expérience. L'écart entre les d.s.p. confirme la non-reproductibilité des expériences observée sur les enregistrements temporels.

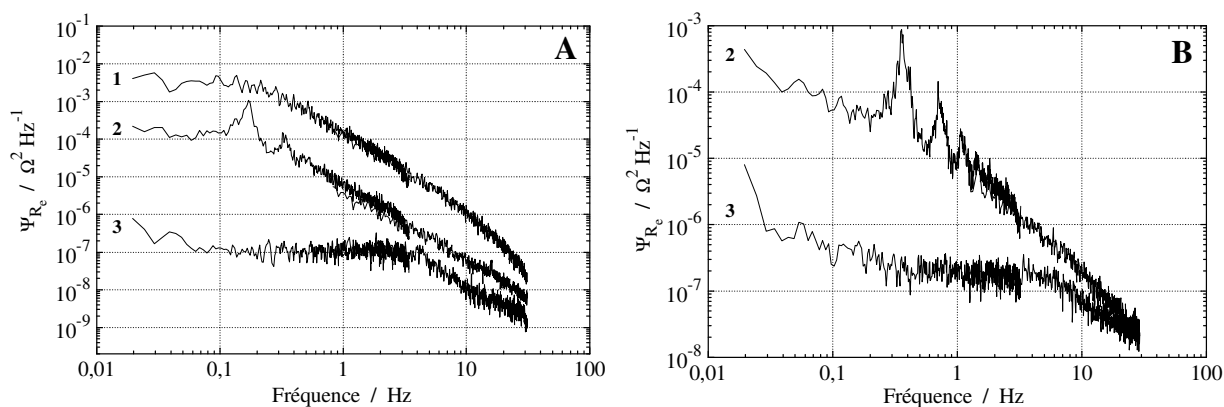


Figure III-12. D.s.p. des fluctuations de  $\Delta R_e$  générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M à  $250 \text{ mA/cm}^2$  (A) et  $500 \text{ mA/cm}^2$  (B) et pour différents polissages (1 et 2 : polissage complet, 3 : polissage réduit).

Sur les d.s.p. n°2 on observe la présence de pics (fondamental + harmoniques) associés au départ quasi-périodique de la grosse bulle mentionnée plus haut. Ce type de spectre a été modélisé par Sahar *et al.* [III-15]. Le modèle permet de déterminer la fréquence moyenne  $\lambda$  du détachement de la bulle pseudopériodique :

$$\lambda = f_p \quad (\text{III-31})$$

où  $f_p$  est la fréquence fondamentale des raies spectrales. Les valeurs de  $\lambda$  données par ce modèle pour les d.s.p. n°2 de la figure III-12 sont respectivement  $0,17 \text{ s}^{-1}$  et  $0,36 \text{ s}^{-1}$ . On constate un bon accord entre ces valeurs et les valeurs calculées à partir des enregistrements temporels. On peut noter qu'hormis ces raies spectrales, les d.s.p. n°2 présentent un plateau basse fréquence suivi d'une décroissance en  $1/f^2$ , ce qui montre la puissance de l'analyse

spectrale qui donne davantage d'informations dans ce cas que l'enregistrement temporel qui ne montre que le départ de la bulle pseudopériodique.

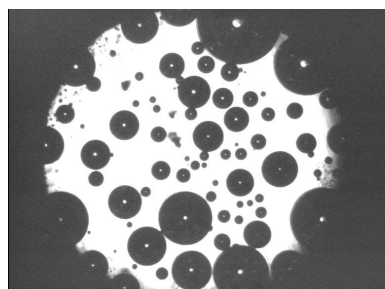
Pour les dégagements d'hydrogène à forte densité de courant, on peut donc conclure, en dehors des problèmes de non-reproductibilité lié au polissage manuel, que l'analyse statistique est impossible puisque les enregistrements temporels ne montrent pas de sauts brutaux liés aux départs des bulles (sauf s'il existe un ou deux sites de départ de bulles pseudopériodiques) du fait du trop grand nombre de départs de bulles. Seule l'analyse spectrale peut être effectuée puisque les d.s.p. présentent bien un plateau en basse fréquence suivi d'une décroissance en  $1/f^2$ . Le rayon moyen de départ des bulles et la fréquence moyenne du détachement seront donc calculés par ajustement des d.s.p. expérimentales sur la d.s.p. théorique III-17 pour obtenir les paramètres  $\lambda$  et  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$ , puis en utilisant la relation III-25. Les résultats seront ensuite comparés à ceux donnés par le traitement des images du dégagement.

### III.4.3. Calcul du rayon moyen de détachement des bulles et comparaison aux images

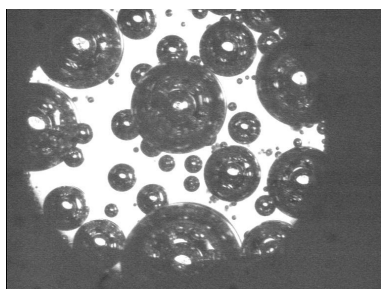
Dans cette partie nous allons déterminer le rayon moyen et la fréquence moyenne de détachement des bulles d'hydrogène se dégageant à différentes densités de courant à partir des images vidéo du dégagement gazeux et nous comparerons les résultats à ceux donnés par l'analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte.

#### III.4.3.1. Dégagement d'hydrogène de densité de courant inférieure à $100 \text{ mA/cm}^2$

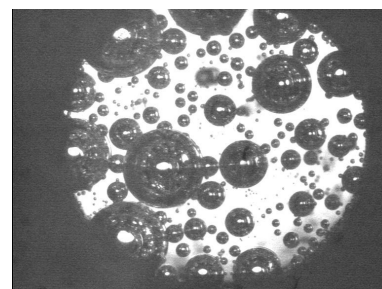
Des images typiques du dégagement d'hydrogène sur une électrode de platine horizontale en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à différentes densités de courant sont présentées dans la figure suivante :



$i = 5 \text{ mA/cm}^2$



$i = 10 \text{ mA/cm}^2$



$i = 25 \text{ mA/cm}^2$

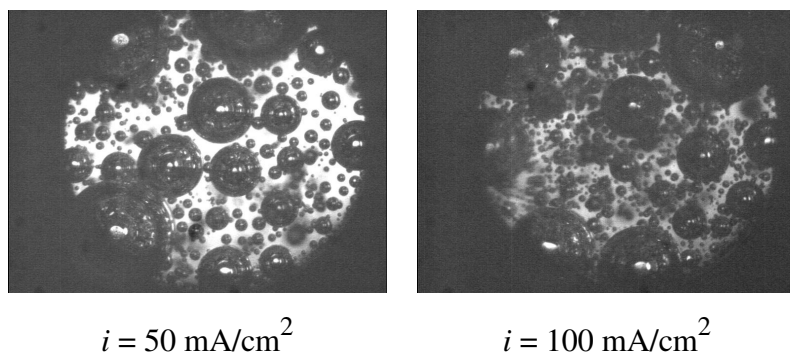


Figure III-13. Images du dégagement d'hydrogène se dégageant sur une électrode de platine (diamètre 5 mm) en milieu  $H_2SO_4$  1M à différentes densités de courant.

Nous constatons que le dégagement est constitué de bulles de toutes tailles, petites et grosses bulles étant réparties uniformément sur l'électrode. La distribution des tailles de bulle en train de grossir sur l'électrode a été calculée à l'aide du programme décrit au paragraphe III-5 du chapitre I qui permet de déterminer automatiquement le rayon et la position de chaque bulle. L'histogramme du rayon des bulles est donné dans la figure III-14 uniquement pour les faibles densités de courant car le nuage de petites bulles se dégageant de la surface de l'électrode aux densités supérieures à  $25 \text{ mA/cm}^2$  empêche la détermination correcte du contour des bulles. On peut constater que la distribution de la taille des bulles suit une loi exponentielle, avec donc beaucoup plus de petites bulles que de grosses bulles.

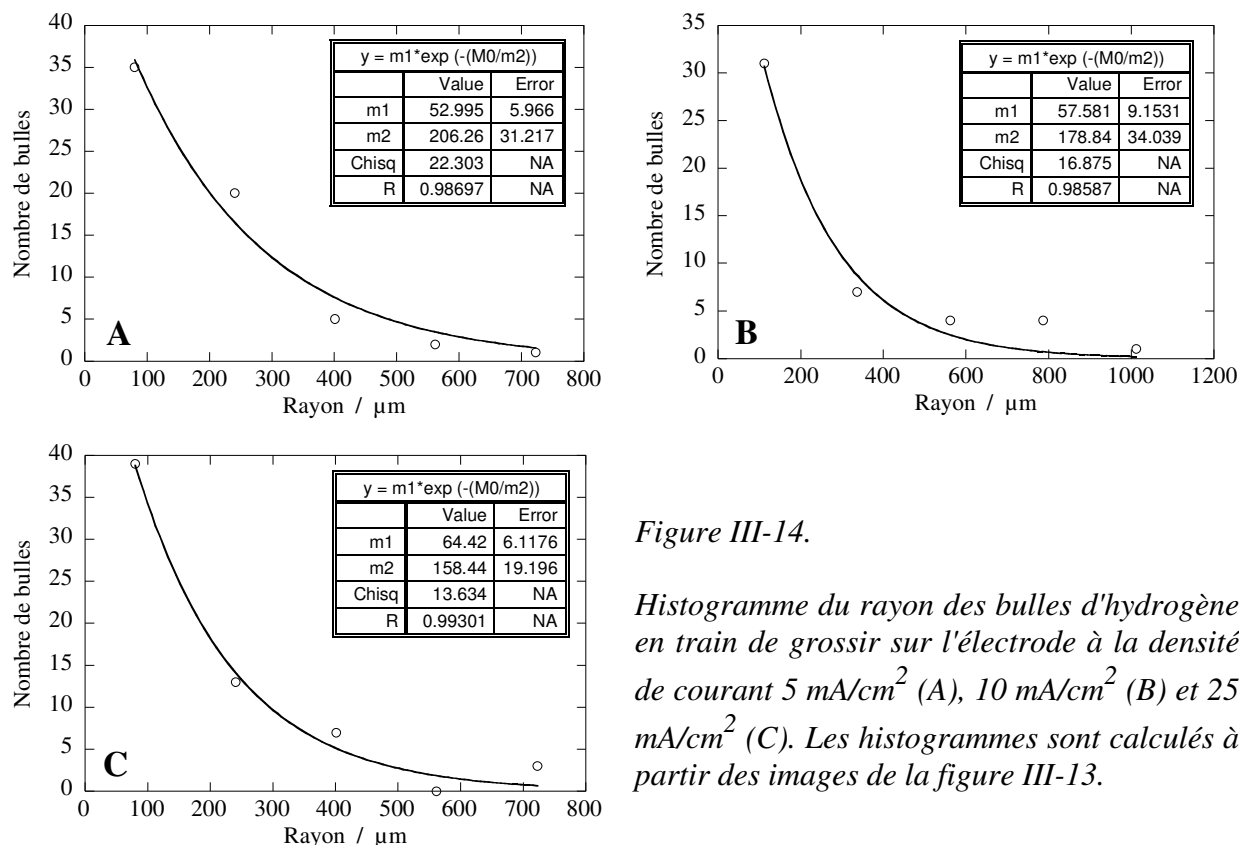


Figure III-14.

Histogramme du rayon des bulles d'hydrogène en train de grossir sur l'électrode à la densité de courant  $5 \text{ mA/cm}^2$  (A),  $10 \text{ mA/cm}^2$  (B) et  $25 \text{ mA/cm}^2$  (C). Les histogrammes sont calculés à partir des images de la figure III-13.

L'analyse des séquences d'images du dégagement montre que le détachement des bulles de la surface de l'électrode se fait soit par le départ d'une seule bulle, soit plus fréquemment par coalescence instantanée de deux ou plusieurs bulles suivie d'un départ immédiat, ce qui se traduit par un seul saut  $\Delta R_e$  sur l'enregistrement temporel des fluctuations de résistance d'électrolyte. Dans ce dernier cas, il est difficile de visualiser la bulle résultante sur les images ; pour estimer sa taille, nous mesurons les rayons des bulles juste avant leur coalescence et nous calculons la somme de leurs volumes qui donne le volume de la bulle résultante dont nous déduisons son rayon de départ. Seules les départs de bulles dont on a pu identifier le saut  $\Delta R_e$  dans l'enregistrement temporel sont comptabilisées : si plusieurs phénomènes se déroulent sur l'électrode, comme la coalescence de deux bulles sans départ de la bulle résultante d'un côté de l'électrode et le départ d'une bulle d'un autre côté de l'électrode, le départ de cette dernière n'est pas pris en compte car on ne connaît pas sa contribution dans l'amplitude du saut  $\Delta R_e$  correspondant.

Après avoir mesuré ou calculé les rayons des  $N_b$  bulles qui se détachent dans plusieurs séquences d'images pour une densité de courant donnée (les paramètres de mesure sont donnés dans le tableau III-1), on calcule le rayon moyen  $r_{d,ima}$  de ces  $N_b$  bulles. On détermine également la fréquence moyenne  $\lambda_{ima}$  de détachement en divisant le nombre  $N_b$  de bulles analysées par la durée d'enregistrement  $N_{acq} T_{acq}$ . Les résultats sont donnés dans le tableau

$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	5	10	25	50	100
$N_b$	34	33	18	21	7
$\lambda_{ima}$ (s <sup>-1</sup> )	0,055	0,055	0,21	0,26	0,17
$r_{d,ima}$ (μm)	592	685	594	764	755
$r_{d,dsp}$ (μm)	777	830	950	910	840

Tableau III-4. Paramètres déterminés à partir des images vidéo ( $N_b$  : nombre de départs de bulles,  $\lambda_{ima}$  et  $r_{b,ima}$  : fréquence et rayon moyens de détachement des bulles), et des d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  ( $r_{d,dsp}$  : rayon moyen de détachement des bulles).

III-4 où sont données également les valeurs du rayon moyen  $r_{d,dsp}$  calculées à partir des d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  par la relation III-25 en prenant la valeur empirique de 0,4 pour le coefficient  $\alpha_e$  [III-29]. Si l'on compare les valeurs de  $\lambda_{ima}$  à celles de  $\lambda_{acq}$  du tableau III-2 ou à celles de  $\lambda_{dsp}$  du tableau III-3, on constate que ces valeurs sont équivalentes à faible densité de courant ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ) mais qu'au fur et à mesure que la densité augmente, l'écart entre les valeurs augmente, la valeur de  $\lambda_{ima}$  devenant de plus en plus petite par rapport à celles de  $\lambda_{acq}$  et  $\lambda_{dsp}$ . Ceci s'explique par le fait que l'intervalle de temps  $\Delta t_{ima}$  entre deux images successives est trop long, ce qui ne permet pas de repérer toutes les bulles qui se détachent. De plus, comme on le verra au paragraphe III.4.4, chaque saut de résistance d'électrolyte ne correspond pas forcément à un départ de bulles, il peut être dû à la coalescence de deux bulles sans départ de la bulle résultante. On verra également que les phénomènes complexes, difficiles à attribuer à un saut  $\Delta R_e$  et donc non pris en compte dans l'analyse des images, sont plus nombreux quand le courant d'électrolyse augmente (numérotés 4 dans la figure III-16).

Le tableau III-4 montre que le rayon donné par la d.s.p. est assez proche, mais toujours supérieur, à celui donné par les images. Ceci peut en partie être expliqué par le fait que dans certaines images on voit plusieurs phénomènes différents qui ne donnent qu'un saut  $\Delta R_e$  de grande amplitude : ce type de saut est pris en compte dans le calcul de la d.s.p. mais les bulles correspondantes ne sont pas comptabilisées dans le calcul de  $r_{d,ima}$  comme il vient d'être expliqué. La légère divergence entre  $r_{d,ima}$  et  $r_{d,dsp}$  peut provenir également de la valeur empirique de 0,4 utilisée pour le coefficient  $\alpha_e$  dans la relation III-25 et des approximations utilisées dans le calcul de  $r_{d,dsp}$  (relation III-23). Toutefois, on peut quand même conclure que le modèle théorique permet de déterminer les paramètres caractéristiques du dégagement gazeux de façon satisfaisante dans cette gamme de densité de courant.

### III.4.3.2. Dégagement d'hydrogène de densité de courant supérieure à $100 \text{ mA/cm}^2$

Les images du dégagement d'hydrogène sur une électrode de platine à une densité de courant de 250 et  $500 \text{ mA/cm}^2$  sont présentées dans la figure suivante (numérotation des expériences identique à celle de la figure III-11) :

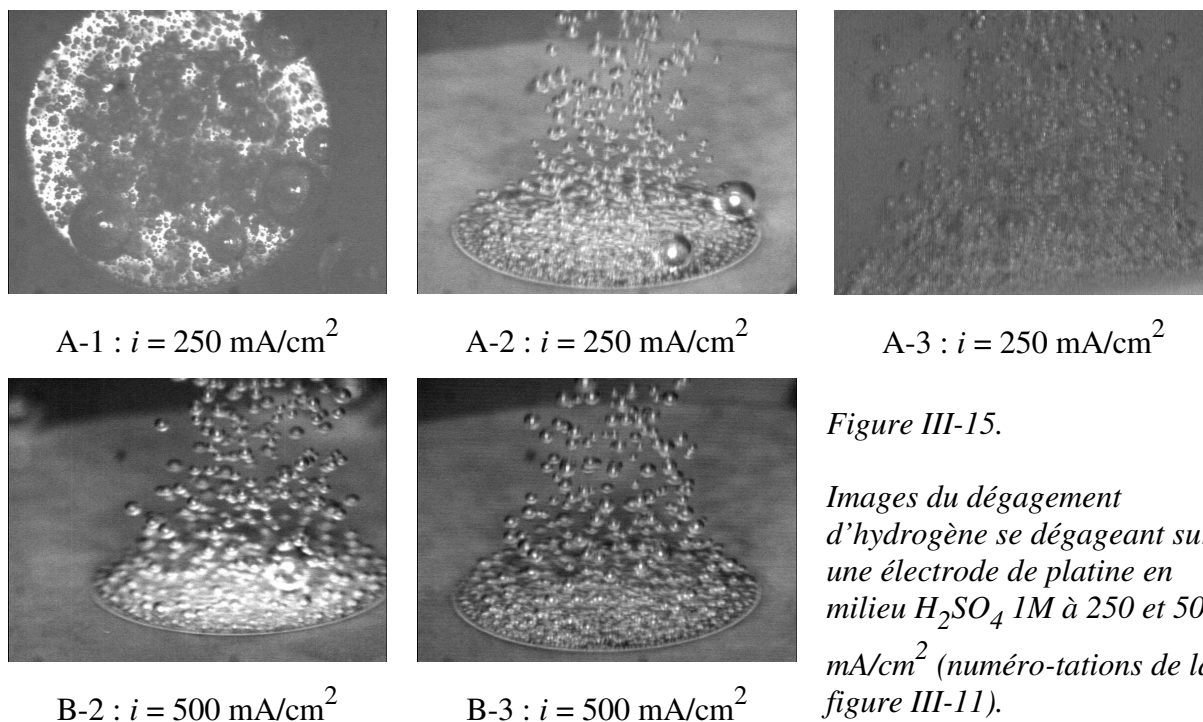


Figure III-15.

*Images du dégagement d'hydrogène se dégageant sur une électrode de platine en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M à 250 et 500  $\text{mA/cm}^2$  (numéro-tations de la figure III-11).*

Le dégagement a été filmé avec une caméra placée sur le côté de la cellule afin d'éviter le nuage de petites bulles qui partent de la surface de l'électrode et qui la masque comme sur l'image A-1. On observe sur cette image de grosses bulles qui grossissent, bien sûr, beaucoup plus lentement que les petites : ces grosses bulles sont à l'origine de l'amplitude importante de la d.s.p.  $\Psi_{R_e}$ , la contribution des petites bulles étant négligeable. Au contraire, lorsque seulement de petites bulles se dégagent de l'électrode (images A-3 et B-3) l'amplitude de la d.s.p. est beaucoup plus faible. Sur les images A-2 et B-2 on voit les grosses bulles qui se dégagent de façon pseudopériodique et qui sont responsables des pics sur la d.s.p.

Pour cette gamme de densité de courant, il est impossible de déterminer la fréquence de détachement des bulles à la vitesse classique d'acquisition de la caméra vidéo (25 images par seconde) car le dégagement est trop rapide. Pour cette raison nous avons utilisé le mode 50 images par seconde décrit au chapitre I et correspondant à l'acquisition d'une image toutes les 20 ms (comme pour l'image A-3). Il est alors possible de repérer le déplacement d'une bulle donnée entre deux images successives. Le calcul de la fréquence moyenne de détachement a été fait en comptant, entre deux images successives, le nombre de bulles ayant franchi une ligne horizontale au-dessus de l'électrode.

Dans le cas du dégagement uniforme de petites bulles (images A-3, B-3), l'analyse des images donne des valeurs de  $\lambda_{ima}$  comprises entre 600 et 3000 s<sup>-1</sup> très largement supérieures aux valeurs de  $\lambda_{dsp}$  données par les d.s.p. qui ne dépassent pas 40 s<sup>-1</sup>. Ce très gros écart entre les valeurs de fréquence moyenne s'explique certainement par le fait que lorsque le bruit est généré uniquement par des petites bulles, le modèle théorique basé sur un processus de renouvellement n'est plus valable car les départs de bulles ne sont plus indépendants entre eux. Il est possible aussi que le départ de plusieurs bulles simultanément produise un seul saut  $\Delta R_e$  sur le signal de résistance d'électrolyte. Lorsque de grosses bulles se dégagent (image A-1) la valeur de fréquence moyenne donnée par la d.s.p. ( $\lambda_{dsp} = 1,2$ ) correspond bien à la fréquence de départ des grosses bulles. Il en va de même pour le dégagement pseudopériodique de grosses bulles (images A-2, B-2).

Le tableau III-5 regroupe les valeurs de rayon moyen de détachement des bulles  $r_{d,ima}$  et  $r_{d,dsp}$  données respectivement par les images et les d.s.p. On constate que lorsque le dégagement s'effectue par le départ de grosses et de petites bulles (images A-1, A-2, B-2), le rayon moyen donné par la d.s.p. correspond à celui des grosses bulles. Lorsqu'au contraire seules de petites bulles se dégagent (images A-3, B-3), la valeur de  $r_{d,dsp}$  correspond à peu près au rayon moyen des petites bulles qui se dégagent, résultat étonnant dans la mesure où le modèle de dégagement par processus de renouvellement ne semble pas valide pour les forts

$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	250 (A-1)	250 (A-2)	250 (A-3)	500 (B-2)	500 (B-3)
$N_b$	6*	9*	10	4*	10
$r_{d,ima}$ (μm)	394	300	85	312	72
$r_{d,dsp}$ (μm)	480	260	90	260	59

Tableau III-5. Paramètres déterminés à partir des images vidéo ( $N_b$  : nombre de départs de bulles, le symbole \* indique que seules les grosses bulles sont considérées,  $r_{d,ima}$  : rayon moyen de détachement des bulles), et des d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  ( $r_{d,dsp}$  : rayon moyen de détachement des bulles).



dégagement gazeux dans la mesure où il ne donne pas de valeur cohérente  $\lambda_{dsp}$  pour la fréquence moyenne de dégagement.

#### **III.4.4. Analyse individuelle des sauts de résistance d'électrolyte**

Jusqu'ici l'analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte et celle des images ont été réalisées indépendamment en considérant que chaque saut  $\Delta R_e$  de résistance était dû au départ d'une bulle. La synchronisation des acquisitions des signaux et des images expliquée au chapitre I permet de réellement coupler les analyses du bruit et des images, en identifiant l'origine de chaque saut de résistance dans la séquence d'images enregistrées.

##### **III.4.4.1. Origine des sauts de résistance d'électrolyte**

La figure III-16 présente trois enregistrements temporels des fluctuations de résistance d'électrolyte dans lesquels chaque saut  $\Delta R_e$  est affecté d'un numéro qui indique l'origine du saut : 1 pour un départ de bulle classique sans coalescence avec une bulle voisine, 2 pour le départ d'une bulle résultant de la coalescence de deux ou plusieurs bulles, 3 pour la coalescence de deux ou plusieurs bulles sans départ de la bulle résultante, et 4 pour des phénomènes complexes pour lesquels il n'est pas possible d'attribuer l'amplitude  $\Delta R_e$  d'un saut à un départ de bulles de taille et position précises (cas par exemple de la coalescence de deux bulles d'un côté de l'électrode avec ou sans départ de la bulle résultante et du départ d'une bulle de l'autre côté de l'électrode). Pour l'affectation des numéros sur chaque saut, nous avons utilisé la technique de couplage bruit - image utilisant un seul signal de synchronisation (figure I-13) pour les densités de courants de faibles valeurs ( $i = 5, 10$  et  $25 \text{ mA/cm}^2$ ) et celle utilisant deux signaux de synchronisation (figure I-16) pour les dégagements gazeux plus rapides ( $i \geq 50 \text{ mA/cm}^2$ ) qui nécessitent une bonne précision des instants de prise d'image sur les enregistrements temporels de résistance d'électrolyte.

On peut constater que l'on est loin de la situation longtemps supposée avant le couplage des techniques d'acquisition simultanée des signaux aléatoires et des images : le départ d'une bulle résulte très souvent de la coalescence de deux ou plusieurs bulles et chaque saut de résistance d'électrolyte ne correspond pas nécessairement à un départ de bulles mais simplement

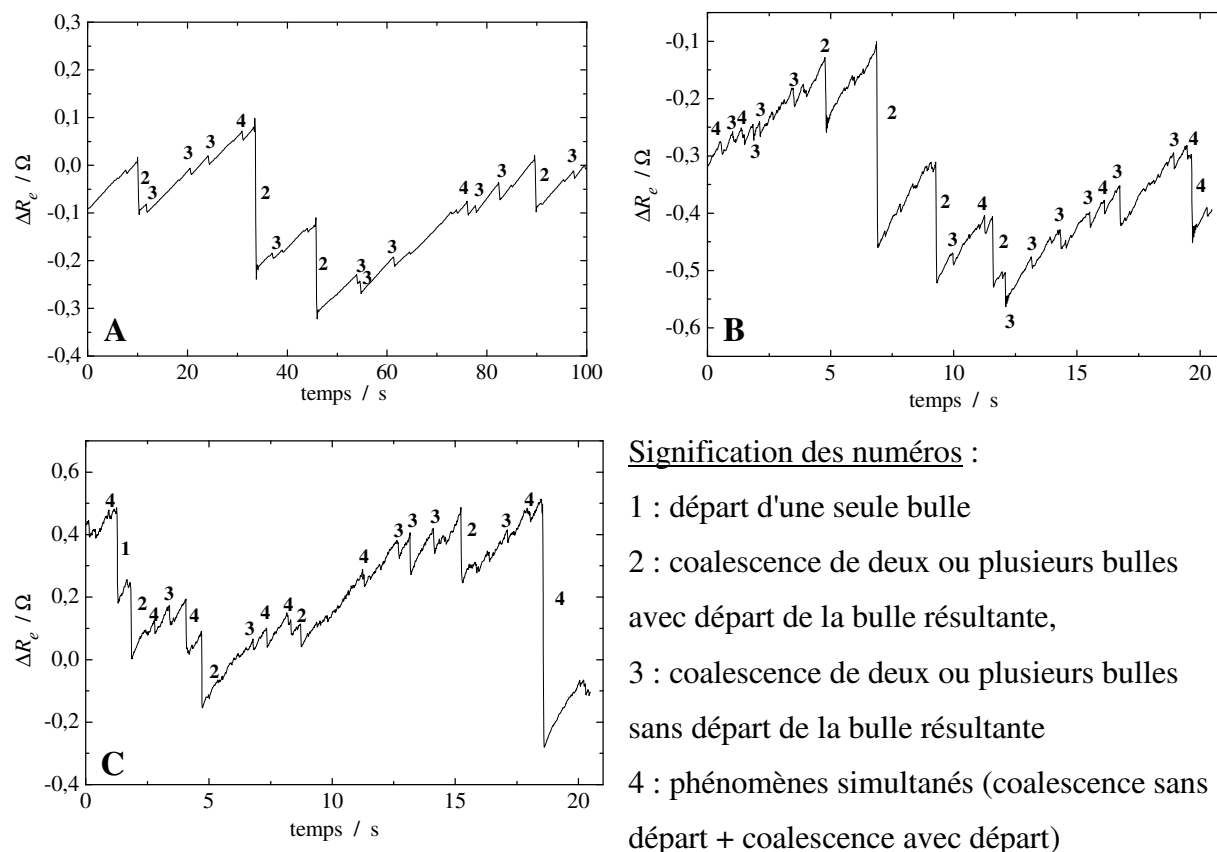


Figure III-16. Origine des fluctuations  $\Delta R_e$  générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M à  $5 \text{ mA/cm}^2$  (A),  $25 \text{ mA/cm}^2$  (B) et  $100 \text{ mA/cm}^2$  (C). L'origine des axes est arbitraire.

à la coalescence de deux bulles qui restent attachées à l'électrode. Ce résultat fondamental remet en cause l'analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte faite jusqu'à présent et est probablement à l'origine des désaccords présentés plus haut entre les résultats des analyses du bruit et des images. Néanmoins, faute de temps et devant la complexité d'une modélisation plus réaliste des sauts de résistance, nous nous sommes contentés du modèle empirique basé sur le processus ponctuel de renouvellement qui donne des résultats satisfaisants à faible courant d'électrolyse.

#### III.4.4.2. Amplitude des sauts de résistance d'électrolyte dus au départ d'une bulle

Sur les 16 enregistrements temporels des fluctuations de résistance d'électrolyte analysés entre  $5$  et  $100 \text{ mA/cm}^2$  (tableau III-1) seules une dizaine de sauts  $\Delta R_e$  ont eu pour origine le départ simple de bulles sans coalescence (n°1), ce qui est très peu. Connaissant la position et la taille de ces bulles, il est possible de calculer la variation de résistance

normalisée  $\Delta R_{e,norm}$  produite par ces bulles à l'aide de la technique de calcul par collocation décrite au chapitre II et de comparer ces valeurs théoriques aux valeurs expérimentales. Les valeurs sont reportées dans le tableau III-6 où le paramètre  $p$  défini ci-dessous est la variation relative entre les résistances normalisées théorique et expérimentale:

$$p = \frac{|\Delta R_e| / \langle R_e \rangle - \Delta R_{e,norm}}{\Delta R_{e,norm}} \quad (\text{III-32})$$

L'analyse des résultats sur ce tableau n'est pas simple : en effet, au paragraphe II.4 du chapitre II, nous avons montré sur le plan théorique, puis expérimental avec une bi-électrode, que l'amplitude du saut  $\Delta R_e$  dû au départ d'une bulle était plus important lorsque d'autres bulles étaient en train de croître sur l'électrode. C'est bien ce que l'on observe dans 7 cas sur 10 sur le tableau III-6, où la valeur expérimentale du rapport  $|\Delta R_e| / \langle R_e \rangle$  entre l'amplitude mesurée du saut de résistance d'électrolyte et la résistance d'électrolyte moyenne  $\langle R_e \rangle$  est supérieure à la valeur théorique  $\Delta R_{e,norm}$ , mais c'est l'inverse dans 3 autres cas. L'explication pourrait provenir du fait que la résistance de Newman  $R_{e,N}$  dans le cas théorique (relation II-16) est définie entre l'électrode de travail et la contre-électrode placée à l'infini ( $R_{e,N}$  vaut environ 2,5  $\Omega$ ), alors que la mesure de la valeur moyenne  $\langle R_e \rangle$  est faite entre les électrodes de travail et de référence distantes de 6 cm. Si l'on considère comme référence la situation où il n'y a pas de bulles sur l'électrode (courant d'électrolyse nul) on prend alors pour  $\langle R_e \rangle$  une valeur légèrement inférieure à  $R_{e,N} \approx 2,5 \Omega$  pour tenir compte du fait que l'électrode de référence n'est pas à l'infini (on mesure en pratique une valeur de 1,9  $\Omega$ ) : dans ce cas, les 10 valeurs expérimentales de  $\Delta R_e$  sont largement supérieures aux valeurs théoriques correspondantes et les 10 valeurs de  $p$  du tableau précédent sont toutes largement positives.

On peut dire globalement que l'amplitude expérimentale des sauts  $\Delta R_e$  dépend de la position et de la taille des bulles qui se dégagent mais elle dépend également de l'encombrement de l'électrode par les autres bulles et il est difficile à l'heure actuelle de quantifier cette contribution. Des mesures complémentaires dans une cellule, comme le cristalliseur avec la contre-électrode en graphite utilisé au chapitre II, où la valeur moyenne  $\langle R_e \rangle$  est proche de la valeur de Newman en l'absence de bulles sont nécessaires pour

n°	$i$ mA/cm <sup>2</sup>	$r_d$ µm	$r_d/a_e$	$x_0$ mm	$X_0$	$\Delta R_{e,norm}$ %	$ \Delta R_e $ mΩ	$\langle R_e \rangle$ Ω	$ \Delta R_e /\langle R_e \rangle$	$p$ %
1	5	812	0,325	2,17	0,868	2,796	0,182	4,3	4,23	51
2	5	725	0,290	2,18	0,871	2,232	0,128	4,3	2,98	33
3	5	804	0,322	2,40	0,960	2,842	0,109	4,3	2,53	-11
4	5	958	0,383	2,30	0,920	3,918	0,137	4,3	3,19	-19
5	10	698	0,279	2,45	0,980	2,178	0,133	4,4	3,03	39
6	10	285	0,114	0,53	0,213	0,087	0,006	4,4	0,14	58
7	25	377	0,151	1,85	0,741	0,366	0,029	4,1	0,70	92
8	25	369	0,148	1,52	0,607	0,265	0,028	4,1	0,68	155
9	50	1147	0,459	2,11	0,845	5,403	0,166	3,9	4,24	-21
10	100	950	0,380	2,02	0,807	3,676	0,306	4,0	7,65	108

Tableau III-6. Amplitude normalisée théorique  $\Delta R_{e,norm}$  et expérimentale  $|\Delta R_e|/\langle R_e \rangle$  du saut de résistance d'électrolyte dû au départ d'une bulle dont les position et rayon sont donnés par les images ( $r_d$  et  $r_d/a_e$  : rayon et rayon normalisé de détachement,  $x_0$  et  $X_0$  : distance axiale et distance axiale normalisée entre les centres de la bulle et de l'électrode). Le rapport  $p$  est défini par la relation III-32.

comprendre comment la valeur moyenne  $\langle R_e \rangle$  dépend du courant d'électrolyse et de l'écrantage des bulles. Il est en effet curieux que  $\langle R_e \rangle$  dépende assez peu du courant d'électrolyse dans le tableau III-6 et que dans l'expérience avec la bi-électrode au chapitre II (figure II-20) la valeur de  $R_{e2,sans}$  varie d'environ 130 mΩ autour d'une valeur moyenne de 4 Ω, bien supérieure à la résistance de Newman sans bulles, alors que lorsque la bulle part de la microélectrode, il ne reste aucune bulle sur la bi-électrode. On peut se demander si la conductivité de l'électrolyte près de l'électrode ne serait pas diminuée par la présence d'hydrogène dissous.

### III.5. ORIGINE DES FLUCTUATIONS DE POTENTIEL

La formation et le départ des bulles sur l'électrode induisent des fluctuations du potentiel d'électrode qui peuvent avoir deux origines possibles, ohmique et/ou faradique :

$$\Delta V = \Delta R_e I + \Delta E \quad (\text{III-33})$$

où  $\Delta R_e I$  représente les fluctuations de chute ohmique dues à la perturbation de la distribution primaire des lignes de courant par les bulles : ces fluctuations peuvent être assimilées à des fluctuations de surface active de l'électrode par l'écrantage des bulles. D'autre part,  $\Delta E$  représente les fluctuations de potentiel faradique liées à la perturbation des distributions

secondaire (due aux fluctuations de surface active par effet d'écrantage) et tertiaire (due aux fluctuations de concentration de l'hydrogène dissous). Dans cette partie, nous allons déterminer l'origine des fluctuations de potentiel  $\Delta V$  lors du dégagement d'hydrogène sur une électrode de platine horizontale pour des densités de courant d'électrolyse entre 5 et 500 mA/cm<sup>2</sup>.

### III.5.1. Dégagement d'hydrogène de densité de courant inférieure à 100 mA/cm<sup>2</sup>

La figure III-17 représente des enregistrements temporels typiques des fluctuations de potentiel et de chute ohmique pour une densité de courant comprise entre 5 et 100 mA/cm<sup>2</sup> :

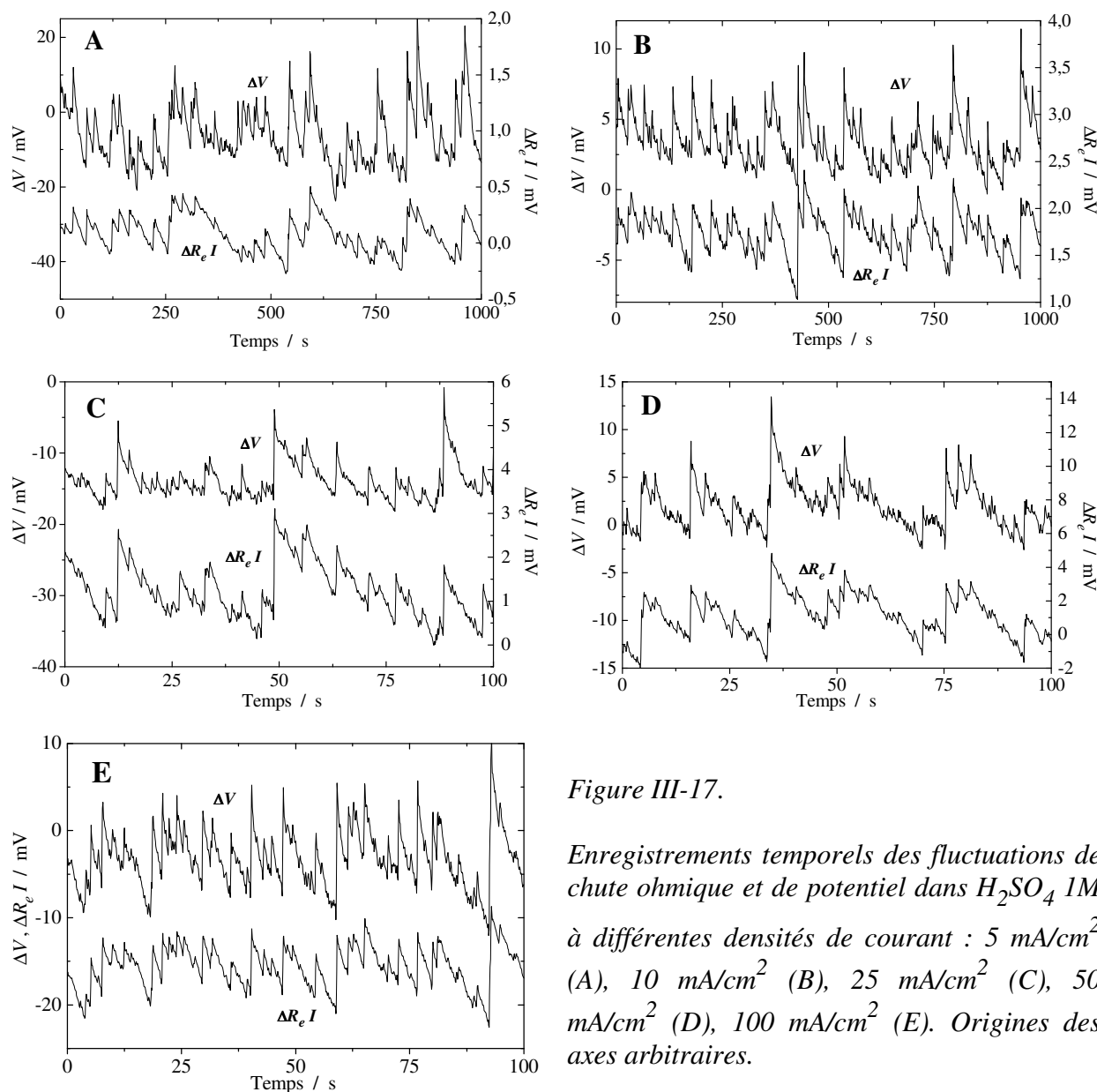


Figure III-17.

