



**HAL**  
open science

# Caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements forts

Lila Chaal

## ► To cite this version:

Lila Chaal. Caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements forts. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6; Université Abderrahmane Mira de Béjaïa (Algérie), 2005. Français. NNT : 2005PA066390 . tel-04119080

**HAL Id: tel-04119080**

**<https://theses.hal.science/tel-04119080v1>**

Submitted on 6 Jun 2023

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# THESE

*PRESENTEE*

*POUR OBTENIR LE GRADE DE*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE (Paris VI, FRANCE)**

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE A. MIRA (Bejaia, ALGERIE)**

Spécialité : **Electrochimie**

Par

**Lila CHAAL**

*Sujet :*

**Caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements forts**

*Soutenue le 15 décembre 2005, devant le jury composé de :*

M. C. FIAUD, Professeur, Université Pierre & Marie Curie, Paris	Président
M. J. LEGRAND, Professeur, Université de Nantes, S <sup>t</sup> Nazaire	Rapporteur
M. A. OUIBRAHIM, Professeur, Université de Boumerdès	Rapporteur
M. L. MAKHLOUFI, Professeur, Université A- MIRA, Bejaia	Examineur
M. C. DESLOUIS, Directeur de Recherche, CNRS, Paris	Directeur de thèse
M. B. SAIDANI, Professeur, Université A- MIRA, Bejaia	Directeur de thèse

*A mes chers parents, je dédie ce travail*

## **Remerciements**

*Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés, LTMPG, Equipe Electrochimie et Corrosion, de l'université A-Mira, Béjaia, et le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, LISE, de l'université Pierre et Marie Curie, Paris. Il a pu être réalisé, en partie, grâce au soutien financier apporté par le LISE, l'université de Bejaia et l'accord programme CMEP n° 03 MDU 572.*

*Je voudrais remercier tout particulièrement toutes les personnes chargées de la gestion des accords CMEP au Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien, à l'Ambassade de France à Alger et à EGIDE.*

*Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance à mes deux directeurs de thèse Messieurs Claude DESLOUIS, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du LISE, et Boualem SAIDANI, Professeur à l'université de Bejaia, qui m'ont offert l'opportunité de préparer une thèse en cotutelle, la première en ce genre à Bejaia.*

*Leur suivi rigoureux et efficace du travail, leurs nombreux conseils et leurs grandes qualités tant scientifiques qu'humaines ont été ma grande motivation pour mener à terme ce travail dans les temps impartis. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude ; travailler avec eux est un grand honneur.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Christian FIAUD, Professeur à l'université Pierre et Marie Curie, Paris pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'évaluer mon travail et de présider mon jury de thèse. Son conseil pertinent concernant le choix du système électrochimique m'a été d'un grand apport.*

*Qu'il me soit permis de remercier Monsieur Jack LEGRAND, Professeur à l'université de Nantes et Monsieur Ahmed OUIBRAHIM, Professeur à l'université de Boumerdès d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.*

*Monsieur Laid MAKHLOUFI, Professeur à l'université de Bejaia, s'est toujours intéressé à mon travail. Pour ses encouragements et sa participation au jury, je le remercie chaleureusement.*

Je suis très heureuse de témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur Alain PAILLERET, Maître de Conférence à l'université Pierre et Marie Curie, Paris pour son soutien, sa disponibilité et sa large contribution à l'étude de caractérisation par la technique AFM.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Michel KEDDAM, ancien directeur du LISE pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Je ne saurais oublier de remercier l'ensemble des membres du LISE, le personnel scientifique, technique et administratif, pour leur esprit de collaboration et pour l'aide constante qu'ils m'ont apportées : chacun a toujours mis en avant ses compétences et son enthousiasme pour contribuer à l'accomplissement de ce travail. Je cite plus particulièrement :

- Messieurs H. TAKENOUTI, B. TRIBOLLET, G. MAURIN, H. CACHET et R. NOGUEIRA ainsi que Mesdames S. JOIRET et C. DEBIEMME-CHOUVY.
- Messieurs S. BORENSZTAJN, J.P. TOQUE, D. ROSE, J. L. PERNIERE, G. FOLCHER et Mesdames F. HAUBERT et F. PILLIER.

J'associe tous ces remerciements à mes amis (es) et à toutes les personnes que j'ai rencontré durant mon parcours de formation doctorale pour leur amitié, leur soutien sans faille dans les moments de doute, l'entraide dont ils ont toujours fait preuve et l'ambiance amicale qu'ils ont su faire régner au sein des deux laboratoires des deux rives de la méditerranée auxquels j'appartient.

Pour finir, j'aimerais exprimer ma profonde reconnaissance à toute ma famille. Ma cousine Zina, son mari et ses enfants qui m'ont chaleureusement accueilli et aidé lors de mes fréquents séjours à Paris. Mes parents, mes frères et sœurs, mes oncles et beaucoup d'autres qui me sont chers m'ont constamment soutenu dans tous les domaines. A tous, je vous dois ce que je suis.

# NOMENCLATURE

## Liste des lettres latines

Symboles	Signification	Unités
$A_E$	Aire relative à un tourbillon	cm <sup>2</sup>
$a$	Aire optimale par tête de molécule à la surface d'un agrégat	nm <sup>2</sup>
$C_d$	Capacité de double couche	F/m <sup>2</sup>
$C_{HF}$	Capacité haute fréquence	F/m <sup>2</sup>
$c$	Concentration	mole/m <sup>3</sup>
$c_\infty$	Concentration de l'espèce électroactive à l'infini	mole/m <sup>3</sup>
$D$	Coefficient de diffusion	m <sup>2</sup> /s
$D_e$	Nombre de Dean	-
$D_{rep}$	Coefficient de diffusion curvilinéaire de la micelle	m <sup>2</sup> /s
$d$	Diamètre de l'électrode	m
$d_c$	Diamètre de la cage	m
$e$	Epaisseur du film	m
$E$	Potentiel de l'électrode mesuré	V
$F$	Constante de Faraday	C/mole
$f$	Fréquence	Hz
$I$	Intensité de courant	A
$I_L$	Intensité de courant limite de diffusion	A
$i$	Densité de courant	A/m <sup>2</sup>
$K_{CRF}$	Coefficient de réduction de frottement	-
$K_B$	Constante de Boltzman	-
$K_m$	Coefficient de transfert de matière	-
$l$	Longueur maximale de la chaîne alkyle du tensioactif	nm
$l_e$	Largeur d'une microélectrode rectangulaire	m
$m$	Masse de l'élément turbulent proche de la paroi	Kg
$N$	Nombre de monomères constituant la chaîne de polymère	-
$n$	Nombre d'impacts de chaque tourbillon	-
$n_c$	Nombre total d'atomes de carbone par chaîne	-
$n_{Me}$	Nombre de groupement méthyle	-
$P_E$	Quantité de mouvement produite par un tourbillon	Kgms <sup>-1</sup>
$P$	Paramètre d'empilement	-
$P$	Fréquence adimensionnelle	-
$r$	Distance à partir du centre	cm
$R$	Rayon de l'électrode	m
$R_e$	Résistance de l'électrolyte	Ω
$Re$	Partie réelle de l'impédance	Ω
$Re$	Nombre de Reynolds	-
$R_F$	Rayon de giration	cm
$R_t$	Résistance de transfert de charge	Ω
$R_d$	Résistance de diffusion	Ω
	Surface de l'électrode	Ω

$S$	Nombre de Schmidt	$m^2$
$Sc$	Nombre de Sherwood	-
$Sh$		-
	Temps entre deux tourbillons	
$T_E$	Temps caractéristique nécessaire à effacer l'orientation	s
$t^*$	initiale de la micelle	s
	Temps de reptation	
$t_{rep}$	Temps moyen entre deux coupures ou recombinaisons	s
$t_{vie}$	consécutives	s
	Temps de Zimm ou de relaxation	
$t_Z$	Vitesse du fluide	s
$u$	Vitesse caractéristique du tourbillon	m/s
$u_c$	Vitesse de frottement	m/s
$u_\tau$	Vitesse suivant la direction x	m/s
$V_x$	Vitesse suivant la direction y	m/s
$V_y$	Potentiel de l'électrode mesuré	m/s
$V$	Volume de la chaîne hydrophobe	V
$v$	Impédance électrochimique	$nm^3$
$Z$	Impédance faradique	$\Omega$
$Z_F$	Coordonnées cartésiennes	$\Omega$
$x, y, z$	Nombre d'électrons échangés dans une réaction redox	-
$z$		-

### Liste des symboles grecs

Symboles	Signification	Unités
$\beta$	Constante	-
$\delta_N$	Epaisseur de la couche de diffusion	nm
$\omega$	Vitesse angulaire	rad/s
$\gamma$	Gradient pariétal de vitesse longitudinale	$s^{-1}$
$\rho$	Masse volumique du fluide	$Kg/m^3$
$\sigma$	Fréquence adimensionnelle	-
$\varepsilon$	Rapport contre-ion/tensioactif	-
$\lambda$	Dimension caractéristique à un tourbillon	cm
$\nu$	Viscosité cinématique du fluide	$m^2/s$
$\eta$	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s
$\Omega$	Vitesse de rotation	tr/mn
$\Omega_{c1}$	Vitesse de rotation critique en chemin aller	tr/mn
$\Omega_{c2}$	Vitesse de rotation critique en chemin aller	tr/mn
$\tau$	Contrainte de cisaillement	Pa
$\tau_{crit}$	Contrainte de cisaillement critique	Pa
$\tau_E$	Contrainte de cisaillement turbulente	Pa
$\tau_R$	Contrainte de cisaillement de rupture de film	Pa
$\tau_a$	Contrainte de cisaillement en présence du tensioactif	Pa

$\tau_s$	Contrainte de cisaillement en absence du tensioactif	Pa
$\Psi_I$	DSP des fluctuations de courant	$A^2 Hz^{-1}$
$\Psi_{Re}$	DSP des fluctuations de résistance de l'électrolyte	$\Omega^2 Hz^{-1}$
$\Psi_V$	DSP des fluctuations de vitesse	$s^{-1}$

### Suscriptions

- + Composante adimensionnelle
- Composante continue
- ~ Composante fluctuante

### Liste des abréviations

<b>CRF</b>	Composé Réducteur de Frottement
<b>OTAC</b>	Oleyltriméthyl ammonium chloride
<b>PCB</b>	Acide para-chlorobenzoïque
<b>NaSal</b>	Salicylate de Sodium
<b>BTA</b>	Benzotriazole
<b>MV<sup>2+</sup></b>	Dication méthyle viologène
<b>ECS</b>	Electrode au calomel saturé
<b>ESS</b>	Electrode au sulfate saturé
<b>EDT</b>	Electrode à disque tournant
<b>DSP</b>	Densité Spectrale de Puissance
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>AFM</b>	Microscope à Force Atomique
<b>XPS</b>	Spectroscopie Photoélectrons par rayon X
<b>%RF</b>	Pourcentage de réduction de frottement