Enregistrements temporels des fluctuations de chute ohmique et de potentiel dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M à différentes densités de courant : 5 mA/cm<sup>2</sup> (A), 10 mA/cm<sup>2</sup> (B), 25 mA/cm<sup>2</sup> (C), 50 mA/cm<sup>2</sup> (D), 100 mA/cm<sup>2</sup> (E). Origines des axes arbitraires.

Hormis le fait que les départs de bulles se traduisent toujours par des sauts brutaux de potentiel et de chute ohmique vers les potentiels positifs ( $\Delta V > 0$ ,  $\Delta R_e < 0$ ,  $I < 0$ ), il faut bien noter la différence d'amplitude entre les fluctuations de potentiel et de chute ohmique (de l'ordre de  $20 \text{ mV}_{cc}$  pour  $\Delta V$  et  $0,5 \text{ mV}_{cc}$  pour  $\Delta R_e I$  à  $5 \text{ mA/cm}^2$ ). Au fur et à mesure que la densité de courant augmente, l'écart se restreint entre ces amplitudes : il ne reste qu'un facteur 2 de différence à  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Ceci indique qu'à faible densité de courant, les fluctuations de potentiel sont essentiellement dues aux fluctuations de concentration en hydrogène dissous et aux fluctuations de surface dues aux perturbations de la distribution secondaire des lignes de courant par les bulles. Comme ces dernières sont vraisemblablement égales à  $\Delta R_t I$ , où  $R_t$  est la résistance de transfert de l'électrode [III-28], et donc proportionnelles au courant, il est très probable qu'elles soient prépondérantes au-delà de  $50 \text{ mA/cm}^2$ .

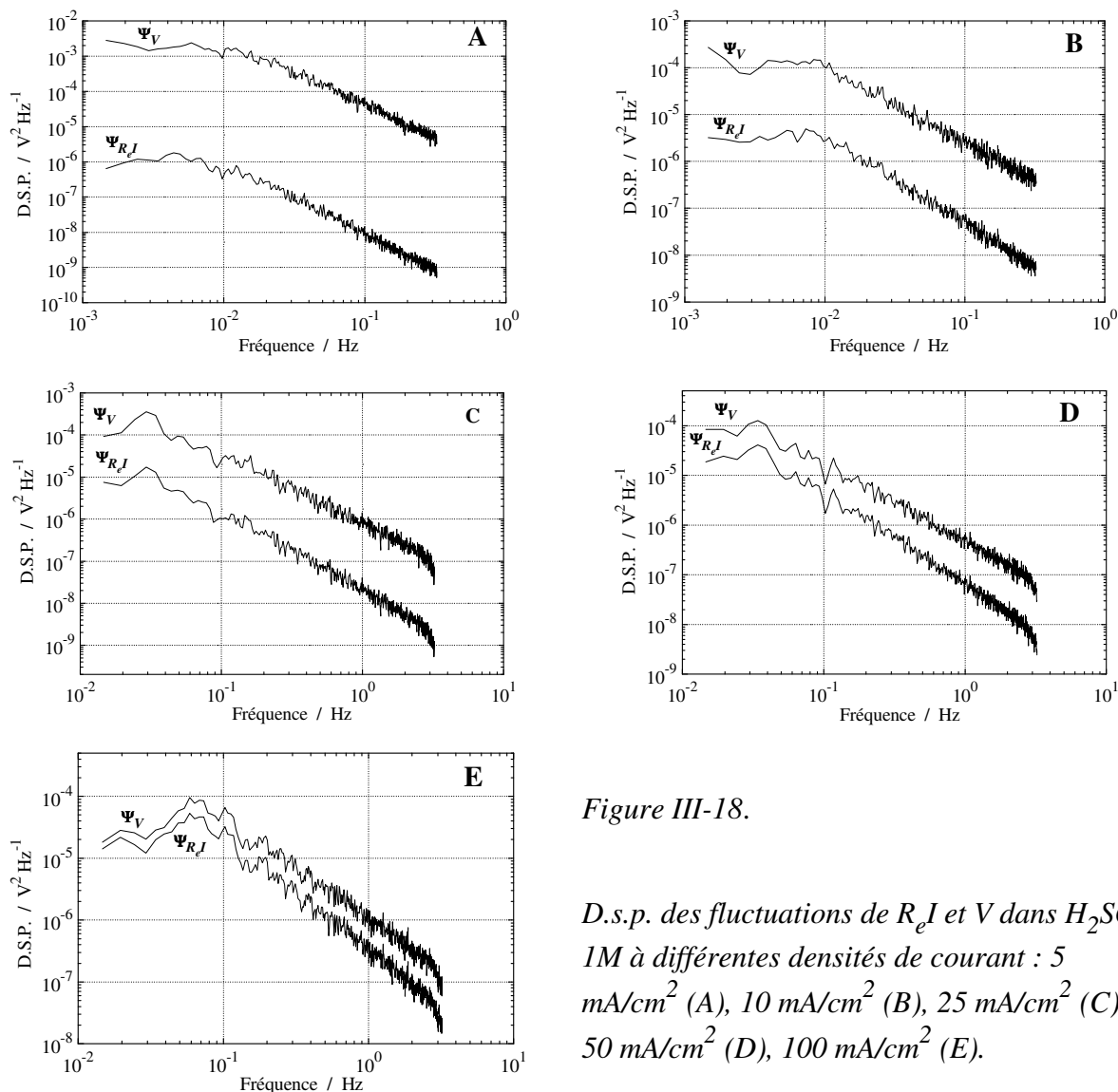


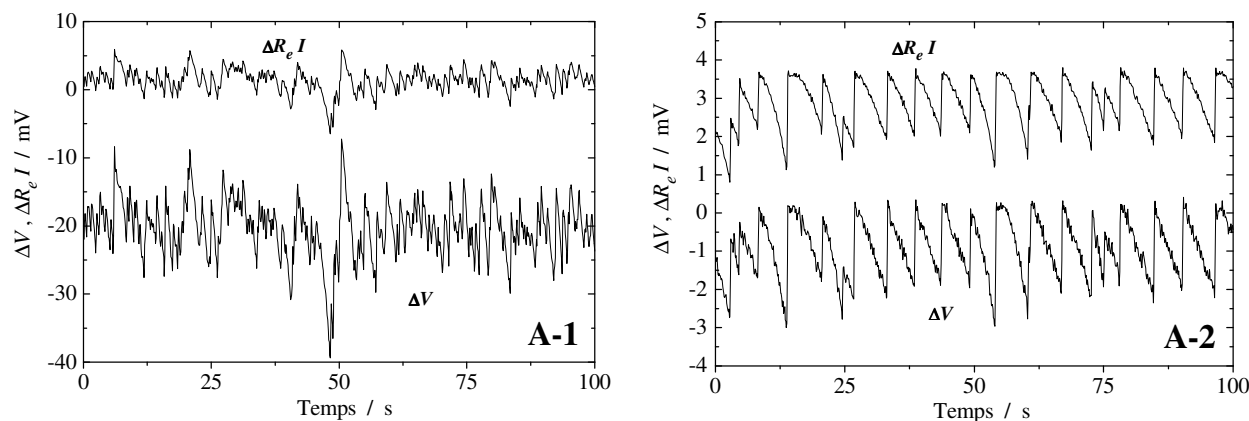
Figure III-18.

D.s.p. des fluctuations de  $R_e I$  et  $V$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M à différentes densités de courant :  $5 \text{ mA/cm}^2$  (A),  $10 \text{ mA/cm}^2$  (B),  $25 \text{ mA/cm}^2$  (C),  $50 \text{ mA/cm}^2$  (D),  $100 \text{ mA/cm}^2$  (E).

Les d.s.p. correspondants à ces enregistrements temporels présentent un plateau en basse fréquence suivi d'une décroissance très proche de  $1/f^2$  pour la plupart des d.s.p.  $\Psi_{R_e I}$  et plus proche de  $1/f^{3/2}$  pour les d.s.p.  $\Psi_V$  (figure III-18). On peut noter une très grande similitude dans les petites variations (dont l'amplitude est liée au nombre d'enregistrements temporels utilisés pour le calcul de la d.s.p.) observées sur les d.s.p.  $\Psi_{R_e I}$  et  $\Psi_V$  à partir de la densité de courant  $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ . En dessous de cette valeur, la différence entre ces variations montre qu'il y a deux sources de bruit, les fluctuations de concentration et celles de surface active. Au-dessus de cette valeur la très grande corrélation entre  $\Psi_V$  et  $\Psi_{R_e I}$  montre que les fluctuations de potentiel sont, comme les fluctuations de chute ohmique, dues exclusivement à des fluctuations de surface active de l'électrode. Comme le suggéraient les enregistrements temporels, les fluctuations de concentration en hydrogène dissous sont négligeables au-delà de  $50 \text{ mA/cm}^2$ .

### III.5.2. Dégagement d'hydrogène de densité de courant supérieure à $100 \text{ mA/cm}^2$

Les enregistrements temporels de fluctuations de potentiel et de chute ohmique mesurées dans les conditions de la figure III-11 à  $250$  et  $500 \text{ mA/cm}^2$  sont présentés dans la figure III-19. On rappelle que les enregistrements sont faits après un polissage complet de l'électrode (courbes 1 et 2) ou un polissage réduit (courbe 3).



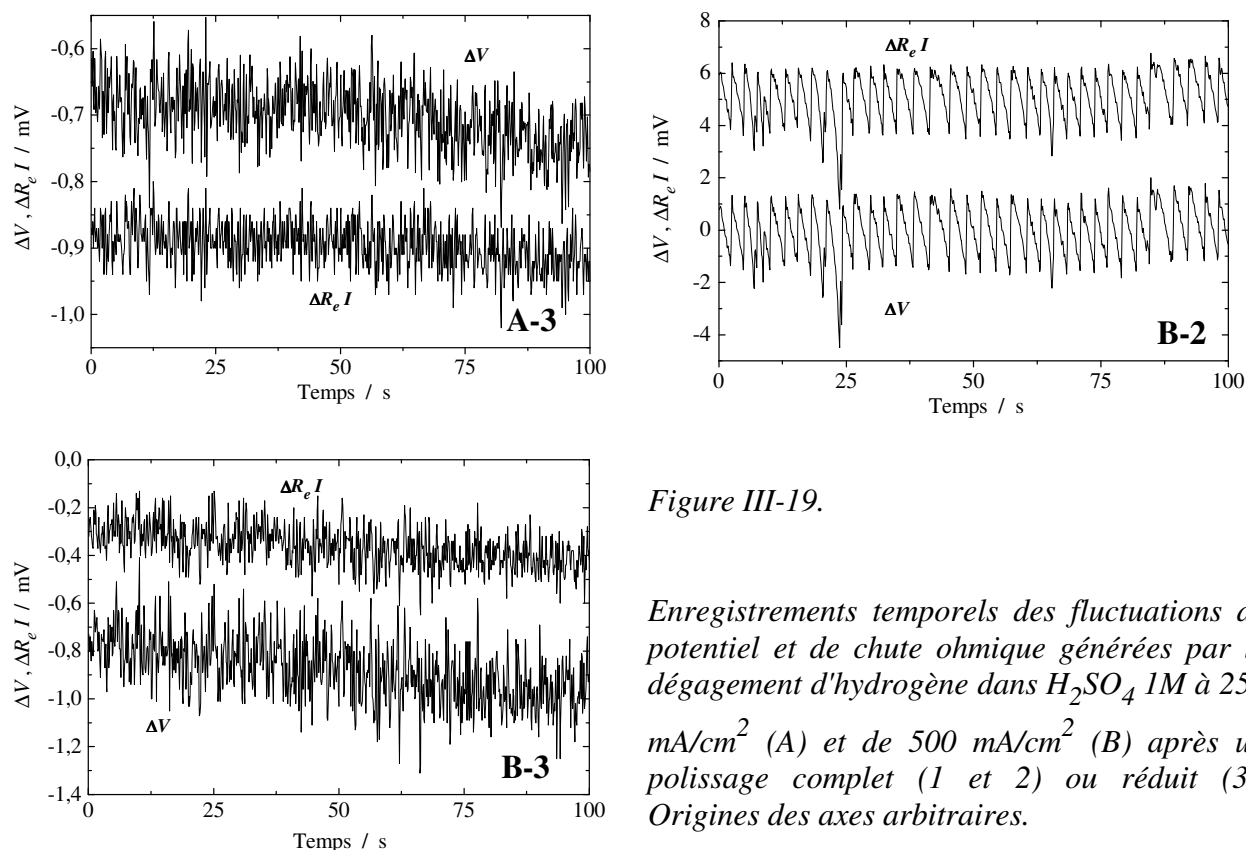


Figure III-19.

Enregistrements temporels des fluctuations de potentiel et de chute ohmique générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M à 250  $mA/cm^2$  (A) et de 500  $mA/cm^2$  (B) après un polissage complet (1 et 2) ou réduit (3). Origines des axes arbitraires.

En dehors de la non-reproductibilité des mesures liée au polissage manuel, déjà mentionnée à propos de la figure III-11, on peut noter que l'écart entre l'amplitude des fluctuations de potentiel et de chute ohmique est assez faible, du fait de la forte densité du courant d'électrolyse, mais qu'il dépend un peu des expériences. Dans le cas d'un dégagement de grosses bulles peu nombreuses (courbes A-1), il est plus important que dans le cas d'un dégagement de petites bulles nombreuses (courbes A-3).

Les d.s.p. correspondant à ces enregistrements temporels confirment ces résultats (figure III-20) : on constate que les d.s.p.  $\Psi_V$  et  $\Psi_{R_e I}$  sont extrêmement corrélées dans chacun des cas, ce qui montre que les fluctuations de potentiel ne proviennent que de fluctuations de surface active. On peut noter qu'à 500  $mA/cm^2$ , les d.s.p.  $\Psi_V$  et  $\Psi_{R_e I}$  sont strictement identiques (cas B-2 et B-3 en basse fréquence), les fluctuations de potentiel étant alors d'origine purement ohmique.



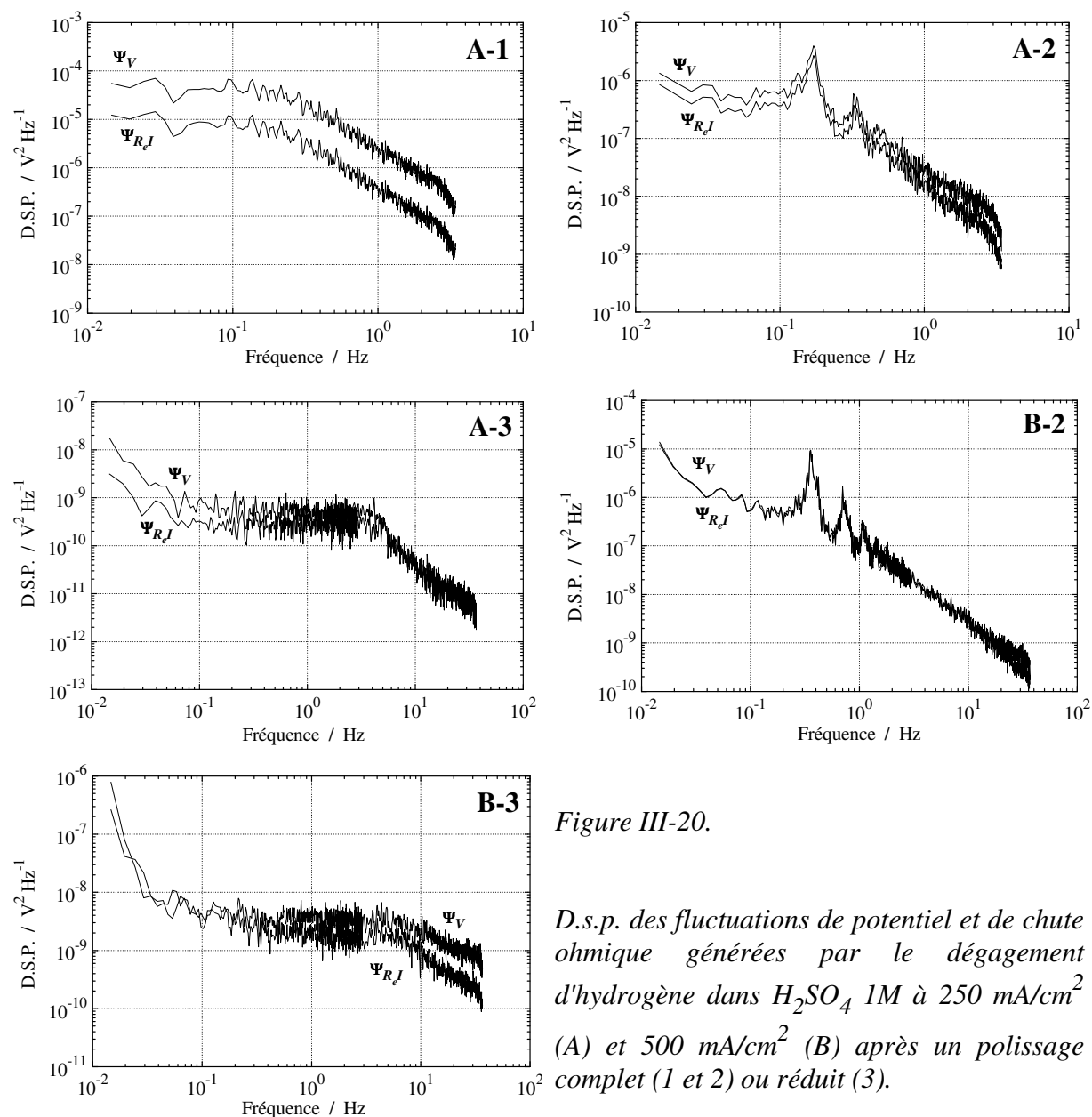


Figure III-20.

D.s.p. des fluctuations de potentiel et de chute ohmique générées par le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  1M à  $250 \text{ mA/cm}^2$  (A) et  $500 \text{ mA/cm}^2$  (B) après un polissage complet (1 et 2) ou réduit (3).

## Conclusion

Le dégagement d'hydrogène sur une électrode de platine horizontale a été étudié à des densités de courant comprises entre 5 et  $500 \text{ mA/cm}^2$  en couplant une analyse du bruit électrochimique (essentiellement les fluctuations de résistance d'électrolyte) et une analyse d'images. Une analyse préalable des fluctuations de résistance d'électrolyte dans les domaines temps et fréquence a permis de montrer que les valeurs de rayon moyen de détachement des bulles et de fréquence moyenne de dégagement obtenues à partir des d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  étaient équivalentes à celle données par une analyse statistique des signaux lorsque celle-ci était

possible, c'est-à-dire pour les dégagements à densité inférieure à  $100 \text{ mA/cm}^2$  où l'on peut visualiser les sauts  $\Delta R_e$  sur les enregistrements temporels.

Pour des densités de courant inférieures à  $100 \text{ mA/cm}^2$ , et après polissage de l'électrode avec la procédure complète, les mesures de bruit électrochimique sont reproductibles, ce qui indique qu'il est possible de reproduire le même type de dégagement. Ce résultat n'a pas été facile à obtenir à cause des défauts résiduels de polissage, en particulier sur le bord de l'électrode, qui favorisent l'apparition de bulles beaucoup plus grosses que les autres. Dans cette gamme de densité de courant, l'analyse couplée image - bruit montre que le modèle basé sur le processus de renouvellement permet de caractériser le dégagement gazeux : les deux méthodes donnent des résultats similaires pour le rayon moyen de détachement des bulles et la fréquence moyenne de dégagement. Ce résultat est encourageant si l'on pense à la mise au point d'un capteur électrochimique pour la caractérisation physique des dégagements gazeux.

Aux densités de courant supérieures à  $100 \text{ mA/cm}^2$ , les mesures de bruit électrochimique ne se sont pas avérées reproductibles à cause de la sensibilité du dégagement d'hydrogène à l'état de surface de l'électrode malgré les efforts importants effectués pour améliorer le polissage. L'analyse couplée image - bruit montre que dans le cas d'un dégagement uniforme de petites bulles, le modèle qui caractérise le dégagement donne des informations correctes sur la taille moyenne des bulles qui se détachent mais pas sur la fréquence moyenne de détachement qui est très inférieure à la fréquence donnée par l'analyse des images. D'autre part; lorsque de grosses et de petites bulles se dégagent, les valeurs de rayon et fréquence moyens de détachement des bulles correspondent à celles des grosses bulles seulement.

L'analyse individuelle couplée image - bruit des sauts de résistance d'électrolyte permet de se rendre compte que chaque saut ne correspond pas toujours au départ d'une bulle, mais peut résulter de la coalescence de deux bulles sans départ de la bulle résultante, et que d'autre part les sauts liés aux départs de bulles indépendantes des autres sont assez rares, ce qui remet en cause la modélisation des fluctuations de résistance d'électrolyte présentée malgré les résultats satisfaisants obtenus à faible densité de courant. Dans le cas des départs de bulles indépendantes, l'analyse couplée image - bruit montre que l'amplitude du saut  $\Delta R_e$

dépend de la taille et de la position de la bulle mais dépend également de l'encombrement de l'électrode par les autres bulles, ce qui rend difficile la modélisation des fluctuations de résistance d'électrolyte.

Au cours de cette étude nous avons également pu déterminer l'origine des fluctuations de potentiel : à faible densité de courant les fluctuations de potentiel sont générées par les fluctuations de concentration en hydrogène dissous et les perturbations des lignes de courant primaire et secondaire (fluctuations de surface active) dues à la croissance et au détachement des bulles alors qu'à forte densité de courant les fluctuations de potentiel proviennent essentiellement des fluctuations de chute ohmique dues aux perturbations des lignes de courant primaire.

## Références

- [III-1] H. Vogt, *Gas-evolving electrodes*, chap. 7 de *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 6, Eds E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani, Plenum Press, New York (1983).
- [III-2] N.P. Brandon, *The growth kinetics and interfacial properties of electrogenerated bubbles*, Ph.D Thesis, Imperial College, University of London (1985).
- [III-3] C.K. Bon, *Supersaturation at gas evolving electrodes*, M.S. Thesis, University of California, Berkeley (1970).
- [III-4] S. Shibata, *Supersaturation of oxygen in acidic solution in the vicinity of an oxygen-evolving platinum anode*, *Electrochimica Acta*, 23, p. 619-623 (1978).
- [III-5] S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1635 (1960).
- [III-6] H. Vogt, *The rate of gas evolution of electrodes - I. An estimate of the efficiency of gas evolution from the supersaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode*, *Electrochimica Acta*, 29, p. 167-173 (1984).
- [III-7] H. Vogt, *On the supersaturation of gas in the concentration boundary layer of gas evolving electrodes*, *Electrochimica Acta*, 25, p. 527-531 (1980).
- [III-8] H.F.A. Verhaart, R.M. De Jonge, S.J.D. Van Stralen, *Growth rate of a gas bubble during electrolysis in supersaturated liquid*, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 23, p. 293-299 (1980).
- [III-9] N.P. Brandon, G.H. Kelsall, *Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes*, *J. of Applied Electrochem.*, 15, p. 475-484 (1985).
- [III-10] Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 34, 94 (1917).
- [III-11] D.E. Westerheide, J.W. Westwater, *Isothermal growth of hydrogen bubbles during electrolysis*, *AIChE Journal*, 7, p.357-362 (1961).
- [III-12] L.E. Scriven, *Chem. Engineering Science*, 10, 1 (1959).
- [III-13] E.W. Egan, *Measurement of interfacial Re-equilibration during hydrogen bubble coalescence*, *C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc.*, 141, p.1118-1126 (1994).
- [III-14] C. Gabrielli, F. Huet, R.P. Nogueira, *Electrochemical noise measurements of coalescence and gas-oscillator phenomena on gas-evolving electrodes*, *J. Electrochem. Soc.*, 149, p. E71-E77 (2002).
- [III-15] A. Sahar, *Etude par analyse spectrale de processus aux électrodes fortement aléatoire*, Thèse de l'Université Paris VI (1988).

- [III-16] S. Van Stralen, R. De Jonge, H. Verhaart, *Electrolysis*, Chap VI de Boiling Phenomena, Vol. 1, Ed .S. Van Stralen, R. Cole, Mc Graw Hill, New York (1979).
- [III-17] W. Fritz, *Physik. Zeitschr.*, 36, 379 (1935).
- [III-18] A. Coehn, H. Neumann, *Z. Phys.*, 20, 54 (1923).
- [III-19] B. Kabanov, A.N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, 165, 433 (1933).
- [III-20] K.J. Vetter, *Electrochemical kinetics, theoretical and experimental aspects*, Eds. S. Bruckenstein, B. Howard, Academic Press, New York (1967).
- [III-21] J. Dukovic, C.W. Tobias, *The influence of attached bubbles on potential drop and current distribution at gas-evolving electrodes*, *J. Electrochem. Soc.*, 134, p. 331-342 (1987).
- [III-22] J.A. Leistra, P.J. Sides, *Voltage components at gas evolving electrodes*, *J. Electrochem. Soc.*, 134, p. 2442-2446 (1987).
- [III-23] P.J. Sides, C.W. Tobias, *Primary potential and current distribution around a bubble on an electrode*, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 288 (1980).
- [III-24] P.J. Sides, C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2715 (1982).
- [III-25] H. Vogt, *A hydrodynamic model for the ohmic interelectrode resistance of cells with vertical gas evolving electrodes*, *Electrochimica Acta*, 26, p. 1311-1317 (1981).
- [III-26] H. Vogt, *J. of Applied Electrochem.*, 13, 87 (1983).
- [III-27] C. Gabrielli, F. Huet, R. P. Nogueira, *Fluctuations of Concentration Overpotential Generated at Gas-evolving Electrodes*, *Electrochimica Acta*, 50, p. 3726-3736 (2005).
- [III-28] R.P. Nogueira, *Tratamento estocástico de uma interface metal-eletrólito sob desprendimento gasoso de hidrogênio em meio alcalino*, Thèse de l'Université Fédérale de Rio de Janeiro (Brésil) (1997).
- [III-29] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Macias, A. Sahar, *Potential drops due to an attached bubble on a gas-evolving electrode*, *J. of Applied Electrochem.*, 19, p. 617-629 (1989).
- [III-30] F. Job, *Etude exploratoire du comportement des bulles gazeuses dans un électrolyseur par des méthodes de traitement de signal*, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Institut National Polytechnique de Grenoble (1979).
- [III-31] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Real time measurement of electrolyte resistance fluctuations*, *J. Electrochem. Soc.*, 138, p. L82-L84 (1991).
- [III-32] S. Martinet, R. Durand, P. Ozil, P. Leblanc, P. Blanchard, *Application of electrochemical noise analysis to the study of batteries : state-of-charge determination and overcharge detection*, *Journal of Power Sources*, 83, p. 93-99 (1999).

- [III-33] J.M. Silva, R.P. Nogueira, L. de Miranda, F. Huet, *Hydrogen absorption estimation on Pd electrodes from electrochemical noise measurements in single-compartment cells*, J. Electrochem. Soc., 148, p. E241-E247 (2001).
- [III-34] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel : I. Characterisation of hydrogen evolution on vertical unstressed electrodes*, Electrochimica Acta, 47, p. 4315-4323 (2002).
- [III-35] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel : II. Identification of potential fluctuation sources for unstressed electrodes*, Electrochimica Acta, 47, p. 4325-4332 (2002).
- [III-36] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel : III. Influence of hydrogen absorption for stressed electrodes*, Electrochimica Acta, 47, p. 4333-4338 (2002).
- [III-37] F. Huet, M. Musiani, R.P. Nogueira, *Oxygen evolution on electrodes of different roughness. An electrochemical noise study*, J. Solid State Electrochem., 8, p. 786-793 (2004).
- [III-38] F. Huet, M. Musiani, R.P. Nogueira, *Electrochemical noise analysis of O<sub>2</sub> evolution on PbO<sub>2</sub> and PbO<sub>2</sub>-matrix composites containing Co or Ru oxides*, Electrochimica Acta, 48, p. 3981-3989 (2003).
- [III-39] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Sahar, *Investigation of water electrolysis by spectral analysis*, Journal of Applied Electrochem. 19, p. 683-696 (1989).



## CHAPITRE IV

### ETUDE DU COMPORTEMENT STOCHASTIQUE DE MELANGES HUILE-SAUMURE PAR L'ANALYSE COUPLEE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE ET DES IMAGES VIDEO

Une émulsion est un mélange hétérogène constitué d'un liquide dispersé dans un autre liquide avec lequel il n'est pas miscible, comme par exemple une suspension d'huile dans de l'eau. Une telle dispersion est thermodynamiquement instable. Le mélange peut être stabilisé soit par un agent tensioactif qui diminue la tension interfaciale entre les deux liquides soit par une agitation mécanique. Le suivi des phénomènes de corrosion dans ces milieux a une grande importance dans l'industrie pétrolière où les conséquences de la corrosion peuvent être particulièrement graves sur le plan économique et environnemental, comme lorsqu'elles entraînent la rupture de pipelines. La production, le transport et la transformation d'électrolytes multiphasés (mélanges de phases aqueuse et huileuse plus ou moins agressives avec ou sans la présence de composants gazeux) impliquent des environnements complexes dans lesquels le suivi de corrosion est une tâche difficile.

Une étude préliminaire au laboratoire [IV-1] a récemment montré qu'il était possible de tirer profit des caractéristiques physico-chimiques de chaque constituant. Plus précisément, dans les mélanges huile-saumure la résistivité intrinsèque de chaque phase associée au mouvement relatif des phases dans l'écoulement hydrodynamique, souvent turbulent, entraîne des fluctuations de résistance d'électrolyte,  $\Delta R_e$ , qui peuvent être analysées dans les domaines temps et fréquence. Ces fluctuations ont été mesurées pour des mélanges de chlorure de sodium (3 % en poids) et d'huile de paraffine pour un pourcentage d'huile  $\phi$  variant de 0 à 33 % ( $\phi$  est défini comme le rapport entre le volume d'huile et le volume global de la solution). La résistance d'électrolyte s'est avérée extrêmement sensible pour fournir des informations fiables à propos du type d'écoulement et de sa composition, deux paramètres qui influencent fortement l'intensité de corrosion. Si l'on prend en compte le fait que la phase huileuse est moins agressive que la saumure, l'agressivité moyenne intrinsèque du mélange peut être grossièrement, mais raisonnablement, estimée à tout instant dans des écoulements turbulents à partir de la composition de l'électrolyte évaluée par les mesures des fluctuations de résistance d'électrolyte. Dans des écoulements laminaires, ces fluctuations sont appelées à



disparaître à cause de la ségrégation des phases huile et saumure, ce qui représente une information intéressante puisque cette ségrégation favorise la corrosion dans la partie la plus basse du pipeline qui est en contact avec la phase agressive. Ainsi, en fournissant des informations sur le type d'écoulement et sur la composition de l'électrolyte près de l'électrode, les mesures de fluctuations de résistance d'électrolyte apparaissent comme une méthode indirecte pour évaluer en temps réel la corrosivité du mélange huile-saumure.

Les mesures des fluctuations de  $R_e$  donnent plus d'informations que les mesures conventionnelles des fluctuations de courant ou de potentiel, parfois utilisées sur le terrain pour suivre la corrosion, qui montrent une faible sensibilité aux changements de la composition de l'électrolyte et de l'hydrodynamique de l'écoulement. Dans ces études préliminaires, l'amplitude de la d.s.p.  $\Psi_{R_e}(f)$  des fluctuations de  $R_e$  a montré par exemple une augmentation monotone de 5 décades en basse fréquence pour des pourcentages d'huile variant de 0 à 33 %, tandis que les d.s.p. des fluctuations de potentiel et de courant,  $\Psi_V(f)$  et  $\Psi_I(f)$ , ont montré une variation beaucoup moins marquée (1 à 2 décades) et non monotone, avec une diminution d'amplitude pour les faibles valeurs de  $\phi$ , suivie d'une augmentation pour des valeurs plus grandes. Par ailleurs, l'évolution linéaire de la résistance d'électrolyte moyenne  $\langle R_e \rangle$  et du niveau du plateau basse fréquence de la d.s.p.  $\Psi_{R_e}(f)$  avec le pourcentage d'huile pour des valeurs de  $\phi$  allant de 0 à 3 % [IV-1] a été associée à la présence de gouttelettes d'huile dispersées de façon homogène dans la phase saumure, la concentration des gouttelettes étant proportionnelle au pourcentage d'huile, au moins jusqu'à cette limite apparente de 3 %. Le comportement non linéaire de ces grandeurs pour des valeurs de  $\phi$  comprises entre 5 % et 33 % a été interprété comme le signe d'un changement du type d'écoulement avec l'apparition de macrostructures d'huile déformables résultant de la coalescence des gouttelettes d'huile.

Au cours de ce chapitre, après une brève revue de la littérature sur le sujet, nous allons essayer d'apporter une réponse plus complète aux différentes questions soulevées dans cette étude préliminaire, en particulier pour :

- valider les résultats dans une gamme plus large de pourcentage d'huile
- déterminer la limite supérieure du pourcentage d'huile permettant les mesures

- analyser la forme et l'amplitude des d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte
- étudier l'influence de l'écoulement, dans une cellule ou dans un canal
- étudier l'influence du type de régulation électrochimique
- confronter les résultats aux théories existantes sur la conductivité des milieux diphasés

en réalisant de nouvelles expériences dans différentes conditions (gamme plus large de pourcentage d'huile, utilisation de la régulation potentiostatique, écoulement dans une cellule ou un canal...) à l'aide d'un outil complémentaire, l'analyse des images des mélanges huile-saumure.

#### **IV.1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

Les études faites ces dernières années sur la corrosion dans les mélanges huile-eau ont montré que la corrosion de l'acier dépend de la composition du mélange et de l'hydrodynamique de l'écoulement [IV-2,3,4,5]. La corrosion dans ces mélanges est un processus particulièrement complexe car, si la corrosion est en général prévisible dans la phase aqueuse, la phase huileuse peut former une couche protectrice en raison de sa conductivité très faible et de la solubilité très faible des produits de corrosion dans l'huile, mais elle peut aussi favoriser la réaction globale de corrosion du fait que l'oxygène est plus soluble dans la phase huileuse, ce qui favorise la réaction cathodique.

Plusieurs auteurs ont étudié le comportement électrochimique de surfaces métalliques en contact avec des émulsions afin de comprendre l'effet de la phase huileuse sur les procédés de corrosion : Becerra *et al.* [IV-6] se sont intéressés à l'influence des conditions hydrodynamiques du mélange huile-saumure stabilisé par un surfactant sur la corrosion de l'acier. Ils ont montré que la réactivité de l'acier se comportait différemment suivant le pourcentage d'huile dans la solution : (i) pour de très faibles pourcentages, la réactivité de l'acier n'est pas modifiée par la présence d'huile, (ii) pour les pourcentages moyens, la réactivité dépend peu du pourcentage, (iii) pour les forts pourcentages, la réactivité de l'acier diminue.

Les techniques utilisées généralement pour ces études sont l'impédance et le bruit électrochimiques qui se montrent fiables pour détecter les problèmes de corrosion dans les mélanges huile-eau [IV-7]. Plusieurs études [IV-8,9] ont montré que l'impédance et le bruit

électrochimique (fluctuations de potentiel et de courant uniquement) permettent de mesurer la vitesse de corrosion dans les écoulements multiphasiques en donnant des résultats similaires, et que d'autre part les mesures de bruit permettent aussi de détecter les changements de régime d'écoulement.

Un autre axe de recherche concerne l'étude des propriétés physico-chimiques des émulsions huile-eau. Plusieurs techniques permettent de caractériser les émulsions, parmi lesquelles la mesure de la conductivité électrique joue un rôle important [IV-10,11]. En effet, la conductivité électrique des microémulsions huile-eau montre une grande sensibilité au changement de composition du mélange : pour des mélanges à fort pourcentage d'eau la conductivité du mélange est comparable à celle de la solution sans huile, puis elle diminue lorsque le pourcentage d'eau diminue [IV-12].

Bordi *et al.* [IV-13] ont montré également que la conductivité électrique ne dépend pas seulement de la taille des gouttelettes mais aussi de la distance moyenne entre les gouttelettes. Enfin, Bumajdad et Eastoe [IV-14] ont étudié par mesure de conductivité électrique l'influence de la concentration et de la nature du surfactant utilisé pour stabiliser les émulsions "eau dans huile". Ils ont montré que la conductivité des microémulsions est indépendante de la concentration de l'agent tensio-actif.

## **IV.2. ETUDE DE MELANGES HUILE-SAUMURE CONFINES DANS UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE**

Comme il a été indiqué dans l'introduction, les mesures des fluctuations de résistance d'électrolyte ont été réalisées d'abord dans une cellule électrochimique en utilisant une gamme plus large de pourcentage d'huile dans le but de répondre aux différentes questions soulevées dans l'étude préliminaire.

### **IV.2.1. Conditions expérimentales**

L'électrode de travail est la section droite d'une tige de fer pur (99,99 %) de 0,5 cm de diamètre isolée latéralement par de la résine époxy. Sa surface a été polie avec du papier émeri jusqu'au grade 1200. Afin d'éviter le blocage permanent de la surface métallique par la formation d'un film huileux, l'électrode a été utilisée comme électrode tournante à une vitesse

de rotation assez rapide (1500 t/mn). L'électrolyte est un mélange de chlorure de sodium (3 % en poids) et d'huile de paraffine (de densité  $0,87 \text{ g cm}^{-3}$  et de viscosité cinématique  $2,4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) dont le pourcentage en volume a varié entre 0 et 80 %. Les mesures ont été effectuées dans une cellule de verre cylindrique de 8,7 cm de diamètre et 9 cm de hauteur (figure IV-1) en ajoutant successivement au volume initial de  $400 \text{ cm}^3$  de saumure la quantité d'huile nécessaire pour obtenir le pourcentage d'huile désiré. Au delà d'un volume de  $500 \text{ cm}^3$  d'électrolyte, comme il n'est plus possible d'ajouter d'huile sans risque de débordement du mélange, une nouvelle solution de  $400 \text{ cm}^3$  contenant le pourcentage d'huile désiré est alors préparée. On recommence ensuite à ajouter successivement les quantités d'huile nécessaires pour obtenir les pourcentages d'huile désirés jusqu'à un volume total de solution de  $500 \text{ cm}^3$ , et ainsi de suite.

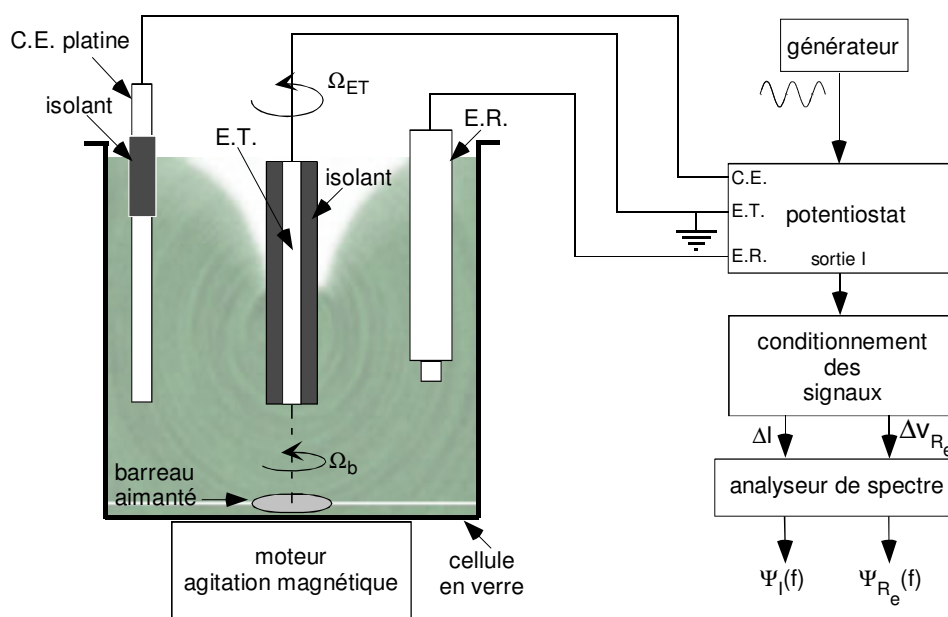


Figure IV-1. Montage expérimental de mesure des fluctuations de courant et de résistance d'électrolyte d'un mélange huile-saumure.

L'homogénéité et la stabilité dynamique de l'émulsion huile-saumure ont été assurées par la convection forcée créée par un barreau magnétique placé au fond de la cellule et tournant à la vitesse de 500 t/mn. L'électrode tournante seule n'est pas capable d'assurer un écoulement turbulent dans la cellule. En effet, la transition laminaire-turbulente associée à une électrode tournante se produit à un nombre de Reynolds  $Re$  de l'ordre de  $2 \times 10^5$  dans un électrolyte sans huile [IV-15] alors que dans nos conditions le nombre de Reynolds

$Re = r^2\Omega/\nu$  (rayon de l'électrode  $a_e = 0.25$  cm, vitesse angulaire  $\Omega = 25$  rad  $s^{-1}$ , viscosité cinématique  $\nu = 0.01$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> pour l'eau) n'était que de l'ordre de 1000. Cependant, cette valeur de transition de  $2 \times 10^5$  correspond à des écoulements dans des cellules beaucoup plus grandes que celle utilisée dans cette étude, pour laquelle le nombre de Reynolds de transition est beaucoup plus faible. De plus, l'addition progressive d'huile fait décroître la valeur de transition de  $Re$ . Si la rotation seule de l'électrode de travail ne permet pas de provoquer la turbulence de l'écoulement, elle empêche néanmoins la formation d'une couche d'huile bloquant la surface. Le principal facteur qui assure la turbulence de l'écoulement, en plus d'empêcher la ségrégation des phases, est la rotation du barreau magnétique au fond de la cellule. Les électrolytes agités par un barreau magnétique dans des cellules de petite taille sont souvent considérés comme des systèmes parfaitement agités, mais la détermination du nombre de Reynolds n'est pas possible dans ces conditions.

Un cylindre de platine de 0,5 cm de diamètre et 7 cm de longueur a été utilisé comme contre-électrode à la place de la traditionnelle grille de platine car celle-ci présentait une résistance mécanique trop grande à l'écoulement de l'électrolyte, ce qui provoquait une ségrégation des phases huile et saumure dès que le pourcentage d'huile dépassait 30 %. Le haut de la contre-électrode a été isolé à l'aide d'un film de plastique au niveau de l'interface électrolyte-air de façon à ce que la surface active immergée de la contre-électrode reste constante quand on ajoute progressivement l'huile et, d'autre part, ne soit pas influencée par les variations du vortex créé par la rotation du barreau magnétique. Le potentiel  $V$  de l'électrode a été mesuré par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS). Toutes les expériences ont été effectuées à la température ambiante de la pièce, sans thermostatier la cellule sauf indication contraire.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sous régulation potentiostatique au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ . Cette régulation permet de travailler avec des pourcentages d'huile élevés pour lesquels l'impédance du système est trop grande pour un contrôle galvanostatique de l'interface. Avant l'application du potentiel, on a laissé le système évoluer librement pendant un temps minimum de 15 minutes pour qu'il atteigne un état d'équilibre et que l'on puisse définir une valeur stationnaire du potentiel de corrosion. Cependant, comme cela sera montré par la suite, pour des pourcentages d'huile supérieurs à 40 %, le système électrochimique s'est montré peu stationnaire après l'application par le potentiostat du

potentiel de corrosion mesuré et il fut parfois nécessaire de corriger le potentiel appliqué de façon à rendre à nouveau nul le courant moyen traversant l'électrode de travail.

Les mesures d'impédance et des fluctuations de courant et de résistance d'électrolyte ont été effectuées selon les indications données dans le chapitre "Techniques de mesure". Les mesures d'impédance ont montré que l'impédance de l'électrode se réduisait à la résistance d'électrolyte au-delà de 50 kHz pour les différents pourcentages d'huile : les fluctuations de résistance d'électrolyte ont donc été mesurées en utilisant comme signal d'excitation un signal sinusoïdal de fréquence 100 kHz et d'amplitude  $120 \text{ mV}_{\text{cc}}$  pour  $\phi \leq 60 \%$  et  $150 \text{ mV}_{\text{cc}}$  pour  $\phi > 60 \%$ . Les acquisitions des signaux ont été effectuées aux fréquences d'échantillonnage successives  $f_e$  de 2 kHz, 200 Hz et 20 Hz de sorte que la gamme de fréquence analysée est [10 mHz - 1 kHz]. Les d.s.p. ont été mesurées en utilisant la plupart du temps 10 blocs d'acquisitions temporelles pour chaque fréquence d'échantillonnage. La résistance de mesure du courant est  $R = 100 \Omega$  et les gains des amplificateurs sont  $G_3 = 10$  pour la résistance d'électrolyte et  $G = 10$ ,  $G_I = 20$  pour le courant (voir figure I-3). La valeur du coefficient permettant de remonter aux fluctuations de résistance d'électrolyte à partir de celles du signal mesuré  $v_{R_e}$  est  $b = 16,12 \text{ V } \Omega$  pour  $\phi \leq 60 \%$  et  $b = 51,75 \text{ V } \Omega$  pour  $\phi > 60 \%$ .

#### IV.2.2. Analyse du comportement stationnaire de l'électrode par impédance

Les diagrammes de l'impédance électrochimique mesurée avec l'électrode de fer pour différents pourcentages d'huile montrent une seule boucle capacitive (figure IV-2) comme les diagrammes obtenus dans l'étude préliminaire avec une électrode d'acier, à la différence que les valeurs de résistance de polarisation  $R_p$  sont curieusement dix fois plus petites pour le fer que pour l'acier : ceci est dû à la présence inattendue de Ni et de Mo dans l'acier qui n'avait pas été identifiée à l'époque.

On constate que la résistance d'électrolyte moyenne (limite haute fréquence de l'impédance) augmente de façon monotone lorsque le pourcentage d'huile dans la solution augmente, ce qui provient naturellement de la résistivité très élevée de l'huile de paraffine. En basse fréquence, le diagramme pour  $\phi = 15 \%$  suit la tendance prévue d'augmentation de la valeur de la résistance de polarisation  $R_p$ , ce qui indique une diminution globale de la

corrosion liée aux propriétés protectrices de la phase huileuse. Cependant, cette tendance n'a pas été observée pour toutes les valeurs de  $\phi$ , en particulier pour  $\phi = 50\%$  où la valeur de  $R_p$

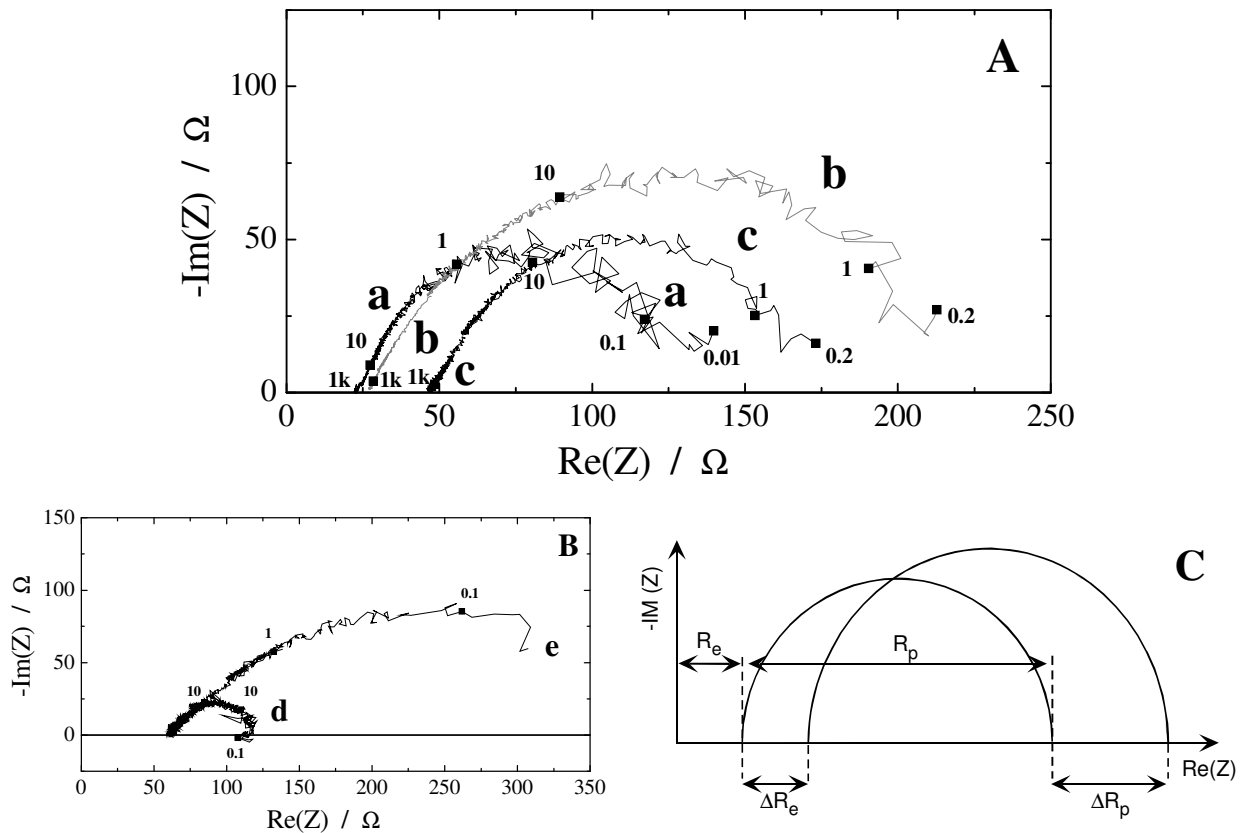


Figure IV-2. Diagrammes d'impédance d'une électrode de fer sous contrôle potentiostatique au potentiel de corrosion (fréquences en Hz) en milieu huile-saumure : A) diagrammes mesurés pour  $\phi = 0\%$  (a),  $15\%$  (b) et  $50\%$  (c) ; B) diagrammes mesurés pour  $\phi = 60\%$  avant (d) et après (e) correction de la dérive du potentiel de corrosion ; C) diagramme théorique montrant les variations de  $R_e$  et  $R_p$ .

obtenue est étonnamment plus faible que celle mesurée à  $\phi = 15\%$  alors que la valeur moyenne de  $R_e$  est bien comprise entre celles mesurées à  $\phi = 15\%$  et  $60\%$ . Cette diminution surprenante de  $R_p$ , observée particulièrement aux grandes valeurs de  $\phi$ , provient de l'utilisation de la régulation potentiostatique. En effet, si le potentiel de corrosion diminue pendant les mesures consécutives du bruit et de l'impédance électrochimiques, le potentiel appliqué devient de plus en plus anodique, et au lieu d'avoir un courant global nul traversant l'interface, un courant de corrosion apparaît, donnant des valeurs plus basses de  $R_p$ . La figure IV-2B illustre ce comportement pour un pourcentage d'huile de  $60\%$ . L'impédance a été mesurée environ 1 heure après le début des mesures de bruit, elle donne une valeur de  $R_p$

petite ( $R_p = 60 \Omega$ ) pour ce pourcentage d'huile (courbe d) avec la présence d'une boucle inductive connue pour être liée aux processus de corrosion. Après la mesure, le courant s'est avéré être anodique, ce qui indique clairement une dérive du potentiel de corrosion. Une fois corrigé le potentiel appliqué afin de rendre nul le courant traversant l'électrode, l'impédance mesurée donne une boucle capacitive de taille beaucoup plus grande (courbe e). Ces écarts par rapport à la valeur de courant nulle attendue ont été observés principalement pour des valeurs élevées de  $\phi$  mais l'ensemble des diagrammes des impédances mesurées ne montre aucune évolution monotone des valeurs de  $R_p$  avec  $\phi$  (figure IV-3).

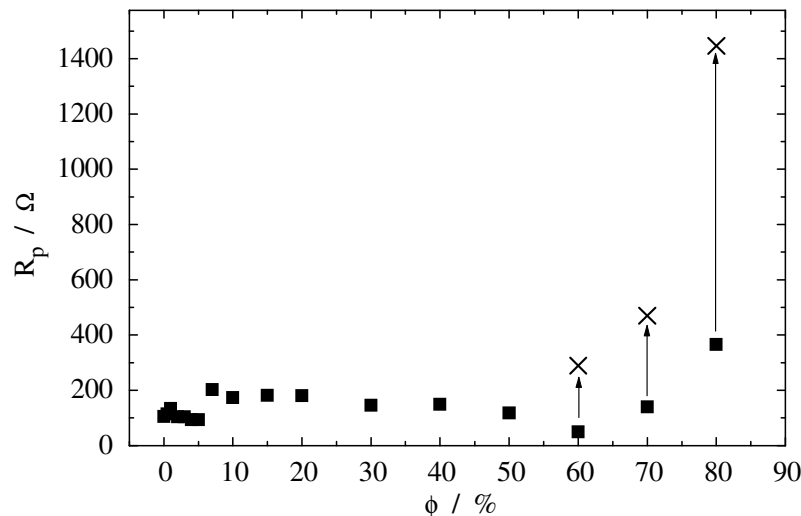


Figure IV-3. Résistance de polarisation mesurée au potentiel de corrosion pour différents pourcentages d'huile. Les croix indiquent les valeurs mesurées après correction de la dérive du potentiel de corrosion.

Ce manque de stabilité à long terme du système provient de la nature complexe de ces électrolytes biphasiques : toute variation lente du profil d'écoulement hydrodynamique joue sur la formation et la dégradation d'un film huileux à la surface de l'électrode et entraîne une variation de l'activité de la surface métallique. Il est intéressant de noter que ce problème est clairement accentué aux valeurs de  $\phi$  supérieures à 50 % qui caractérisent la région de transition entre les émulsions "huile dans eau" et "eau dans huile" [IV-5]. A ces fortes valeurs de  $\phi$ , la saumure devient la phase dispersée dans le volume d'huile de sorte que la surface métallique est davantage exposée aux variations dues à l'existence temporaire d'un film huileux, comme le souligne Qingdong [IV-16]. Sous régulation potentiostatique, la dérive du potentiel de corrosion provoque l'apparition d'un courant continu généré par le potentiostat à partir ou vers la contre-électrode, ce qui peut entraîner des changements rapides à l'interface et rétroactivement accélérer la dérive du potentiel. Au contraire, sous régulation



galvanostatique la valeur du courant imposé reste constamment égale à zéro, ce qui ralentit l'évolution de l'état de la surface. Ceci explique probablement pourquoi la dérive du potentiel de corrosion n'a pas eu d'influence significative lors des mesures d'impédance sous contrôle galvanostatique dans l'étude préliminaire. Il faut noter que, malheureusement, seule la régulation potentiostatique est utilisée en pratique dans les mesures sur le terrain, d'où son emploi dans cette étude.

Malgré cette imperfection dans le contrôle du potentiel, la vitesse de corrosion du fer a été estimée pour différents pourcentages d'huile à partir des valeurs de  $R_p$  données dans la figure IV-3. Les résultats montrent que ces électrolytes biphasiques sont considérablement agressifs même en présence d'une phase huileuse importante. Par exemple, la vitesse de corrosion, estimée à partir de la relation de Stern et Geary ( $I_{corr} = b/R_p$ ) avec un facteur  $b$  de 35 mV, prend les valeurs approximatives de 1,4 et 5,7 mm/année pour les deux valeurs limites de  $R_p$  (1460 et 360 ohms) correspondant à  $\phi = 80 \%$ . Ces valeurs élevées, obtenues pour l'électrolyte supposé être le moins agressif, ont été confirmées par l'observation visuelle de l'électrode de travail (figure IV-4) qui montre clairement des produits de corrosion sur la surface métallique après immersion d'une heure dans le mélange à 80 % d'huile. L'absence de protection par la phase huileuse indique que la composition de l'électrolyte au sein de la solution n'est pas le seul paramètre déterminant pour la protection contre la corrosion. Une explication probable est que les forces de cisaillement associées à l'écoulement turbulent excluent la formation d'un film protecteur permanent sur la surface métallique. Il est alors très important de recueillir des informations sur l'écoulement hydrodynamique et la composition de l'électrolyte près de l'électrode de travail, qui contrôlent les processus de corrosion. Ce sera le but des mesures de fluctuations de résistance d'électrolyte développées plus loin.

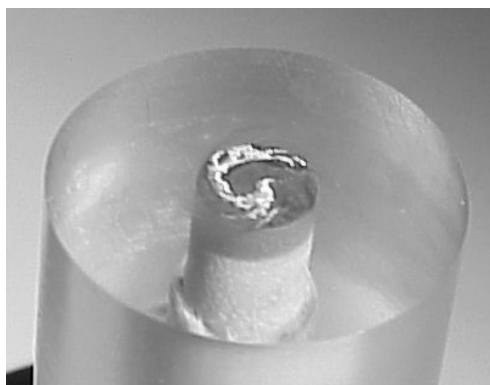


Figure IV-4. Surface de l'électrode de fer (diamètre 5 mm) après une heure d'exposition dans une solution de NaCl (3 % en poids) et d'huile de paraffine ( $\phi = 80 \%$ ) au potentiel de corrosion.

En dépit des imprécisions liées à la dérive du potentiel de corrosion, il apparaît d'après les figures IV-2 et IV-3 que l'impédance électrochimique ne permet pas de distinguer les différents types d'écoulement hydrodynamique car les diagrammes d'impédance présentent toujours une seule boucle capacitive au potentiel de corrosion, indépendamment des changements importants du type d'écoulement dus aux très grandes variations de la composition du mélange huile-saumure. La nature stochastique de l'écoulement turbulent près de l'électrode, qui induit de grandes fluctuations des grandeurs électrochimiques (voir plus loin) n'est pas prise en compte dans les moyennes temporelles des signaux de courant et de potentiel lors des mesures d'impédance, ce qui fait que les diagrammes d'impédance caractérisent seulement la cinétique interfaciale moyennée dans le temps et sur la surface de l'électrode.

### **IV.2.3. Analyse des fluctuations de courant traversant l'électrode**

Une autre limitation de mesure est associée à la résistivité très élevée du mélange pour les forts pourcentages d'huile. Dans les émulsions "eau dans huile" la continuité électrique n'est pas assurée automatiquement par la phase aqueuse. Selon la manière dont cette phase est distribuée dans l'émulsion (gouttelettes de saumure dispersées, macrostructures étirées, etc.), la continuité électrique peut devenir intermittente, voire définitivement interrompue pour les pourcentages trop élevés d'huile, si bien que le potentiostat devient incapable de contrôler l'interface électrochimique. Pour les valeurs de  $\phi$  supérieures à 60 %, ceci provoque des fluctuations de potentiel de grande amplitude (jusqu'à 12 mV<sub>cc</sub> pour  $\phi = 80$  %). L'amplitude de ces fluctuations indésirables a pu être réduite à 0,1 mV<sub>cc</sub> par un choix approprié de la résistance de mesure du courant dans le circuit de la contre-électrode du potentiostat, ce qui a eu pour effet de limiter la bande passante de ce dernier et par voie de conséquence de réduire les oscillations en haute fréquence. Pour un pourcentage d'huile supérieur à 80 %, même si la plupart du temps la continuité électrique entre la contre-électrode et l'électrode de travail était assurée, il est arrivé qu'elle soit momentanément interrompue, ce qui provoque un défaut de régulation du potentiostat. Ceci est illustré dans la figure IV-5 pour un pourcentage d'huile de 85 %. La continuité électrique est ponctuellement perdue à l'instant  $t = 11$  s de l'enregistrement, ce qui induit un transitoire de potentiel de grande amplitude autour du bruit de fond de 0,1 mV<sub>cc</sub> et un transitoire de courant concomitant également de grande amplitude.

Ces séquences aléatoirement distribuées dans le temps de coupures de la continuité électrique empêchent les mesures d'impédance pour les pourcentages d'huile supérieurs à 80 %.

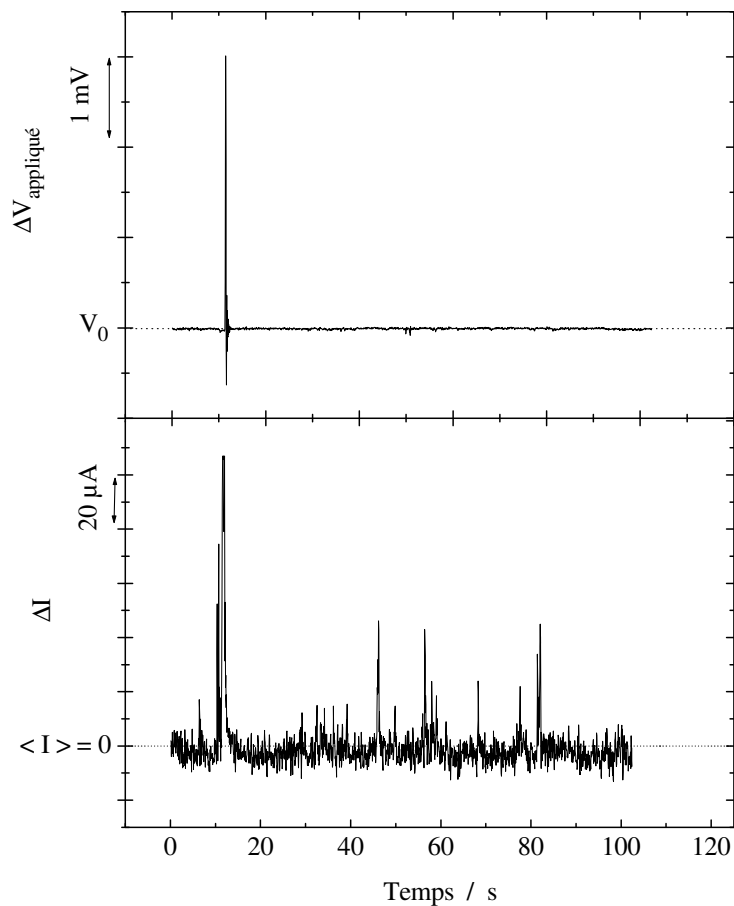


Figure IV-5. Transitoires de courant et potentiel dus aux coupures intermittentes de la régulation potentiostatique dans un mélange huile - NaCl (3 % en poids) à fort pourcentage d'huile ( $\phi = 85$  %) au potentiel de corrosion ( $V_0 = -0.66$  V/ECS).

L'évolution globale de la d.s.p. des fluctuations de courant en fonction du pourcentage d'huile est représentée dans la figure IV-6, dans trois fenêtres avec les mêmes échelles pour plus de clarté, la courbe à  $\phi = 80$  % servant de référence pour chaque fenêtre. Les pics présents en haute fréquence correspondent à la rotation de l'aimant (8 Hz et harmoniques), à celle de l'électrode tournante (25 Hz et harmoniques) et aux parasites du réseau électrique (50 Hz et harmoniques). Toutes les d.s.p. présentent un plateau en basse fréquence suivie d'une décroissance dont la pente varie avec la fréquence. L'amplitude du plateau haute fréquence ( $f > 200$  Hz), dû au bruit de fond en tension du potentiostat, diminue pour les valeurs élevées de  $\phi$  parce qu'elle est inversement proportionnelle au carré du module de l'impédance (relation I-16).

Cette figure confirme le fait que la d.s.p. des fluctuations de courant est peu sensible pour détecter des changements dans le type d'écoulement hydrodynamique ou dans l'agressivité de la solution. En effet, excepté pour un pourcentage d'huile de 80 %, l'amplitude de toutes les d.s.p. présentées dans la figure convergent en basse fréquence dans la gamme ( $5 \times 10^{-13}$  -  $5 \times 10^{-12}$  A<sup>2</sup>/Hz), ce qui explique le tracé des d.s.p. dans trois fenêtres différentes.

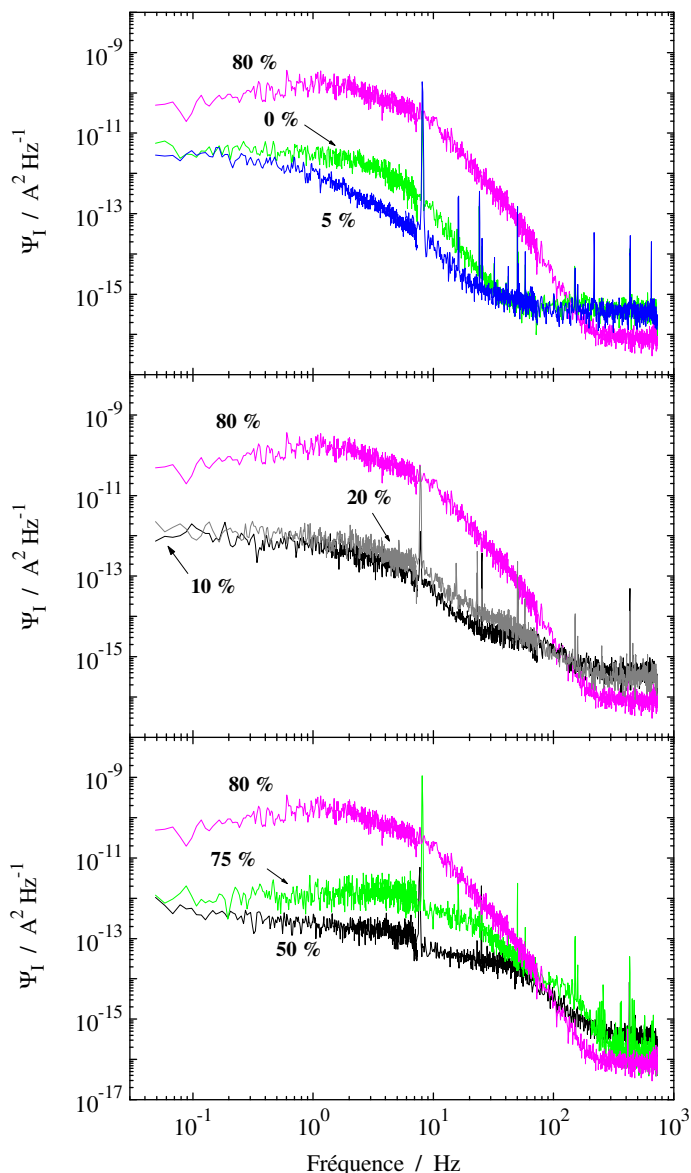


Figure IV-6. D.s.p. des fluctuations de courant traversant une électrode de fer (diamètre 5 mm) au potentiel de corrosion dans un mélange huile - NaCl (3 % en poids) à différents pourcentages d'huile indiqués sur la figure.

De plus, le niveau  $\Psi_I(0)$  du plateau basse fréquence n'augmente pas de façon monotone avec le pourcentage d'huile :  $\Psi_I(0)$  diminue progressivement lorsque  $\phi$  passe de 0 à 70 % puis il augmente fortement pour les valeurs plus élevées de  $\phi$ . Cette évolution complexe du signal

peut également être remarquée dans les acquisitions temporelles échantillonnées à 2 kHz (figure IV-7), qui correspondent à la gamme de fréquence la plus élevée des d.s.p. Les acquisitions échantillonnées à plus basse fréquence ne sont pas montrées car elles ont l'aspect d'un bruit blanc, ce qui n'apporte aucune information particulière.

L'influence de la convection forcée produite par l'agitateur magnétique apparaît clairement dans le signal de courant (périodicité de 0,13 s) pour les pourcentages d'huile de 0 à 50 % mais aucune différence significative sur la forme et l'amplitude des fluctuations du courant ne peut être observée lorsque la valeur de  $\phi$  augmente, sauf pour  $\phi = 80$  % comme pour les d.s.p. de la figure IV-6.

La méthode utilisée sur le terrain pour suivre les processus de corrosion à partir de mesures de bruit électrochimique consiste à mesurer les fluctuations du courant circulant entre

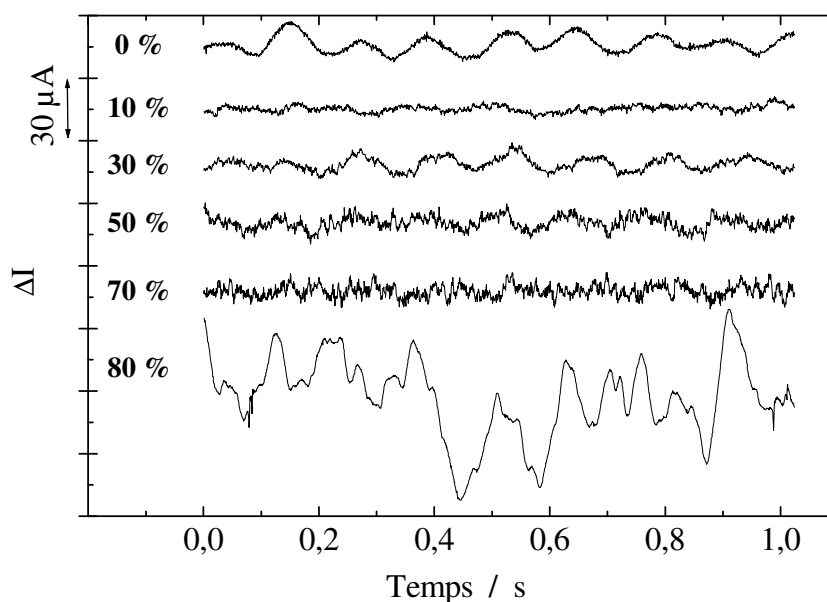


Figure IV-7. Enregistrements temporels des fluctuations de courant traversant une électrode de fer (diamètre 5 mm) au potentiel de corrosion dans un mélange huile - NaCl (3 % en poids) à différents pourcentages d'huile indiqués sur la figure.

deux électrodes de travail identiques connectées par un ampèremètre à résistance interne nulle, les deux électrodes étant alors au potentiel de corrosion, et à mesurer en même temps les fluctuations du potentiel de ces électrodes par rapport à une troisième électrode, souvent identique aux deux premières, utilisée comme pseudo-électrode de référence [IV-17,18,19]. L'idée fondamentale dans cette approche est d'estimer la résistance de bruit  $R_n$ , définie par le

rapport entre les écarts-types des fluctuations de potentiel et de courant, qui est supposée être égale à la résistance de polarisation  $R_p$ , la mesure indirecte de  $R_p$  permettant de remonter à la vitesse de corrosion des électrodes. Cependant, dans les écoulements complexes à deux ou trois phases, même si les deux électrodes de travail sont dans les mêmes conditions électrochimiques macroscopiques à cause de la différence de potentiel nulle imposée par l'ampèremètre, les effets hydrodynamiques peuvent être complètement différents sur les deux électrodes. En conséquence, les signaux résultants traduisent les effets combinés des événements fortement stochastiques ayant lieu sur chaque électrode qui ont des niveaux de bruit intrinsèquement différents. Quand les fluctuations de potentiel sont mesurées par rapport à une pseudo-électrode de référence, identique aux électrodes de travail, il a été démontré que les valeurs de  $R_n$  s'écartent des valeurs de  $R_p$  quand les trois électrodes génèrent un niveau de bruit différent [IV-20,21,22], phénomène qu'il est impossible de vérifier expérimentalement. La fiabilité des mesures de  $R_n$  dans les systèmes électrochimiques complexes comme les mélanges huile-saumure sont donc compromises si on n'utilise pas une vraie électrode de référence pour mesurer le potentiel des électrodes de travail. Comme cela n'est pas possible lors de mesures sur le terrain, il a été proposé d'utiliser deux pseudo-électrodes de référence et de mesurer l'interspectre des fluctuations des deux signaux de potentiel pour s'affranchir ainsi du bruit propre aux pseudo-électrodes de référence [IV-22].

La figure IV-8 montre les d.s.p.  $\Psi_I$  et  $\Psi_{R_e}$  mesurées simultanément pour le même pourcentage d'huile ( $\phi = 80 \%$ ) avant et après correction de la dérive du potentiel de corrosion, donc pour deux valeurs très différentes de la résistance de polarisation ( $R_p = 360$  et  $1460 \Omega$ ). L'écart entre les deux d.s.p.  $\Psi_I$  indique que les mesures de bruit en courant sont affectées, comme l'impédance électrochimique (figures IV-2 et IV-3), par le manque de stationnarité du système et l'utilisation d'un potentiostat pour la régulation. En revanche, les d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  se superposent parfaitement, ce qui est cohérent avec le fait que la résistance d'électrolyte est une grandeur purement ohmique qui détecte les changements de la composition de l'électrolyte près de l'électrode de travail. Une fois que les conditions hydrodynamiques (composition de l'électrolyte, type d'écoulement) stationnaires sont établies, la d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  demeure constante quels que soient les changements dans la cinétique interfaciale, et par conséquent, quelle que soit la dérive du potentiel de corrosion, ce que montre la figure IV-8. C'est une preuve supplémentaire que la résistance d'électrolyte est un

paramètre plus fiable que le courant pour étudier les phénomènes aléatoires complexes se produisant dans les écoulements multiphasiques.

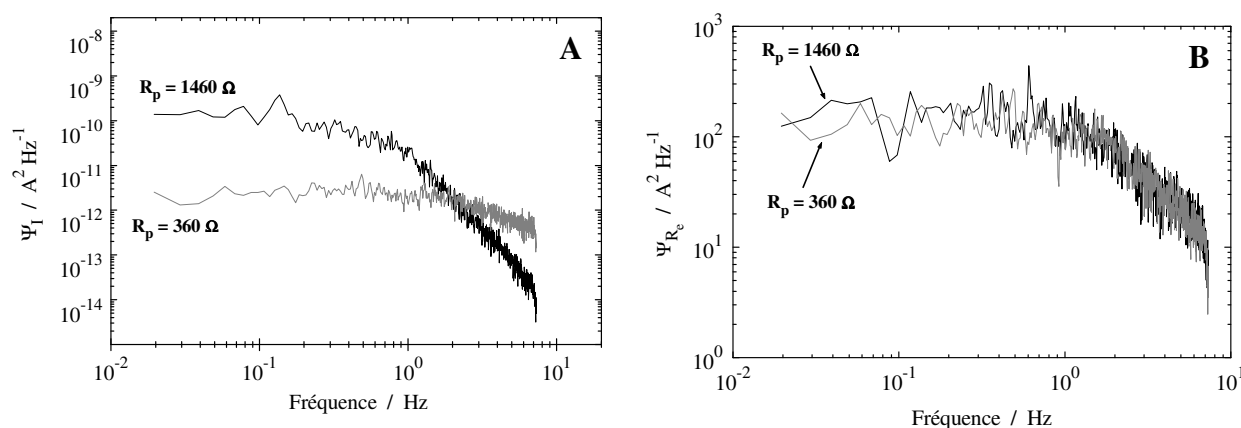


Figure IV-8. D.s.p. des fluctuations de courant(A) et de résistance d'électrolyte (B) pour une électrode de fer (diamètre 5 mm) au potentiel de corrosion dans un mélange NaCl (3 % en poids) - huile ( $\phi = 80$  %) avant ( $R_p = 360 \Omega$ ) et après ( $R_p = 1460 \Omega$ ) correction de la dérive du potentiel de corrosion.