# ***SOMMAIRE***

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE I : POSITION DU PROBLEME</b>	7
<b>I-1- Introduction</b>	7
<b>I-2- Influence des caractéristiques de l'écoulement turbulent sur le développement de la corrosion localisée</b>	7
I-2-1- Comparaison entre les observations directes du phénomène d'érosion-corrosion et des simulations électrochimiques	7
I-2-2-Modèle proposé pour le développement du processus d'érosion-corrosion	10
<b>I-3- Réduction de frottement hydrodynamique par les additifs</b>	13
I-3-1- Additifs de polymères	14
I-3-2- Additifs solides	16
I-3-3- Additifs tensioactifs	16
I-3-3-1- Généralités	16
I-3-3-2- Mécanisme de réduction de frottement proposé	20
<b>I-4- Relation proposée entre la réduction de frottement par les composés tensioactifs et la réduction du phénomène d'érosion-corrosion</b>	23
<b>I-5- Conclusion</b>	25
<b>CHAPITRE II : CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES</b>	
<b>II-1- Conditions expérimentales</b>	26
II.1.1- Electrolytes	26
II-1-2- Cellules électrochimiques : Electrodes	29
(i) Electrode de travail (ET)	29
(ii) Electrode de référence (ER)	30
(iii) Contre électrode (CE)	30
II-1-2-1- Transport de matière au voisinage d'une électrode à disque tournant	30
II-1-2-2- Dispositif de la cage tournante	33
a- Principe de la méthode	34
b- Transfert de matière sur une microélectrode dite en paroi inerte	35
c- Position des microélectrodes	38
d- Implantation des microélectrodes sur la surface des coupons	38
e- Dessin de la cage	40

f- Acquisition des mesures	42
<b>II-2- Méthodes électrochimiques</b>	42
II-2-1- Chronoampérométrie et chronopotentiométrie	42
II-2-2- Voltampérométrie	42
II-2-2-1- Caractéristiques ( $I, \Omega^{1/2}$ ) et ( $\Gamma^1, \Omega^{-1/2}$ )	43
II-2-3- Techniques transitoires	44
II-2-3-1- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	44
II-2-3-1-1- Principe de la technique	44
II-2-3-1-2- Circuits électriques équivalents d'un système Electrochimique	46
II-2-3-2- Mesure du bruit électrochimique	51
II-2-3-2-1- Introduction	51
II-2-3-2-2- Principe de la méthode	52
II-2-3-2-3- Procédure de mesure	54
II-1-4- Instrumentation	55
<b>II-3- Méthodes d'analyses de surface</b>	55
II-3-1- Microscopie électronique à balayage	56
II-3-2- Microscopie à Force Atomique	56
II-3-3- Diffraction des rayons X	57
II-3-4- Spectroscopie Raman	57
II-3-5- Spectroscopie de photoélectrons	58

### **CHAPITRE III : CARACTERISATION DES SOLUTIONS DE TENSIOACTIFS SOUS ECOULEMENT PAR DES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES**

59

<b>III-1- Rappels bibliographiques</b>	59
III-1-1- Fluides non newtoniens et rhéologie	59
III-1-2- Comportement rhéologique des solutions de tensioactifs	60
III-1-3- Définition de la viscoélasticité	60
<b>III-2- Résultats expérimentaux et discussion</b>	61
III-2-1- Choix des paramètres de l'étude	61
III-2-2- Etude du transport de matière dans les solutions de tensioactifs	63
III-2-2-1- Etude par réduction de l'oxygène dissous	63
III-2-2-1-1- Mesures d'impédance électrochimique haute fréquence	68
III-2-2-1-2- Mise en évidence des micelles cylindriques par AFM	71
III-2-2-2- Etude par réduction du dication méthyl viologène	77
III-2-3- Mesures de bruits électrochimiques	78
III-2-3-1- Fluctuations de transport de masse	79
III-2-3-2- Fluctuations de la résistance de l'électrolyte	81
III-2-3-3- Comparaison entre les fluctuations de transport de masse	

et de résistance de l'électrolyte obtenues dans les solutions de tensioactif	82
III-2-3-4-Origine des fluctuations	86
III-2-3-4-1- Fluctuations de vitesse	86
III-2-3-4-2- Détermination de la fonction de transfert	88
(i) Cas du disque	88
(ii) Cas de la microélectrode	89
III-2-3-5- Discussion	94
<b>III-3- Conclusion</b>	<b>97</b>
<b>CHAPITRE IV : COMPORTEMENT DU CUIVRE EN ABSENCE ET EN PRESENCE D'UN COMPOSE TENSIOACTIF REDUCTEUR DE FROTTEMENT SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EROSION DANS LES CONDITIONS DE LA CAGE TOURNANTE</b>	<b>98</b>
<b>IV-1- Généralités</b>	<b>99</b>
IV-1-1- Mise au point bibliographique	99
IV-1-2- Choix des paramètres de l'étude	101
IV-1-2-1- <i>Quelques tentatives infructueuse</i>	102
(i) <i>Tenue d'un inhibiteur filmogène au cisaillement</i>	102
(ii) <i>Tenue d'un film de tartre</i>	103
<b>IV-2- Erosion-corrosion du cuivre en milieu sulfate chloruré et son inhibition</b>	<b>103</b>
IV-2-1- Données bibliographiques sur le comportement du cuivre en milieux aqueux	104
IV-2-2- Complexité et diversité des films d'oxydes de cuivre	106
IV-2-3- Présentation des résultats expérimentaux	107
<b>A- Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré en absence du tensioactif</b>	<b>107</b>
A-1- Courbe chronopotentiométrique	107
A-2- Courbes de polarisation I(E)	108
A-2-1- Comportement cathodique du cuivre	108
A-2-2- Influence de la vitesse de rotation	110
A-2-3- Comportement anodique du cuivre	111
A-3- Comportement du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé en milieu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M en présence de 1 mM en NaCl.	112
A-3-1- Caractérisation des films d'oxydes préformés	114
A-3-1-1- Par visualisation au MEB et analyse EDX	118
A-3-1-2- Par Diffraction des rayons X	116
A-3-1-3- Par spectroscopie Raman	117
A-3-1-4- Par Spectrométrie de photoélectrons (XPS)	117
A-3-1-5- Par réduction électrochimique	119

A-3-1-6- Conclusion	120
A-4- Résultats des essais de longues durées	121
A-4-1- Suivi du potentiel de corrosion	122
A-4-2- Images MEB	124
A-4-3- Mesure de la résistance de polarisation	126
A-4-4- Mesures d'impédance électrochimique	126
<b>B- Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré en présence du tensioactif</b>	127
B-1- Suivi du potentiel de corrosion et images MEB	128
B-2- Mesures d'impédance électrochimique	131
<b>C- Résultats obtenus avec le benzotriazole</b>	132
C-1- Suivi du potentiel de corrosion et images MEB	133
C-2- Mesures d'impédance électrochimique	135
<i>Quelques réflexions concernant les mesures d'impédance électrochimique</i>	135
<b>IV-3- Comparaison entre les valeurs des cisaillements pour différents écoulements et le cisaillement dans la cage tournante</b>	137
<b>IV-3-1- Expressions des contraintes de cisaillements pour différents écoulements</b>	138
IV-3-1-1- Cisaillement dans un tuyau cylindrique	138
IV-3-1-2- Cisaillement dans un coude cylindrique	139
IV-3-1-3- Cisaillement sur un disque tournant	139
IV-3-1-4- Cisaillement sur un cylindre tournant	139
IV-3-1-5- Cisaillement pour un jet noyé	139
IV-3-1-6- Cisaillement dans la cage tournante	140
<b>IV-3-2- Présentation des résultats expérimentaux et discussion</b>	142
<b>IV-4- Conclusion</b>	146
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	148
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	153
<b>ANNEXE</b>	165

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## ***INTRODUCTION GENERALE***

La majorité des métaux et des alliages placés au contact d'une phase liquide ou gazeuse dans des environnements variés peuvent présenter une susceptibilité plus ou moins grande à la corrosion, et qui peut prendre suivant les cas un caractère uniforme ou localisé. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées.

La corrosion-érosion est un cas particulier de corrosion localisée des métaux au contact d'un fluide en écoulement. Aux dégradations liées aux facteurs habituels (nature du métal, composition du milieu,...) inhérents à la nature électrochimique de la corrosion, s'ajoutent des dommages mécaniques induits par les fortes vitesses de circulation du fluide.

Notons ici qu'il faut distinguer la corrosion-érosion qui concerne *stricto sensu* l'action mécanique d'un fluide monophasique sur le métal des phénomènes d'érosion par cavitation, par abrasion, par chocs de gouttes ou par jets [1,2]. En effet :

- L'érosion par cavitation est la conséquence de l'implosion de bulles de vapeur au voisinage de la paroi qui génère une onde de choc.
- L'érosion par abrasion est un enlèvement de matière consécutif au frottement ou à l'impact de particules solides en suspension dans le fluide.
- L'érosion par chocs de gouttes ou par jets résulte de l'impact de gouttes ou de jets libres sur la surface du métal.

Malheureusement, les mécanismes de l'usure due aux fluides et aux impacts sont relativement mal connus et la confusion dans la terminologie employée pour en désigner les différents effets reflète cette méconnaissance.

La corrosion est un phénomène qui dépend du matériau utilisé, de la conception de la pièce (forme, traitement, assemblage) et de l'environnement. L'adoption de mesures préventives, implique la possibilité d'agir sur ces trois paramètres. En effet, le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par :

- un choix de matériaux présentant une bonne résistance à la corrosion en tenant compte des contraintes de l'application.

- Une conception appropriée des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée ce qui impose de calculer le NPSH de l'installation, abréviation de l'expression anglaise « net positive suction head over the vapor pressure » [3]. L'objectif est de maintenir la pression hydrostatique supérieure à la tension de vapeur afin de se mettre à l'abri de la cavitation. Il faut également éviter les zones de confinement ou de turbulence résultant de variations brutales de section, les contacts entre matériaux différents et les hétérogénéités en général.
- Une modification du milieu par ajout de composés chimiques inhibiteurs susceptibles de réduire la vitesse de corrosion.

L'utilisation conjointe de ces différents remèdes nécessite en fait l'analyse des couplages qui peuvent exister entre eux et qui aboutissent soit à un renforcement des effets bénéfiques soit à leur neutralisation [4]. Il s'agit en effet, d'identifier les différents phénomènes pertinents qui peuvent être :

- Le rôle des contraintes mécaniques sur la rupture des couches protectrices (oxydes, couches d'inhibiteurs adsorbées...)
- Le rôle de l'hydrodynamique sur le transport de matière impliqué dans le processus de corrosion.

La présence de composés macromoléculaires même en très faibles concentrations dans un fluide en écoulement peut conduire à un certain nombre de processus de transport spécifiques des interactions entre ces composés et le champ local de vitesse. Le plus spectaculaire est sans doute celui de la réduction de traînée hydrodynamique en écoulement turbulent. Ces interactions doivent nécessairement se traduire au niveau du transport de matière, du fait du couplage existant entre le champ de vitesse et le champ de concentration de l'espèce diffusante impliquée [5-6].

L'étude de ce phénomène rapporté par Toms en 1948 [7], désigné souvent par « effet Toms », continue de susciter un grand intérêt, aussi bien sur le plan théorique que sur le plan pratique par l'économie de l'énergie qui en résulte dans toutes les situations où s'introduisent les pertes de charges.

Les composés réducteurs de frottement (CRF pour abrégé) sont susceptibles de réduire le frottement au niveau d'une paroi lors d'un écoulement de fluide dû aux contraintes de Reynolds à des concentrations aussi faibles que quelques parties par millions (ppm). Ces composés peuvent

être soit des polymères, des fibres ou des tensioactifs. Ces derniers présentent l'avantage par rapport aux solutions de polymères de se régénérer en cas de dégradation mécanique [8-11].

Depuis la découverte du phénomène, il y a eu de nombreux domaines d'application de la réduction de frottement hydrodynamique où les résultats de laboratoire ont été transposés pour résoudre des problèmes en vraie grandeur [12].

Il s'agit, notamment, des domaines du transport des fluides industriels, des circuits de refroidissement ou de chauffage, des utilisations maritimes...

L'emploi de ces composés les rend intéressants par les faibles concentrations auxquelles ils agissent et se justifie surtout soit par les économies d'énergie qui en résultent, soit par l'amélioration des caractéristiques, notamment le débit ou la vitesse relative fluide-paroi.

L'emploi des tensioactifs comme CRF, dans les applications actuelles, est de plus en plus préconisé contrairement aux polymères à hauts poids moléculaires puisque les micelles par exemple, brisées sous l'effet d'un gradient de vitesse, peuvent se reconstituer loin des régions d'écoulement où les taux de déformations restent élevés, ce qui n'est pas le cas des polymères.

Pour avoir une meilleure idée des domaines où l'application de ces produits a été envisagée et où les résultats obtenus ont été prometteurs, nous présentons dans ce qui suit, quelques exemples de cas d'applications pratiques réalisés [12-14].

Une des applications possible et intéressante concerne le pompage du pétrole et son transport par oléoduc. Les études réalisées indiquent des taux de réduction de traînée notables, même dans des conduites de larges diamètres où l'effet est cependant moins important. Des injections judicieusement placées permettent d'accroître le débit dans les pipelines en évitant d'augmenter leur diamètre ou le nombre de stations de pompage. Les premiers développements dans ce domaine sont dus à la société CONOCO qui a utilisé les CRF pour le pipeline Trans-Alaska dans les années 70 et les a développés pour des applications offshore dans les années 80.

L'injection du CRF pour la lutte contre les incendies permet d'augmenter de plus de 50 % la portée du jet pour une vitesse de pompage constante. De plus, le liquide, une fois éjecté, conserve une meilleure cohésion que l'eau sans additif; c'est-à-dire que le jet est moins dispersé par le vent et peut être mieux concentré sur le foyer d'incendie, ce qui est souvent important dans les premiers moments du sinistre. Les pompiers de la ville de New York furent les premiers à adopter ce principe.

On peut également envisager de rendre les égouts capables d'évacuer des débits supérieurs à leur capacité nominale de dimensionnement en injectant ponctuellement des CRF en cas de précipitations importantes.

Dans les applications maritimes, de nombreuses situations peuvent se présenter où la diminution de la contribution apportée par le frottement pariétal est souhaitable. C'est le cas des hélices marines, des corps de révolution, des plans porteurs des hydroptères...etc.

Dans le domaine de la bionique, l'intervention de ce phénomène a été invoquée pour expliquer, lors du déplacement des poissons, les écarts au comportement prévisible par les lois classiques de l'hydrodynamique et en particulier, le bilan énergétique. Outre l'influence de la déformabilité des parois, il a pu être mis en évidence l'action de substances macromoléculaires secrétées par les poissons.

D'autres domaines peuvent être également concernés par cet effet, telles que les applications médicales liées à l'hémodynamique.

Il est donc clair que l'éventail et les possibilités d'application sont vastes, ce qui justifie l'intérêt sans cesse croissant porté à ces composés.

L'objectif principal de ce travail est d'examiner le rôle des composés tensioactifs dans la réduction de l'érosion-corrosion. Notre choix s'est porté sur des ammoniums quaternaires. Ces produits offrent plusieurs caractéristiques intéressantes:

- D'une part, ils sont connus comme étant des inhibiteurs de corrosion en soi. En effet, les dérivés cationiques ont la propriété de s'adsorber sur les surfaces hydrophiles pour les rendre hydrophobes pratiquement de façon irréversible. L'adsorption est donc chimique entre les atomes de la surface électro-négative et l'amine (la surface est donneuse d'électrons, alors que le dérivé aminé cationique est accepteur d'électrons).
- D'autre part, l'addition de contre-ions adéquats à certains tensioactifs conduit à des composés réducteurs de frottement très efficaces dans les écoulements turbulents [15-17]. Les molécules de tensioactifs forment dans ces conditions des micelles qui sont de forme cylindrique. De nombreux travaux se sont intéressés aux propriétés rhéologiques et réductrices de frottement de ces solutions. Tous les auteurs affirment que seule la forme cylindrique des micelles peut induire le phénomène de réduction de frottement mais

aucune théorie pour expliquer le mécanisme de la réduction de traînée ne s'est cependant imposée.

Ainsi, dans le cas où un même composé réunirait les deux propriétés, il en résulterait une synergie particulièrement bénéfique dans le domaine de la protection contre la corrosion localisée sous écoulements forts.

En effet, le fait de réduire le frottement, implique une diminution de la vitesse de cisaillement pariétal. Par conséquent, on accroît le domaine de nombre de Reynolds où l'inhibiteur reste adsorbé. La réduction de frottement s'accompagne également de la réduction du transport de matière. Dans ce dernier cas, cet effet est le résultat à la fois de la modification du gradient moyen de vitesse à la paroi et de la décroissance du coefficient de diffusion turbulent. Ceci peut se traduire alors par la diminution de la vitesse de corrosion dans la mesure où le processus cathodique régissant la vitesse de corrosion, comme la réduction de l'oxygène dissous en milieux neutres, est lui-même atténué.

L'une des particularités originales du travail présenté ici repose sur le fait que les études de corrosion ont pu être effectuées dans les conditions assez réalistes, tout au moins en ce qui concerne la vitesse d'écoulement du fluide, et ce, grâce à l'utilisation du montage de la cage tournante. Cette méthode, élaborée récemment [18] à l'UPR 15, est utilisée dans certaines industries chimiques, notamment en milieu pétrolier, pour tester l'efficacité des inhibiteurs de corrosion [19-21]. Elle permet d'atteindre des valeurs de contraintes de cisaillement assez élevées correspondant à des écoulements forts mais avec l'avantage d'opérer dans les conditions du laboratoire.

Enfin, outre le caractère très pluridisciplinaire de ce travail, nous avons connu de nombreuses difficultés tout au long de cette étude pour mettre en évidence le processus d'érosion-corrosion dans des conditions physico-chimiques compatibles avec les tensioactifs retenus pour l'étude. L'adoption d'un choix final des paramètres n'a été possible qu'après plusieurs tentatives expérimentales que nous exposerons plus en détail dans la partie résultats.

Ce travail se subdivise en deux parties. La première est consacrée à l'étude du comportement rhéologique des solutions tensioactives pour mettre en évidence leur capacité à réduire le frottement hydrodynamique. La seconde partie est une contribution aux phénomènes de corrosion

localisée induits par des écoulements turbulents. Nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement des surfaces métalliques en cuivre revêtues de couches d'oxydes dans les conditions d'écoulements forts, et préalablement formées par polarisation anodique dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Un mode de protection par modification du milieu est proposé, ce qui nous a permis de montrer une synergie entre l'inhibition de la corrosion et la réduction de frottement apportée par des additifs tensioactifs.

Nous avons adopté pour la présentation de nos travaux, la structure de mémoire suivante :

- Dans un premier chapitre, nous présentons une mise au point bibliographique concernant d'une part le phénomène de corrosion-érosion et d'autre part celui de la réduction de frottement hydrodynamique. Le but de ce chapitre est de présenter, de manière la plus exhaustive possible, les connaissances actuelles permettant d'explicitier les mécanismes évoqués dans ces processus.
- Le chapitre II est consacré aux conditions expérimentales mises en jeu ; on y définit notamment les milieux et la nature des matériaux étudiés et on y décrit les diverses techniques expérimentales utilisées en justifiant leur choix.
- L'étude du comportement de solutions de tensioactifs soumises à un écoulement élongationnel qui est créée par une électrode à disque tournant fait l'objet du chapitre III. Le but est de montrer l'aptitude de tels composés à réduire le frottement hydrodynamique et d'apporter une meilleure connaissance du phénomène grâce à l'utilisation de techniques électrochimiques.
- Le chapitre IV est relatif à l'étude du processus d'érosion-corrosion du cuivre et de son inhibition par des composés réducteurs de frottement hydrodynamique. L'étude a été menée dans les conditions de la cage tournante qui offre l'avantage d'atteindre des cisaillements élevés caractéristiques des écoulements forts. Une comparaison des taux de cisaillements atteints dans la cage tournante est proposée avec d'autres écoulements (tuyau, disque, cylindre...) et des mesures de réduction de frottements effectifs avec un tensioactif cationique y sont présentées.
- Ce travail se termine, enfin, par une conclusion générale et des perspectives de l'étude.

# *CHAPITRE I*

## *POSITION DU PROBLEME*

# ***CHAPITRE I***

## ***POSITION DU PROBLEME***

### **I-1- Introduction**

Le but de ce chapitre consiste à rappeler les données bibliographiques nécessaires pour positionner le contexte de cette étude. Les solutions de tensioactifs ont fait l'objet d'un nombre important de recherches du point de vue de leurs propriétés rhéologiques. Depuis une trentaine d'années dans ce domaine, beaucoup de travaux se sont orientés vers une variété particulière de tensioactifs que sont les micelles cylindriques. En effet, ces composés entrent en jeu dans de nombreuses applications pratiques, en offrant des avantages considérables, mais les mécanismes impliqués restent loin d'être clairement élucidés.

Dans ce travail, nous nous intéressons au phénomène d'érosion-corrosion et son inhibition par des composés réducteurs de frottement hydrodynamique. Dans la première partie de ce chapitre, nous définirons d'abord qualitativement le processus de corrosion localisée induite par un écoulement turbulent. Nous introduirons ensuite un modèle mathématique proposé pour prévoir l'amorçage de ce phénomène responsable de la rupture des films d'oxydes à la surface de substrats métalliques. Nous nous attacherons, par la suite, à présenter le phénomène de réduction de frottement hydrodynamique comme moyen de lutte contre la corrosion des métaux en écoulement turbulent. Une synthèse des travaux existants et des mécanismes physiques proposés pour rendre compte de ce phénomène sera présentée. L'accent sera mis sur les additifs tensioactifs. On montrera enfin, la synergie entre la réduction de frottement et l'inhibition de la corrosion que pourraient apporter de tels composés.