#### IV.2.4. Influence du pourcentage d'huile sur la résistance d'électrolyte

##### IV.2.4.1. Analyse de la résistance d'électrolyte moyenne

L'évolution de la valeur moyenne  $\langle R_e \rangle$  de la résistance d'électrolyte en fonction du pourcentage d'huile est d'abord examinée. Nous avons d'abord contrôlé que la valeur de  $\langle R_e \rangle$  mesurée à l'aide de notre instrumentation électronique (voir le chapitre I sur les techniques de mesure) était identique à celle mesurée en haute fréquence par l'impédance électrochimique, ceci pour tous les pourcentages d'huile et quels que soient les problèmes de régulation du potentiel mentionnés précédemment. La figure IV-9 montre les valeurs de  $\langle R_e \rangle$ , corrigées de la valeur  $\langle R_{e,0\%} \rangle = 25.5 \Omega$  mesurée dans l'électrolyte sans huile, en fonction du pourcentage d'huile. Les valeurs obtenues pendant l'étude préliminaire [IV-1] dans des conditions similaires, excepté la taille de la cellule, celle du barreau magnétique, la nature du métal, la forme de la contre-électrode et la régulation de l'interface (galvanostat), sont également présentées dans la figure. Dans les deux études  $\langle R_e \rangle$  augmente de façon exponentielle avec le pourcentage d'huile et les valeurs de  $\langle R_e \rangle$  sont en bon accord entre elles pour  $\phi < 10$  %. Pour des pourcentages d'huile plus élevés, les écarts entre les valeurs de  $\langle R_e \rangle$  peuvent être

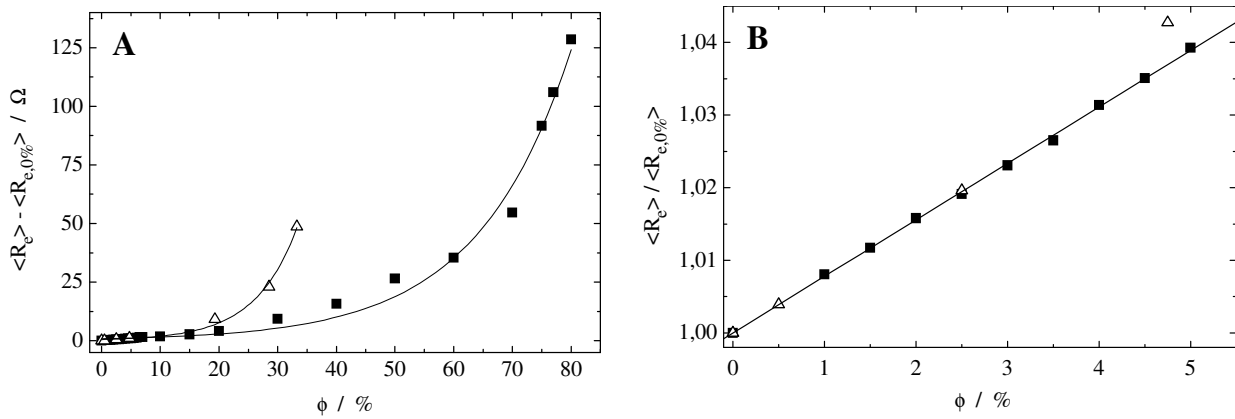


Figure IV-9. A) Evolution de la résistance d'électrolyte moyenne (corrigée de la valeur  $\langle R_{e,0\%} \rangle = 25.5 \Omega$  mesurée dans la solution sans huile) en fonction du pourcentage d'huile  $\phi$  ( $\Delta$  : valeurs obtenues dans l'étude préliminaire [IV-1]) ;  
B) Valeurs normalisées  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  pour les faibles valeurs de  $\phi$ .

expliquées par la différence entre les conditions hydrodynamiques globales induite par les changements de taille de la cellule et du barreau magnétique, mais surtout par l'utilisation de contre-électrodes de forme différente. Dans l'étude préliminaire, la grille de platine de grande surface utilisée était un obstacle mécanique à l'écoulement hydrodynamique qui induisait une ségrégation des phases, de sorte que la valeur de  $\phi$  près de l'électrode était plus grande que dans le volume de l'électrolyte. Ceci conduisit à l'apparition de la croissance exponentielle de  $\langle R_e \rangle$  pour des pourcentages d'huile plus faibles dans l'étude préliminaire que dans la présente étude, dans laquelle le tube cylindrique de platine offre une résistance mécanique plus faible.

La figure IV-9B montre une évolution linéaire de  $\langle R_e \rangle$  pour les pourcentages d'huile inférieurs à 5 % environ. Cette évolution linéaire est une première indication que, pour les émulsions "huile dans eau" à faible pourcentage d'huile, l'augmentation de  $\phi$  a simplement pour effet d'augmenter la concentration des gouttelettes d'huile dispersées sans induire d'interactions notables entre les gouttelettes qui conduiraient à des changements du type d'écoulement hydrodynamique.

#### IV.2.4.2. Comparaison des valeurs de $\langle R_e \rangle$ avec celles des modèles théoriques sur la conductivité des milieux hétérogènes

L'évolution en fonction de  $\phi$  des valeurs expérimentales de  $\langle R_e \rangle$  données dans la figure IV-9 peut être comparée aux prévisions des modèles théoriques sur la conductivité électrique



des systèmes hétérogènes (milieux multiphasés, émulsions, boues, etc.). Le modèle de Maxwell concerne des particules sphériques identiques dispersées dans un milieu continu, ce qui représente le cas le plus simple de dispersion biphasique. Selon ce modèle, la résistivité électrique  $\rho$  d'un mélange qui contient des particules non conductrices (gouttelettes d'huile) dans un milieu conducteur (saumure) s'exprime par la relation :

$$\frac{\rho}{\rho_b} = \frac{1+\phi/2}{1-\phi} \quad (\text{IV-1})$$

où  $\rho_b$  est la résistivité du milieu continu conducteur sans particules. Quelques années plus tard Bruggeman a proposé une théorie dite "asymmetric" dans laquelle la résistivité du mélange s'écrit :

$$\frac{\rho}{\rho_b} = (1-\phi)^{-3/2} \quad (\text{IV-2})$$

Historiquement, l'expression de Bruggeman s'est révélée être applicable dans une gamme plus large de pourcentage d'huile que la relation de Maxwell mais par contre elle n'est valable que pour des mélanges où la taille des particules est fortement dispersée.

En termes de résistance d'électrolyte, les équations de Maxwell et de Bruggeman s'obtiennent en remplaçant  $\rho/\rho_b$  par  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  où  $\langle R_{e,0\%} \rangle$  est la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte mesurée en l'absence d'huile. Les valeurs expérimentales de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  ont été comparées à celles prévues par les modèles théoriques dans la figure IV-10.

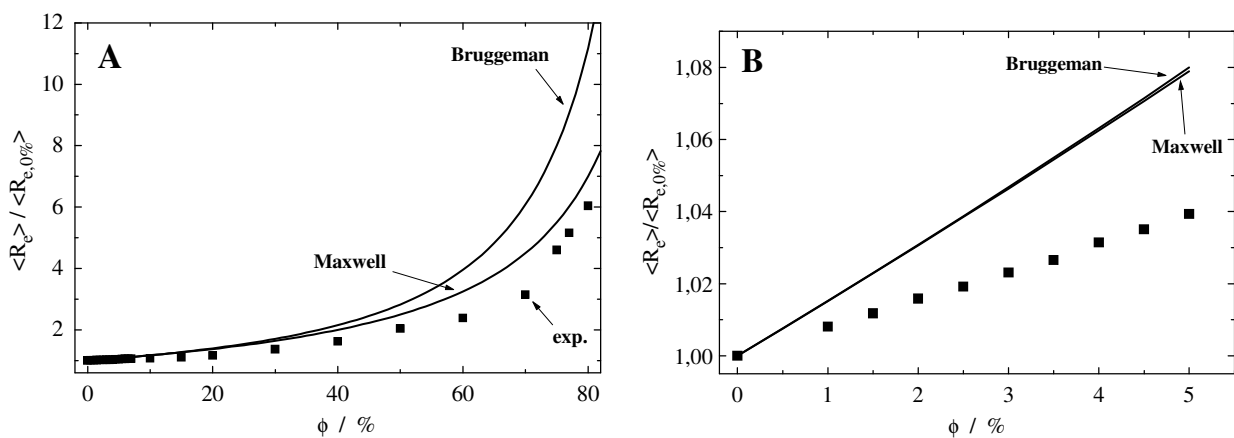


Figure IV-10. A) Comparaison des valeurs expérimentales de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  et des valeurs théoriques données par les modèles de Maxwell et de Bruggeman ;  
B) Agrandissement pour les faibles valeurs de  $\phi$ .

On observe un bon accord qualitatif entre les valeurs théoriques et expérimentales, bien que ces dernières soient légèrement plus petites, surtout pour les valeurs élevées de  $\phi$ . A première vue, cet écart pourrait être lié au fait que la validité de ces modèles est limitée aux faibles pourcentages d'huile. En effet, le modèle de Maxwell suppose que les champs de potentiel entourant chaque particule ne se perturbent pas, ce qui est vrai seulement dans les solutions très diluées [IV-23], tandis que le modèle de Bruggeman n'est plus valable lorsque des interactions directes entre les particules dispersées apparaissent, par exemple dans les phénomènes d'agglomération de particules ou de formation de chaînes [IV-24]. Il faut noter cependant que les valeurs expérimentales de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  ne correspondent pas aux prévisions des modèles pour les faibles pourcentages d'huile (figure IV-10B) pour lesquels les modèles de Maxwell et Bruggeman convergent. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence : influence de l'état de surface de l'électrode (formation d'un film d'huile, présence de produits de corrosion, etc.), influence de l'hydrodynamique sur la qualité de l'émulsion, effet diélectrique des gouttelettes d'huile, effets de la température, etc. Un effort important a été fourni pour comprendre cette différence aux faibles pourcentages d'huile ; les études faites pour tester chaque hypothèse sont maintenant présentées. Il faut noter la difficulté de cette étude qui résulte des faibles variations de la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte : une variation de 1 % du pourcentage d'huile induit une augmentation de  $\langle R_e \rangle$  de 1,5 % seulement d'après les relations IV-1 et IV-2 aux faibles valeurs de  $\phi$ .

Dans les expériences correspondant à la figure IV-10, nous avons utilisé une électrode de travail en fer. Comme l'a montré la figure IV-4, ce métal se corrode dans le mélange huile-saumure, provoquant ainsi la formation de produits de corrosion qui modifient l'état de surface de l'électrode. Pour s'affranchir de ce problème, les expériences suivantes ont été effectuées en remplaçant l'électrode de fer par une électrode de platine. Toutes les expériences ont été réalisées dans la cellule électrochimique présentée plus haut, le mélange des phases huile et saumure étant assuré par la rotation du barreau magnétique tournant toujours à la vitesse de 500 t/mn au fond de la cellule, ce qui crée un vortex de taille importante en haut de la cellule et il est possible que la répartition des gouttelettes d'huile autour de ce vortex soit inhomogène. Les variations de la résistance d'électrolyte moyenne avec le pourcentage d'huile ont été mesurées successivement entre différentes électrodes :

- entre l'électrode de travail en platine et l'électrode de référence (mesure classique) ;

- entre les électrodes d'une cellule de conductivité pour avoir une bonne définition géométrique des lignes de courant du fait de la présence de deux électrodes de platine de même taille placées face à face ;
- entre deux électrodes de référence au calomel saturé, placées entre deux contre-électrodes en inox, pour s'affranchir des problèmes de surface liés à la formation d'un film d'huile à la surface de l'électrode de travail.

Dans chacun des cas le courant moyen traversant la cellule est fixé à zéro.

L'électrolyte initial est une solution de saumure sans huile dans laquelle des quantités de 0,5 ou 1 % d'huile ont été successivement ajoutées, la plage de variation du pourcentage d'huile  $\phi$  étudiée étant [0 - 5 %]. La valeur de la résistance d'électrolyte moyenne a été obtenue pour chaque valeur de  $\phi$  en échantillonnant le signal  $v_{R_e}$  à la fréquence de 10 Hz pendant 200 s et en effectuant la valeur moyenne des points obtenus (voir l'exemple dans la figure IV-11). La mesure de la résistance d'électrolyte à  $\phi = 0$  s'est révélée entachée d'une erreur systématique due à la présence de bulles d'air dans la solution provenant du vortex : la valeur  $\langle R_{e,0\%} \rangle$  a donc été déterminée par extrapolation des valeurs obtenues pour  $\phi$  variant de 1 à 5 %.

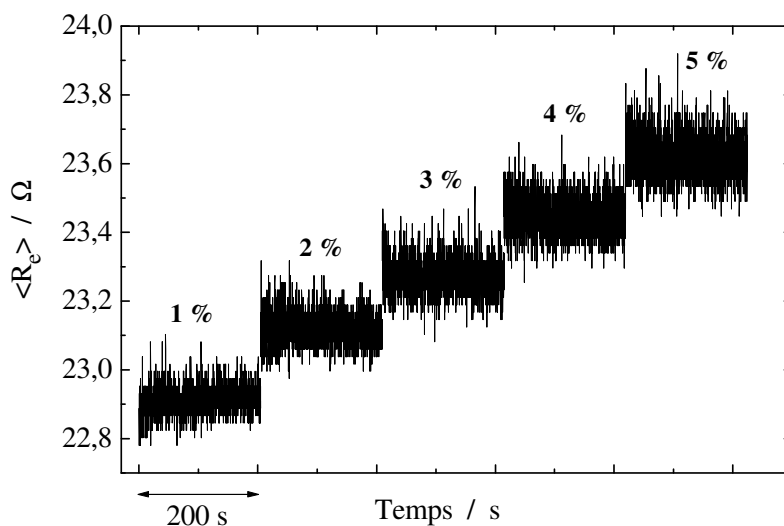


Figure IV-11. Enregistrements temporels de  $R_e$  mesurés aux bornes de la cellule de conductivité quand on ajoute successivement 1 % d'huile. Mesures de  $v_{R_e}$  à 100 kHz.

Différents problèmes ont été rencontrés au cours de ces expériences, en particulier sur la nature de la contre-électrode et sur les effets de la température. Nous avons utilisé trois types de contre-électrode : une grille de platine de grande dimension, un barreau de platine, et

un barreau en inox. La surface active des barreaux en contact avec la solution a été maintenue constante quelle que soit la hauteur de l'électrolyte en isolant le haut du barreau à l'aide d'un film de plastique ("parafilm") : il faut bien noter que l'ajout de  $4 \text{ cm}^3$  d'huile à la solution initiale de saumure de  $400 \text{ cm}^3$  ( $\phi = 1 \%$ ) augmente le niveau d'électrolyte dans la cellule (hauteur de 7 mm environ) de 1 % et donc la surface de la contre-électrode en contact avec la solution (hauteur immergée de 3,5 cm) de 2 % : dans les expériences où la résistance d'électrolyte est mesurée entre deux électrodes de référence, si la conductivité de la solution ne changeait pas, la valeur de  $\langle R_e \rangle$  mesurée diminuerait d'environ 2 % pour des raisons purement géométriques, cet effet venant masquer l'effet de changement de conductivité de la solution. Concernant la température, les expériences ont d'abord été effectuées à température ambiante mais la variation de température dans la salle et surtout l'échauffement de l'électrolyte dû au moteur de l'agitateur magnétique placé sous la cellule se sont révélés être à l'origine d'une dérive de la température du mélange qui s'est traduite par la dérive du signal de mesure  $v_{R_e}$  : il faut en effet noter que la conductivité du mélange augmente d'environ 2 % lorsque la température augmente de  $1^\circ\text{C}$ , cet effet venant également masquer le changement de conductivité lié à l'ajout d'huile dans la solution. Il est même arrivé dans les expériences où  $v_{R_e}$  était mesuré entre deux électrodes de référence que nous obtenions une diminution de  $\langle R_e \rangle$  après un ajout d'huile, ce qui est incohérent, du fait des variations de température de la cellule. C'est pourquoi les expériences suivantes ont été effectuées en utilisant un bain thermostaté à  $26^\circ\text{C}$ .

Une des hypothèses qui pourraient expliquer l'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique de Maxwell porte sur l'approximation faite en considérant les gouttelettes dispersées d'huile de paraffine comme absolument non-conductrices dans les relations IV-1 et IV-2. En effet, même si la résistivité de l'huile de paraffine est beaucoup plus grande que celle de la solution de saumure, les gouttelettes d'huile pourraient avoir un comportement diélectrique : en basse fréquence elles se comporteraient comme de simples sphères isolantes alors qu'en haute fréquence (100 kHz) les lignes de courant pourraient les traverser, augmentant ainsi la conductivité apparente du mélange. En d'autres termes, la fréquence du signal de perturbation de 100 kHz utilisé pour les mesures de  $R_e$ , qui est plus élevée que celles généralement employées pour les mesures de conductivité de solution électrolytique, pourrait rendre les valeurs de  $R_e$  plus faibles que prévu.

Pour vérifier l'existence de cet effet potentiel, l'impédance du mélange huile-saumure de différente composition ( $\phi < 70\%$ ) a été mesurée en régime galvanostatique, en mesurant le potentiel entre deux électrodes de référence au calomel saturé placées entre deux contre-électrodes assurant le passage du courant. La figure IV-12 montre que le module de l'impédance augmente bien avec le pourcentage d'huile  $\phi$  mais qu'aucun effet capacitif ne peut être détecté entre 1 Hz et 30 kHz, l'impédance de la solution présentant un caractère purement résistif dans cette gamme de fréquence. Le système d'acquisition ne permet pas d'effectuer de mesures à une fréquence supérieure mais s'il y avait un effet capacitif significatif à 100 kHz, il aurait été visible également dans la gamme [1 Hz - 30 kHz].

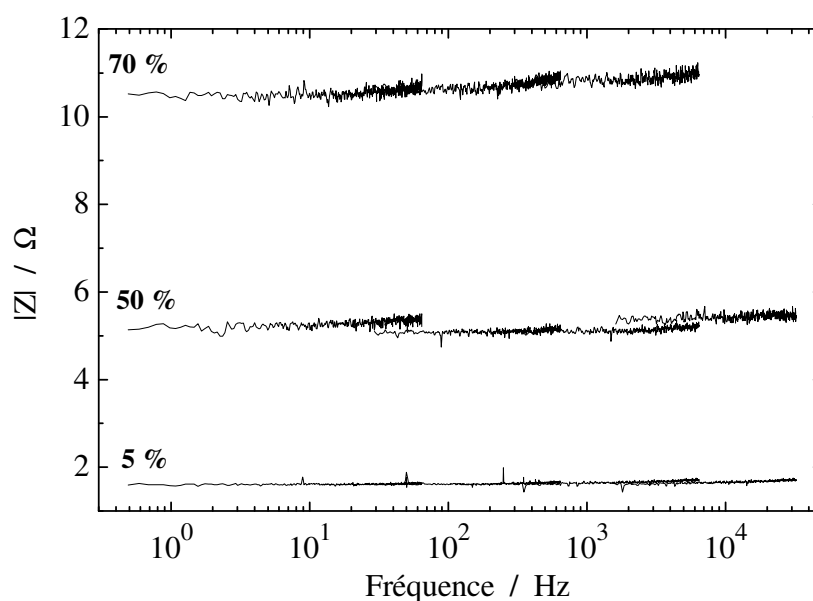


Figure IV-12. Module de l'impédance électrochimique du mélange huile-saumure pour un pourcentage d'huile de 5 %, 50 % et 70 %.

#### IV.2.4.2.1. Mesure de $\langle R_p \rangle$ entre les électrodes de travail et de référence

Après avoir constaté l'absence d'effet diélectrique des gouttelettes d'huile, nous avons étudié l'influence de la position de la surface de l'électrode de travail dans la cellule. La position 1 de l'électrode (figure IV-13) correspond à une surface horizontale orientée vers le bas, l'électrode étant la plupart du temps en rotation ( $\Omega = 1500$  t/mn) dans l'axe de la cellule pour empêcher la formation d'un film d'huile à la surface de l'électrode qui rend la mesure de

$v_{R_e}$  moins stable. La position 2 de l'électrode correspond à une surface verticale, l'électrode étant fixe au milieu de la cellule, les gouttelettes d'huile venant frapper directement la surface.

La figure IV-14 montre l'influence de la position de l'électrode de travail et de la forme de la contre-électrode (CE), barreau ou grille de platine, sur les variations de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  en fonction du pourcentage d'huile. Pour toutes ces expériences, les valeurs expérimentales de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  sont inférieures à celles prévues par le modèle de Maxwell. Lorsque l'électrode est en position 2, les valeurs de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  mesurées avec une grille de platine

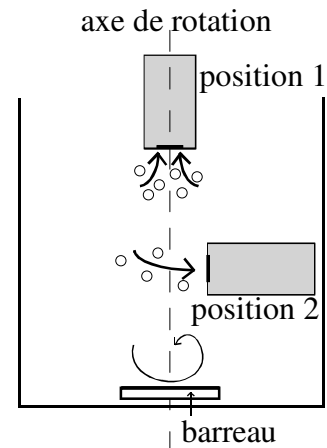


Figure IV-13. Positions de l'électrode de travail

comme CE sont inférieures à celles obtenues avec un barreau de platine, ce qui peut s'expliquer par le fait que la grille a tendance à casser le flux hydrodynamique et à piéger une partie de l'huile, et qu'en conséquence, il y a moins d'huile dans la solution au voisinage de l'électrode de travail. Nous constatons d'ailleurs une assez bonne reproductibilité des résultats lorsque la CE est un barreau de platine (courbes ▼ et ▲), nous avons donc utilisé cette CE dans les expériences suivantes.

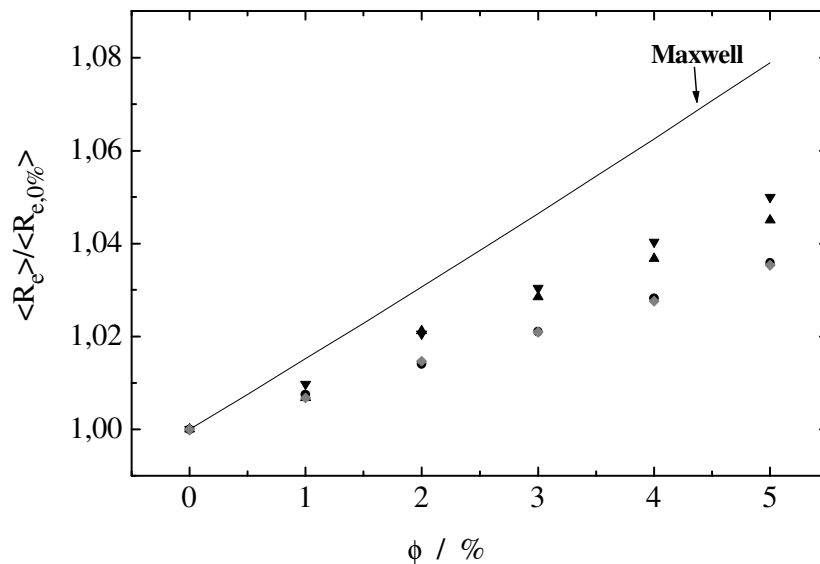


Figure IV-14. Comparaison des valeurs théoriques de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  données par le modèle de Maxwell et des valeurs expérimentales : (◆) électrode en position 1,  $\Omega = 1500$  t/mn, CE = barreau de platine, thermostaté à 26°C, (▼) et (▲) électrode en position 2, CE = barreau de platine, non thermostaté, (●) électrode en position 2, CE = grille de platine, non thermostaté. Mesures de  $v_{R_e}$  à 100 kHz.

La figure suivante montre les valeurs de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  obtenues dans une série de 3 expériences où la fréquence du signal de perturbation employée (1 kHz) est plus proche de celles généralement utilisées dans les mesures de conductivité ionique. La figure IV-2A montre que l'impédance de l'électrode de travail à 1 kHz se réduit pratiquement à la résistance d'électrolyte, ce qui valide les mesures de  $\nu_{R_e}$  à cette fréquence. La figure montre un bon accord entre les résultats de l'expérience n° 1 et ceux prévus par le modèle de Maxwell mais elle montre également que ces résultats ne sont pas reproductibles dans les expériences n° 2 et 3 pourtant effectuées selon le même protocole et durant la même journée. Cette dispersion peut être due à la présence d'un film d'huile à la surface de l'électrode de travail dont la stabilité n'est pas assurée par l'écoulement hydrodynamique créé par la rotation du barreau magnétique.

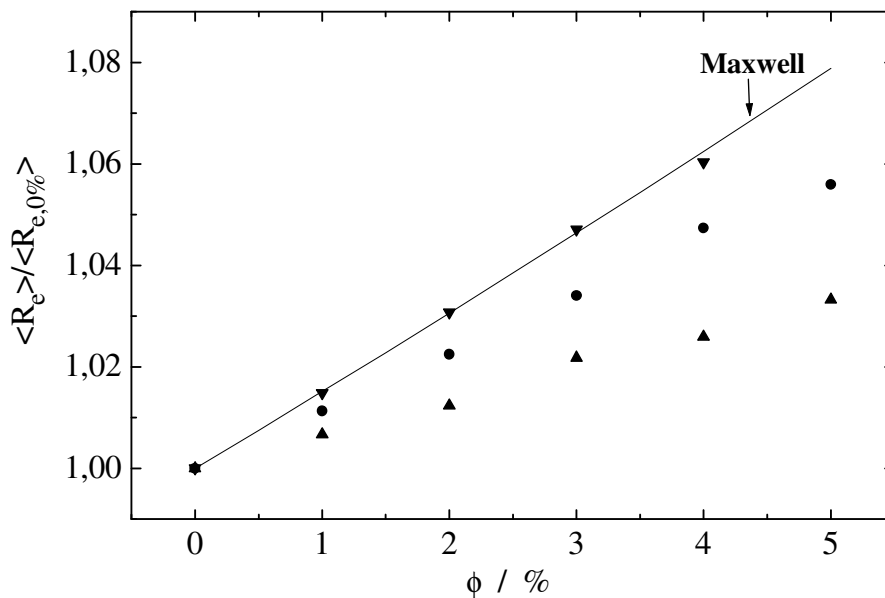


Figure IV-15. Comparaison des valeurs théoriques de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  données par le modèle de Maxwell et des valeurs mesurées avec l'électrode en position 1,  $\Omega = 0$  t/mn, CE = barreau de platine, non thermostaté : (▼) expérience n° 1, (●) expérience n° 2, (▲) expérience n° 3. Mesures de  $\nu_{R_e}$  à 1 kHz.

#### IV.2.4.2.2. Mesure de $\langle R_e \rangle$ entre les électrodes d'une cellule de conductivité

La distribution des lignes de courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est certainement fortement perturbée par la présence du vortex créé par la rotation du barreau magnétique. Pour effectuer des mesures de résistance d'électrolyte avec une distribution plus uniforme des lignes de courant et mesurer la conductivité de la solution plus localement dans

la cellule électrochimique, nous avons remplacé l'électrode de travail et la contre-électrode par une cellule de conductivité : les lignes de courant sont alignées perpendiculairement à la surface des électrodes et la dimension de la cellule de mesure est réduite par rapport à la distance entre l'électrode de travail et la contre-électrode dans le montage précédent. Nous avons travaillé en régime potentiostatique en reliant les sorties contre-électrode et électrode de référence du potentiostat et en connectant la cellule de conductivité entre les sorties contre-électrode et électrode de travail du potentiostat. Dans les expériences suivantes, l'effet d'un ajout d'huile sur la résistance d'électrolyte moyenne a été étudié, d'abord directement par mesure d'impédance électrochimique, puis par la mesure du signal  $v_{R_e}$ .

La figure IV-16 montre l'impédance de la cellule de conductivité pour différents pourcentages d'huile dans la solution, l'amplitude du signal d'excitation (bruit blanc) étant assez élevée (100 mV<sub>cc</sub>) pour obtenir une meilleure précision de mesure. On constate que l'impédance se réduit à la résistance d'électrolyte un peu au-delà de 10 kHz, ce qui justifie le choix de la fréquence d'excitation de 100 kHz dans les mesures de  $v_{R_e}$ , et que la précision des mesures de la partie réelle de l'impédance (figure IV-16B) n'est pas suffisante pour pouvoir distinguer clairement les courbes obtenues pour différentes valeurs de  $\phi$  et obtenir des valeurs fiables de  $\langle R_e \rangle$ . La technique de la mesure d'impédance par bruit blanc est donc moins performante que la mesure de  $v_{R_e}$  (voir la figure IV-11) pour étudier l'effet de l'ajout d'huile sur les variations de la résistance d'électrolyte moyenne.

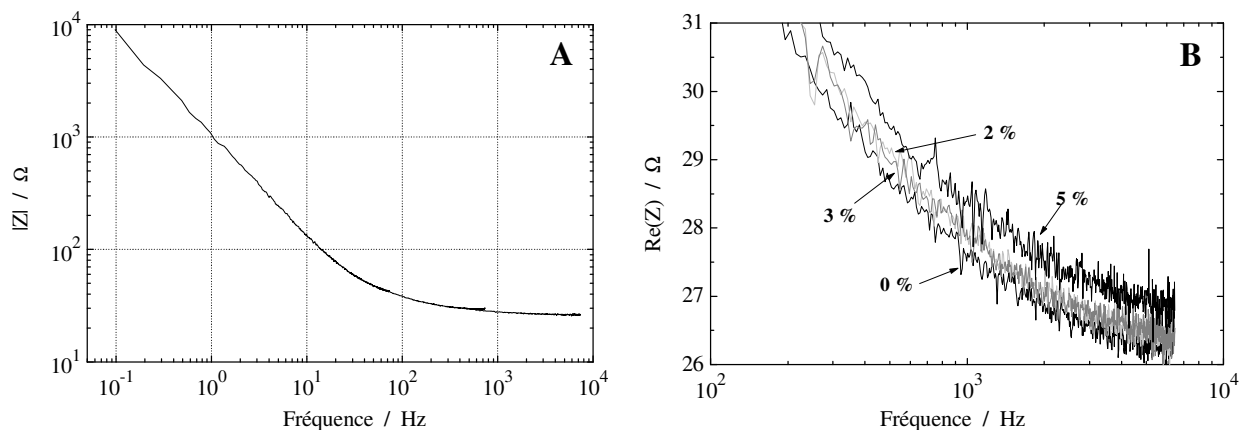


Figure IV-16. Impédance électrochimique de la cellule de conductivité en milieu huile-saumure : A) module en l'absence d'huile, B) partie réelle en haute fréquence pour un pourcentage d'huile de 0, 2, 3 et 5 %.



La figure IV-17 présente les valeurs de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  en fonction du pourcentage d'huile ; ces valeurs restent inférieures à celles prévues par le modèle de Maxwell. L'écart ne provient donc pas d'une distribution non-uniforme des lignes de courant mais pourrait s'expliquer par une répartition inhomogène des gouttelettes d'huile dans le mélange. Pour examiner ce point, nous avons placé la cellule de conductivité en différents endroits de la cellule électrochimique plus au moins éloignés de l'axe de rotation du vortex. Les expériences montrent que la résistance d'électrolyte moyenne augmente lorsqu'on éloigne du vortex la cellule de conductivité, ce qui confirme l'hétérogénéité de la distribution des gouttelettes d'huile dans le mélange huile-saumure.

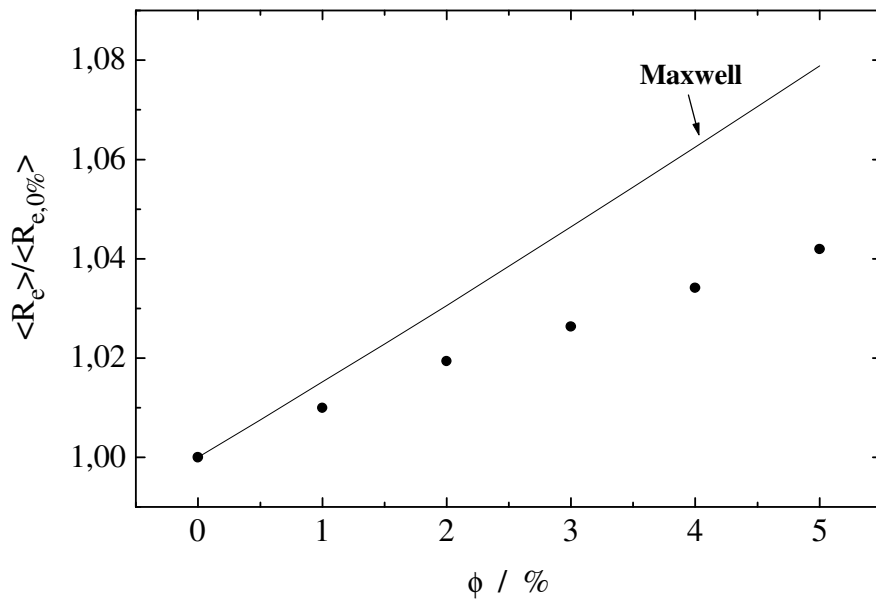


Figure IV-17. Comparaison des valeurs théoriques de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  données par le modèle de Maxwell et des valeurs mesurées avec la cellule de conductivité, non thermostatée. Mesures de  $\nu_{R_e}$  à 100 kHz.

#### IV.2.4.2.3. Mesure de $\langle R_e \rangle$ entre deux électrodes de référence

Afin d'éviter une source d'erreur possible provenant de la formation d'un film d'huile instable à la surface des électrodes de travail et de la cellule de conductivité, une dernière série d'expériences a été réalisée en mesurant la résistance d'électrolyte entre deux électrodes de référence placées entre deux contre-électrodes (barreaux d'inox) dans une zone à l'écart du vortex, les quatre électrodes étant alignées, pour une meilleure uniformité des lignes de courant, à égale distance (1,5 cm environ) entre chacune d'elles. Nous avons utilisé un montage galvanostatique, les contre-électrodes étant connectées aux sorties contre-électrode

et électrode de travail du galvanostat. L'amplitude du signal d'excitation en courant à 100 kHz a été réglée de façon à ce que l'amplitude de la différence de potentiel entre les deux électrodes de référence, mesurée à l'aide d'un amplificateur différentiel bas-bruit conçu au laboratoire, soit de l'ordre de 50 mV<sub>cc</sub> en l'absence d'huile. Avant les mesures, le bon fonctionnement du montage sur le plan électronique a été vérifié en remplaçant la cellule électrochimique par trois résistances en série  $R_1$ ,  $R$ ,  $R_2$  (typiquement  $R = 1 \Omega$ ,  $R_1 = R_2 = 10 \Omega$ , puis 100  $\Omega$ , puis 1k $\Omega$ ) simulant la résistance de la solution respectivement entre la première contre-électrode et la première électrode de référence, entre les deux électrodes de référence, et entre la deuxième électrode de référence et la deuxième contre-électrode. La mesure de  $v_{R_e}$  détecte sans problème une variation  $\Delta R = 1 \Omega$ , y compris pour les valeurs importantes (1 k $\Omega$ ) des résistances  $R_1$  et  $R_2$ , pour lesquelles l'amplitude de la variation de potentiel aux bornes de R est réduite à 1,5 mV<sub>cc</sub>. Le contrôle de la température est primordial pour cette expérience puisque l'amplitude des variations de  $\langle R_e \rangle$  est du même ordre, et parfois supérieure, à celle des variations dues à l'addition d'huile dans la solution.

Au cours de ces expériences, nous avons étudié l'influence de deux facteurs jouant sur la répartition des gouttelettes d'huile dans le mélange, à savoir la vitesse de rotation de l'agitateur magnétique et la taille des gouttelettes que l'on a diminuée, pour une meilleure homogénéisation du mélange huile-saumure, en ajoutant 1 mM de surfactant (Arquad S-50, Akzo Nobel). La figure IV-18 représente les variations de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  en fonction du pourcentage d'huile pour deux vitesses de rotation du barreau magnétique dans une solution sans surfactant, et pour la vitesse de rotation standard (500 t/mn) du barreau dans une solution avec surfactant. Les valeurs obtenues de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  restent toujours inférieures à celles prévues par le modèle de Maxwell. La rotation plus rapide du barreau magnétique tend à diminuer l'augmentation de résistivité due à la présence des gouttelettes d'huile, ce qui provient très vraisemblablement de l'augmentation de la taille du vortex, ce qui n'a évidemment pas pour effet d'assurer une meilleure répartition des gouttelettes dans la cellule. L'ajout du surfactant donne des résultats plus proches de la théorie de Maxwell mais l'amélioration de l'homogénéité de l'émulsion ne suffit pas pour empêcher les effets négatifs du vortex sur la répartition des gouttelettes.

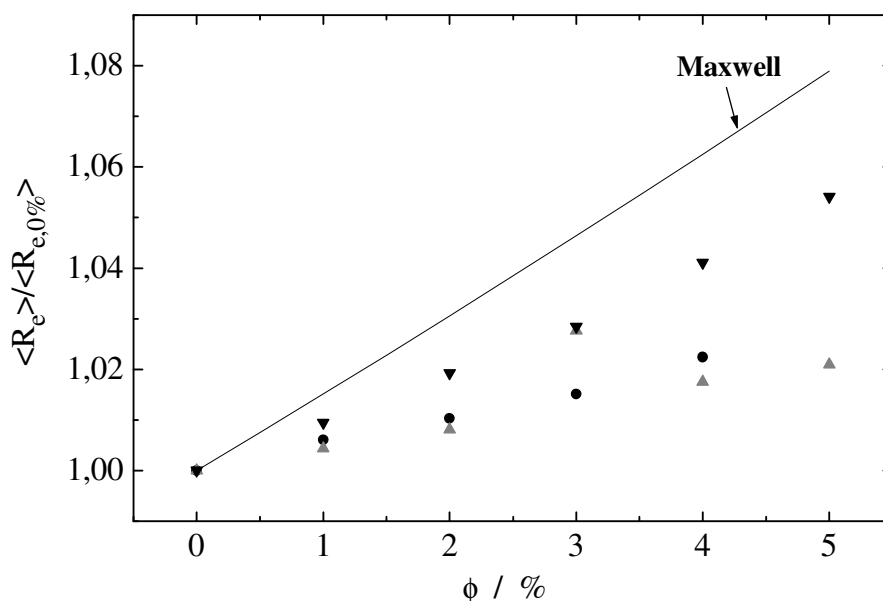


Figure IV-18. Comparaison des valeurs théoriques de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  données par le modèle de Maxwell et des valeurs expérimentales mesurées entre 2 électrodes de référence, le barreau magnétique tournant à : (●) 500 t/mn, (▲) 700 t/mn, (▼) 500 t/mn en présence de surfactant. Cellule thermostatée à 26°C et mesures de  $\nu_{R_e}$  à 100 kHz.

En conclusion de cette étude comparée des résultats théoriques et expérimentaux, on peut dire que sur une trentaine d'expériences effectuées, une seule a donné des valeurs de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  similaires à celles prévues par le modèle de Maxwell (figure IV-15). Dans tous les autres cas, les valeurs expérimentales ont toujours été inférieures aux valeurs théoriques, jamais supérieures. Il faut reconnaître que l'augmentation de la résistance d'électrolyte moyenne provoquée par l'ajout d'huile dans la solution est faible (1,5 % pour l'addition d'1 % d'huile en théorie), ce qui explique la difficulté des mesures compte tenu de la sensibilité à d'autres effets, comme ceux dus aux variations de température. En comparant la pente de la courbe donnant  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  en fonction de  $\phi$  (figure IV-10B) à la valeur 1,5 donnée par les relations théoriques IV-1 et IV-2, on peut estimer que la valeur apparente de  $\phi$  mesurée près de l'électrode est de l'ordre de 0,5  $\phi$  dans cette expérience mais, comme le montrent les figures IV-14, 15, 17 et 18, différentes valeurs peuvent également être estimées dans les autres expériences suivant la position par rapport au vortex du lieu où est effectuée la mesure de  $\langle R_e \rangle$ .

Cet écart à la théorie provient certainement de la répartition inhomogène des gouttelettes d'huile dans la cellule, que l'on peut constater dans les mesures effectuées avec

une cellule de conductivité qui ont montré que la résistance d'électrolyte moyenne dépendait de la position de la cellule par rapport au vortex induit par la rotation du barreau magnétique. La cellule électrochimique utilisée avec le barreau magnétique pour mélanger les phases huile et saumure se révèle donc inadaptée pour vérifier la théorie de Maxwell sur les mélanges biphasiques huile-saumure. Cette étude sera reprise dans la suite de ce travail sur un type différent d'écoulement hydrodynamique, à savoir celui obtenu dans une conduite cylindrique où la ségrégation naturelle des phases pourra être réduite par un meilleur brassage des phases huile et saumure à forte vitesse de circulation du mélange.