### **I-2- Influence des caractéristiques de l'écoulement turbulent sur le développement de la corrosion localisée**

#### **I-2-1- Comparaison entre les observations directes du phénomène d'érosion-corrosion et des simulations électrochimiques**

Le mouvement du fluide au contact d'une paroi engendre une contrainte de cisaillement,  $\tau$ , dont l'intensité dépend de la géométrie du système et de la nature de l'écoulement.

Des formulations de la contrainte de cisaillement existent dans un certain nombre de cas simples : plaque, tube, régime laminaire ou turbulent ; suivant la loi de Newton,  $\tau$  est proportionnel au gradient de vitesse du fluide à la paroi [1,2].

$$\tau = \eta \frac{dV_x}{dy} \quad (\text{I-1})$$

où  $\eta$  représente la viscosité dynamique du fluide,  $V_x$ , la vitesse parallèle à la paroi et  $y$  la direction normale à cette paroi.

On peut aussi exprimer  $\tau$  par une loi puissance en fonction de la vitesse  $V_x$ , l'exposant dépendant de la nature laminaire ou turbulente de l'écoulement.

Dans des conditions extrêmes de température, de pression ou d'écoulement fort s'établit le phénomène de corrosion-érosion. La figure I.1 montre en effet comment un métal soumis à un écoulement fort peut être affecté notamment lorsqu'il est recouvert de produits de corrosion ou de films d'oxydes passifs. Le cisaillement à la paroi peut exercer une influence sur la stabilité mécanique du film superficiel (étape1). Si le cisaillement dépasse une valeur critique, il provoque des phénomènes de corrosion localisée qui se traduisent par un amincissement local du film allant jusqu'à le faire disparaître (étape 2 et 3). Des turbulences locales accélèrent le transport de l'oxygène vers la surface pouvant ainsi creuser des cavités (étape 3) Un processus de corrosion de nature purement électrochimique peut également prendre le relais entraînant une dissolution active du métal.

Des exemples de ces morphologies de dommage sont bien illustrées sur la figure I.2 qui montre l'aspect dégradé de plaques en acier au carbone, ayant séjourné pendant plusieurs jours dans une cage tournante, sous des conditions sévères de température et de pression [22].

Les recherches sur les mécanismes d'amorçage du processus d'érosion-corrosion révèlent que les contraintes de cisaillement rencontrées dans les systèmes d'écoulement, même dans les conditions extrêmes d'intensités d'écoulement élevées, sont de plusieurs ordres de grandeur trop faibles pour pouvoir provoquer de façon directe la destruction ou la rupture des couches d'oxydes (des valeurs de KPa au lieu de GPa) [23].

Néanmoins, le fait que ces intensités d'écoulements puissent être identifiées en terme de contraintes de cisaillement critiques, au-delà desquelles les couches d'oxydes sont hydrodynamiquement détruites, conduit à l'hypothèse qu'au voisinage de la paroi, des éléments turbulent se créent dont la taille, la fréquence et l'énergie sont capables de provoquer une rupture

par fatigue des couches en réponse à des effets répétitifs de quantité de mouvement échangée [24-25]. Cela a permis le développement de modèles susceptibles de préconiser les conditions d'amorçage du processus d'érosion-corrosion.

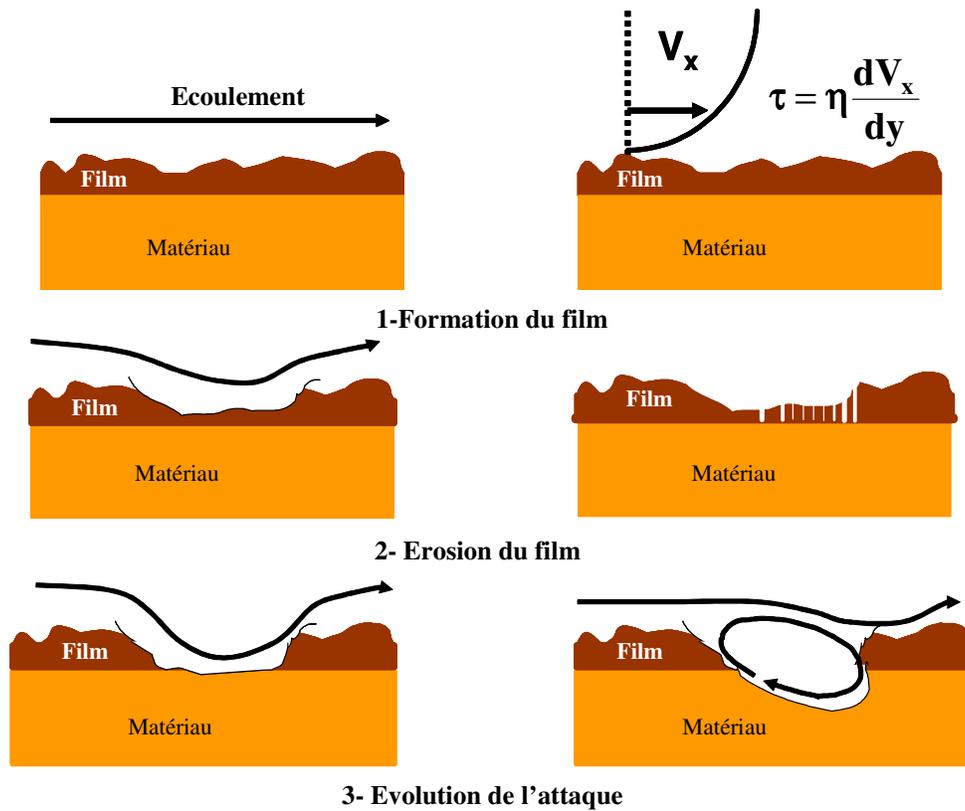


Figure I.1 : Schéma décrivant le développement du processus d'érosion-corrosion

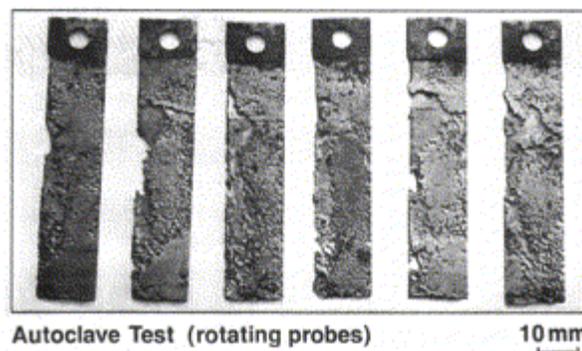


Figure I.2 : Aspects de coupons en acier X-60 maintenus pendant 6 jours dans une cage tournante [22] ; vitesse 4m/s, 150°C, 4.7MPa, mélange eau salée/ huile et en présence de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

### I-2-2 Modèle proposé pour le développement du processus d'érosion-corrosion

Devant l'importance des phénomènes d'érosion-corrosion dans la pratique et la nécessité de développer des outils permettant de prédire les vitesses critiques, des modèles ont été proposés mais restent encore limités compte tenu de la complexité des phénomènes.

Un nombre important de ces modèles est consacré aux endommagements mécaniques induits par des fluides biphasiques liés à l'impact de particules solides (abrasion) ou gazeuses (cavitation ou bulles de gaz initialement dissous dans le milieu).

Nous nous intéressons dans ce travail uniquement aux phénomènes de corrosion induits par la circulation d'un fluide monophasique.

Récemment, Deslouis [26] en s'appuyant sur les travaux de Schmitt et coll [4,24-25] a proposé une amélioration du modèle basé sur un mécanisme de fatigue-corrosion pour montrer le rôle de l'hydrodynamique sur la destruction des films d'oxydes recouvrant les surfaces métalliques.

L'idée principale est que les éléments turbulents (tourbillons, vortex) au voisinage de la paroi provoquent des impacts successifs qui sont induits par des contraintes intermittentes. Au-delà d'un certain temps critique, des dommages mécaniques se produisent sur le film.

Une intensité turbulente critique, sous forme de contrainte,  $\tau_E$ , est donc introduite pour présenter l'action mécanique d'un élément tel qu'un tourbillon produit sur le film. Après  $n$  impacts de chaque tourbillon, la contrainte globale  $n.\tau_E$  peut éventuellement s'équilibrer avec la contrainte critique de rupture du film  $\tau_R$  :

$$n.\tau_E \geq \tau_R \quad (I.2)$$

La contrainte élémentaire est définie par la relation suivante :

$$\tau_E = P_E / (A_E.T_E) \quad (I.3)$$

où  $P_E$  est la quantité de mouvement produite par un tourbillon,  $A_E$  l'aire relative au tourbillon et  $T_E$  le temps entre deux tourbillons, plus précisément entre deux bursts ou bouffées de turbulence. L'utilisation de l'équation (I.3) nécessite plus de précisions sur la description des larges structures induites par la turbulence.

La quantité de mouvement transférée par un tourbillon à la paroi est donnée par la relation suivante :

$$P_E = m.u_c = \rho.V.u_c \quad (I.4)$$

$m$  étant la masse de l'élément turbulent proche de la paroi ( $kg$ ),  $\rho$  la densité du fluide ( $kg/m^3$ ),  $V$  le volume du tourbillon ( $m^3$ ) et  $u_c$  la vitesse caractéristique du tourbillon ( $m/s$ ).

Le modèle généralement accepté pour décrire l'écoulement turbulent envisage l'existence de trois couches hydrodynamiques [27]. La description mathématique de ces trois domaines caractéristiques (sous-couche visqueuse ( $y^+ \leq 5$ ), couche tampon ( $5 < y^+ \leq 30$ ) et noyau turbulent ( $y^+ > 30$ )) est facilitée par l'emploi de paramètres adimensionnels, tels que la distance normale à la paroi  $y^+$ , la vitesse caractéristique du tourbillon  $u^+$  et le temps entre deux tourbillons  $T^+$  :

$$\begin{aligned} y^+ &= y \times u_\tau / \nu \\ u^+ &= u_c / u_\tau \\ T^+ &= T_E \times u_\tau^2 / \nu \end{aligned} \quad (I.5)$$

$y$  étant la distance à la paroi,  $\nu$  la viscosité cinématique ( $m^2/s$ ),  $u_\tau$  : vitesse de fluctuation turbulente appelé aussi vitesse de frottement ( $m/s$ )

$$u_\tau = (\tau / \rho)^{1/2}$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement ( $Pa ; N/m^2$ )

Dans le noyau turbulent, le profil de vitesse est logarithmique et peut être donné par l'expression suivante :

$$u^+ = 2,5 \times \ln y^+ + 5,5 \quad (I.6)$$

La région où l'intensité de turbulence est la plus importante se trouve dans le noyau turbulent. Cette région est dominée par la formation de tourbillons, suivant la direction de l'écoulement, dont la longueur adimensionnelle caractéristique est de l'ordre de  $\lambda^+ \geq 100$ .  $\lambda^+$  est défini de la même manière que  $y^+$  :

$$\lambda^+ = \lambda \times u_\tau / \nu \quad (I.7)$$

Les grandes structures qui se produisent au voisinage de la paroi se forment à partir des éjections turbulentes qui alimentent la turbulence. De nombreux travaux ont été consacrés à ce domaine [28,29]. Les auteurs s'accordent pour décrire ces structures comme étant des vortex allongés suivant la direction de l'écoulement, associés par paires de dimension  $\lambda/2$  dans la direction transverse par rapport à la direction moyenne de l'écoulement et présentant de façon alternée une accélération et un ralentissement par rapport à la vitesse moyenne. Toutefois, cette forme

allongée est perçue différemment par ces auteurs puisque Schmitt et coll [24,25] considèrent que les tourbillons se présentent sous la forme d'une ellipse alors que Deslouis [26] dans son approche suggère de les envisager localement comme des cylindres.

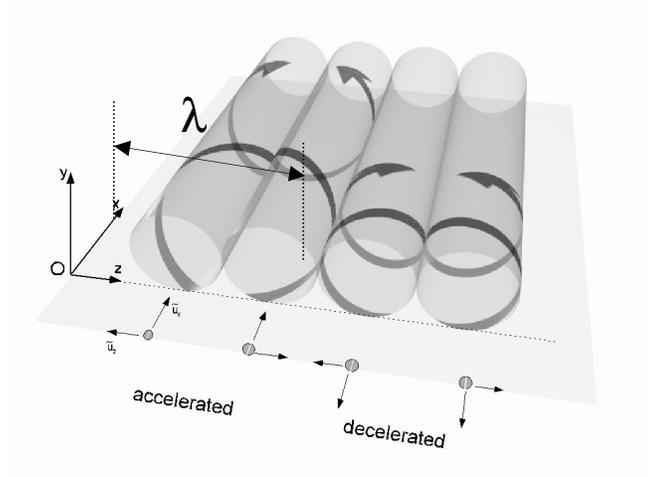


Figure I.3 : Aspect des grandes structures turbulentes au voisinage de la paroi en coordonnées adimensionnelles

De ce fait, les expressions de volume et de surface sont respectivement [26] :

$$V = x \times \pi \times \lambda^2 / 16 \text{ et } A_E = x \times \lambda / 2 \quad (\text{I.8})$$

La relation (I.2) devient alors :

$$\frac{\pi}{8} \cdot \frac{\lambda^+ u^+}{T^+} \cdot \tau \cdot n \geq \tau_R \quad (\text{I.9})$$

Par conséquent, la condition nécessaire à la rupture d'un film d'oxyde est :

$$\tau \geq \frac{8}{\pi} \frac{1}{n} \frac{T^+}{\lambda^+ u^+} \cdot \tau_R \quad (\text{I.10})$$

Cette condition peut être mise dans une forme encore plus explicite en introduisant le temps adimensionnel total nécessaire pour provoquer l'endommagement mécanique :

$$n \cdot T^+ \geq \frac{8}{\pi} \cdot \frac{T^{+2}}{\lambda^+ u^+} \cdot \frac{\tau_R}{\tau} \quad (\text{I.11})$$

Certaines données concernant les fluides newtoniens peuvent être tirées de la littérature [30,31] Ces informations sous forme de quantités adimensionnelles sont constantes et concernent la

distance à la paroi de la formation du tourbillon ainsi que sa taille et sa vitesse au voisinage de la paroi. Ainsi,

- A  $y^+=40$  la majorité des fluctuations énergétiques du tourbillon correspondent au diamètre adimensionnel de tourbillon  $\lambda^+=100$ .
- En appliquant l'expression (I.6) du profil de vitesse dans le noyau turbulent et en considérant  $y^+=40$  et  $\lambda^+=100$ , on obtient  $u^+ \approx 15$ .

En combinant ces équations, la contrainte de cisaillement critique, responsable du développement du processus d'érosion-corrosion, peut être corrélée avec la contrainte de rupture du film d'oxyde suivant la relation suivante :

$$\tau_{crit} = k \cdot \tau_R / n \quad (I.12)$$

avec

$$k = \frac{8.T^+}{\pi \cdot \lambda^+ \cdot u^+} \quad (I.13)$$

En introduisant les données de la littérature citées ci-dessus, une valeur  $k=0.173$  est obtenue. Cela implique que les contraintes critiques responsables de l'amorçage de la corrosion localisée induite par un fluide monophasique sont de l'ordre de grandeur de 15 à 20% par rapport à la contrainte de rupture du film d'oxyde qui dépend de l'épaisseur et de la porosité du film.

### **I-3- Réduction de frottement hydrodynamique par les additifs**

Depuis 1948, date à laquelle Toms [7] a mis en évidence l'effet de réduction de frottement, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ce phénomène. Pourtant, il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle universellement accepté pour expliquer de manière rigoureuse cet effet. Les efforts en terme de recherche ont été plus portés sur les additifs macromoléculaires alors que peu de travaux sont consacrés à la réduction de frottement par des composés tensioactifs. Il ressort toutefois que les liquides contenant des additifs réducteurs de frottement (hauts polymères linéaires, tensioactifs, fibres) présentent tous des coefficients de frottement  $f_A$  bien inférieurs aux coefficients de frottement du solvant pur  $f_s$ , même si les quantités de ces composés mises en jeu sont trop faibles pour faire varier significativement les propriétés des fluides.

Le pourcentage de réduction de frottement est défini par le rapport [32] :

$$RF\% = \frac{f_s - f_A}{f_s} \times 100 \quad (\text{I.14})$$

### I-3-1- Additifs de polymères

Les polymères utilisés possèdent un poids moléculaire élevé et peuvent être de plusieurs types : des polyélectrolytes anioniques et cationiques, des polyampholytes, ou encore, plus récemment, des polyacrylamides modifiés hydrophobes [33].

En absence d'écoulement, la conformation des macromolécules en régime dilué, est décrite par une forme pelote dont le rayon de giration  $R_F \approx a.N^{3/5}$ , où  $a$  est la longueur de persistance appelée aussi « élément statique de Kuhn » [34]. A cause de la grande flexibilité des macromolécules considérées,  $a$  est de l'ordre de la longueur d'un monomère ;  $N$  étant le nombre de monomères constituant la chaîne.

En présence d'un écoulement élongationnel à très fort gradient de vitesse,  $\dot{\gamma}$ , ces macromolécules peuvent passer abruptement de l'état pelote à l'état complètement étiré. Ceci a lieu dès que le gradient de vitesse élongationnel dépasse une valeur critique  $\dot{\gamma}_{crit} \approx t_z^{-1}$ , où  $t_z$  est le temps de Zimm [35], appelé aussi temps de relaxation défini comme suit :

$$t_Z \approx \frac{\eta R_F^3}{K_B \theta} \quad (\text{I.15})$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique du solvant,  $K_B$  est la constante de Boltzman et  $\theta$  la température.

Ces additifs agissent en modifiant le comportement à la paroi. Cela a été démontré par Wells et Spangler [36] par injection de petites quantités de solution de polymères à différents endroits de la conduite : une injection à la paroi entraîne une réduction de frottement immédiate, alors qu'avec une injection au centre de la conduite, la réduction de frottement correspondante est retardée, le temps que la solution de polymère diffuse jusqu'à la paroi.

Virk [37] a en particulier caractérisé expérimentalement le profil de vitesse au voisinage de la paroi. Il a mis en évidence la présence d'une sous couche visqueuse et d'un noyau turbulent classiques et l'existence d'une couche intermédiaire élastique caractéristique du phénomène

La vitesse moyenne du fluide dans cette couche élastique est supérieure à la vitesse du fluide dans la région newtonienne turbulente. Des mesures de profils de vitesse donnent pour cette sous-couche viscoélastique, au maximum de réduction de frottement, la relation suivante :

$$u^+ = 11.7 \ln y^+ - 17 \quad (\text{I.16})$$

D'après le modèle de Virk [37], cette zone élastique est créée par la stimulation des molécules de polymères par l'écoulement turbulent ; sa taille augmente avec la réduction de frottement, croissant jusqu'à occuper toute la section de la conduite pour le maximum de réduction de frottement.

Le phénomène de turbulence, longtemps décrit comme chaotique et nécessitant un traitement stochastique, possède en fait une certaine structure organisée : l'éjection régulière de bouffées de fluide propulsées de la couche près de la paroi vers le cœur de l'écoulement est caractéristique de cette organisation, ce phénomène possédant une fréquence temporelle et spatiale. L'interaction entre ces paquets de fluides et l'écoulement principal est souvent proposée comme étant le moteur de la turbulence.

Achia et Thompson [38] ont étudié la structure de la turbulence pour des écoulements de solutions de polymères en utilisant une technique de visualisation par interférométrie. Les résultats ont montré que les CRF modifient fortement la structure de l'écoulement, et en particulier diminuent la fréquence d'éjection des paquets de fluides et augmentent leur espacement dans l'écoulement. La couche pariétale serait donc stabilisée par ces additifs qui réduisent l'intensité de la turbulence, ou plus exactement réduisent la dissipation d'énergie par turbulence.

Cependant, cette explication est controversée puisque Virk [37] a pu montrer que la réduction provient plus d'un découplage entre les composantes axiales et radiales de la turbulence que d'une diminution de l'intensité de turbulence.

La réduction de frottement provient donc de l'interaction entre les macromolécules et la turbulence dans la couche élastique voisine de la couche pariétale. Cette couche est située à une certaine distance de la paroi et débute à  $y^+ = 15$  [37].

De nombreux auteurs ont mis en évidence la valeur très élevée de la viscosité élongationnelle de ces solutions diluées de polymères [35, 39-41]. Les macromolécules peuvent alors s'allonger dans l'écoulement élongationnel et interagir avec l'écoulement turbulent, provoquant la réduction de traînée.

D'autres hypothèses attribuent l'inhibition des vortex caractéristiques de la turbulence au fait que le polymère présente une résistance élevée à l'extension. Cependant le rapport des tailles caractéristiques des macromolécules et des tailles caractéristiques des tourbillons est de l'ordre de  $10^{-2}$ , les molécules isolées sont donc trop petites pour interagir avec les tourbillons. L'existence d'agrégats ayant un volume hydrodynamique important pourrait empêcher la formation de tourbillons à petite échelle et réduire ainsi l'intensité de la turbulence : la réduction de traînée proviendrait alors de l'interaction entre ces agrégats et la structure hydrodynamique.

La taille adimensionnelle caractéristique  $\lambda^+$  dans la direction transverse augmente avec la réduction de frottement comme cela a été révélé par la mesure des distances des tourbillons obtenues au moyen des techniques électrochimiques ou par anémométrie laser. La relation proposée par Oldaker et Tiederman [42] est établie pour les polymères :

$$\lambda^+ = 1,9 \times RF\% + 99,7 \quad (I.17)$$

Il a été également rapporté que le temps adimensionnel entre deux tourbillons augmente avec  $RF\%$  dans un ordre de 2,3 au maximum de réduction de frottement [26,27].

### **I-3-2- Additifs solides**

Le phénomène de réduction de frottement a également été observé avec par d'autres types d'additifs, telles que comme des particules solides anisotropes. Les premiers travaux à ce sujet datent de 1931 et concernent des suspensions et des fibres [45]. Les additifs solides présentent un avantage certain sur les additifs polymériques : ils sont plus solides, moins susceptibles de se dégrader avec l'écoulement et peuvent être séparés du fluide plus facilement. En contrepartie, des quantités plus importantes d'additifs sont nécessaires pour atteindre un niveau donné de réduction de frottement.