#### IV.2.4.3. Analyse des fluctuations de la résistance d'électrolyte

Il est important de souligner que même si les mesures d'impédance en haute fréquence permettent de mesurer l'évolution temporelle de la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte, elles ne peuvent pas donner d'informations sur les variations rapides de  $R_e$ , qui renseignent sur le type d'écoulement et la composition du mélange près de l'électrode, parce que seules quelques valeurs de  $R_e$  peuvent être mesurées par seconde à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert. La figure IV-19 présente des enregistrements temporels typiques des fluctuations de  $R_e$  pour différents pourcentages d'huile.

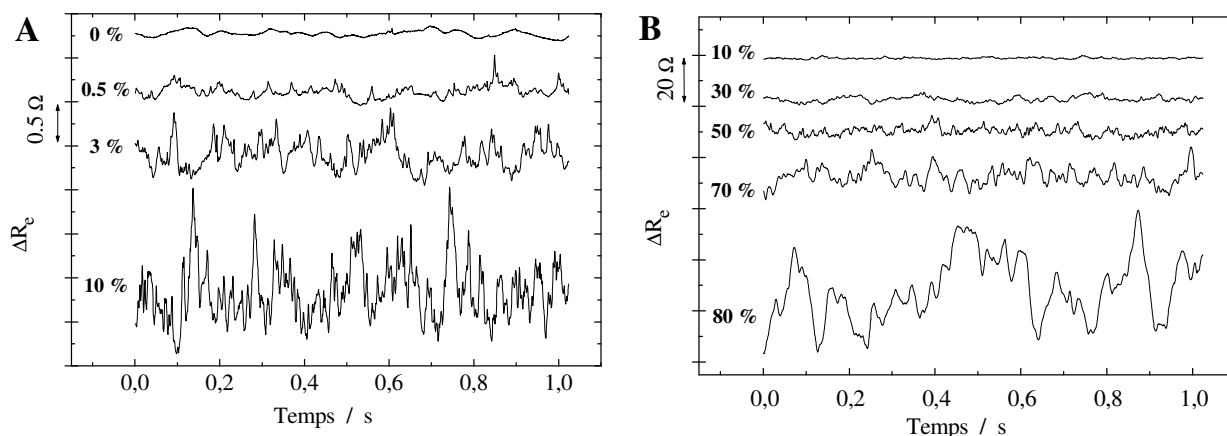


Figure IV-19. Enregistrements temporels des fluctuations de résistance d'électrolyte pour une électrode de fer (diamètre 5 mm) au potentiel de corrosion dans un mélange huile - NaCl (3 % en poids) à différents pourcentages d'huile indiqués sur la figure.

Il faut préciser qu'il existe un facteur 40 entre les échelles des deux parties de la figure, et que l'enregistrement temporel mesuré pour  $\phi = 10\%$  est donné dans les deux parties de la figure pour souligner les variations extrêmement grandes de l'amplitude de  $\Delta R_e$  quand le

pourcentage d'huile varie. Contrairement aux fluctuations du courant (figure IV-7), l'amplitude de  $\Delta R_e$  montre une augmentation monotone très sensible quand  $\phi$  augmente. Du fait du grand nombre de gouttelettes d'huile circulant devant l'électrode, les fluctuations de  $R_e$  liées aux passages de chaque gouttelette se moyennent de sorte que les signaux temporels de la figure IV-19 ne donne pas d'information utile autre que leur amplitude. L'analyse plus fine des signaux s'effectue dans le domaine fréquence en considérant la d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  des fluctuations de  $R_e$  (figure IV-20).

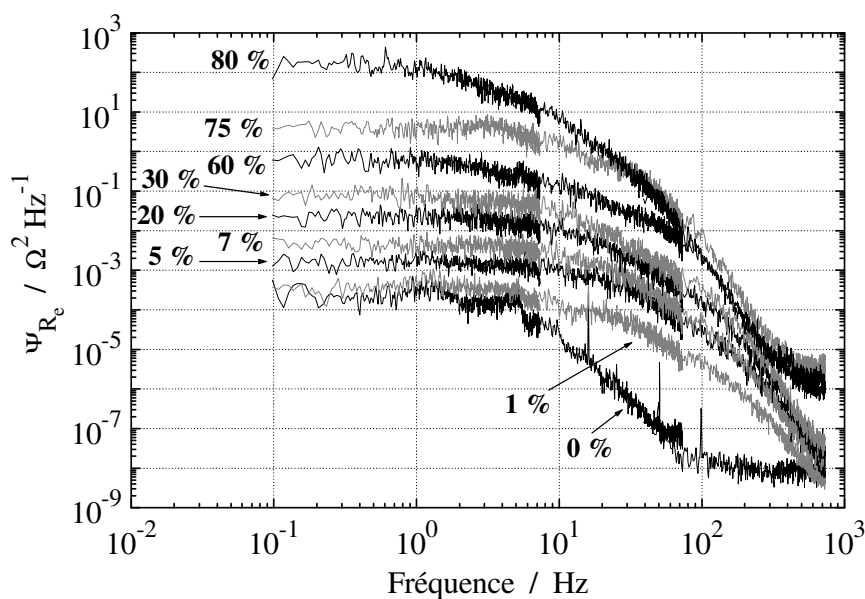


Figure IV-20. D.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte pour une électrode de fer (diamètre 5 mm) au potentiel de corrosion dans un mélange huile - NaCl (3 % en poids) à différents pourcentages d'huile indiqués sur la figure.

L'amplitude du plateau basse fréquence de la d.s.p. présente une augmentation monotone sur pas moins de 6 décades quand  $\phi$  varie de 0 à 80 % sans changement notable de la forme de la d.s.p., excepté pour les grandes valeurs de  $\phi$  où la d.s.p. commence à décroître à des fréquences plus basses (1 Hz pour  $\phi = 80$  %). La figure IV-21 donne l'amplitude du plateau basse fréquence  $\Psi_{R_e}(0)$ , corrigée de la valeur mesurée dans l'électrolyte sans huile  $\Psi_{R_e,0\%}(0)$ , en fonction du pourcentage d'huile : cette amplitude augmente progressivement jusqu'à une valeur de  $\phi = 70$  %, puis augmente plus rapidement, de la même façon que la valeur moyenne de  $R_e$  (figure IV-9A). Ce changement de comportement, observé à des valeurs plus faibles de  $\phi$  ( $\phi \approx 20$  %) dans l'étude préliminaire, provient principalement de

l'utilisation de contre-électrodes différentes, la grille de platine provoquant une ségrégation des phases à un pourcentage d'huile plus faible que le barreau de platine, comme il a été expliqué plus haut. Il est intéressant de noter que, dans des conditions hydrodynamiques stationnaires, la valeur de  $\Psi_{R_e}(0)$  permet d'estimer la valeur de  $\phi$ , ce qui permet d'estimer indirectement l'agressivité intrinsèque de l'électrolyte.

Pour les faibles pourcentages d'huile,  $\Psi_{R_e}(0)$  augmente linéairement avec  $\phi$  (figure IV-21B) jusqu'à une valeur limite de l'ordre de  $\phi = 3 \%$ . Les évolutions linéaires de  $\langle R_e \rangle$  et

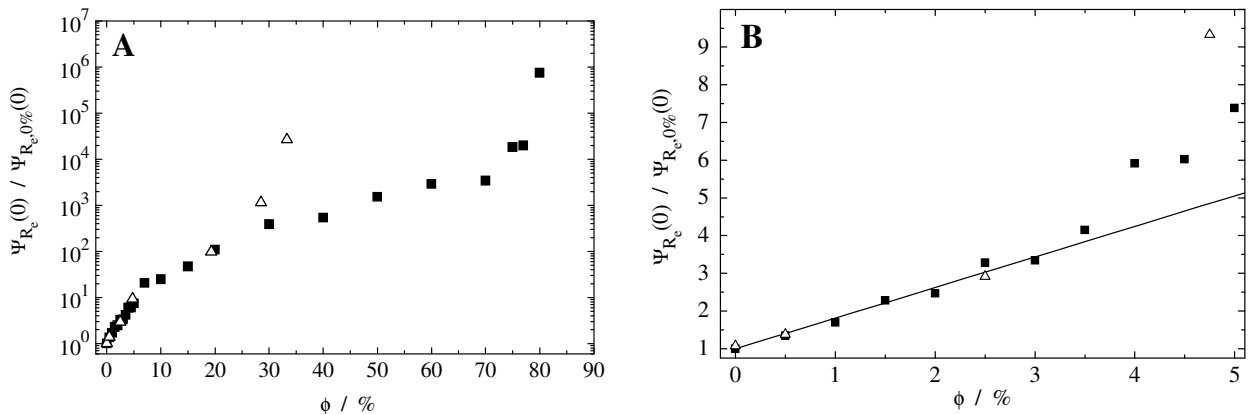


Figure IV-21. A) Evolution de l'amplitude du plateau basse fréquence  $\Psi_{R_e}(0)$  (corrigée de la valeur  $\Psi_{R_e,0\%}(0) = 2,3 \times 10^{-4} \Omega^2/\text{Hz}$  mesurée dans la solution sans huile) en fonction du pourcentage d'huile  $\phi$  ( $\Delta$  : valeurs obtenues dans l'étude préliminaire [IV-1]) ;  
B) Valeurs normalisées  $\Psi_{R_e}(0) / \Psi_{R_e,0\%}(0)$  pour les faibles valeurs de  $\phi$ .

$\Psi_{R_e}(0)$  avec  $\phi$ , qui caractérisent le comportement hydrodynamique stationnaire de l'interface, indique que la réponse du système à chaque augmentation du contenu d'huile se limite à une augmentation des amplitudes de  $\langle R_e \rangle$  et  $\Psi_{R_e}(0)$ . En d'autres termes, jusqu'à cette valeur limite apparente de  $\phi = 3 \%$ , on peut noter une simple augmentation du nombre des événements à l'origine des fluctuations de  $R_e$ , sans changement du type d'écoulement hydrodynamique. Par conséquent, pour ces émulsions à faible contenu d'huile, l'électrolyte peut être considéré physiquement comme une dispersion parfaitement mélangée de gouttelettes d'huile. Quand le pourcentage d'huile augmente ( $\phi < 3 \%$ ), la concentration de gouttelettes croît mais l'émulsion reste homogène sans interactions entre les gouttelettes voisines. Les fluctuations de  $R_e$  sont alors le résultat des passages continus et indépendants

des gouttelettes d'huile près de l'électrode, ce qui peut être modélisé par un processus de Poisson [IV-1], de sorte que  $\langle R_e \rangle$  peut s'écrire :

$$\langle R_e \rangle = \lambda \int_0^{\infty} \Delta R_e(t) dt \quad (\text{IV-3})$$

où  $\lambda$  est le nombre moyen de passages de gouttelettes d'huile par unité de temps et  $\Delta R_e(t)$  est le transitoire temporel induit au temps  $t$  par le passage d'une gouttelette d'huile dont l'effet sur  $R_e$  se fait sentir à l'instant  $t = 0$ . La d.s.p. des fluctuations de  $R_e$  peut également se calculer grâce à la théorie de Poisson :

$$\Psi_{R_e}(f) = 2\lambda \left\langle \left| \Delta R_e(f) \right|^2 \right\rangle \quad (\text{IV-4})$$

où  $\Delta R_e(f)$  est la transformée de Fourier de  $\Delta R_e(t)$  :

$$\Delta R_e(f) = \int_0^{\infty} \Delta R_e(t) e^{-2i\pi ft} dt \quad (\text{IV-5})$$

La forme de la d.s.p. dépend donc de la forme du transitoire de résistance d'électrolyte provoqué par le passage des gouttelettes d'huile près de l'électrode. Il a été très difficile de mettre en évidence la forme du transitoire élémentaire de résistance d'électrolyte dû au passage d'une gouttelette d'huile unique près de l'électrode du fait, d'une part, de la faible

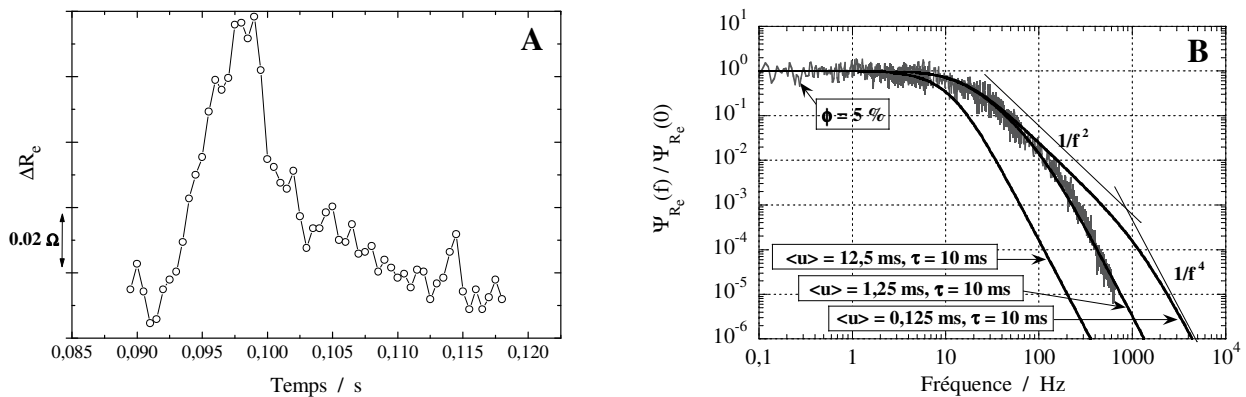


Figure IV-22. A) Transitoire élémentaire  $\Delta R_e(t)$  observé pour  $\phi = 0,1\%$  [IV-1];

B) D.s.p. normalisée  $\Psi_{R_e}(f)/\Psi_{R_e}(0)$  données par la relation IV-8 pour différentes valeurs de  $\langle u \rangle$  et  $\tau$  et d.s.p. normalisée mesurée pour  $\phi = 5\%$ .

amplitude du transitoire (le diamètre moyen des gouttelettes est de l'ordre du dixième de celui de l'électrode, comme le montrera l'analyse des images) et que, d'autre part, le grand nombre de passages simultanés de gouttelettes fait que les transitoires se superposent. La figure IV-

22A montre un transitoire observé pour un très faible pourcentage d'huile ( $\phi = 0,1 \%$ ) dans l'étude préliminaire [IV-1].

De façon très simplifiée, ce transitoire, qui a une amplitude importante par rapport à celle des autres transitoires puisqu'il sort du bruit de fond, présente une croissance linéaire (durée  $u$ ) liée à l'approche de la gouttelette vers l'électrode et une relaxation exponentielle (constante de temps  $\tau$ ) liée à l'éloignement de la gouttelette. On peut donc modéliser ce transitoire par l'expression suivante assez simple :

$$\Delta R_e(t) = kt \quad \text{si } 0 \leq t \leq u \quad \text{et} \quad \Delta R_e(t) = ku e^{-(t-u)/\tau} \quad \text{si } t \geq u \quad (\text{IV-6})$$

qui permet de calculer la d.s.p. de façon analytique à l'aide de la relation IV-4 :

$$\Psi_{R_e}(f) = 2\lambda k^2 \frac{\pi f u^2 + 2\pi f(1 - \cos 2\pi f u) \left(1 + 4\pi^2 f^2 (\tau^2 + u\tau)\right) - u \sin 2\pi f u}{4\pi^3 f^3 (1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2)} \quad (\text{IV-7})$$

Les termes en cosinus et sinus introduisent des lobes dans la d.s.p. que l'on n'observe jamais en pratique. Cela vient du choix d'une durée  $u$  constante dans le transitoire. Si l'on considère maintenant une distribution aléatoire des valeurs de  $u$ , que l'on va choisir par exemple exponentielle pour traduire le fait que les durées d'approche courtes sont beaucoup plus nombreuses que les durées longues (hypothèse purement gratuite mais permettant de calculer la d.s.p. de façon analytique), on obtient l'expression suivante de la d.s.p. :

$$\Psi_{R_e}(f) = 4\lambda k^2 \langle u \rangle^2 \frac{4\pi^2 f^2 \langle u \rangle^2 (\langle u \rangle^2 + \langle u \rangle \tau + \tau^2) + (3\langle u \rangle^2 + 3\langle u \rangle \tau + \tau^2)}{(1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2) (1 + 4\pi^2 f^2 \langle u \rangle^2)^2} \quad (\text{IV-8})$$

où  $\langle u \rangle$  désigne la durée moyenne de montée du transitoire.

Nous avons reporté sur la figure IV-22B la d.s.p. normalisée  $\Psi_{R_e}(f)/\Psi_{R_e}(0)$  pour trois couples de valeurs ( $\langle u \rangle$ ,  $\tau$ ) pour montrer les différentes formes qu'elle peut prendre, ainsi que la d.s.p. normalisée mesurée pour un pourcentage d'huile de 5 %. La décroissance de la d.s.p. en haute fréquence est en  $1/f^4$  du fait que le transitoire démarre et se termine avec une amplitude nulle et qu'il présente une discontinuité de sa dérivée première au sommet  $t = u$  [IV-25]. En moyenne fréquence, une décroissance en  $1/f^2$  peut apparaître si les temps caractéristiques  $u$  et  $\tau$  sont très différents (cas où  $\langle u \rangle = 0,125$  ms et  $\tau = 10$  ms dans la figure IV-22B). Un ajustement satisfaisant de la d.s.p. expérimentale est obtenu pour les valeurs  $\langle u \rangle = 1,25$  ms et  $\tau = 10$  ms mais cela ne prouve pas que la modélisation soit correcte, il est



possible de simuler la d.s.p. expérimentale avec une autre forme de transitoire et une distribution différente des temps de montée aléatoires du transitoire. Cette non-unicité de la solution est une difficulté majeure de la modélisation des d.s.p., il ne faut pas oublier que celles-ci s'obtiennent à partir du module de la transformée de Fourier du transitoire, l'information contenue dans la phase étant ignorée.

Pour un processus de Poisson, l'analyse de la valeur moyenne  $\langle R_e \rangle$  et de l'amplitude  $\Psi_{R_e}(0)$  du plateau basse fréquence de la d.s.p. permet de calculer le nombre moyen  $\lambda$  de gouttelettes d'huile passant devant l'électrode par seconde. En effet, même si la rotation du barreau magnétique crée un champ de forces de cisaillement non uniforme au sein du mélange huile-saumure, les gouttelettes pouvant donc se déformer quand elles circulent dans la cellule, il est vraisemblable qu'elles ont approximativement la même taille et la même forme au voisinage de l'électrode puisque la rotation de celle-ci crée localement un champ de forces de cisaillement stationnaire et uniforme. Ainsi, on peut raisonnablement supposer que tous les transitoires de résistance d'électrolyte ont la même forme et la même amplitude, de sorte que les équations IV-3 et IV-4 donnent :

$$\langle R_e \rangle = \lambda R \quad (\text{IV-9})$$

$$\Psi_{R_e}(0) = 2\lambda R^2 \quad (\text{IV-10})$$

où  $R$  est l'intégrale temporelle du transitoire de résistance d'électrolyte :

$$R = \int_0^{\infty} \Delta R_e(t) dt \quad (\text{IV-11})$$

Les relations IV-9 et IV-10 permettent alors de déterminer les valeurs de  $\lambda$  et  $R$  pour chaque valeur de  $\phi$ . Malgré une certaine dispersion des valeurs calculées de  $\lambda$  et  $R$ , leur évolution avec  $\phi$  valide l'utilisation de la théorie de Poisson, c'est-à-dire confirme l'indépendance des passages de gouttelettes d'huiles pour les émulsions à faible pourcentage d'huile ( $\phi < 3\%$ ). En effet, la proportionnalité de  $\lambda$  avec la concentration des gouttelettes pour  $\phi < 3\%$  indique une simple intensification des passages de gouttelettes près de l'électrode, sans interactions entre elles. Dans cette approche, on a considéré que les gouttelettes avaient approximativement la même forme et la même taille de sorte que l'intégrale  $R$  du transitoire élémentaire de  $R_e$  devrait être indépendante de la valeur de  $\phi$ . C'est bien ce que l'on observe sur la figure IV-23 où la valeur de  $R$  vaut à peu près  $0,51 \text{ m}\Omega \text{ s}$  dans la gamme  $[0 - 3\%]$  de  $\phi$

(contre 0,43 mΩ s dans l'étude préliminaire). Les valeurs de  $\lambda$  et  $R$  s'écartent du comportement linéaire pour les pourcentages d'huile supérieurs à 3 %, ce qui indique que l'écoulement ne peut plus être modélisé à l'aide d'un simple processus de Poisson. C'est certainement parce que la concentration en huile a atteint un seuil à partir duquel la distance entre deux gouttelettes voisines est trop basse pour supposer leur indépendance. Il faut bien remarquer que pour une quantité d'huile de seulement quelques pourcents les gouttelettes sont déjà assez proches les unes des autres. En effet, si l'on considère l'encombrement stérique d'un réseau cubique de gouttelettes sphériques identiques de diamètre  $d$  dont les centres voisins sont espacés d'une distance  $l$ , le rapport  $l/d$  donné par la formule suivante :

$$\frac{l}{d} = \left(\frac{\pi}{6\phi}\right)^{1/3} \quad (\text{IV-12})$$

vaut 2,6 pour un pourcentage  $\phi = 3 \%$ , c'est-à-dire que la distance entre deux gouttelettes voisines est égale à une fois et demie le diamètre des gouttelettes. La coalescence de gouttelettes est alors un facteur important du phénomène global conduisant à l'apparition de macrostructures déformables d'huile de plus en plus complexes passant devant l'électrode de

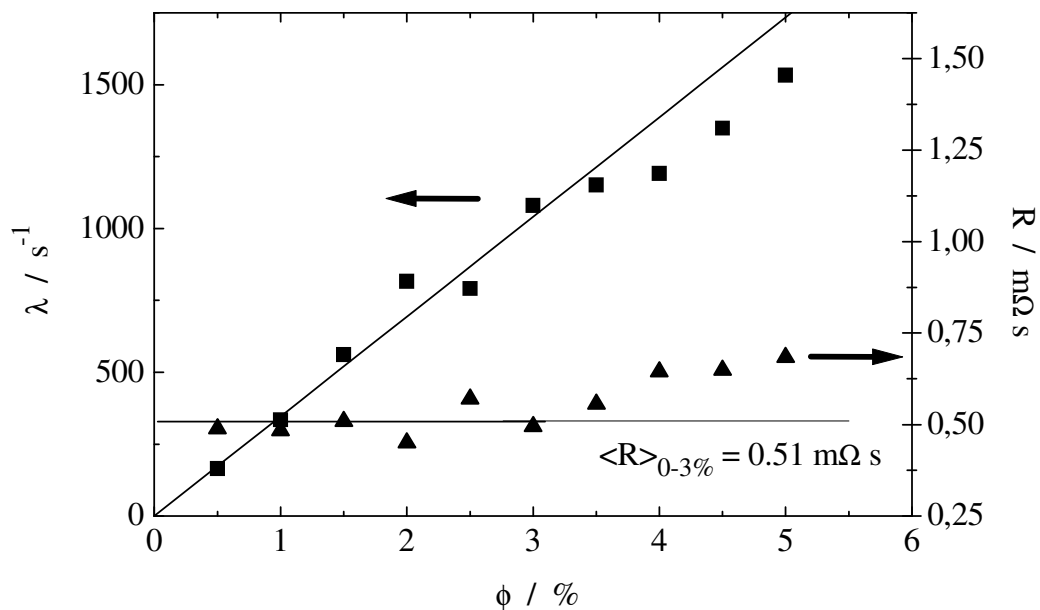


Figure IV-23. Nombre moyen  $\lambda$  de passages de gouttelettes d'huile par unité de temps et intégrale  $R$  du transitoire de résistance d'électrolyte calculés à partir des données des figures IV-9B et IV-21B et des équations IV-9 et IV-10.

travail. Beaucoup de travail reste à faire pour comprendre comment cette transition s'effectue et modifie les paramètres de la résistance d'électrolyte, et en particulier pourquoi la forme des d.s.p.  $\Psi_{R_e}$  reste inchangée quand le pourcentage d'huile augmente jusqu'à 70 %. Néanmoins,

l'analyse de la résistance d'électrolyte, en particulier sa valeur moyenne et la d.s.p. de ses fluctuations, apparaît comme une technique prometteuse pour suivre la corrosion et le type d'écoulement hydrodynamique dans les mélanges multiphasés.

#### IV.2.5. Analyse des images vidéo du mélange huile-saumure

Afin d'évaluer la cohérence des résultats donnés par les mesures de la résistance d'électrolyte et de ses fluctuations sur la composition du mélange et sur le changement de régime hydrodynamique observé pour un pourcentage d'huile voisin de 3 %, nous avons effectué des observations du mélange huile-saumure avec ou sans surfactant à l'aide de la caméra vidéo pour déterminer la distribution de la taille des gouttelettes d'huile pour les différents pourcentages d'huile.

##### IV.2.5.1. Dispositif expérimental

La figure IV-24 représente le dispositif expérimental utilisé. Les images prises avec la cellule cylindrique initiale s'avérant floues, nous avons utilisé une cellule à faces planes. L'homogénéisation du mélange est toujours assurée par la rotation à 500 t/mn d'un barreau magnétique placé au fond de la cellule mais l'électrode de travail tournante en haut de la cellule n'a pas été utilisée dans cette étude. La caméra CCD (Téli CS-3710/M, résolution

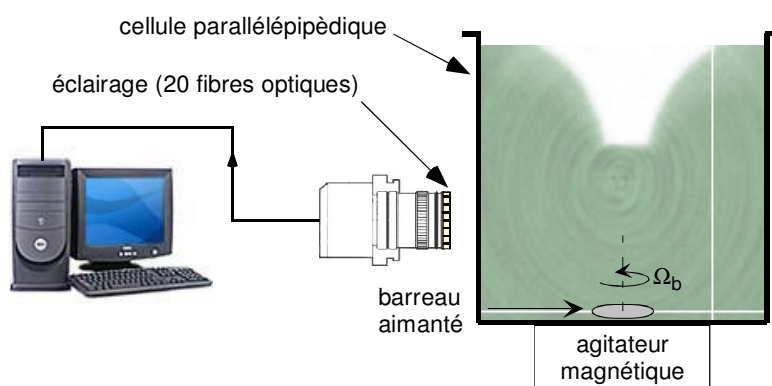


Figure IV-24. Schéma du dispositif permettant de visualiser l'émulsion huile-saumure

768×574 pixels, grossissement 1 sur l'objectif, 1 pixel correspond à 8  $\mu$ m) filme l'émulsion avec une durée d'ouverture de l'obturateur courte (0,25 ms) pour visualiser avec netteté les gouttelettes d'huile. La cellule est éclairée à l'aide d'un anneau de 20 fibres optiques placé sur l'objectif de la caméra. Du fait du caractère assez opaque du mélange huile-saumure, la mise

au point des images a été effectuée dans une région de la solution près d'une face plane. La distribution de taille des gouttelettes est obtenue à partir d'une série de 20 images acquises toutes les 40 ms. Chaque gouttelette suffisamment nette est traitée individuellement : son diamètre est estimé en superposant sur son image un cercle concentrique dont on ajuste manuellement le diamètre à celui de la gouttelette.

#### IV.2.5.2. Distribution des tailles de gouttelettes d'huile sans surfactant

Quelques images typiques du mélange huile-saumure sont données dans la figure IV-25 pour différents pourcentages d'huile. L'observation visuelle des images montre que les gouttelettes d'huile ont une forme sphérique pour des valeurs de  $\phi$  comprises entre 1 et 5 %, et que les interactions entre gouttelettes semblent faibles. Pour des pourcentages d'huile plus élevés, les interactions sont de plus en plus marquées au fur et à mesure que l'on ajoute de l'huile dans la solution, et au-delà d'une valeur de 60 % les gouttelettes n'ont plus de forme réellement sphérique et l'on ne peut plus mesurer leur diamètre.

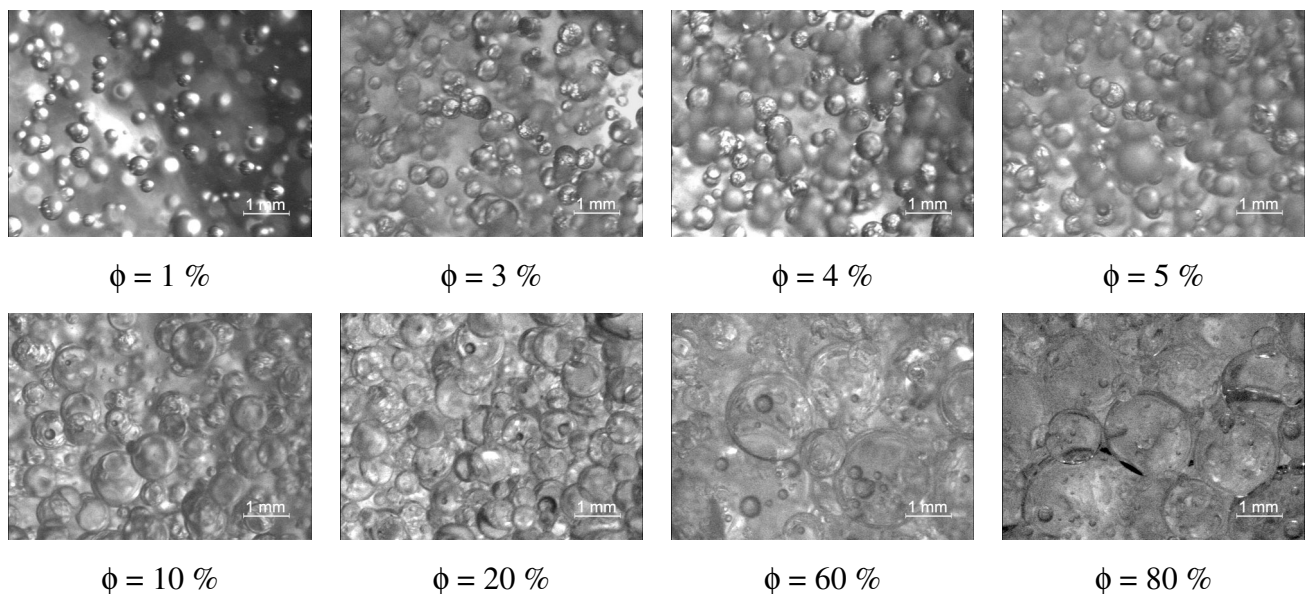


Figure IV-25. Images de l'émulsion huile-saumure pour un pourcentage d'huile  $\phi$  égal à 1, 3, 4, 5, 10, 20, 60 et 80 %.

La distribution du diamètre des gouttelettes se caractérise pour chaque pourcentage d'huile en déterminant le nombre  $n(x)$  de gouttelettes de diamètre compris entre  $x$  et  $x + \Delta x$  (histogramme des diamètres) où la largeur  $\Delta x$  de l'intervalle est fixée arbitrairement en fonction de la plage de variation des diamètres et du nombre  $N$  de gouttelettes analysées ( $N =$

88 pour  $\phi = 60 \%$  et varie entre 200 et 300 pour les autres pourcentages d'huile,  $\Delta x = 760 \mu\text{m}$  pour  $\phi = 60 \%$ ,  $120 \mu\text{m}$  pour  $\phi = 10$  et  $20 \%$  et  $56 \mu\text{m}$  pour les pourcentages plus faibles). L'histogramme des diamètres, normalisé par rapport à  $N$  et  $\Delta x$ , donne la densité de probabilité du diamètre des gouttelettes

$$f(x) = \frac{n(x)}{N \Delta x} \quad (\text{IV-13})$$

qui est représentée dans la figure IV-26 pour différents pourcentages d'huile.

Toutes les courbes présentent un maximum qui se décale vers les diamètres élevés quand le pourcentage d'huile augmente, ce qui indique une augmentation de la taille des gouttelettes. L'amplitude plus faible du maximum pour les valeurs de  $\phi$  supérieures à  $10 \%$

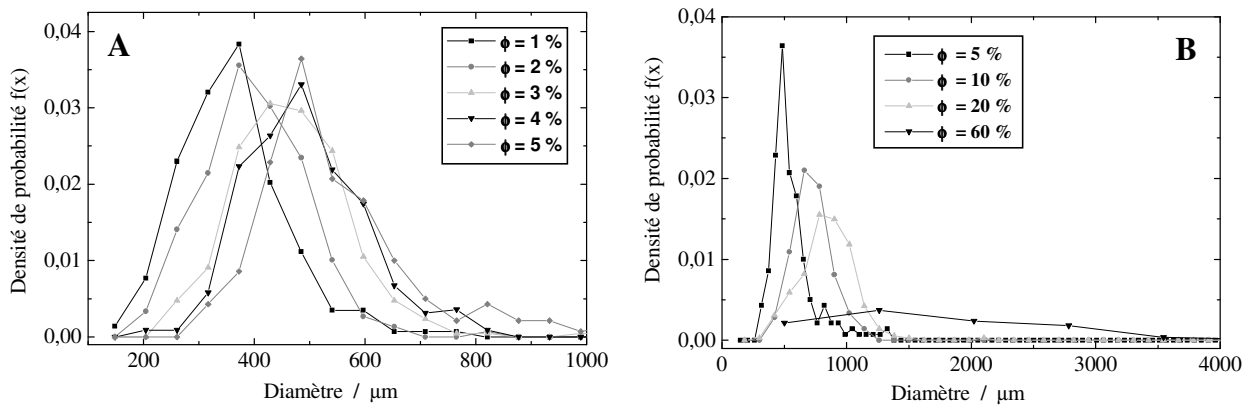


Figure IV-26. Densité de probabilité du diamètre des gouttelettes d'huile pour des faibles (A) et forts (B) pourcentages d'huile  $\phi$  dans la solution huile-saumure.

traduit une dispersion beaucoup plus grande des tailles des gouttelettes. La forme de courbe en cloche de la densité  $f(x)$  évoque une distribution gaussienne du diamètre des gouttelettes, ce qui a été confirmé par l'ajustement des densités  $f(x)$  expérimentales à une densité de probabilité théorique de Gauss

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-d_m)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{IV-14})$$

où  $d_m$  est le diamètre moyen des gouttelettes et  $\sigma$  l'écart-type de la distribution, comme le montre l'exemple de la figure IV-27 pour un pourcentage d'huile de  $3 \%$ .

Le tableau IV-1 regroupe les valeurs de  $d_m$  et  $\sigma$  obtenues par ajustement pour les différents pourcentages d'huile, ainsi que la valeur du coefficient de corrélation  $R$  obtenu dans

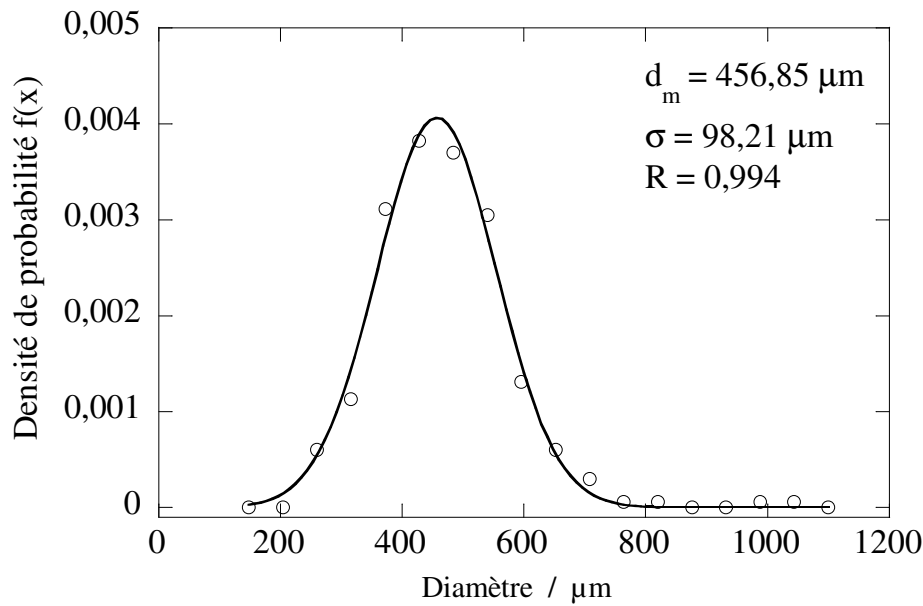


Figure IV-27. Densité de probabilité du diamètre des gouttelettes d'huile pour  $\phi = 3 \%$  et ajustement par une gaussienne.

chaque ajustement. Ces valeurs sont reprises dans la figure IV-28 qui montre que le diamètre moyen des gouttelettes d'huile augmente de façon linéaire avec le pourcentage d'huile jusqu'à une valeur de  $\phi$  de 10 %, puis augmente moins vite au-delà de cette valeur. On peut noter aussi une grande dispersion des tailles des gouttelettes d'huile.

$\phi$ (%)	1	2	3	4	5	10	20	60
$d_m$ ( $\mu\text{m}$ )	347	395	456	475	500	706	847	1430
$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	85,75	93,22	98,20	101	101	145	202	959
$R$	0,989	0,993	0,993	0,979	0,952	0,996	0,987	0,931

Tableau IV-1. Moyenne  $d_m$  et écart-type  $\sigma$  du diamètre des gouttelettes d'huile et coefficient de corrélation  $R$  de l'ajustement en fonction du pourcentage d'huile  $\phi$ .