L'origine de cet effet reste aussi contesté, mais semble provenir, comme pour le cas des polymères, de phénomènes à la paroi et de l'alignement des fibres dans l'écoulement [46]. Certains auteurs ont mis en évidence un effet accru lorsque les additifs fibreux sont employés simultanément à des additifs macromoléculaires [46].

### **I-3-3- Additifs tensioactifs**

#### **I-3-3-1- Généralités**

C'est au cours de ces dernières années que la recherche sur les composés tensioactifs a connu un regain d'intérêt grâce à l'émergence d'un certain nombre de concepts et de techniques nouvelles dans différents domaines. La rhéologie, en particulier, a consacré de nombreuses études au phénomène de réduction de la traînée hydrodynamique par ces composés tensioactifs.

Un des avantages de ce type d'additifs est leur durée de vie puisqu'ils peuvent se régénérer après rupture éventuelle en présence de contraintes mécaniques, ce qui leur a valu le vocable de « polymères vivants » [47-49]. Les molécules tensioactives sont aussi appelées agents de surface ou encore surfactants sur la base de la terminologie anglo-saxonne.

Ces composés sont en général des amphiphiles, c'est-à-dire des substances caractérisées par la présence, dans la molécule, de deux groupements possédant des caractères de solubilité différents. L'un des groupements est hydrophobe : le plus souvent une chaîne hydrocarbonée. L'autre est hydrophile : c'est la partie de la molécule qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique. On peut ainsi dire que la molécule est constituée de deux parties de polarités différentes.

Les propriétés les plus originales des amphiphiles sont leur aptitude à former des micelles (agrégats) et leur faculté d'adsorption aux interfaces. C'est cette dernière propriété qui est responsable de l'effet inhibiteur de corrosion manifesté par certains de ces composés.

L'apparition des micelles en solution s'effectue au-delà d'une concentration micellaire critique (cmc) qui est caractérisée par le changement de nombreuses propriétés physico-chimiques comme la conductivité électrique pour les composés ioniques, la tension superficielle, l'absorbance, la pression osmotique...

Par ailleurs, les tensioactifs sont caractérisés par un polymorphisme extrêmement riche, régi par une combinaison complexe d'interactions de diverses natures : hydrophobes, électrostatiques, liaisons hydrogènes. En jouant sur l'architecture moléculaire et la concentration du tensioactif, la nature et la concentration d'un sel ou d'un co-tensioactif ajoutés, la température, on obtient des agrégats de structures très variées (micelles sphériques, cylindriques, bicouches, vésicules...) [50,51].

Actuellement, une description complète et universelle prenant en compte la grande variété et la complexité des structures formées par les tensioactifs fait défaut. Cependant, en s'appuyant sur des principes thermodynamiques simples mais généraux et sur des critères d'empilement moléculaire, de géométrie d'interfaces et de caractère amphiphile, on peut décrire la plupart des

structures et des phases thermodynamiques à partir de théories phénoménologiques. Ainsi, une approche fondée sur la notion de paramètre d'empilement,  $p$ , permet de prévoir la forme de la structure (figure I.4). Ce paramètre est défini comme suit [52,53] :

$$p = v / (l \times a) \quad (I.18)$$

où  $v$  est le volume de la chaîne hydrophobe ( $\text{nm}^3$ ) et peut être calculé par la relation suivante :

$$v = 0.027(n_c + n_{Me}) \quad (I.19)$$

$n_c$  étant le nombre total d'atomes de carbone par chaîne et  $n_{Me}$  le nombre de groupements méthyle.

$l$  est la longueur effective maximale que la chaîne peut atteindre. Cette longueur maximale est un paramètre semi empirique qui est habituellement du même ordre de grandeur que la longueur maximale d'étirement de la chaîne (exprimée en nm) qui est donnée par :

$$l \leq l_{max} \approx 0,154 + 0,127 n_c \quad (I.20)$$

$a$  est l'aire optimale par tête de molécule à la surface d'un agrégat qui correspond au minimum d'énergie libre d'interaction. Cependant, ce facteur est le plus difficile à déterminer et se fait de manière expérimentale. Pour les tensioactifs ioniques, cette aire est sensible à la concentration de l'électrolyte et du tensioactif.

Pour un même tensioactif, on note l'évolution de la micelle en fonction de la concentration et de la température de la solution. Ainsi, les micelles sphériques peuvent être transformées en micelles cylindriques lorsqu'on augmente la concentration ou bien la température (figure I.5).

D'autres facteurs peuvent également provoquer un changement de structure et faire varier le paramètre d'empilement [52-54], à savoir :

- Facteurs affectant l'aire optimale par molécule : la force ionique ou le pH. En augmentant la concentration en sel, les répulsions électrostatiques sont écrantées et on diminue ainsi la répulsion entre les têtes. De même, en changeant le pH de la solution on peut modifier les interactions entre têtes hydrophiles.
- Facteurs affectant l'empilement des chaînes : l'existence de chaînes insaturées ou ramifiées : la présence de telles chaînes entraîne une réduction de  $l$  et par conséquent une augmentation du facteur de forme. Cette modification entraîne la formation de plus gros agrégats et de structures inversées.

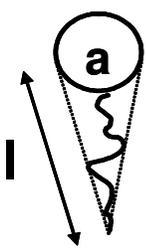
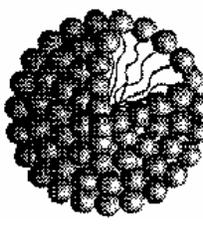
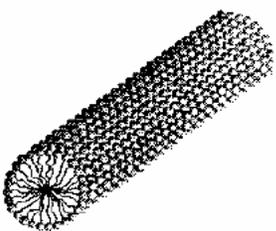
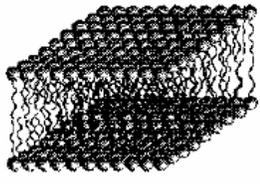
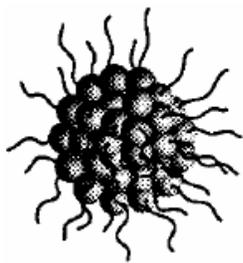
A 	B 	C 	D 	E 
$p = v/la$	$p < 1/3$	$1/3 < p < 1/2$	$1/2 < p < 1$	$P > 3$

Figure I.4 : (A) Représentation d'une molécule de tensioactif et ses paramètres géométriques. En (B), (C), (D) et (E) représentation des différentes structures d'autoassemblage des micelles, (B) micelles sphériques, (C) micelles cylindriques, (D) bicouches, (E) micelles inverses

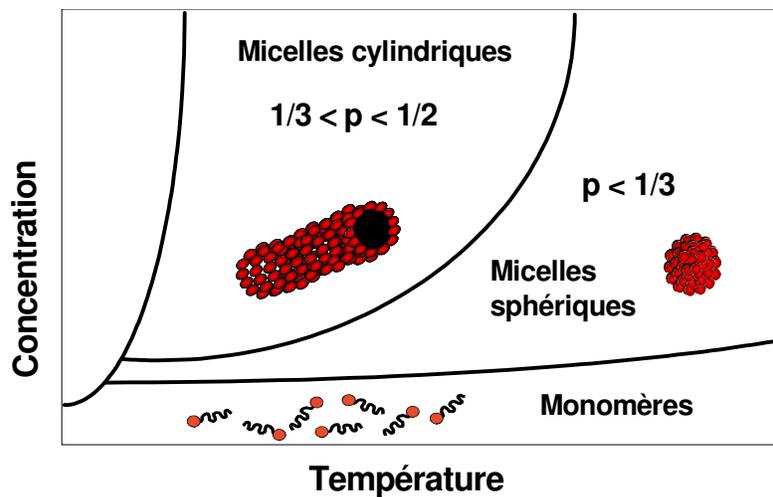


Figure I.5 : Diagramme de phase des micelles

Cette richesse morphologique confère à ces systèmes de tensioactifs des propriétés rhéologiques intéressantes. Cependant, il faut savoir que seule la forme cylindrique peut induire le phénomène de réduction de frottement hydrodynamique [55-59].

De nombreux travaux [59-62] ont montré que l'adjonction d'un contre-ion approprié à la solution de tensioactif permet de promouvoir à des concentrations plus faibles que celle prévue par la thermodynamique la forme cylindrique indispensable, ce qui conduit à des composés réducteurs de frottement très efficaces, en écoulement turbulent.

La structure chimique du contre-ion est un facteur critique dans la détermination de l'efficacité du tensioactif en tant que réducteur de frottement.

Un caractère lipophile du contre-ion est souhaitable pour que la transition micelles sphériques-micelles cylindriques se produise. Dans ce cas, le sel a tendance, pour diminuer son interaction avec l'eau, à se condenser sur la tête polaire hydrophobe, réduisant ainsi les répulsions électrostatiques entre têtes. Il en résulte une diminution de la surface par tête polaire (le paramètre  $a$  de l'équation (I.18)) et donc une augmentation du paramètre d'empilement.

Par ailleurs, certains travaux ont montré l'impact majeur du rapport de concentration contre-ion – tensioactif sur la réduction du frottement, le comportement rhéologique et la microstructure de quelques solutions de tensioactifs cationiques/contre-ions [57-59]. Dans les solutions diluées, l'efficacité de réduction de frottement augmente avec l'augmentation du rapport contre-ion/tensioactif à cause de la longueur des micelles formées après augmentation de la neutralisation des charges positives sur les groupements polaires par les charges négatives des molécules de contre-ions. Tandis qu'une concentration égale en molécules contre-ion est suffisante pour neutraliser toutes les charges ; un excès en contre-ion augmente l'efficacité de réduction de frottement.

Il a été montré qu'en plus de la composition chimique du contre-ion et du rapport contre-ion/cation, la configuration du groupement substitué du contre-ion influe également sur l'orientation du contre-ion à l'interface micelle – eau et donc sur les propriétés rhéologiques et réductrices de frottement du tensioactif.

A titre d'exemple, Lu et coll. [57] ont étudié un système composé d'un tensioactif cationique de nom commercial Arquad 16-50 (5mM) avec trois contre-ions isomères 2-, 3-, 4- chloro-benzoate à une concentration de 12.5 mM. Chaque isomère a montré différents types de comportement rhéologique et de réduction de frottement ainsi que différentes structures micellaires. Les meilleurs résultats en matière de réduction de frottement hydrodynamique sont obtenus avec le système présentant le groupement chlore en position para dans la structure du contre-ion. Les différences de comportement sont dues à la position de l'élément chlore sur le noyau benzoate. Le chlore hydrophobe dans le système 2-Cl ne doit pas se trouver dans une position favorable dans la phase aqueuse et par conséquent seulement les micelles sphériques sont formées lesquelles ne conduisent pas à la réduction de frottement. De plus, les viscosités élongationnelles

apparentes sont très faibles. Le chlore dans les contre-ions 3-Cl et 4-Cl se trouve dans le noyau hydrocarboné non polaire des micelles et donc des micelles cylindriques peuvent se former.

### **I-3-3-2- Mécanisme de réduction de frottement proposé**

Les solutions de tensioactifs efficaces en réduction de frottement sont celles comportant des micelles cylindriques. Elles ne sont donc efficaces que dans une certaine plage de températures et une certaine concentration en tensioactifs. Les concentrations typiques efficaces en réduction de frottement sont de l'ordre de 200-2000 ppm, la longueur des micelles cylindriques étant alors de l'ordre de 25-200 nm avec un diamètre de 2-5 nm [56,57].

Les micelles ont une dynamique similaire à celles des polymères classiques en solution, excepté le fait qu'elles peuvent se couper et se recombiner constamment au cours du temps. Des analogies ont donc été mises en évidence par application du concept de reptation introduit par de Gennes [63] pour les polymères.

Dans cette approche, les chaînes soumises à une contrainte, s'orientent d'abord de manière aléatoire le long d'une direction induite par l'écoulement. Ensuite les chaînes retrouvent par un mécanisme de reptation une orientation isotrope.

Décrivons maintenant précisément le mécanisme de reptation. Chaque chaîne est enchevêtrée avec ses voisines, et l'on peut considérer en première approximation que celles-ci sont fixes et forment un tube d'enchevêtrements autour de la chaîne considérée. Cette chaîne ne peut alors se déplacer que comme un serpent dans un buisson, par reptation. En fait, la chaîne ayant ses deux extrémités symétriques, il s'agit plutôt d'un serpent Janus, qui sous l'action de la diffusion se déplace le long de son propre contour tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Ce mouvement aléatoire très lent finira par faire disparaître l'orientation initiale de la chaîne. L'orientation de la chaîne sera alors isotrope et la contrainte aura disparu. C'est ce mécanisme qui serait responsable de la viscoélasticité des solutions de polymères.

Le mécanisme de reptation s'applique lorsque la cinétique micellaire est suffisamment lente, ce qui correspond à un temps de vie micellaire ( $t_{vie}$ , temps moyen entre deux coupures ou recombinaisons consécutives) très grand. L'intégrité de la micelle considérée est donc conservée pendant ce mécanisme et un temps de désengagement de la micelle de son tube,  $t_{rep}$ , peut être défini en l'absence de cinétique micellaire [64], comme suit :

$$L^2 = D_{rep} t_{rep} \quad (I.21)$$

où  $L$  est la longueur moyenne des micelles et  $D_{rep}$  le coefficient de diffusion curvilinéaire de la micelle dans son tube.

En revanche si la cinétique micellaire est rapide ( $t_{vie} < t_{rep}$ ), le processus de relaxation sera différent. De nouvelles extrémités vont se créer le long de la micelle avant que cette dernière n'ait pu se désengager totalement de son tube initial. Une nouvelle extrémité va diffuser sur une certaine distance avant de se recombinaison avec une extrémité voisine et sur cette distance la conformation initiale de la micelle sera oubliée. Ce mécanisme très efficace accélère considérablement la relaxation de contrainte. Le schéma de relaxation précis, proposé par Cates [64], relie la distance curvilinéaire sur laquelle diffuse la micelle entre deux coupures (ou deux recombinaisons) consécutives,  $l$ , au temps de vie micellaire  $t_{vie}$  par la relation suivante :

$$l^2 = D_{rep} \cdot t_{vie} \quad (I.22)$$

Le temps caractéristique  $t^*$  nécessaire à effacer l'orientation initiale de la micelle est défini comme suit :

$$t^* = (t_{vie} \cdot t_{rep})^{1/2} \quad (I.23)$$

Il correspond au temps au bout duquel un tronçon quelconque de longueur  $l$  verra une coupure apparaître.

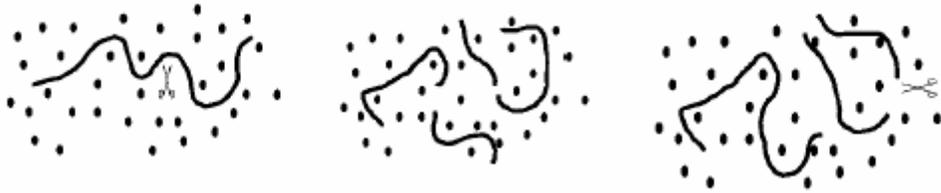


Figure I.6 : Mécanisme de relaxation avec coupure et recombinaison des micelles

On peut alors par analogie postuler que les effets viscoélastiques se manifesteront à des valeurs de contraintes de cisaillement critiques dépassant  $t^{*-1}$ , comme pour le cas des polymères en reprenant la relation  $\gamma_{crit} \approx t_z^{-1}$  et en remplaçant  $t_z^{-1}$  par  $t^{*-1}$

Ces effets sont en règle générale, (hormis pour un système mentionné dans la référence [65]) associés aux phénomènes de réduction de frottement.

La quantité maximale de réduction de frottement avec les solutions de tensioactifs est plus élevée qu'avec les polymères. Le profil de vitesse établi par Zakin et coll. [66] pour les tensioactifs dans la région logarithmique est donné par la relation suivante :

$$u^+ = 23.4 \ln y^+ - 65 \quad (I.24)$$

La longueur caractéristique adimensionnelle  $\lambda^+$ , suit également l'équation (I.17) établie pour les polymères.

Par conséquent, l'alignement progressif des micelles cylindriques dans la direction de l'écoulement semble corrélé avec l'effet de réduction de frottement.

Un autre mécanisme de réduction de frottement hydrodynamique également proposé pour les solutions de tensioactifs fait appel au concept de structures induites par le cisaillement (« Shear Induced Structures » ou SIS). Il postule que dans les zones de cisaillement, les micelles éventuellement sous forme initiale de sphères vont pouvoir s'agréger pour former des super structures qui vont interagir avec l'écoulement [67-70].

#### **I-4- Relation proposée entre la réduction de frottement par les composés tensioactifs et la réduction du phénomène d'érosion-corrosion**

Certaines données précédentes sur les caractéristiques de la réduction de frottement avec les solutions de tensioactifs peuvent maintenant être utilisées pour prédire les effets de l'érosion-corrosion en considérant l'équation (I.11).

Bien que l'information sur l'évolution du temps entre deux tourbillons et sur la taille des larges structures soit nécessaire en situation de réduction de frottement, Deslouis [26] suggère, en se fondant sur les données de la littérature pour les polymères, que le rapport des valeurs des quantités adimensionnelles dans l'équation (I.12) pour les solutions de tensioactifs et l'eau reste voisin de l'unité. Simultanément, le rapport de la quantité  $\tau_R / \tau$  est cinq fois plus grand dans les conditions maximales de réduction de frottement pour les tensioactifs.

Cela signifie que la quantité  $n \times T^+$  est environ cinq fois plus grande pour la solution de tensioactif que pour l'eau. On peut facilement voir que le nombre  $n$  de tourbillons élémentaires est doublé mais que le temps adimensionnel entre deux tourbillons peut être augmenté de dix fois à cause de la réduction de la vitesse de frottement.

Par conséquent, une diminution significative est attendue non seulement sur les valeurs moyennes des contraintes de cisaillement mais également, sur les valeurs instantanées qui peuvent être plus élevées que les valeurs moyennes.

Par ailleurs, Schmitt et coll. [23-25] ont montré que la présence de molécules amphiphiles telles que les tensioactifs ou certains inhibiteurs de corrosion organiques à des concentrations suffisantes permettant la formation de micelles cylindriques affecte l'écoulement.

En effet, l'orientation des micelles cylindriques dans le sens de l'écoulement agit sur la géométrie du vortex, notamment en augmentant la surface du tourbillon ainsi qu'en réduisant la vitesse de rotation des vortex. Par conséquent, la quantité de mouvement échangée par les éléments de turbulence avec la paroi perpendiculaire à la direction principale de l'écoulement est réduite. Ceci réduit d'une part le frottement dû à l'écoulement du fluide avec la paroi et augmente d'autre part les contraintes de cisaillement critiques, ce qui conduit à une diminution de la probabilité d'apparition du phénomène d'érosion-corrosion pour des vitesses d'écoulement données.

D'après Schmitt [23-25] la réduction de frottement induite par l'addition des CRF peut être considérée selon le modèle décrit auparavant, dans le paragraphe I.2.2, en introduisant un coefficient de réduction de frottement dans l'équation (I.12) :

$$\tau_{crit,CRF} = k / k_{CRF} \cdot \frac{1}{n} \tau_{R,CRF} \quad (I.25)$$

$k_{CRF}$  peut être évalué à partir des données expérimentales en mesurant les contraintes de cisaillement et les contraintes de rupture du film en absence et en présence des CRF.

$$k_{CRF} = [ \tau_{crit} / \tau_{crit,CRF} ] [ \tau_{R,CRF} / \tau_{CRF} ] \quad (I.26)$$

Ce coefficient de réduction de frottement est un paramètre nouveau et important qui peut caractériser l'efficacité des inhibiteurs en présence d'écoulement forts.

Ces modèles ont été testés avec succès sur certains métaux en absence et en présence de quelques tensioactifs pouvant former des micelles cylindriques [23-25]. Les résultats obtenus montrent des effets de synergie évidents entre l'inhibition de la corrosion et la réduction de frottement hydrodynamique qui résultent des possibilités d'action de ces composés soit au niveau de l'interface liquide-solide, soit au sein même du liquide :

- Pour les effets d'interface, ces composés ont un effet inhibiteur direct par adsorption sur le métal à protéger.
- Pour les effets au sein de liquide.

De tels tensioactifs ont la capacité de réduire le frottement hydrodynamique en modifiant la distribution des vitesses moyennes dans l'écoulement turbulent. Cet effet se traduit également par une forte diminution des contraintes de Reynolds et donc par une diminution du transport de matière par diffusion turbulente. La réduction de frottement s'accompagne automatiquement d'une réduction de transport de matière.

Il en résulte par conséquent deux effets bénéfiques :

- l'effet inhibiteur est maintenu dans des écoulements forts en limitant le cisaillement pariétal grâce à l'effet de réduction de frottement apporté par le tensioactif.
- la vitesse de corrosion est abaissée si l'un des deux processus –anodique ou cathodique– impliqués dans tout phénomène de corrosion est contrôlée par le transport de matière.

Nous reviendrons en introduction du chapitre IV sur un rappel des travaux faisant référence à l'érosion-corrosion et à ses manifestations.

## **I-5- Conclusion**

Depuis le début des années 50, l'utilisation de composés macromoléculaires solubles dans l'eau, de composés organiques ou d'additifs solides pour réduire la résistance de frottement en écoulement turbulent a fait l'objet d'une attention particulière du monde scientifique et des secteurs utilisateurs.

En effet, les diminutions de résistance qui en résultent et les économies d'énergie que l'on peut en escompter sont de nature à encourager de tels efforts

De nombreux auteurs se sont attachés à étudier soit le comportement rhéologique des solutions, soit l'effet qu'elles peuvent avoir sur l'écoulement. Les résultats obtenus actuellement, ne sont toujours pas suffisants pour élucider clairement le mécanisme de réduction de traînée turbulente. Toutefois, quelques caractéristiques communes sont acceptées par une grande majorité des auteurs.