Ce résultat est en apparence contradiction avec la valeur constante de l'intégrale  $R$  du transitoire de résistance d'électrolyte pour un pourcentage d'huile inférieur à 3 % (figure IV-23). Ceci peut s'expliquer d'abord par le fait que la visualisation du mélange a été effectuée près de la paroi de la cellule alors que les fluctuations de résistance d'électrolyte mesurent le passage des gouttelettes près de l'électrode de travail ; il n'est pas évident que les gouttelettes aient la même taille en ces deux endroits où les forces de cisaillement dues à l'écoulement

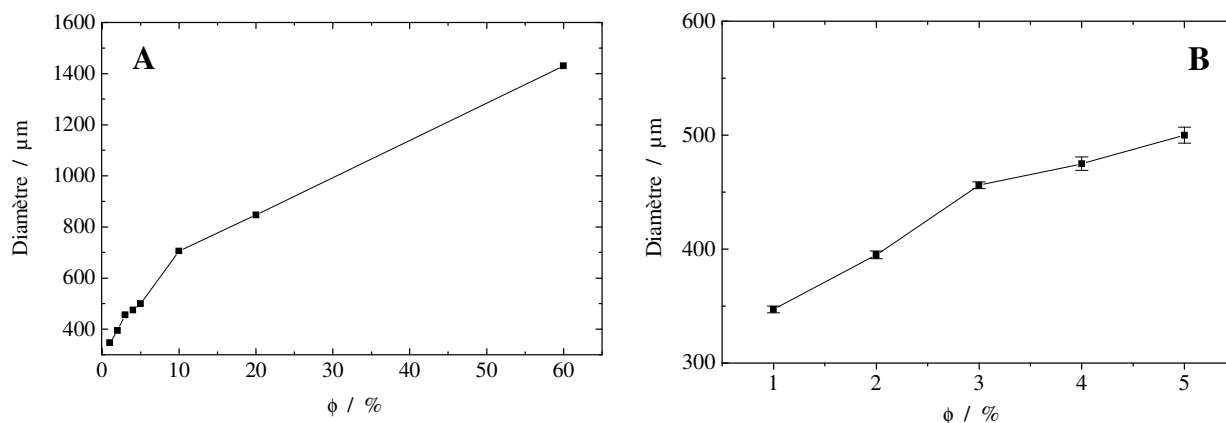


Figure IV-28. A) Diamètre moyen des gouttelettes d'huile en fonction du pourcentage d'huile dans la solution, B) Agrandissement pour les faibles valeurs de  $\phi$ .

différent. D'autre part, cette contradiction peut provenir de l'hypothèse de la taille constante des gouttelettes près de l'électrode de travail dans l'analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte. Si cette hypothèse est fautive, la valeur de  $R$  dépend de la grosseur de la gouttelette et les relations IV-9 et IV-10 vont faire intervenir respectivement les termes  $\langle R \rangle$  et  $\langle R^2 \rangle$  au lieu de  $R$  et  $R^2$ . Ces deux relations contiennent alors 3 inconnues ( $\lambda$ ,  $\langle R \rangle$  et  $\langle R^2 \rangle$ ) et il faut alors une hypothèse sur la distribution des valeurs aléatoires de  $R$  pour poursuivre l'analyse. Il serait intéressant de tester une distribution gaussienne, comme pour la taille des gouttelettes près de la paroi de la cellule, mais cela n'a pas été effectué faute de temps.

#### IV.2.5.3. Distribution des tailles de gouttelettes d'huile avec surfactant

L'ajout d'un surfactant dans une émulsion permet de réduire la tension interfaciale entre les deux liquides non miscibles et donc d'améliorer la stabilité de l'émulsion. Cette étude

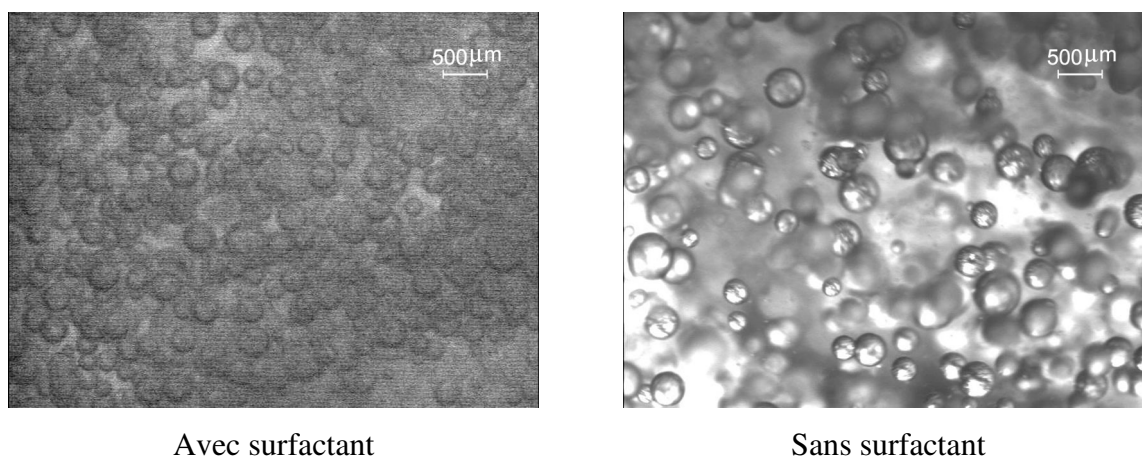


Figure IV-29. Images de l'émulsion huile-saumure pour un pourcentage d'huile  $\phi$  égal à 2 % avec ou sans surfactant.

a pour but de vérifier l'effet du surfactant cationique ARQUAD S-50 (1 mM) sur la distribution des tailles de gouttelettes d'huile. Des images typiques du mélange huile-saumure avec et sans surfactant pour un pourcentage d'huile égal à 2 % sont présentées dans la figure IV-29.

Notons que la qualité de l'éclairage est moins bonne sur l'image de la solution avec surfactant à cause de la mousse générée par l'ajout du surfactant. Cela réduit le nombre de gouttelettes détectées : on compte 131 gouttelettes sur une série de 60 images de la solution avec surfactant pour 213 gouttelettes sur une série de 20 images de la solution sans surfactant. Les histogrammes des diamètres de gouttelettes avec et sans surfactant présentés sur la figure IV-30A confirment bien que l'ajout du surfactant dans l'émulsion réduit la taille des gouttelettes d'huile.

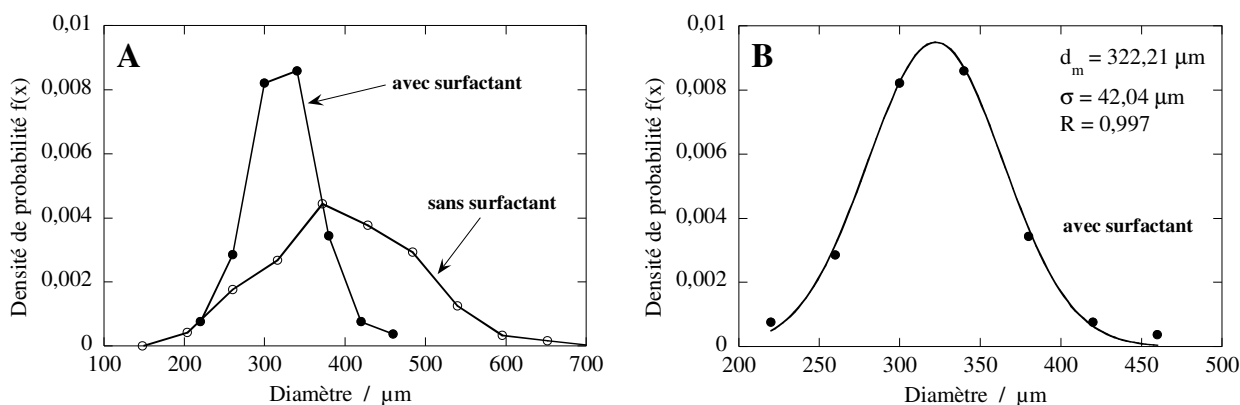


Figure IV-30. A) Densités de probabilité du diamètre des gouttelettes d'huile pour  $\phi = 2 \%$  avec et sans surfactant, B) Ajustement de la densité par une gaussienne pour la solution avec surfactant.

On remarque aussi que la distribution des diamètres est plus homogène avec le surfactant : le diamètre des gouttelettes varie entre 200 et 400  $\mu\text{m}$  avec le surfactant et entre 150 et 600  $\mu\text{m}$  sans le surfactant. Les valeurs du diamètre moyen et de l'écart-type données par l'ajustement à une courbe gaussienne (figure IV-30B) le confirment :  $d_m = 322$  et  $\sigma = 42,05 \mu\text{m}$  avec le surfactant alors que  $d_m = 395$  et  $\sigma = 93,22 \mu\text{m}$  sans le surfactant. Cette diminution de taille et de largeur de la distribution confirme que l'ajout du surfactant apporte une amélioration à la stabilité de l'émulsion. Cela provient du fait que la partie carbonée du surfactant a une affinité avec la phase huile et la tête polaire avec l'eau. Les molécules du surfactant se positionnent à l'interface huile/eau et réduisent ainsi la tension interfaciale entre les deux liquides.



#### **IV.2.6. Conclusion**

La corrosion du fer au potentiel de corrosion dans des mélanges huile-saumure de différentes compositions a été étudiée à l'aide des techniques d'impédance et de bruit électrochimiques. Les mesures ont montré que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail dans des solutions de faible conductivité posait un problème du fait de la dérive du potentiel de corrosion qui polarise progressivement l'électrode. Cette dérive, liée au changement d'activité du métal à cause de l'adsorption et de la désorption continues d'un film d'huile qui dépend des conditions hydrodynamiques, est à l'origine d'une certaine incertitude dans les mesures d'impédance et de bruit en courant.

Au contraire, les mesures de résistance d'électrolyte, effectuées à l'aide d'un dispositif mis au point au laboratoire délivrant un signal analogique permettant d'obtenir la valeur moyenne et les fluctuations de la résistance d'électrolyte en temps réel, ne sont pas sensibles à la dérive du potentiel de corrosion. Les mesures ont été effectuées pour un pourcentage en volume d'huile dans le mélange allant jusqu'à 80 %, au-delà le potentiostat ne pouvant plus réguler le potentiel à cause des coupures intermittentes de la continuité électrique dans la solution. La d.s.p. des fluctuations de  $R_e$  augmente de façon monotone avec le pourcentage d'huile sur toute la gamme de fréquence sur pas moins de 6 décades d'amplitude. Ainsi, dans des conditions hydrodynamiques stationnaires, le niveau de la d.s.p. à une fréquence donnée permet d'évaluer le pourcentage d'huile et, par conséquent, d'estimer indirectement le degré d'agressivité du mélange huile-saumure.

L'analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte donne des informations sur le type d'écoulement près de l'électrode. Pour les faibles pourcentages d'huile ( $\phi < 3 \%$ ), ces fluctuations sont induites par le passage continu de gouttelettes d'huile indépendantes devant l'électrode, ce qui a pu être modélisé à l'aide d'un processus de Poisson. Aux pourcentages d'huile plus élevés, du fait de la coalescence des gouttelettes, le type d'écoulement change progressivement et apparaissent de grandes macrostructures d'huile déformables impossibles à visualiser à l'œil nu. L'acquisition d'images vidéo n'a pu être réalisé que près de la paroi de la cellule, ce qui laisse un doute sur la distribution des tailles des gouttelettes d'huile près de l'électrode qui sont à l'origine des fluctuations de résistance d'électrolyte. L'analyse des images montre que la distribution des diamètres des gouttelettes près de la paroi est

gaussienne, le diamètre moyen augmentant avec le pourcentage d'huile pour les faibles valeurs de celui-ci. Ceci est en contradiction apparente avec les résultats de l'analyse du bruit mais ceux-ci résultent de l'hypothèse que les gouttelettes ont sensiblement la même taille près de l'électrode, ce qui n'est peut être pas vérifié.

Même si un gros travail reste à faire, ces expériences dans une cellule de laboratoire avec agitation magnétique montrent des résultats prometteurs sur la capacité de la technique de mesure des fluctuations de la résistance d'électrolyte à suivre sur le terrain la corrosion dans des systèmes électrolytiques multiphasés. Cependant, dans cette cellule avec agitateur magnétique, à cause de la complexité de l'écoulement hydrodynamique, il est impossible d'avoir une idée des trajectoires des gouttelettes près de l'électrode de travail pour déterminer l'allure des transitoires de résistance d'électrolyte, et d'estimer la vitesse de ces gouttelettes et, comme on l'a vu plus haut, l'analyse des d.s.p. est difficile lorsqu'on ne peut visualiser les transitoires de résistance d'électrolyte. Nous avons donc décidé de prolonger ce travail et de changer d'écoulement hydrodynamique en travaillant avec un mélange huile-saumure en circulation dans un canal.

### **IV.3. ETUDE DE MELANGES HUILE-SAUMURE EN CIRCULATION DANS UN CANAL**

Les mesures de fluctuations de résistance d'électrolyte dans une cellule électrochimique classique ont montré une grande sensibilité aux changements de la composition du mélange mais il existe un écart entre les mesures de  $\langle R_e \rangle$  et les prédictions des modèles théoriques de Maxwell et Bruggeman sur la conductivité électrique moyenne des systèmes hétérogènes. Cette différence peut être liée à une répartition inhomogène des gouttelettes dans la cellule à cause de la formation d'un vortex. L'objectif de cette partie consiste à obtenir une bonne homogénéisation du mélange pour savoir s'il est possible de retrouver les prédictions de Maxwell et Bruggeman et ainsi de calibrer notre mesure de résistance d'électrolyte. Pour cela nous avons effectué des mesures pour un mélange huile-saumure circulant dans un canal, ce qui nous permet également de travailler dans des conditions plus proches des conditions pratiques industrielles.

### IV.3.1. Conditions expérimentales

La figure IV-31 représente le montage expérimental utilisé pour mesurer les fluctuations de courant et de résistance d'électrolyte entre deux électrodes insérées dans le canal lorsque le mélange huile-saumure circule. L'électrolyte est un mélange de NaCl (3 % en poids) et d'huile de paraffine (de densité  $0,87 \text{ g cm}^{-3}$  et de viscosité cinématique  $\nu = 2,4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Le mélange est préparé dans le réservoir cylindrique en verre de 15 cm de diamètre et 20 cm de hauteur utilisé dans les expériences. Au départ on commence avec un volume de 2 l de saumure et on ajoute progressivement de l'huile jusqu'à atteindre un volume de 3,4 l qui

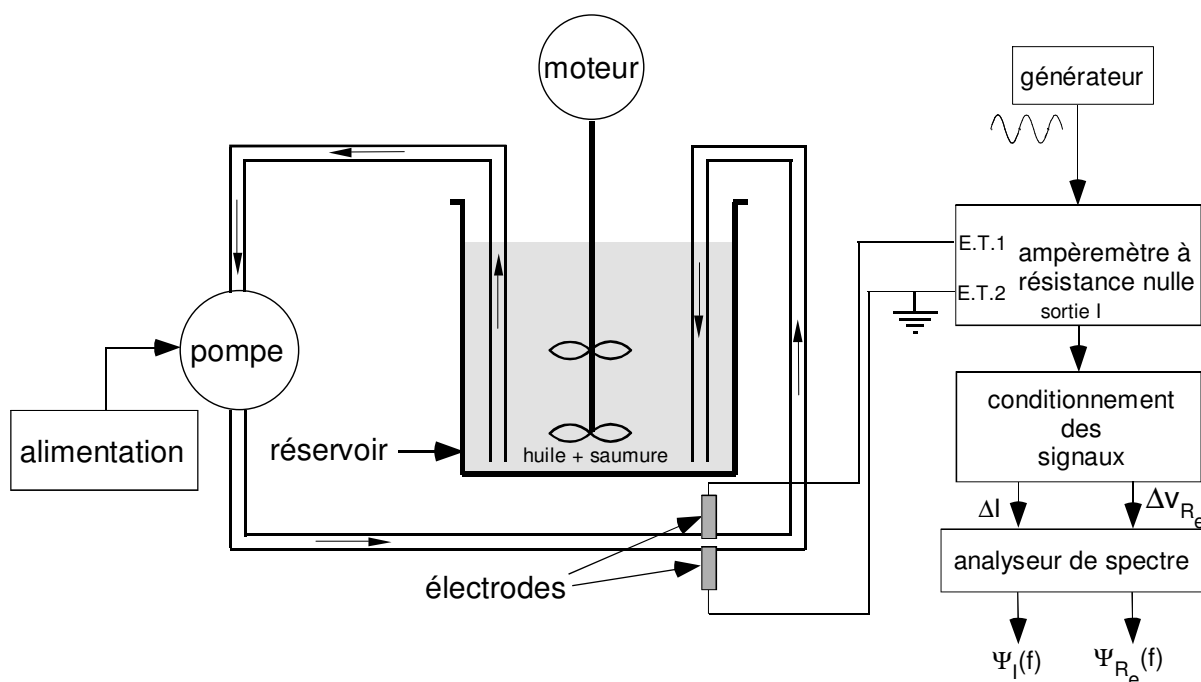


Figure IV-31. Montage expérimental utilisé pour mesurer les fluctuations de résistance d'électrolyte et de courant entre deux électrodes insérées dans un canal.

correspond au volume total du réservoir. Pour obtenir des pourcentages d'huile plus élevés, un mélange de 2 l est préparé avec un pourcentage initial adéquat et on ajoute ensuite les quantités d'huile nécessaires pour obtenir les pourcentages successifs désirés jusqu'à atteindre encore la limite de 3,4 l. Le pourcentage d'huile  $\phi$  varie de 0 à 80 %, au-delà la solution est peu conductrice, ce qui perturbe la régulation électronique de l'interface électrochimique. Une double hélice permet l'homogénéisation du mélange huile-saumure dans le réservoir, l'hélice tournant à la vitesse maximale (450 t/mn) permettant d'éviter des projections de la solution. Le mélange circule dans un circuit fermé constitué de deux tuyaux de silicone de diamètre intérieur  $D_{int} = 15 \text{ mm}$  et de 4 m de longueur. Une pompe à débit variable (Bioblock C48143,

pompe à impulseur, 46 l/min, 24 V<sub>cc</sub> auto-amorçante) assure la circulation et évite toute ségrégation du mélange dans le canal. L'étude a été faite pour trois tensions d'alimentation différentes de la pompe (6 V, 8 V et 14 V) correspondant aux trois débits (10,8 l/mn, 12 l/mn, 20,4 l/mn) et aux trois vitesses de circulation  $v$  (1,02 m/s, 1,13 m/s, 1,92 m/s). Dans ces conditions, le nombre de Reynolds  $Re = vD_{int} / \nu$  est de l'ordre de 15 000 pour une vitesse de 1 m/s et peu d'huile dans la solution. La zone de transition laminaire - turbulent pour un milieu monophasique étant définie par un nombre de Reynolds compris entre 2000 et 4000, l'écoulement est donc fortement turbulent pour les faibles pourcentages d'huile mais au fur et à mesure que  $\phi$  augmente, la viscosité du milieu augmente et le nombre de Reynolds diminue : on obtient un nombre  $Re = 60$  pour l'huile pure à la même vitesse. Le moteur de la pompe chauffe au cours du temps, ce qui induit une augmentation de la température de la solution. Comme il était difficile de réguler la température sur un volume aussi important d'électrolyte, nous avons attendu entre 2 et 3 heures avant chaque mesure afin que la température de la solution soit stabilisée.

Deux électrodes à disque identiques de fer pur de 5 mm de diamètre, et dont la surface latérale a été simplement recouvert d'un dépôt cataphorétique sans enrobage de résine, sont implantées dans le tuyau et utilisées comme électrodes de travail. Leurs surfaces, polies au papier émeri au grade 1200, sont distantes de 8 à 9 mm. Un potentiostat servant d'ampèremètre à résistance interne nulle permet d'imposer une différence de potentiel nulle entre ces deux électrodes, ce qui fixe leur potentiel au potentiel de corrosion. Une tension sinusoïdale de fréquence 100 kHz est utilisée comme signal d'excitation pour la mesure de  $v_{R_e}$  : l'amplitude de la tension entre les deux électrodes de travail est de 140 mV<sub>cc</sub> pour les valeurs de  $\phi$  comprises entre 0 et 70 % et de 690 mV<sub>cc</sub> pour  $\phi = 80$  %. Les mesures des fluctuations de la résistance d'électrolyte et du courant sont effectuées simultanément comme il est expliqué au chapitre I. La valeur du coefficient permettant de remonter aux fluctuations de  $R_e$  à partir de celles du signal mesuré  $v_{R_e}$  est  $b = 18,801 \text{ V } \Omega$  pour des valeurs de  $\phi$  comprises entre 0 et 70 % et  $b = 93,832 \text{ V } \Omega$  pour  $\phi = 80$  %. Les mesures ont été effectuées dans le domaine de fréquences allant de 10 mHz à 1 kHz, par bandes de fréquences se chevauchant, en échantillonnant les signaux à la fréquence 20 Hz, 200 Hz, 2 kHz. Pour avoir une bonne précision les d.s.p. ont été mesurées en utilisant 10 enregistrements temporels à chaque fréquence d'échantillonnage. La procédure de mesure est la suivante :

- après chaque ajout d'huile dans le réservoir, on attend deux minutes l'homogénéisation du mélange et on mesure la valeur moyenne  $\langle R_e \rangle$  de la résistance d'électrolyte ;
- on effectue alors les mesures de d.s.p. qui durent environ 20 minutes;
- on remesure alors la valeur de  $\langle R_e \rangle$  avant l'ajout suivant d'huile pour savoir si elle a dérivé au cours du temps

### IV.3.2. Analyse des fluctuations du courant traversant les électrodes

Les d.s.p. des fluctuations de courant mesurées pour des pourcentages d'huile compris entre 0 et 80 % et les trois vitesses de circulation sont présentées dans la figure IV-32. Pour une meilleure lisibilité, les d.s.p. pour  $\phi = 2, 3, 4, 20, 40$  et 70 % ne sont pas tracées.

La partie haute fréquence des spectres présente plusieurs pics qui correspondent à la fréquence du secteur (50 Hz et ses harmoniques) et une remontée liée au bruit de fond du potentiostat. Les spectres montrent un plateau en basse fréquence, mieux défini pour les pourcentages élevés d'huile, suivi d'une décroissance présentant différentes pentes. De manière générale, l'amplitude des d.s.p. en basse fréquence varie sur seulement deux décades ( $10^{-14}$  à  $10^{-12}$  A<sup>2</sup>/Hz) et de façon non monotone avec le pourcentage d'huile : on peut en conclure, comme pour les mesures dans la cellule, que les fluctuations de courant ne donnent pas d'information sur les changements d'hydrodynamique associés aux changements de composition du mélange. On peut même parfois observer que les d.s.p. se confondent entre elles, comme par exemple à forte vitesse ( $v = 1,92$  m/s) à un pourcentage  $\phi = 10, 30$  et 50 %. On peut noter enfin une certaine irréproductibilité des mesures de d.s.p., surtout à fort pourcentage d'huile, pour les faibles vitesses de circulation, on reviendra sur ce point dans l'analyse des d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte.

Cette faible dépendance des fluctuations de courant avec la composition du mélange est aussi visible sur les enregistrements temporels qui montrent à forte fréquence d'échantillonnage un signal périodique de période 20 ms (fréquence 50 Hz du secteur) et à faible fréquence d'échantillonnage un bruit de fond (bruit blanc), ce qui dans les deux cas rend impossible toute analyse des fluctuations dans le domaine temps. Un exemple de l'évolution des fluctuations de courant en fonction de  $\phi$  est présenté dans la figure IV-33.

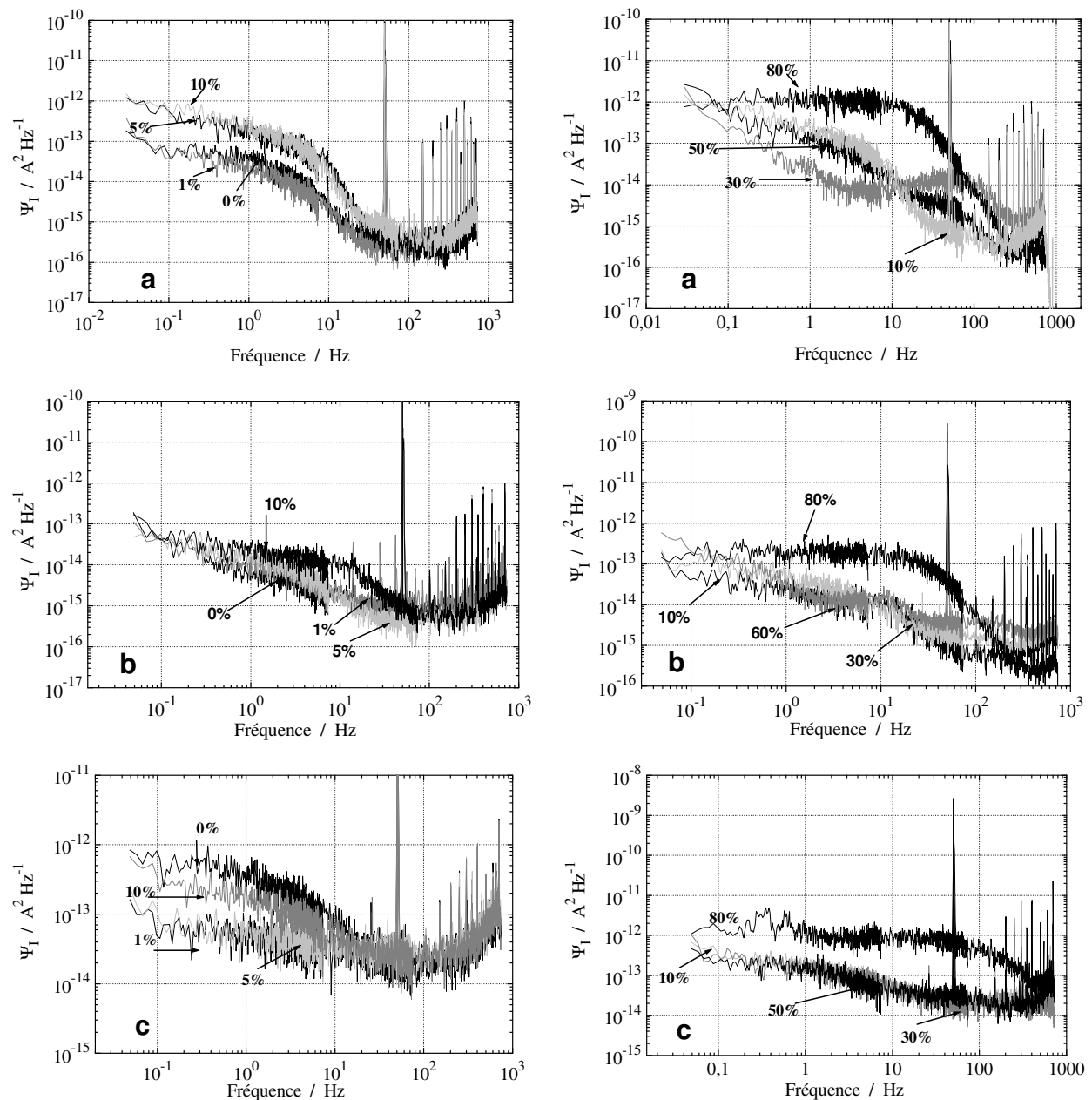


Figure IV-32. D.s.p. des fluctuations du courant circulant entre 2 électrodes de fer au potentiel de corrosion dans un mélange huile-saumure pour un pourcentage d'huile de 0 à 80 % et différentes vitesses de circulation  $v$  : (a) 1,02 m/s, (b) 1,13 m/s, (c) 1,92 m/s.

### IV.3.3. Analyse de la valeur moyenne et des fluctuations de la résistance d'électrolyte

La résistance d'électrolyte  $R_e$  est une grandeur purement ohmique et ne donne aucune information sur les processus faradiques. Par conséquent, dans le cas du mélange huile-saumure, les fluctuations de résistance d'électrolyte sont directement liées aux changements de conductivité ionique entre les électrodes provoqués par les changements de composition du

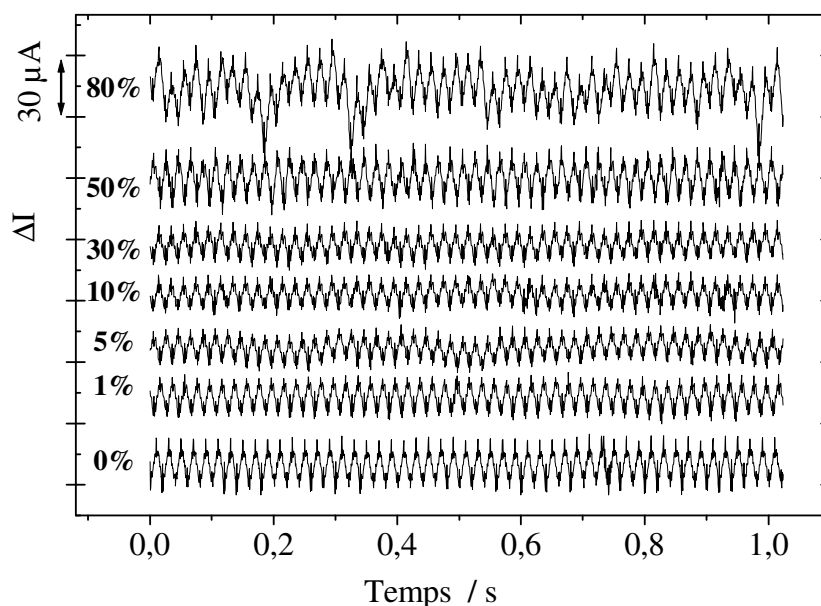


Figure IV-33. Enregistrements temporels des fluctuations de courant à différents pourcentages d'huile pour une vitesse de circulation  $v = 1,02$  m/s.

mélange. Dans cette partie nous présentons les résultats issus des mesures de résistance d'électrolyte (valeur moyenne et fluctuations) dans le mélange huile-saumure en circulation dans le canal à chacune des trois vitesses.

#### IV.3.3.1. Vitesse de circulation égale à 1,02 m/s

Les valeurs de résistance d'électrolyte moyenne  $\langle R_e \rangle$  mesurée avant et après les mesures de d.s.p. pour chaque pourcentage d'huile sont présentées dans le tableau suivant :

$\phi$ (%)	1	2	3	4	5	10	30	50	80
$\langle R_e \rangle$ ( $\Omega$ ) avant dsp	30,55	30,47	30,65	30,41	30,68	32,18	37,44	68,14	129,6
$\langle R_e \rangle$ ( $\Omega$ ) après dsp	30,31	30,36	30,05	30,21	30,81	32,33	36,59	66,72	129,0

Tableau IV-2. Valeurs moyennes de  $R_e$  mesurées avant et après les mesures de d.s.p. pour chaque pourcentage d'huile ( $v = 1,02$  m/s).

On constate une variation de la valeur de  $\langle R_e \rangle$  pendant la mesure de d.s.p. de durée 20 minutes environ. Cette dérive dans le temps empêche l'estimation de la valeur exacte de  $\langle R_e \rangle$

pour chaque pourcentage d'huile. En effet si l'on considère les valeurs initiales de  $\langle R_e \rangle$  pour  $\phi = 1$  et 2 %, on voit que la résistance est plus faible après l'ajout d'huile, ce qui est incohérent. Il n'est donc pas possible de travailler avec la valeur absolue de  $\langle R_e \rangle$  et l'on va donc considérer la variation  $\Delta \langle R_e \rangle$  de  $\langle R_e \rangle$  due à l'ajout d'huile, définie de la façon suivante : lorsqu'on passe du pourcentage d'huile  $i$  au pourcentage  $i+1$ , on pose :

$$\Delta \langle R_e \rangle = \langle R_e(\phi_{i+1}) \rangle_{\text{avant dsp}} - \langle R_e(\phi_i) \rangle_{\text{après dsp}} \quad (\text{IV-15})$$

Cette variation est ensuite normalisée, en divisant par la valeur moyenne  $\langle R_{e,0\%} \rangle$  de  $R_e$  mesurée dans la solution sans huile, et comparée à la variation théorique prévue par le modèle de Maxwell (cette variation vaut 1,5 % pour les faibles valeurs de  $\phi$  selon la relation IV-1). Il faut noter que la valeur de  $\langle R_{e,0\%} \rangle$  varie d'une expérience à l'autre quand on repositionne les électrodes dans le canal car la distance entre elles n'est pas toujours la même et qu'il est difficile de réguler la température pour un dispositif aussi volumineux. Les résultats sont reportés dans la figure IV-34 pour deux expériences différentes.

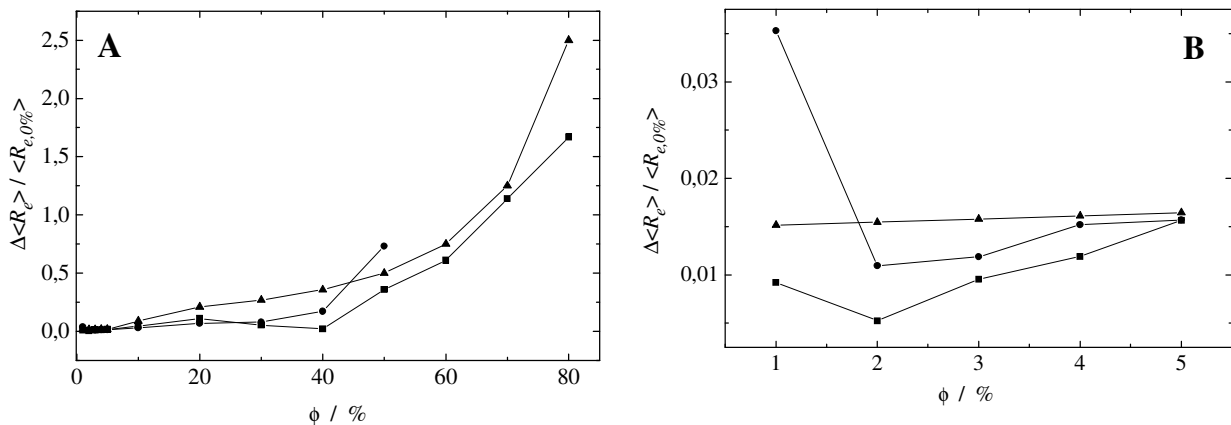


Figure IV-34. A) Comparaison des valeurs expérimentales de  $\Delta \langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  obtenues à la vitesse  $v = 1,02$  m/s ( $\bullet$  : expérience 1,  $\blacksquare$  : expérience 2) et de celles ( $\blacktriangle$ ) prévues par le modèle de Maxwell, B) Agrandissement pour les faibles valeurs de  $\phi$ .

Globalement, on constate que les valeurs expérimentales de  $\Delta \langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  sont inférieures aux valeurs prédites par le modèle théorique de Maxwell et que la reproductibilité des mesures n'est pas parfaite. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence :

- la première est la ségrégation du mélange dans le réservoir, surtout pour des pourcentages d'huile élevés, qui provient du fait que la viscosité du mélange augmente au fur et à mesure qu'on ajoute l'huile alors que la vitesse de rotation de l'hélice reste



toujours constante. La vitesse de circulation du mélange est sans doute également trop lente pour éviter la ségrégation du mélange dans le tuyau, ce qui peut provoquer une diminution du pourcentage d'huile au voisinage de l'électrode.

- l'état de surface des électrodes peut également jouer un rôle : en effet, pendant la circulation du mélange, il se peut qu'un film d'huile se forme sur la surface des électrodes, ce qui induit une résistance locale supplémentaire. Ce changement d'état peut induire une instabilité du système et fausser les valeurs de  $\langle R_e \rangle$  mesurées.

La figure IV-35 présente des enregistrements temporels typiques des fluctuations de résistance d'électrolyte acquis à une fréquence d'échantillonnage de 2 kHz pour différents pourcentages d'huile. Notons que l'enregistrement temporel mesuré pour  $\phi = 30\%$  est présenté dans les deux figures afin de montrer les grandes variations de l'amplitude des fluctuations de  $R_e$  quand le pourcentage d'huile augmente de 0 à 80 %.

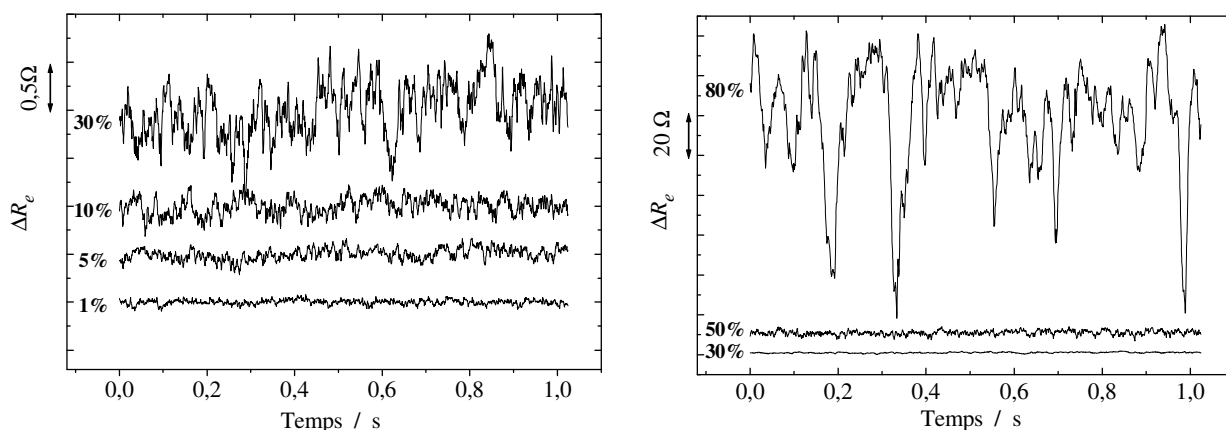


Figure IV-35. Enregistrements temporels des fluctuations de résistance d'électrolyte entre 2 électrodes de fer au potentiel de corrosion dans un mélange huile-saumure à différents pourcentages d'huile ( $v = 1,02$  m/s).

Les fluctuations de  $R_e$  en absence d'huile sont certainement liées à la présence de bulles d'air dans la solution. Contrairement aux fluctuations du courant, les fluctuations de la résistance d'électrolyte sont très sensibles au changement de la composition du mélange, leur amplitude augmentant de  $0,1 \Omega$  à  $100 \Omega$  quand  $\phi$  passe de 0 à 80 %. Cette augmentation est due à une augmentation du nombre et de la taille des gouttelettes passant entre les électrodes. Le nombre extrêmement élevé de gouttelettes circulant devant les électrodes en une seconde donne aux enregistrements temporels la forme d'un bruit de fond du fait de la superposition des transitoires, ce qui ne permet pas d'effectuer une analyse temporelle pour extraire des

informations sur le changement des conditions hydrodynamiques. La figure IV-36 présente la d.s.p. des fluctuations de  $R_e$  pour un pourcentage d'huile variant de 0 à 80 %. Notons que pour des pourcentages supérieurs à 10 % les d.s.p. ne sont pas toujours reproductibles, ce qui est probablement dû à une mauvaise homogénéisation du mélange dans le réservoir à cause de la vitesse de rotation constante de l'hélice, comme nous l'avons déjà souligné pour les fluctuations du courant.

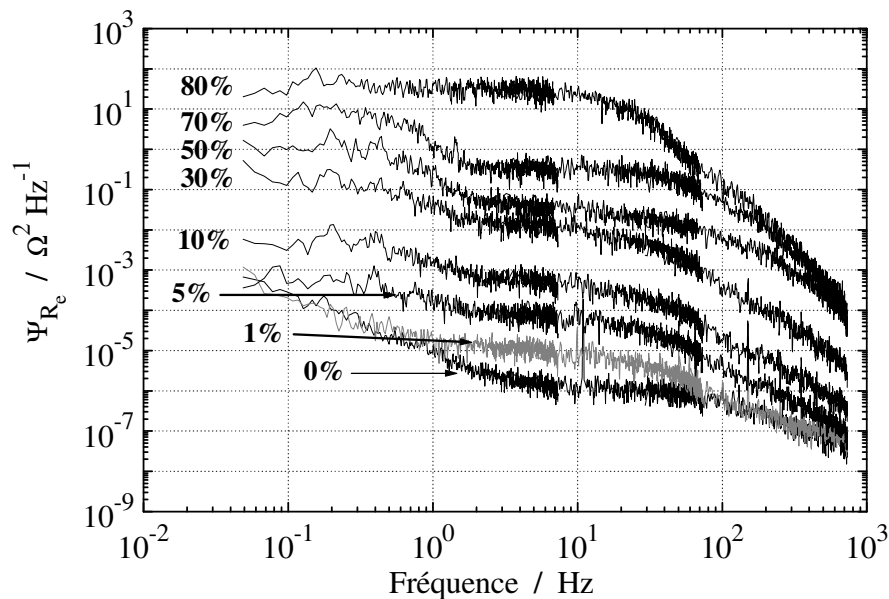


Figure IV-36. D.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte entre 2 électrodes de fer au potentiel de corrosion pour différents pourcentages d'huile ( $v = 1,02$  m/s).

La forme générale de la d.s.p. se compose de deux plateaux, le premier en basse fréquence bien marqué à partir de  $\phi = 10$  %, le deuxième au-dessus de 1 Hz sauf pour  $\phi = 80$  % où l'on ne voit qu'un seul plateau en basse fréquence. On voit encore que les fluctuations de  $R_e$  sont très sensibles aux changements de la composition d'électrolyte puisque l'amplitude des deux plateaux augmente de façon monotone avec le pourcentage d'huile dans le mélange, la différence d'amplitude du deuxième plateau entre 0 et 70 % étant de l'ordre de 6 décades.

Il est malheureusement difficile sinon impossible d'isoler un transitoire de résistance d'électrolyte dû au passage d'une gouttelette unique car sans huile l'amplitude de la d.s.p. est déjà importante, comparée à celle mesurée dans la cellule, à cause du passage des bulles d'air. Il n'a donc pas été possible de développer une analyse de la forme des d.s.p. et d'estimer le nombre moyen de gouttelettes par seconde passant devant les électrodes. On peut donc dire

que les fluctuations de résistance d'électrolyte sont à même de fournir davantage d'informations sur la composition locale du mélange en circulation que les fluctuations du courant mais qu'il est encore difficile d'extraire ces informations des d.s.p.

### IV.3.3.2. Vitesse de circulation égale à 1,13 m/s

Trois expériences ont été réalisées pour mesurer la valeur de  $\langle R_e \rangle$  en fonction du pourcentage d'huile avec des mesures intermédiaires de d.s.p. Comme pour la vitesse de 1,02 m/s,  $\langle R_e \rangle$  montre une instabilité avec le temps pour chaque pourcentage  $\phi$ , les valeurs de  $\langle R_e \rangle$  mesurées avant et après les mesures de d.s.p. étant différentes (tableau IV-3) :

$\phi$ (%)	1	2	3	4	5	30	40	60	80
$\langle R_e \rangle$ ( $\Omega$ ) avant dsp	33,27	33,37	33,69	33,69	33,97	48,84	68,29	86,67	179
$\langle R_e \rangle$ ( $\Omega$ ) après dsp	32,99	33,23	33,49	33,78	34,28	50,18	62,46	84,64	182

Tableau IV-3. Valeurs moyennes de  $R_e$  mesurées avant et après les mesures de d.s.p. pour chaque pourcentage d'huile ( $v = 1,13$  m/s) pour une des trois expériences.

Comme précédemment nous avons calculé les variations  $\Delta \langle R_e \rangle$  liées à l'ajout d'huile dans le mélange et comparés les variations normalisées  $\Delta \langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  aux variations théoriques données par le modèle de Maxwell (figure IV-37A). On constate que les valeurs expérimentales sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques.

Pour minimiser l'effet de la dérive de  $\langle R_e \rangle$ , nous avons raccourci la durée des expériences : 7 nouvelles expériences ont été effectuées pour mesurer  $\langle R_e \rangle$  sans mesures intermédiaires de d.s.p. pour un pourcentage d'huile variant de 0 à 5 %. On rappelle que la valeur de  $\langle R_{e,0\%} \rangle$  est déterminée par extrapolation des valeurs obtenues pour les pourcentages  $\phi$  compris entre 1 et 5 %.. On remarque sur la figure IV-37B, qui regroupe les résultats pour 4 expériences, que les mesures ne sont pas complètement reproductibles ; en effet, une expérience a donné des valeurs de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  identiques à celles données par le

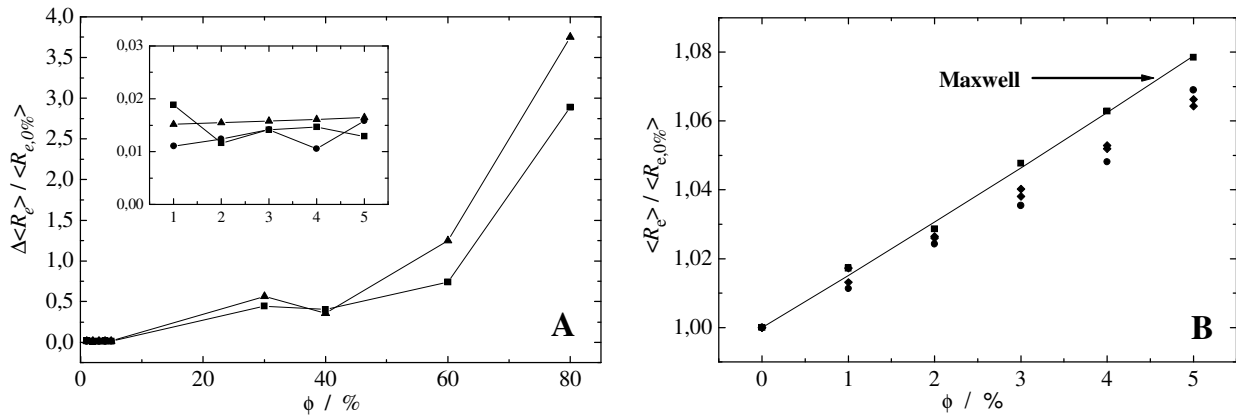


Figure IV-37. A) Comparaison des variations  $\Delta \langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  mesurées dans 2 expériences ( $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ) et de celles ( $\blacktriangle$ ) prévues par le modèle de Maxwell ( $v = 1,13$  m/s) ;  
 B) Comparaison des valeurs absolues de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  mesurées dans 4 expériences et de celles prévues par le modèle de Maxwell ( $v = 1,13$  m/s).

modèle théorique alors que les 3 autres ont donné des valeurs inférieures, l'écart étant toutefois moins grand que pour les expériences réalisées dans la cellule. Globalement, sur les 10 expériences, deux seulement ont donné des résultats en accord avec le modèle de Maxwell. Dans les 8 autres cas, l'écart au modèle est vraisemblablement lié à la vitesse de circulation du mélange qui est trop lente pour éviter toute ségrégation de phase. La formation d'un film d'huile à la surface des électrodes peut également expliquer l'instabilité du système dans le temps et la médiocre reproductibilité des résultats.

Le tracé des enregistrements temporels des fluctuations de  $R_e$  pour différentes compositions du mélange (figure IV-38) montre une augmentation monotone de l'amplitude des fluctuations de  $0,1 \Omega$  à  $50 \Omega$  quand le pourcentage d'huile passe de 0 à 80 %.

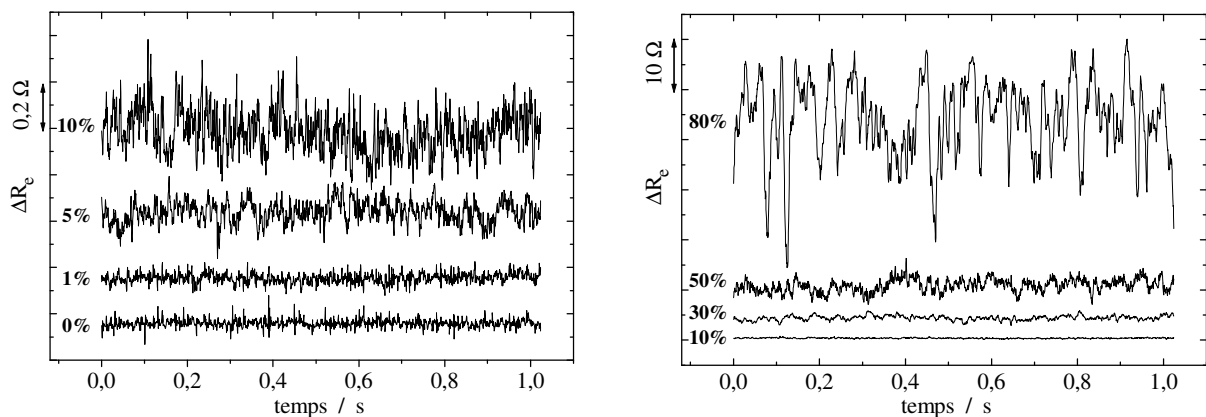


Figure IV-38. Enregistrements temporels des fluctuations de résistance d'électrolyte entre 2 électrodes de fer au potentiel de corrosion dans un mélange huile-saumure à différents pourcentages d'huile ( $v = 1,13$  m/s).

Pour obtenir davantage d'informations que l'amplitude crête-crête des fluctuations, nous avons effectué une analyse de ces signaux dans le domaine fréquence (figure IV-39).

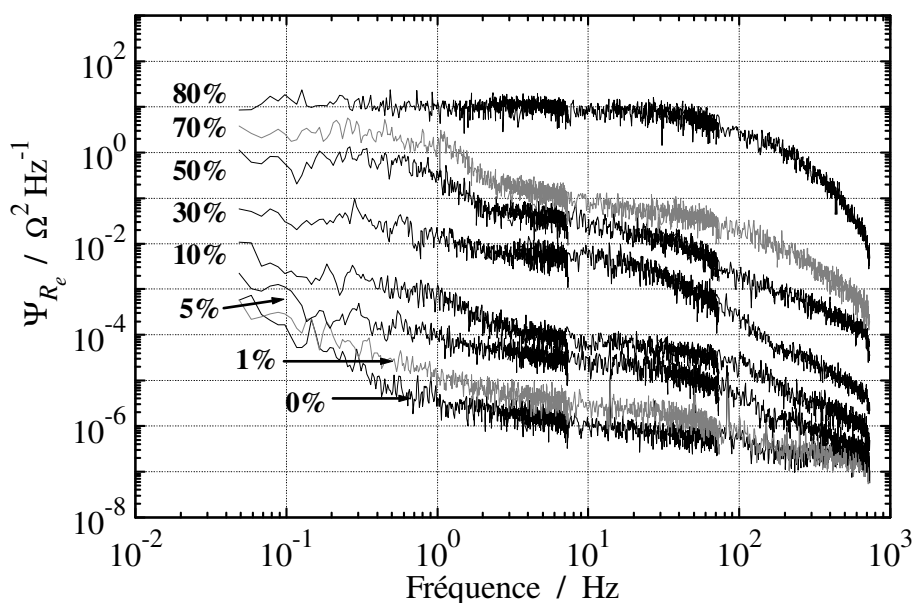


Figure IV-39. D.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte entre 2 électrodes de fer au potentiel de corrosion pour différents pourcentages d'huile ( $v = 1,13$  m/s).

Malgré la dérive toujours présente de  $\langle R_e \rangle$  à la vitesse de 1,13 m/s, il faut noter que la reproductibilité des d.s.p. est meilleure qu'à la vitesse précédente. Les d.s.p. présentent un plateau en basse fréquence, bien marqué pour les pourcentages d'huile supérieurs à 20%, suivi d'une décroissance à différentes pentes. La d.s.p. pour  $\phi = 80\%$  a encore une allure particulière avec un très long plateau puisqu'il s'étend jusqu'à la fréquence de 50 Hz. Le niveau des d.s.p. augmente très fortement avec le pourcentage d'huile, la différence d'amplitude en moyenne fréquence étant de l'ordre de sept décades quand  $\phi$  passe de 0 à 80%. Malgré cette grande sensibilité des fluctuations de  $R_e$  aux changements de la composition du mélange, la vitesse de circulation reste trop lente pour assurer une bonne homogénéisation et la stabilisation de l'émulsion.

#### IV.3.3.3. Vitesse de circulation égale à 1,92 m/s

Contrairement aux cas précédents, les valeurs de  $\langle R_e \rangle$  mesurées avant et après les mesures de d.s.p. montrent peu de variations avec le temps, comme le montre le tableau suivant pour une des quatre expériences réalisées :

$\phi$ (%)	1	2	3	4	5	30	50	60	80
$\langle R_e \rangle$ ( $\Omega$ ) avant dsp	23,70	24,05	24,45	24,82	25,23	35,36	52,75	67,34	142,53
$\langle R_e \rangle$ ( $\Omega$ ) après dsp	23,71	24,10	24,47	24,88	25,29	35,63	52,26	67,40	143,05

Tableau IV-4. Valeurs moyennes de  $R_e$  mesurées avant et après les mesures de d.s.p. pour chaque pourcentage d'huile ( $v = 1,92$  m/s) pour une des quatre expériences.

La comparaison des valeurs expérimentales de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  et des valeurs données par le modèle de Maxwell, qui est présentée dans la figure IV-40, montre un bon accord jusqu'à un pourcentage d'huile de 60 %. Il faut noter que la stabilité de  $\langle R_e \rangle$  au cours du temps permet de travailler directement sur les valeurs mesurées de  $\langle R_e \rangle$ , et non plus sur les variations  $\Delta \langle R_e \rangle$ , et que l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques aux faibles pourcentages d'huile a été obtenu pour les quatre expériences réalisées. L'écart observé pour un pourcentage  $\phi$  supérieur à 60 % peut être lié au fait que le modèle de Maxwell suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les particules, ce qui n'est pas vrai pour des pourcentages aussi élevés. On peut conclure que la vitesse de 1,92 m/s est suffisamment rapide pour bien mélanger la solution et éviter toute ségrégation de phase, ce qui assure la stabilité dynamique de l'émulsion.

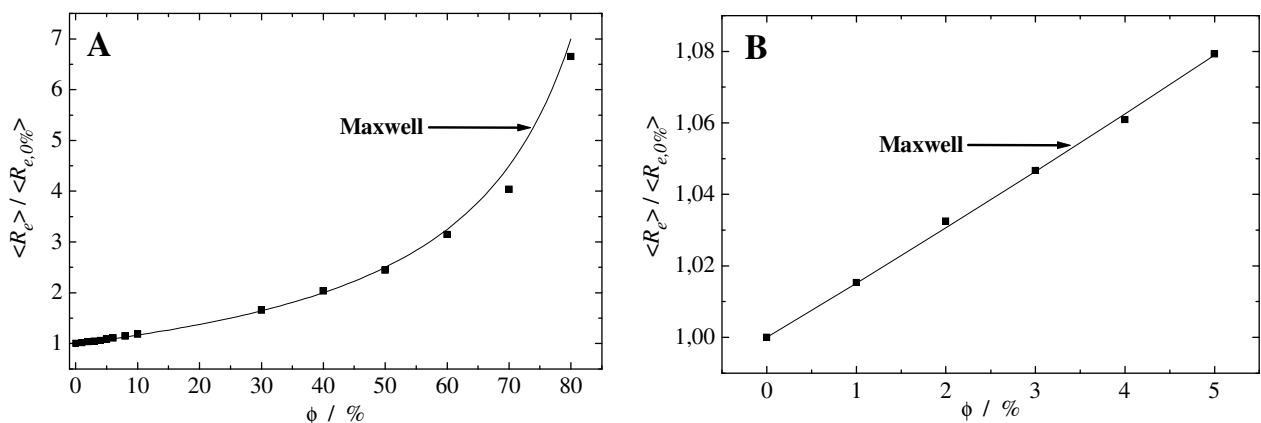


Figure IV-40. A) Comparaison des valeurs expérimentales de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  et des valeurs théoriques données par le modèle de Maxwell ( $v = 1,92$  m/s), B) Agrandissement pour les faibles valeurs de  $\phi$ .

Les enregistrements temporels des fluctuations de  $R_e$  présentés dans la figure IV-41 montrent encore une grande sensibilité aux variations de la composition du mélange, l'amplitude crête-crête des fluctuations augmentant de  $0,1 \Omega$  à  $30 \Omega$  quand  $\phi$  passe de 0 à 80 %.

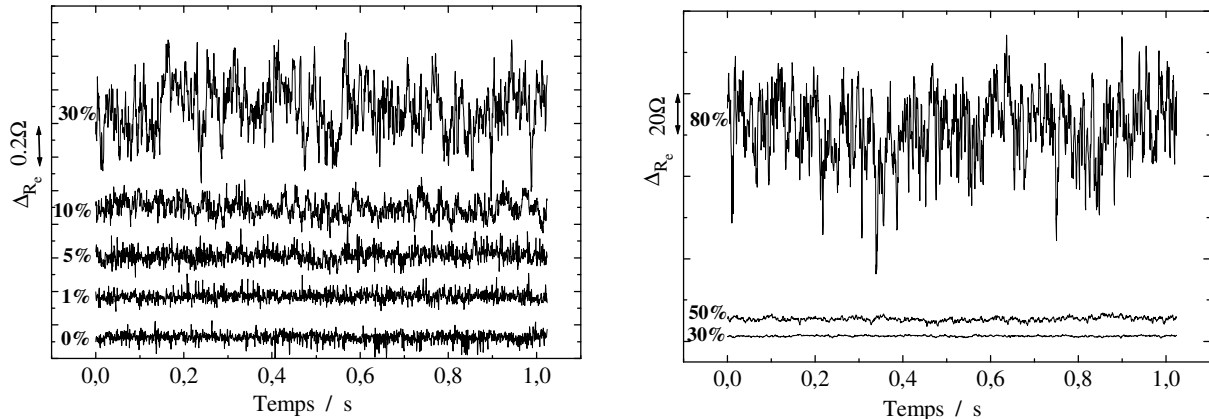


Figure IV-41. Enregistrements temporels des fluctuations de résistance d'électrolyte entre 2 électrodes de fer au potentiel de corrosion dans un mélange huile-saumure à différents pourcentages d'huile ( $v = 1,92 \text{ m/s}$ ).

Comme pour la valeur moyenne de  $R_e$ , la mesure de la d.s.p. des fluctuations s'avère reproductible (figure IV-42). Les d.s.p. montrent un plateau en basse fréquence pour les pourcentages d'huile supérieurs à 20 % et décroissent ensuite avec des pentes variables.

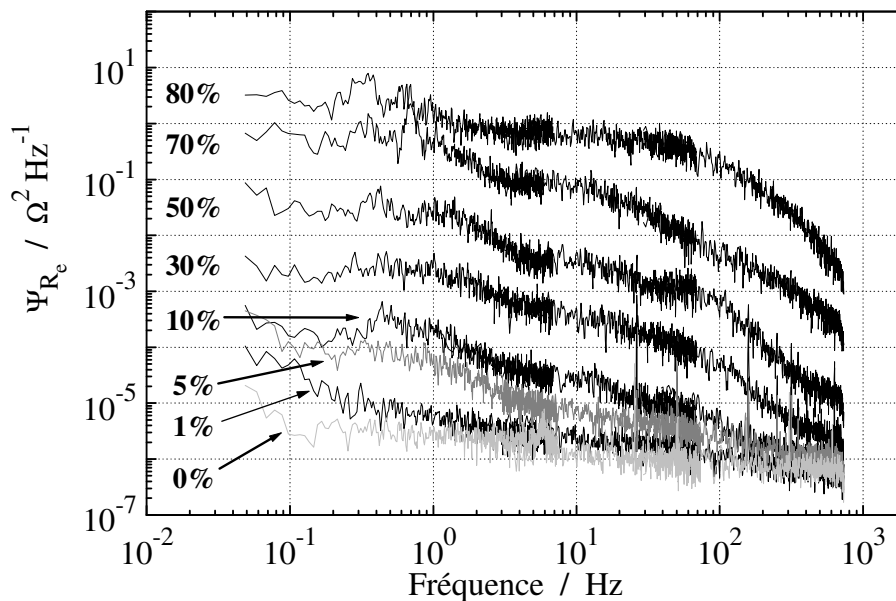


Figure IV-42. D.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte entre 2 électrodes de fer au potentiel de corrosion pour différents pourcentages d'huile ( $v = 1,92 \text{ m/s}$ ).

L'amplitude des d.s.p. est toujours très sensible à la composition du mélange, elle augmente de façon monotone de 6 décades environ quand  $\phi$  passe de 0 à 80 %.

#### IV.3.3.4. Comparaison des résultats

La comparaison des valeurs moyennes de  $\langle R_e \rangle$  aux trois vitesses de circulation est donnée dans la figure IV-43 uniquement pour les forts pourcentages d'huile car aux faibles pourcentages les courbes ne sont pas toujours reproductibles aux faibles vitesses de circulation. Globalement, on constate que la valeur de  $\langle R_e \rangle$  augmente avec la vitesse : nous n'avons pas d'explication simple à ce phénomène, il est sans doute lié au fait que l'émulsion n'est pas dynamiquement stable aux faibles vitesses et que la ségrégation de la phase huileuse qui s'ensuit diminue la résistance de la solution près des électrodes, comme on l'a vu aux faibles pourcentages d'huile dans la figure IV-34B et IV-37B.

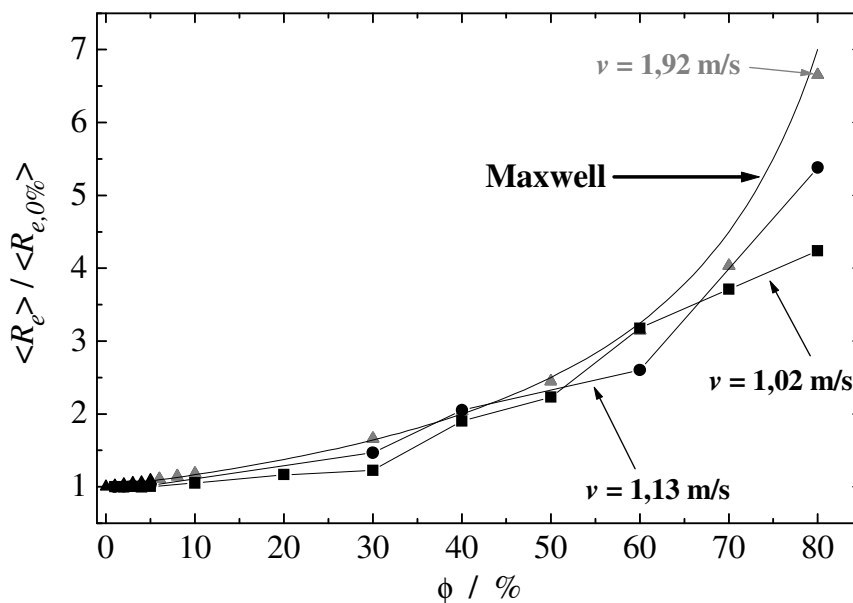


Figure IV-43. Comparaison des valeurs de  $\langle R_e \rangle / \langle R_{e,0\%} \rangle$  à trois vitesses de circulation (■) 1,02 m/s, (●) 1,13 m/s, (▲) 1,92 m/s à différents pourcentage d'huile.

Comme on l'a vu précédemment, l'analyse des d.s.p. n'est pas aisée dans la mesure où il est quasiment impossible d'isoler un transitoire de résistance d'électrolyte dû au passage d'une gouttelette unique entre les électrodes. Pour expliquer le fait que les d.s.p. des fluctuations de  $R_e$  présentent une remontée en basse fréquence aux faibles pourcentages d'huile et un plateau pour les valeurs de  $\phi$  supérieures à 10 ou 20 %, ce que l'on n'a pas



observé sur les d.s.p. mesurées dans la cellule (figure IV-20), deux possibilités sont à envisager :

- il est possible que le transitoire élémentaire de résistance d'électrolyte ait une forme plus compliquée mettant en jeu deux constantes de temps très différentes qui correspondraient aux fréquences de coupure d'environ 1 Hz et 100 Hz observées. Cependant le temps nécessaire pour franchir une distance égale au diamètre des électrodes (5 mm) à la vitesse de 1 m/s est de 5 ms, qui est donc clairement à associer à la fréquence de coupure haute de 100 Hz, et il est difficile d'envisager un phénomène associé à une gouttelette unique qui durerait plusieurs centaines de ms et serait associé à la fréquence de coupure basse de 1 Hz.
- il arrive parfois que des phénomènes "parasites", souvent d'ordre collectif, soient à l'origine des fluctuations en basse fréquence. Ceci a été par exemple mis en évidence dans une expérience très similaire réalisée au laboratoire pendant les travaux de thèse de R. Oltra [IV-26]. Des particules abrasives de carbure de silicium circulant à la vitesse de 1 à 2 m/s dans un canal frappaient une électrode de fer passivée dans une cellule électrochimique placée en sortie du canal, ce qui provoquait des transitoires de courant de dépassement-repassivation. La d.s.p. des fluctuations de courant présentait également deux fréquences de coupure, de 1 Hz et 1 kHz, et il avait été possible d'associer la fréquence de coupure basse à la présence de fluctuations du nombre moyen  $\lambda$  de particules frappant l'électrode par seconde, le processus aléatoire de Poisson étant alors doublement stochastique. Ceci avait été mis en évidence en utilisant un phototransistor et une source lumineuse placée de part et d'autre du canal : le passage des particules entre ces deux éléments provoquaient des fluctuations du courant du phototransistor et, bien que cette mesure optique soit située en amont de la cellule électrochimique, les fluctuations des courants électrochimique et du phototransistor étaient parfaitement corrélées pour les fréquences inférieures à 1 Hz. On pourrait imaginer le même test sur notre montage mais l'opacité du mélange huile saumure risque de rendre difficile le passage de la lumière à travers le canal.

Pour la raison donnée plus haut, nous allons nous borner à effectuer une comparaison qualitative des d.s.p. La figure IV-44 présente l'amplitude de la d.s.p. normalisée  $\Psi_{R_e}(f)/\Psi_{R_e,0\%}(f)$  à la fréquence  $f = 10$  Hz en fonction du pourcentage d'huile pour les trois vitesses de circulation. Les d.s.p. ne présentant pas de plateau en basse fréquence aux faibles

pourcentages d'huile, la fréquence de 10 Hz a été choisie car elle se situe dans une zone où toutes les d.s.p. varient assez peu avec la fréquence.

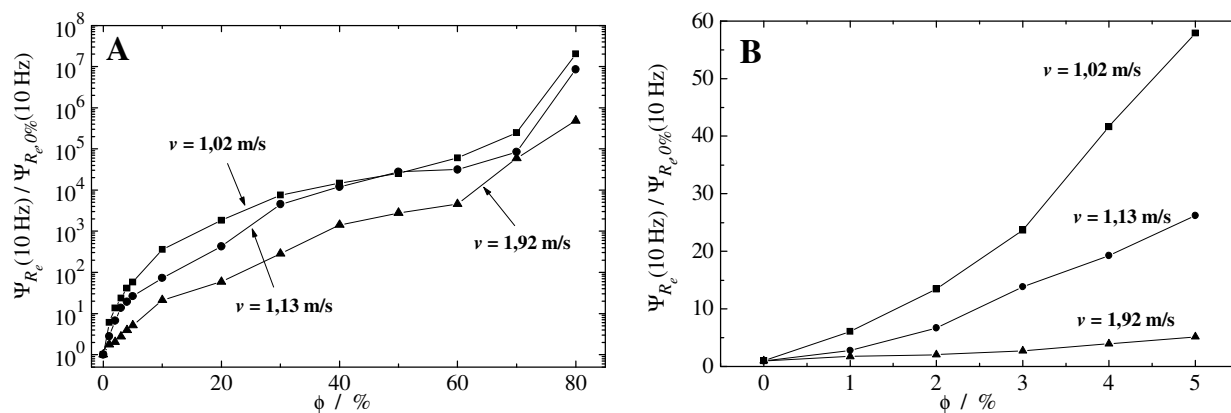


Figure IV-44. A) D.s.p. normalisée  $\Psi_{R_e}(10 \text{ Hz}) / \Psi_{R_e,0\%}(10 \text{ Hz})$  en fonction de  $\phi$  à trois vitesses de circulation ( $\blacksquare$ ) 1,02 m/s, ( $\bullet$ ) 1,13 m/s, ( $\blacktriangle$ ) 1,92 m/s, B) Agrandissement pour les faibles valeurs de  $\phi$ .

L'allure des d.s.p. est similaire pour les trois vitesses et ressemble également à celle obtenue avec les mesures dans la cellule (figure IV-21). On peut distinguer quatre régions : (i) pour  $\phi \leq 2 \%$  l'amplitude de la d.s.p. augmente linéairement, (ii) pour  $2 \% \leq \phi \leq 10 \%$ , l'amplitude augmente très rapidement, (iii) pour  $10 \% \leq \phi \leq 60 \%$ , l'amplitude augmente plus doucement et (iv) pour  $\phi \geq 60 \%$ , l'amplitude augmente à nouveau très rapidement. Ces quatre régions sont bien marquées pour les vitesses basses mais les régions (ii) et (iii) sont moins différenciées pour la vitesse de 1,92 m/s où la solution est bien mélangée. On constate également que l'amplitude de la d.s.p. diminue lorsque la vitesse augmente, c'est-à-dire que meilleur est le mélange de la solution, moins il y a de changements de structure de la phase huileuse entre les électrodes, et alors moins les fluctuations sont importantes. Il serait intéressant de faire de nouvelles mesures de d.s.p. à une vitesse plus grande pour se placer dans une autre situation où la solution est bien mélangée et voir si l'augmentation de la vitesse continue à faire décroître l'amplitude de la d.s.p.

Au-delà de 20 % de pourcentage d'huile, les d.s.p. présentent un plateau marqué en basse fréquence. La figure IV-45 représente l'amplitude de ce plateau en fonction du pourcentage d'huile pour les trois vitesses de circulation. Dans les trois cas l'amplitude du plateau augmente à peu près linéairement en fonction de  $\phi$ . On constate également une diminution du niveau du plateau quand la vitesse augmente.

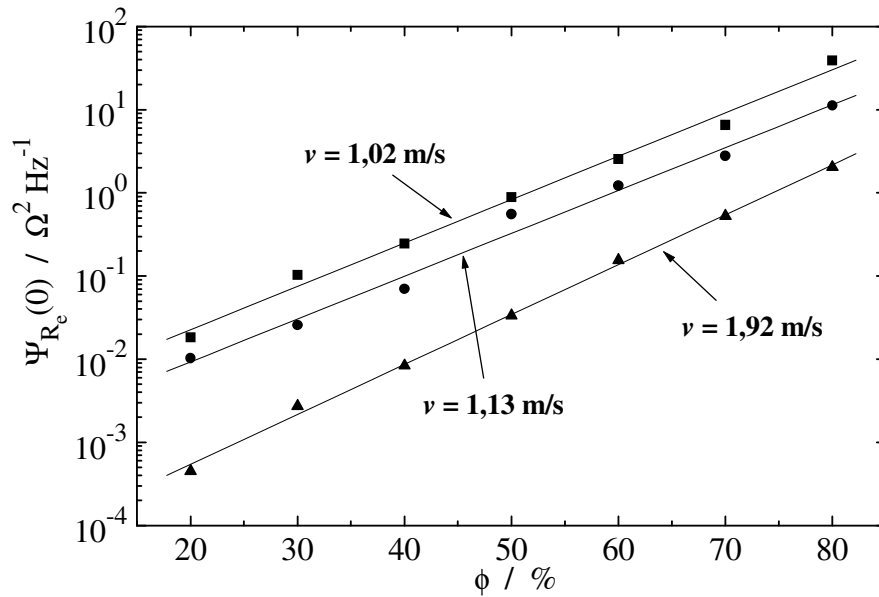


Figure IV-45. Evolution de l'amplitude du plateau basse fréquence  $\Psi_{R_e}(0)$  en fonction de  $\phi$  à trois vitesses de circulation ( $\blacksquare$ ) 1,02 m/s, ( $\bullet$ ) 1,13 m/s, ( $\blacktriangle$ ) 1,92 m/s.

#### IV.3.4. Analyse des images vidéo du mélange

Les mesures de bruit électrochimique effectuées pour différents pourcentages d'huile et trois vitesses de circulation différentes ont montré que la stabilité de l'émulsion huile-saumure s'améliorait en augmentant la vitesse de circulation. L'objectif maintenant est d'étudier l'influence de la vitesse de circulation sur la taille des gouttelettes d'huile.

##### IV.3.4.1. Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé pour l'acquisition des images vidéo du mélange en circulation dans le canal est donné dans la figure IV-46. La visualisation de l'émulsion par la caméra CCD s'effectue à travers un tube en verre qui remplace une partie du tuyau. Le temps d'ouverture de l'obturateur est fixé à 0,1 ms qui est la durée minimale possible. L'éclairage est assuré par une source lumineuse ponctuelle (fibre optique) placée sous le tuyau. La distribution des tailles des gouttelettes d'huile est déterminée à partir d'une série de 60 images acquises à 40 ms d'intervalle. Toutes les gouttelettes sont analysées individuellement, leur diamètre est estimé en superposant un cercle concentrique dont on ajuste manuellement le diamètre.

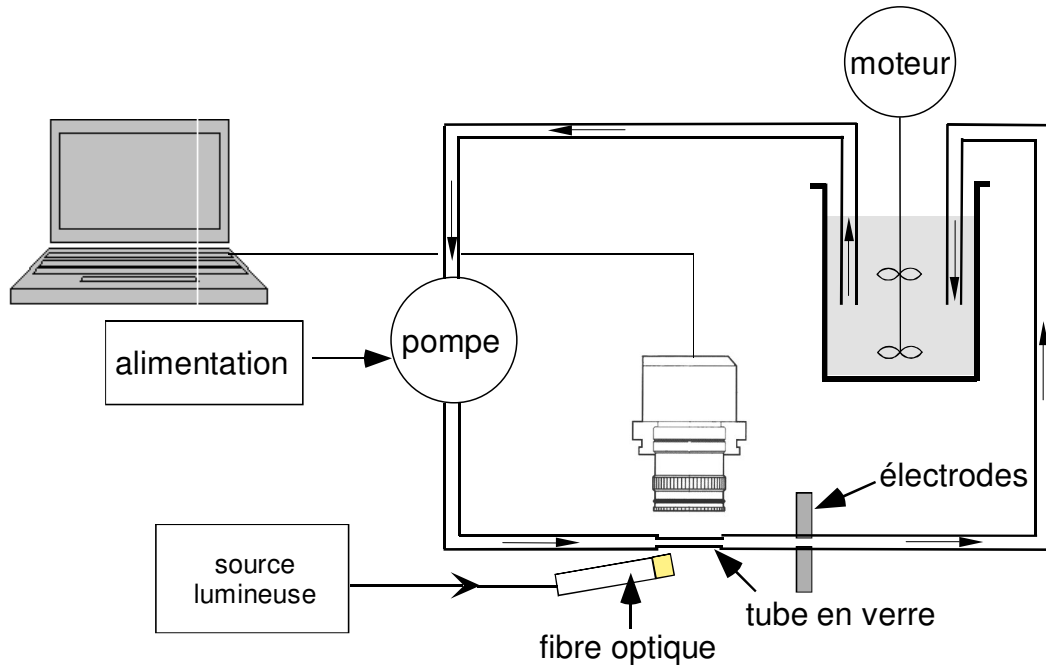


Figure IV-46. Schéma du dispositif expérimental de visualisation de l'émulsion huile-saumure circulant dans un canal.

#### IV.3.4.2. Vitesse de circulation égale à 1,02 m/s

Des images typiques du mélange huile-saumure pour différents pourcentages d'huile et une vitesse de circulation  $v = 1,02$  m/s sont présentées sur la figure IV-47.

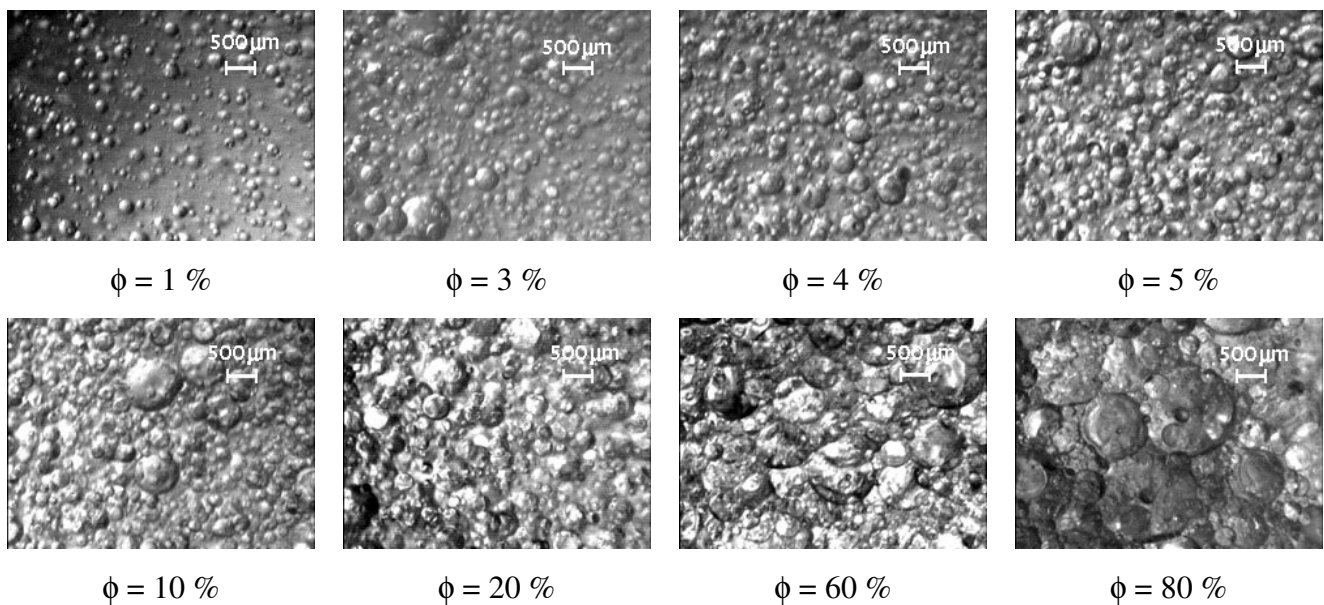


Figure IV-47. Images du mélange huile-saumure à différents pourcentages d'huile ( $v = 1,02$  m/s).

Notons que pour des valeurs de  $\phi$  supérieures à 10 % la densité d'huile est trop élevée, ce qui ne permet pas de détecter les contours de chaque gouttelette : en conséquence, le nombre de gouttelettes détecté diminue. Pour  $\phi = 80$  % la forme des gouttelettes n'est plus sphérique, ce qui empêche d'estimer leur diamètre. L'évolution des histogrammes de taille des gouttelettes en fonction de  $\phi$  est donnée dans la figure IV-48. Rappelons que la densité de probabilité a été normalisée par rapport au nombre de gouttelettes analysées  $N_g$  (relation IV-13).

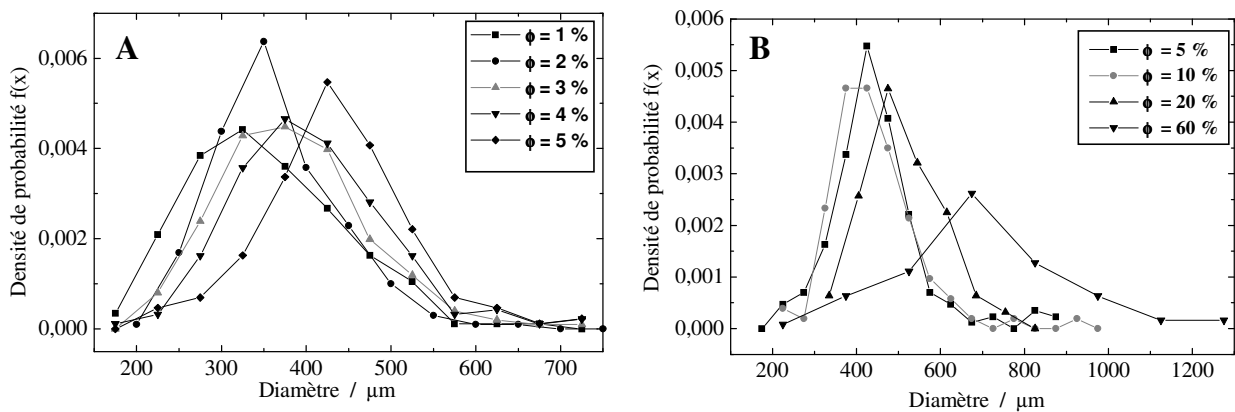


Figure IV-48. Densité de probabilité du diamètre des gouttelettes d'huile en circulation pour des faibles (A) et forts (B) pourcentages d'huile dans la solution ( $v = 1,02$  m/s).

Le diamètre moyen  $d_m$  des gouttelettes et l'écart-type  $\sigma$  de la distribution sont obtenus par ajustement à une distribution gaussienne. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous. On constate que le diamètre moyen augmente quand  $\phi$  augmente et que les diamètres des gouttelettes sont très dispersés.

$\phi$ (%)	1	2	3	4	5	10	20	60
$N_g$	172	201	202	185	172	142	89	84
$d_m$ ( $\mu\text{m}$ )	337	350	373	393	433	420	479	682
$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	92,52	67,25	84,16	84,94	76,60	81,00	92,18	169

Tableau IV-5. Moyenne  $d_m$  et écart-type  $\sigma$  du diamètre des  $N_g$  gouttelettes d'huile analysées en fonction du pourcentage d'huile ( $v = 1,02$  m/s).

## IV.3.4.3. Vitesse de circulation égale à 1,13 m/s

Les images du mélange huile-saumure sont présentées dans la figure IV-49 et les densités de probabilité du diamètre des gouttelettes d'huile dans la figure IV-50 pour différents pourcentages d'huile et une vitesse de circulation de 1,13 m/s.

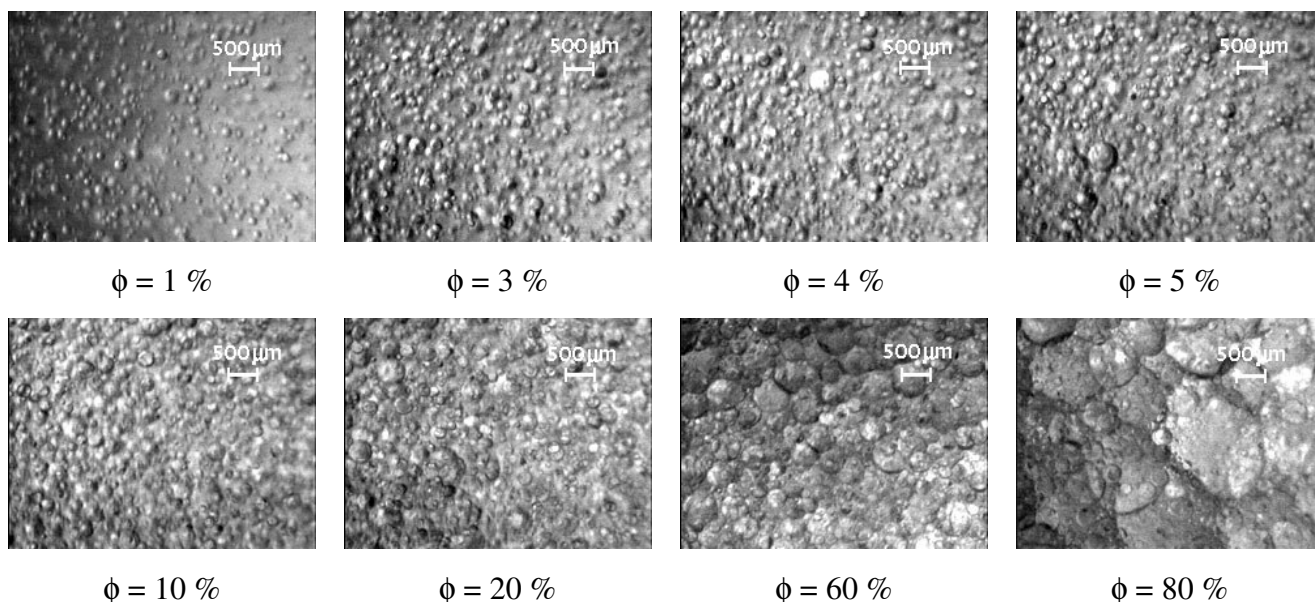


Figure IV-49. Images du mélange huile-saumure à différents pourcentages d'huile ( $v = 1,13$  m/s).

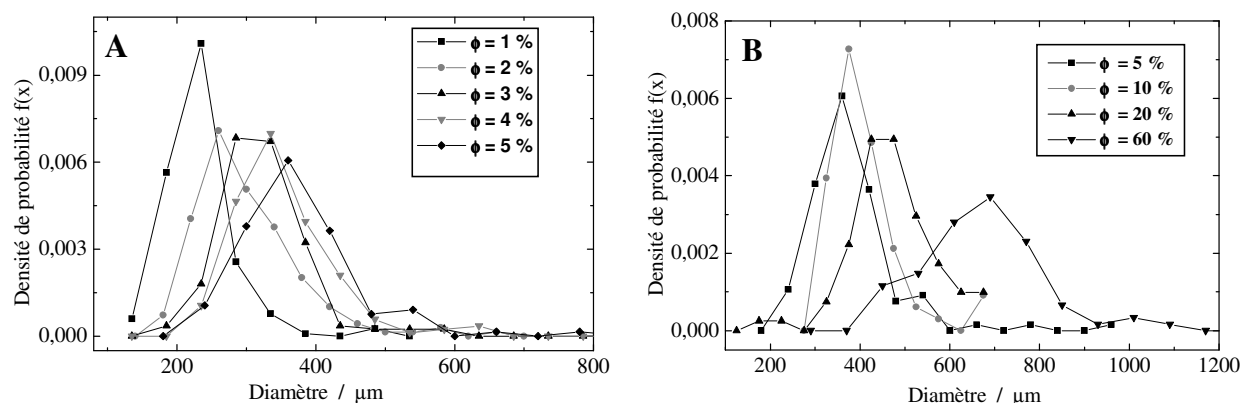


Figure IV-50. Densité de probabilité du diamètre des gouttelettes d'huile en circulation pour des faibles (A) et forts (B) pourcentages d'huile dans la solution ( $v = 1,13$  m/s).

Le tableau IV-6, qui regroupe les valeurs du diamètre moyen des gouttelettes et de l'écart-type de la distribution des tailles pour chaque pourcentage d'huile, montre encore une augmentation du diamètre moyen avec  $\phi$  et une grande dispersion des tailles des gouttelettes.

$\phi$ (%)	1	2	3	4	5	10	20	60
$N_g$	155	173	167	172	110	96	81	76
$d_m$ ( $\mu\text{m}$ )	225	280	314	335	359	385	462	665
$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	37,60	60,82	51,57	58,61	65,33	54,44	78,11	119

Tableau IV-6. Moyenne  $d_m$  et écart-type  $\sigma$  du diamètre des  $N_g$  gouttelettes d'huile analysées en fonction du pourcentage d'huile ( $v = 1,13$  m/s).

#### IV.3.4.4. Vitesse de circulation égale à 1,92 m/s

La durée d'ouverture minimale (0,1 ms) de l'obturateur est trop longue pour cette vitesse de circulation du mélange pour que l'on obtienne des images nettes des gouttelettes, ce qui empêche une détermination précise des contours des gouttelettes et donc de leur diamètre (figure IV-51).

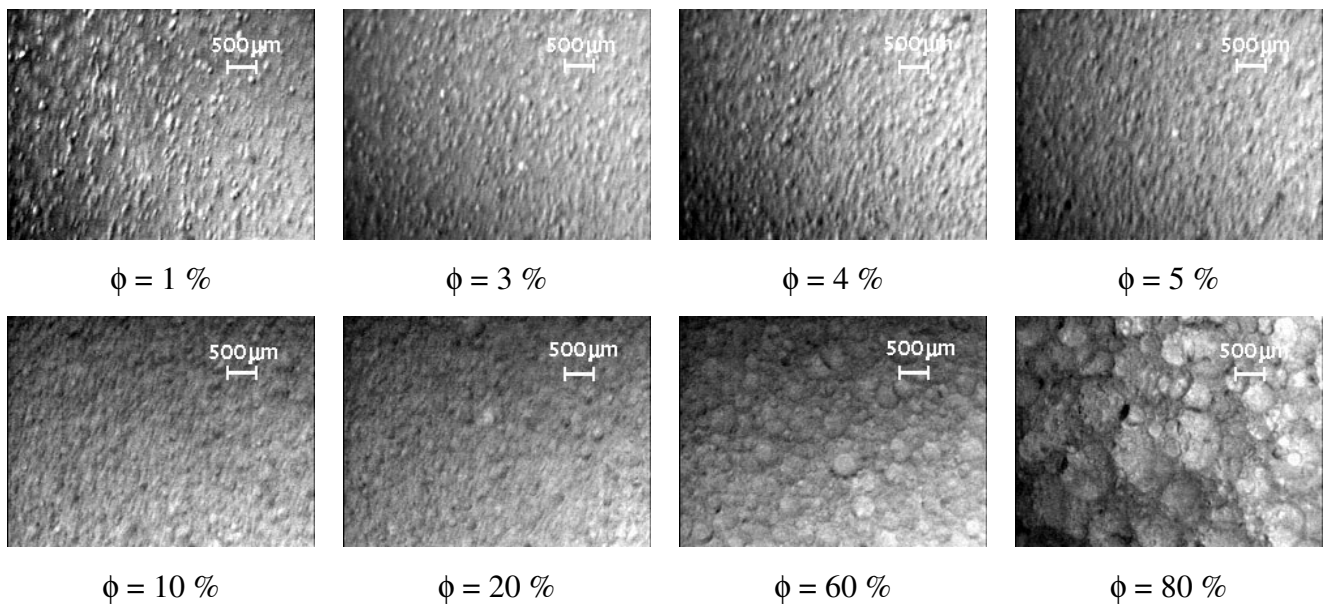


Figure IV-51. Images du mélange huile-saumure à différents pourcentages d'huile ( $v = 1,92$  m/s).

Pour les très faibles pourcentages d'huile (1 et 2 %), les diamètres des gouttelettes les plus visibles ont pu être estimés mais la détermination de l'histogramme des tailles est peu fiable car la plupart des gouttelettes ne sont pas prises en compte. La figure IV-52 présente ces histogrammes pour les deux valeurs de  $\phi$ .

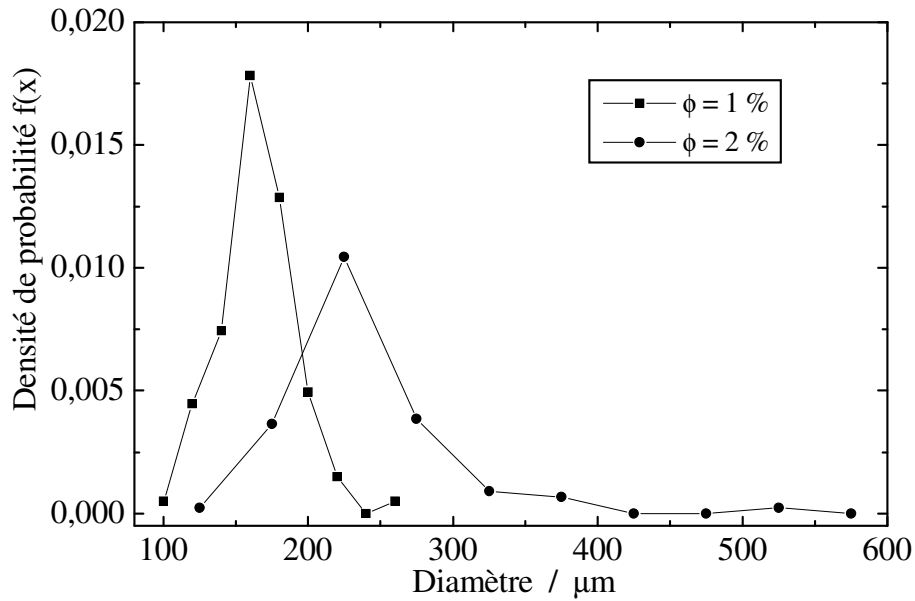


Figure IV-52. Densité de probabilité du diamètre des gouttelettes d'huile en circulation pour les pourcentages d'huile de 1 et 2 % ( $v = 1,92 \text{ m/s}$ ).

L'estimation du diamètre moyen par ajustement montre que le diamètre moyen augmente encore avec  $\phi$  (tableau IV-7).

$\phi$ (%)	1	2
$N_g$	111	87
$d_m$ ( $\mu\text{m}$ )	165	226
$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	23,27	37,16

Tableau IV-7. Moyenne  $d_m$  et écart-type  $\sigma$  du diamètre des  $N_g$  gouttelettes d'huile analysées en fonction du pourcentage d'huile ( $v = 1,92 \text{ m/s}$ ).

#### IV.3.4.5. Influence de la vitesse sur le diamètre moyen des gouttelettes d'huile

Les images de l'émulsion huile-saumure pour un pourcentage d'huile de 2 % et les trois vitesses de circulations (figure IV-53) montrent une diminution du diamètre des gouttelettes quand la vitesse du mélange augmente. La figure IV-54 présente la variation du diamètre moyen estimé des gouttelettes en fonction du pourcentage d'huile pour les trois vitesses de circulation. On constate que la taille des gouttelettes diminue quand la vitesse augmente. Ce résultat a déjà été rapporté dans la littérature pour certains types d'émulsions huile-eau [IV-27].



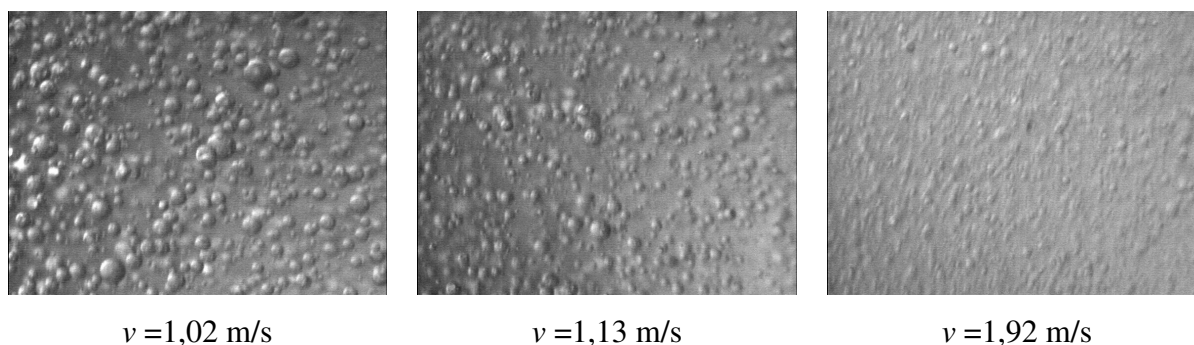


Figure IV-53. Images de l'émulsion huile-saumure pour un pourcentage d'huile  $\phi = 2\%$  et différentes vitesses de circulation.

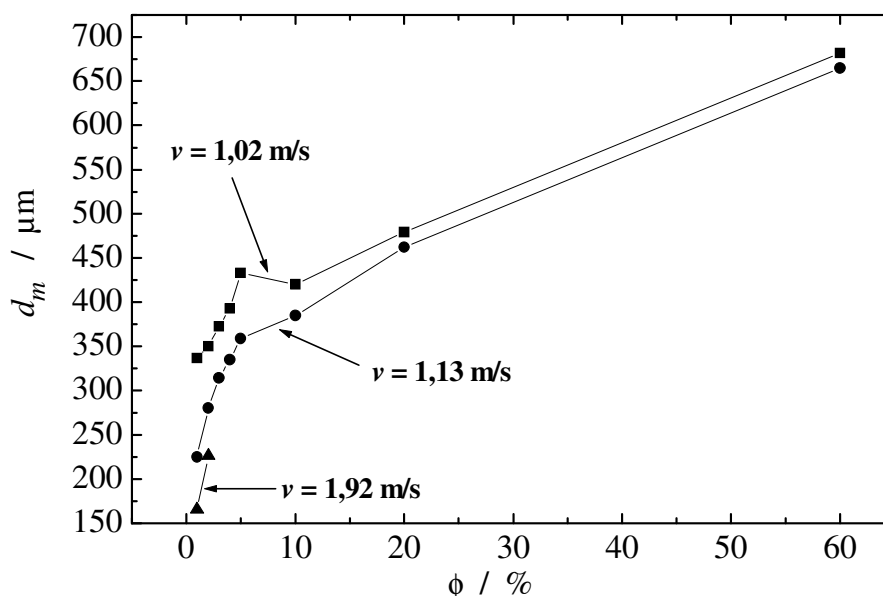


Figure IV-54. Evolution du diamètre moyen des gouttelettes d'huile en fonction du pourcentage d'huile pour les trois vitesses de circulation.

### IV.3.5. Conclusion

Les fluctuations de courant et de résistance d'électrolyte ont été mesurées entre deux électrodes de fer au potentiel de corrosion placées dans un canal où circule à trois différentes vitesses (entre 1 et 2 m/s) un mélange huile-saumure, dont le pourcentage d'huile varie entre 0 et 80 %.

Contrairement aux fluctuations du courant, les fluctuations de résistance d'électrolyte ont montré une grande sensibilité au changement de la composition du mélange : l'amplitude

de la d.s.p. de  $R_e$  augmente de façon monotone sur plus de 6 décades pour des valeurs de  $\phi$  comprises entre 0 et 80 %. Lorsque la vitesse de circulation est égale à 1,02, et 1,13 m/s, la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte dérive au cours du temps. Cette instabilité du système est liée au fait que ces deux vitesses ne sont pas suffisamment rapides pour assurer une bonne homogénéisation du mélange et éviter les problèmes de ségrégation de la phase huileuse dans le réservoir et le canal. Au contraire, pour une vitesse de circulation de 1,92 m/s, la résistance d'électrolyte moyenne est stable et dans ce cas les valeurs mesurées de  $\langle R_e \rangle$  sont en bon accord avec les valeurs théoriques données par le modèle de Maxwell.

L'analyse de la forme des d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte ne peut être que qualitative dans la mesure où, d'une part, il est impossible d'identifier un transitoire élémentaire de  $R_e$  dû au passage d'une gouttelette d'huile unique entre les électrodes et où, d'autre part, l'origine du plateau basse fréquence de la d.s.p. est inconnue. Lorsque la vitesse de circulation du mélange augmente, l'amplitude de la d.s.p. diminue mais il n'a pas été encore établi si cela provenait de la bonne homogénéisation de l'émulsion ou bien du changement de la vitesse et de la taille des gouttelettes d'huile. L'analyse des images du mélange pour les différents pourcentages d'huile montre en effet que la taille des gouttelettes diminue quand la vitesse de circulation augmente.

## **Conclusion**

Ce chapitre IV a été consacré à l'étude du bruit électrochimique généré par des électrodes de fer au potentiel de corrosion dans un mélange huile-saumure de différentes compositions pour deux types d'écoulement hydrodynamique, l'un dans une cellule électrochimique avec une agitation du mélange assurée par la rotation d'un barreau aimanté, l'autre dans un canal où le mélange circule à une vitesse comprise entre 1 et 2 m/s.

L'amplitude des fluctuations de courant générées par la corrosion des électrodes dépend effectivement de la composition du mélange mais d'une façon complexe et pas suffisamment importante pour, sur le plan fondamental, identifier l'origine de ces fluctuations entre les processus liés à la corrosion elle-même et ceux liés à la présence de la phase huileuse sur l'électrode (formation de film) ou dans l'électrolyte (modification de la conductivité ionique). Sur le plan pratique, il est difficile également d'envisager l'utilisation des

fluctuations de courant pour suivre la corrosion dans les milieux multiphasés de façon fiable dans les conditions opératoires industrielles.

Au contraire, les fluctuations de résistance d'électrolyte se sont révélées dans les deux types d'écoulement fortement dépendantes de la composition du mélange et de façon assez similaire dans les deux écoulements : l'amplitude de la d.s.p. des fluctuations de résistance augmente d'environ 6 décades lorsque le pourcentage d'huile passe de 0 à 80 %. L'analyse de la résistance d'électrolyte moyenne montre que l'homogénéisation du mélange n'est pas parfaite dans la cellule électrochimique avec l'agitation par le barreau magnétique mais qu'elle peut le devenir pour l'écoulement en canal si la vitesse de circulation atteint 2 m/s. Dans ce cas, la résistance d'électrolyte moyenne obéit à la loi théorique de Maxwell sur la conductivité électrique des milieux hétérogènes.

La difficulté d'identifier un transitoire de résistance d'électrolyte élémentaire dû au passage d'une gouttelette d'huile près de l'électrode (ou des électrodes) empêche pour le moment une analyse approfondie des d.s.p. mesurées, en particulier pour comprendre leur forme. Néanmoins, il est d'ores et déjà possible d'envisager la mise au point d'un capteur mesurant l'amplitude des fluctuations pour indiquer en temps réel les changements de type d'écoulement circulant dans une canalisation ou un pipeline.

Le couplage bruit - image n' a pas pu être exploité dans ce chapitre du fait du trop grand nombre de gouttelettes d'huile en mouvement, et aussi de l'opacité du mélange huile-saumure qui a conduit à visualiser l'écoulement uniquement près des parois de la cellule ou du canal. L'analyse statistique des images a montré que le diamètre des gouttelettes suivait une distribution gaussienne et que le diamètre moyen augmentait avec le pourcentage d'huile et diminuait lorsque la vitesse de circulation du mélange augmentait.

**Références**

- [IV-1] F. Huet, R.P. Nogueira, *Comparative analysis of potential, current, and electrolyte resistance fluctuations in two-phase oil/water mixtures*, *Corrosion*, 59, p. 747-755 (2003).
- [IV-2] J.M. Malo, J. Uruchurtu, O. Corona, *Corrosion detection of mild steel in a two phase hydrocarbon-electrolyte system under flow conditions using EN*, *CORROSION/1998*, article n° 381 (Houston, TX: NACE International, 1998).
- [IV-3] J.M. Malo, C.G. Looney, *Recognizing EN patterns from mild steel corrosion in oil-water mixtures using neural networks*, *CORROSION/2000*, article n° 472 (Houston, TX: NACE International, 2000).
- [IV-4] T. Hong, Y.H. Sun, W.P. Jepson, *Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS*, *Corrosion Science*, 44, p. 101-112 (2002).
- [IV-5] Z.D. Cui, S.L. Wu, C.F. Li, S.L. Zhu, X.J. Yang, *Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide*, *Materials Letters*, 58, p. 1035-1040 (2004).
- [IV-6] H.Q. Becerra, C. Retamoso, D.D. Macdonald, *The corrosion of carbon steel in oil-in-water emulsions under controlled hydrodynamic conditions*, *Corrosion Science*, 42, p. 561-575 (2000).
- [IV-7] T. Hong, Y. Chen, Y.H. Sun, W.P. Jepson, *Monitoring corrosion in multiphase pipelines*, *Materials and Corrosion*, 52, p. 590-597 (2001).
- [IV-8] Y. Chen, M. Gopal, W.P. Jepson, *Comparison of ECN and EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions*, *CORROSION/1997*, article n° 276 (Houston, TX: NACE International, 1997).
- [IV-9] Hongbin Wang, *Application of electrochemical noise technique in multiphase flow*, *CORROSION/2005*, article n° 5368 (NACE International, 2005).
- [IV-10] H.F. Eicke, M. Borkovec, B. Das-Gupta, *Conductivity of water-in-oil microemulsions. A quantitative charge fluctuation model*, *J. Phys. Chem.*, 93, p. 314-317 (1989).
- [IV-11] S.K. Mehta, Kawaljit, *Colloids and Surfaces, Isentropic compressibility and transport properties of CTAB-alkanol-hydrocarbon-water microemulsion systems*, A136, p. 35-41 (1998).
- [IV-12] B. Lagourette, J. Peyrelasse, C. Boned, M. Clause, *Percolative conduction in microemulsion type systems*, *Nature*, 281, p. 60-62 (1979).

- [IV-13] F. Bordi, C. Cametti, A. Di Biasio, *Effect of short-range attractive interactions on the low-frequency electrical conductivity of water-in-oil microemulsions*, Progress in Colloid Polymer Science, 112, p. 93-97 (1999).
- [IV-14] A. Bumajdad, J. Eastoe, *Conductivity of water-in-oil microemulsions stabilized by mixed surfactants*, Journal of Colloid and Interface Science, 274, p. 268-276 (2004).
- [IV-15] O. T. Hanna, O. C. Sandall, G. Ruiz-Ibanez, *Turbulent mass transfer on a rotating disk*, Chemical Engineering Science, 43, p. 1407-1410 (1988).
- [IV-16] Z. Qingdong, *Potential variation of a temporarily protective oil coating before its degradation*, Corrosion Science, 43, p. 317-324 (2001).
- [IV-17] D.A. Eden, K. Hladky, D.G. John, J.L. Dawson, *EN - Simultaneous Monitoring of Potential and Current Noise Signals from Corroding Electrodes*, CORROSION/86, article n° 274 (Houston, TX: NACE International, 1986).
- [IV-18] J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson, éditeurs, *EN Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277 (West Conshohocken, PA : American Society for Testing and Materials, 1996).
- [IV-19] A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci, F. Huet, *Measurement of the noise resistance for corrosion applications*, Corrosion, 57, p. 35-42 (2001).
- [IV-20] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Noise resistance applied to corrosion measurements: I. Theoretical analysis*, J. Electrochem. Soc., 144, p. 31-37 (1997).
- [IV-21] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, P. Rousseau, *Noise resistance applied to corrosion measurements: II. Experimental tests*, J. Electrochem. Soc., 144, p. 37-43 (1997).
- [IV-22] U. Bertocci, F. Huet, R. P. Nogueira, *Use of multiple reference electrodes in electrochemical noise measurements*, Corrosion, 59, p. 629-634 (2003).
- [IV-23] R.E. Meredith, C.W. Tobias, *Conduction in Heterogeneous Systems*, dans *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 2, edited by C.W. Tobias, Interscience Publishers, New York, 1962, p. 15.
- [IV-24] P.J. Sonneveld, W. Visscher, F. Pannefle, E. Barendrecht, M.A.J. Michels, *The conductance of suspensions with conducting particles*, J. Appl. Electrochem., 22, p. 935-949 (1992).
- [IV-25] U. Bertocci, F. Huet, B. Jaoul, P. Rousseau, *Frequency analysis of transients in electrochemical noise : mathematical relationships and computer simulations*, Corrosion, 56, p. 675-683 (2000).

- [IV-26] R. Oltra, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Electrochemical investigation of locally depassivated iron. A comparison of various techniques*, *Electrochimica Acta*, 31, p. 1501-1511 (1986).
- [IV-27] M.V. Peralta-Martinez, A Arriola-Medellin, E. Manzanares-Papayanopoulos, R. Sanchez- Sanchez, E.M. Palacios-Lozano, *Influence of the speed mixing on viscosity and droplet size of oil-in-water emulsions*, *Petroleum Science and Technology*, 22, p. 1035-1043 (2004).



## CONCLUSION

L'objectif de ce travail était de réaliser le couplage de mesures de bruit électrochimique et d'acquisition d'images vidéo et d'étudier avec ces techniques des systèmes électrochimiques à caractère fortement aléatoire, le dégagement de bulles gazeuses sur électrode en milieu liquide et l'écoulement de mélanges huile-saumure de composition variée.

A côté des techniques de cinétique électrochimique bien établies (impédance et bruit électrochimiques) dans l'équipe 1 "Cinétique électrochimique : techniques et modélisation", une technique d'imagerie a été introduite dans l'équipe au début de ma thèse avec l'acquisition d'un système d'acquisition et d'analyse d'images vidéo. Cette technique a nécessité un développement important, tant pour la mise au point d'un éclairage adapté de l'électrode permettant d'obtenir des images de dégagement gazeux dont le traitement pour déterminer la position et la taille des bulles puisse être automatisé, que dans l'élaboration de ce logiciel de traitement d'images, ou dans le couplage des acquisitions d'image et de bruit pour associer un instant précis des fluctuations de signal à chaque image vidéo. Ces développements font l'objet du premier chapitre de ce mémoire de thèse.

Le second chapitre a pour but de comprendre l'influence sur les fluctuations de résistance d'électrolyte, qui sera la grandeur électrique principale étudiée dans ce travail, de la croissance et du départ de bulles gazeuses sur l'électrode. Une étude fondamentale, portant à la fois sur un calcul théorique par la méthode mathématique de collocation et sur des mesures expérimentales, a permis de déterminer la contribution sur la résistance d'électrolyte de la présence d'une bille sphérique isolante de taille et position données, qui simule une bulle sur une électrode à disque horizontale. Un très bon accord a été trouvé entre la théorie et l'expérience malgré les valeurs très faibles des variations de résistance d'électrolyte (inférieures à  $3 \times 10^{-3}$  en valeur relative pour une bille dix fois plus petite que l'électrode). L'étude a montré également que l'angle de contact d'une bulle, et donc la surface de l'électrode complètement écrantée sous la bulle, influait très peu sur la valeur de la résistance d'électrolyte pour des bulles de petite taille. Une étude théorique et expérimentale a montré également que l'encombrement de l'électrode par les autres bulles en train de croître sur l'électrode était un paramètre important jouant sur l'amplitude du saut de résistance d'électrolyte observé au moment du départ d'une bulle.



La première application de ces techniques (chapitre III) a porté sur l'étude du dégagement de bulles d'hydrogène sur une électrode de platine horizontale pour des densités de courant allant de 5 à 500 mA/cm<sup>2</sup>. A partir des fluctuations de résistance d'électrolyte, nous avons caractérisé le dégagement (détermination du rayon moyen des bulles et leur fréquence de détachement) en utilisant un modèle stochastique préalablement établi au laboratoire. Pour des densités de courant inférieures à 100 mA/cm<sup>2</sup>, les mesures de bruit électrochimique se sont révélées reproductibles pour le polissage des électrodes choisis, et l'on a constaté un bon accord entre les résultats donnés par le modèle stochastique et l'analyse des images vidéo, ce qui nous a permis de valider le modèle pour ces densités de courant. Pour des densités de courant supérieures à 100 mA/cm<sup>2</sup>, les mesures de bruit électrochimiques ne sont pas toujours reproductibles, probablement à cause de la forte influence de l'état de surface, et des défauts résiduels du polissage manuel, sur le dégagement d'hydrogène. Nous avons pu identifier deux types de dégagement, le premier mettant en jeu uniquement des bulles petites de taille uniforme alors que le deuxième montre le départ de grosses et de petites bulles. Dans le premier cas, le modèle théorique des fluctuations de résistance d'électrolyte et l'analyse des images ont donné des tailles moyennes de départ des bulles concordantes, mais en revanche les valeurs de fréquence de détachement données par le modèle sont très inférieures à celles données par l'analyse des images. Dans le deuxième cas, les valeurs du rayon moyen et de la fréquence de détachement des bulles données par le modèle correspondent seulement à celles des grosses bulles.

L'analyse individuelle couplée image - bruit a révélé que les sauts de résistance d'électrolyte correspondaient rarement à des départs simples de bulles mais le plus souvent aux départs de deux bulles qui coalescent, ce qui rend difficile l'analyse de l'amplitude du saut de résistance. Dans le cas des départs simples des bulles, l'analyse couplée a confirmé les prédictions théoriques du chapitre II, à savoir que l'amplitude du saut de résistance dépend non seulement de la taille et de la position de la bulle sur l'électrode mais également de l'encombrement de celle-ci par les autres bulles en train de croître.

La poursuite de ce travail va donc consister dans un premier temps à chercher à améliorer la modélisation des fluctuations de résistance d'électrolyte pour les fortes densités de courant. Par la suite, les techniques développées seront utilisées pour étudier les

dégagements gazeux sur électrodes verticales où les processus contrôlant le dégagement sont beaucoup plus complexes.

Dans la seconde application (chapitre IV) qui a porté sur l'étude des fluctuations de courant et de résistance d'électrolyte près d'une ou entre deux électrode(s) de fer au potentiel de corrosion dans un mélange huile-saumure, nous avons effectué des acquisitions du bruit électrochimique et des images vidéo pour des pourcentages en volume d'huile compris entre 0 et 80 %, le potentiostat ne pouvant au-delà réguler le potentiel à cause des coupures intermittentes de la continuité électrique dans la solution. Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées dans une cellule de verre cylindrique, une convection forcée créée par un aimant tournant placé au fond de la cellule assurant l'homogénéisation du mélange. Ces mesures ont montré que les fluctuations de résistance d'électrolyte sont beaucoup plus sensibles à la composition et à l'hydrodynamique du mélange près de l'électrode de travail que les fluctuations du courant traversant l'électrode, l'amplitude des d.s.p. en basse fréquence variant de 6 décades pour la résistance d'électrolyte contre une seule pour le courant. La comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles théoriques de Maxwell et Bruggeman sur la conductivité électrique des systèmes hétérogènes a montré que pour un pourcentage d'huile dans le mélange inférieur à 3 %, la résistance d'électrolyte moyenne variait bien linéairement avec le pourcentage d'huile, mais avec une pente moins forte pour la courbe expérimentale : on a montré que cette différence était due à une répartition inhomogène des gouttelettes d'huiles dans la cellule.

Afin d'obtenir un mélange huile-saumure plus homogène et calibrer nos mesures de résistance d'électrolyte, des mesures complémentaires de bruit ont été réalisées entre deux électrodes au potentiel de corrosion dans un mélange circulant dans un canal, à une vitesse comprise entre 1 et 2 m/s, où les problèmes de ségrégation sont moins importants. Dans cette configuration et pour une vitesse de circulation proche de 2 m/s, nous avons pu valider les prévisions du modèle théorique de Maxwell. Ce ne fut pas le cas pour des vitesses de circulation inférieures où les variations de la résistance moyenne se sont révélées inférieures aux prévisions théoriques du modèle du fait des problèmes de ségrégation dans les tuyaux.

Comme pour les mesures dans la cellule, l'amplitude des d.s.p. a augmenté de 6 décades environ lorsque le pourcentage d'huile est passé de 0 à 80 %. L'analyse approfondie des d.s.p. s'est révélée difficile du fait de l'impossibilité d'isoler un transitoire de résistance

d'électrolyte dû au passage d'une gouttelette d'huile unique entre les électrodes. Néanmoins, la très grande sensibilité des fluctuations de résistance d'électrolyte à la composition du mélange permet d'envisager la mise au point d'un capteur électrochimique permettant d'identifier en temps réel les changements d'écoulement hydrodynamique dans une canalisation ou un pipeline, ce qui constitue une application intéressante dans la lutte contre la corrosion de ces structures. Par ailleurs, l'analyse des images vidéo près de la paroi du canal a montré que la distribution de taille des gouttelettes d'huile était gaussienne et que le diamètre moyen des gouttelettes augmentait avec le pourcentage d'huile et diminuait quand la vitesse de circulation augmentait.

Les perspectives de poursuite de ces travaux dans les mélanges multiphasés sont nombreuses, en particulier dans le domaine pétrolier où une phase supplémentaire gazeuse circule avec le mélange huile-saumure, donnant des types d'écoulement hydrodynamique très variés. Le problème consistera alors à mettre au point une méthode pour distinguer les deux phases isolantes, huile et gaz, dans les signaux électriques.

## Résumé

Le but de ce travail est de coupler des acquisitions de bruit électrochimique et d'images vidéo pour étudier des systèmes à caractère fortement aléatoire, le dégagement de bulles gazeuses sur électrode en milieu liquide et l'écoulement de mélanges huile-saumure de composition variée.

Le rayon moyen et la fréquence moyenne de détachement de bulles d'hydrogène se dégageant à une densité de courant entre 5 et 500 mA/cm<sup>2</sup> sur une électrode horizontale de platine ont été déterminés à partir des fluctuations de résistance d'électrolyte générées. L'analyse des images vidéo a permis de valider les résultats pour les densités de courant inférieures à 100 mA/cm<sup>2</sup>.

Les fluctuations de résistance d'électrolyte près d'une ou entre deux électrode(s) de fer au potentiel de corrosion dans un mélange huile-saumure avec un pourcentage en volume d'huile entre 0 et 80 % sont extrêmement sensibles à la composition du mélange et permettent de suivre en temps réel les changements d'écoulement hydrodynamique. La résistance d'électrolyte moyenne entre deux électrodes mesurée pour un mélange circulant dans un canal à la vitesse de 2 m/s et la résistance théorique du modèle de Maxwell sont en bon accord.

Mots-clés : électrode à dégagement gazeux, mélange huile-saumure, système diphasé, bruit électrochimique, image vidéo, résistance d'électrolyte.

---

## Abstract

This work is aiming at coupling acquisitions of electrochemical noise and video images to study electrochemical systems with a strongly stochastic behaviour such as gas-evolving electrodes and hydrodynamic flows of oil-brine mixtures of various composition.

The mean radius and the mean detachment rate of hydrogen bubbles evolving at a current density between 5 and 500 mA/cm<sup>2</sup> on an horizontal platinum electrode have been estimated from the electrolyte-resistance fluctuations generated. The analysis of the video images allowed the results to be validated at current densities lower than 100 mA/cm<sup>2</sup>.

The electrolyte-resistance fluctuations close to or between two iron electrode(s) at the corrosion potential in an oil-brine mixture with a volume oil content between 0 and 80 % are extremely sensitive to the oil content of the mixture and allow changes in hydrodynamic flows to be monitored in real time. The mean electrolyte resistance measured between two electrodes in a pipe for a mixture circulating at a flow rate of 2 m/s and the theoretical resistance of the Maxwell model are in good agreement.

Key words: gas-evolving electrode, oil-brine mixture, two-phase system, electrochemical noise, video image, electrolyte resistance.