Par ailleurs, il est évident que des contraintes de cisaillement critiques sont nécessaires pour provoquer le phénomène d'érosion corrosion et que l'utilisation de composés réducteurs de

frottement hydrodynamique pourrait être un remède efficace pour lutter contre cette forme de corrosion. Cependant, la susceptibilité à la dégradation mécanique irréversible que présentent les composés macromoléculaires est un obstacle rédhibitoire aux nombreuses applications potentielles et notamment celles qui impliquent des effets aux temps longs comme ce peut être le cas de l'érosion corrosion. C'est pourquoi les caractéristiques offertes par les solutions tensioactives, et notamment la possibilité de recouvrement de la structure micellaire en présence de contraintes mécaniques justifient d'envisager l'utilisation de ces solutions là où les solutions macromoléculaires sont inopérantes comme l'érosion corrosion.

C'est cette démarche que nous avons tenté d'appliquer dans ce travail.

# *CHAPITRE II*

*CONDITIONS ET METHODES*

*EXPERIMENTALES*

## CHAPITRE II

### CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est un exposé succinct des conditions expérimentales et de l'ensemble des techniques d'investigation employées dans le cadre de cette étude. Il apporte l'essentiel des renseignements indispensables à la compréhension de la démarche suivie. Des ouvrages spécialisés, relatifs aux techniques utilisées sont données dans les références bibliographiques pour des détails éventuels.

#### II-1- Conditions expérimentales

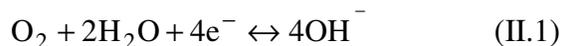
Les essais électrochimiques sont effectués à température ambiante et en milieu aéré soit dans une cellule en verre classique, soit dans les conditions de la cage tournante contenant l'électrolyte et les électrodes. Différents milieux et matériaux ont été utilisés en fonction des objectifs recherchés.

##### II.1.1- Electrolytes

Les milieux choisis dépendent de l'étude à mener :

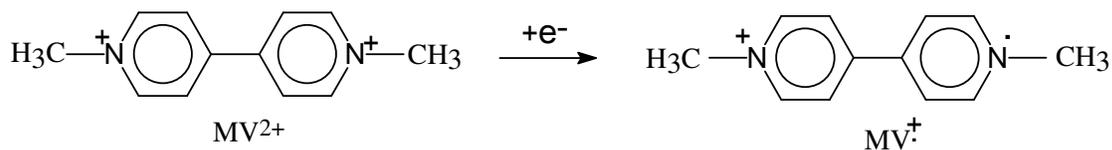
Les études consacrées aux phénomènes de transport de matière et à la mise en évidence du caractère viscoélastique des solutions de tensioactifs (réduction de frottement et transitions du premier ordre en écoulement laminaire) ont été réalisées à l'aide de deux traceurs rédox :

- La réduction cathodique de l'oxygène dissous suivant :



L'électrolyte support était constitué par le PCB (para-chlorobenzoate utilisé comme contre-ion des solutions de tensioactifs, voir plus loin).

- En milieu support KCl (0.1 M), nous avons utilisé la réduction du méthyle viologène (1,1'-diméthyle - 4,4' bipyridilium), noté  $\text{MV}^{2+}$  en radical mono cation en milieu aqueux selon le schéma réactionnel suivant :



Le coefficient de diffusion de  $MV^{2+}$  à température ambiante dans ce milieu est égal à  $8,1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s [71]. Le choix de ce traceur est justifié par l'absence d'interaction avec les micelles étudiées.

Ce traceur a servi aussi pour le tracé de cartographies de la contrainte de cisaillement dans la cage tournante. Les concentrations en méthyle viologène étaient de  $10^{-3}$  M pour les mesures de bruit et de  $5 \times 10^{-3}$  M pour les cartographies.

Les tests d'érosion corrosion ont été réalisés dans des solutions aqueuses contenant les composés suivants :

- Sulfate de sodium de marque Prolabo à une concentration de 0.1 M, en absence ou en présence de faibles quantités de chlorure (1 mM), sous forme de chlorure de sodium, constituant le milieu corrosif. Le choix de ce milieu sera discuté dans le paragraphe IV.1.1.

Les tests de réduction de frottement hydrodynamique sont opérés avec un tensioactif cationique appartenant à la famille des sels d'ammoniums quaternaires. Le choix de ce composé est déjà justifié dans le chapitre I :

- « Chlorure d'oleyltrimethyl ammonium », noté OTAC et désigné par un nom commercial « Arquad S50 ». Sa formule développée est la suivante:



où R : représente le radical alkyle.

En fait, ce produit est fabriqué à partir de matières végétales constituées par des mélanges d'acides gras de longueurs de chaînes différentes.

La répartition des longueurs de chaînes grasses est donnée par le tableau II-1 où le radical alkyle est composé en majorité de dix-huit atomes de carbone.

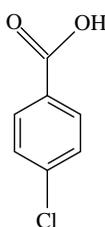
Longueur des chaînes	Pourcentage (%)
$\leq C_{12}$	1
$C_{14}$	4
$C_{16}$	12
$C_{18}$	82

Tableau II-1 : Distribution pondérale des tensioactifs en fonction de la longueur de chaîne grasse du produit « OTAC »

L'Arquad S50, fourni par la société « Akzo Nobel », contient 50% de tensioactif cationique actif dans une solution de 36% isopropanol et 14% eau.

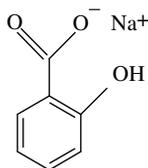
Différentes concentrations en tensioactifs ont été étudiées.

- En association aux tensioactifs, deux types de contre-ions appropriés sont ajoutés pour assurer la formation des micelles cylindriques. Il s'agit de :
  - "l'acide para-chlorobenzoïque", noté PCB. Sa formule développée est la suivante :



Des quantités adéquates de NaOH sont utilisées pour neutraliser les contre-ions acides peu solubles.

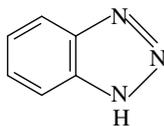
- "Salicylate de sodium", noté NaSal, dont la formule développée est la suivante :



Dans ce travail, nous avons utilisé des concentrations en contre-ions de l'ordre de 3.75mM, 5mM et 12.5 mM.

- Dans un but comparatif, des produits reconnus très efficaces soit en réduction de frottement soit en inhibition de la corrosion ont été testés. Par rapport à la réduction de frottement, le polyoxéthylène à chaîne linéaire, commercialisé sous l'appellation polyox WSR 301 par Union Carbide, dont le poids moléculaire est de l'ordre de  $4 \cdot 10^6$  g/mol a été utilisé à une concentration de 4g/l (4000ppm). Pour la partie corrosion, nous avons

également utilisé un composé organique reconnu comme inhibiteur efficace contre la corrosion du cuivre. Il s'agit du benzotriazole, noté BTA, dont la formule est la suivante :



## II-1-2- Cellules électrochimiques : Electrodes

### (i) Electrode de travail (ET)

Dans la première partie de ce travail concernant l'étude des processus de transport de matière, nous avons utilisé un cylindre en or de 5mm de diamètre dont la section droite constituait l'électrode de travail. Le cylindre est revêtu d'une gaine thermorétractable étanche. L'électrode est vissée sur un arbre cylindrique animé d'un mouvement rotatif. Elle constitue l'électrode à disque tournant (EDT) (Fig. II.1a). Nous avons également utilisé une microélectrode en or de diamètre  $d$  ( $460\mu\text{m}$ ) insérée à la surface d'un disque circulaire, électrochimiquement inerte à une distance radiale  $r$  (7mm) du centre (Fig. II.1b).

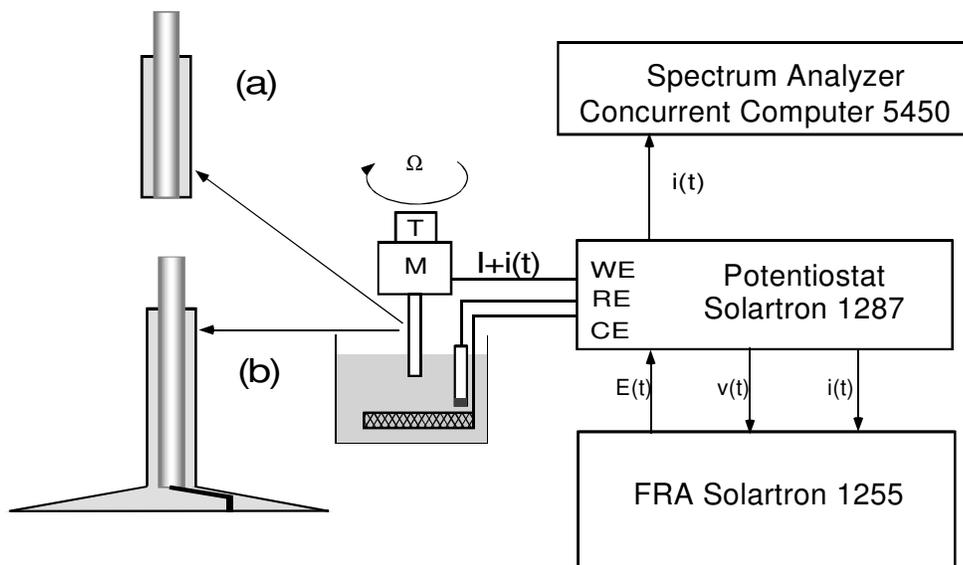


Figure II.1 : Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (stationnaires, impédance et bruit électrochimiques).

Dans la seconde partie, relative à l'étude de l'érosion-corrosion, les essais ont été conduits dans les conditions de la cage tournante. La préparation des microélectrodes est décrite dans le paragraphe II-1-2-2-d. Quant au choix du matériau, le cuivre, il sera présenté dans le chapitre IV.

Des études complémentaires ont été également entreprises sur un disque tournant en cuivre de diamètre 5mm.

Les EDT décrites ci-dessus sont montées sur un système tournant comportant une unité d'asservissement de la vitesse entre 0 et 2000tr/min avec un moteur à faible inertie et une dynamo tachymétrique placée sur l'arbre du moteur. Un contact à mercure permet la mesure du courant traversant l'EDT.

Avant chaque expérience, les échantillons en cuivre sont polis au papier abrasif jusqu'au grade 1200, tandis que les électrodes en or subissent un polissage à l'alumine sur un drap. Les électrodes sont ensuite rincées à l'eau permutée puis séchées.

### **(ii) Electrode de référence (ER)**

Pour des raisons évidentes liées à la nature des ions présents en solution et donc pour ne pas polluer le milieu, deux types d'électrodes de référence ont été utilisés. La première est une électrode au calomel en solution saturée de KCl (ECS). Celle-ci est schématisée par la chaîne électrochimique :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  saturé. La seconde est au sulfate saturée (ESS), schématisée par la chaîne :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  saturé. Les potentiels de l'électrode de travail seront donc exprimés en V/ECS ou V/ESS respectivement.

### **(iii) Contre électrode (CE)**

Deux types de contre électrodes de grandes surfaces ont été utilisés. Une grille de platine pour la petite cellule et une plaque en acier inoxydable pour la cage tournante. De telles surfaces présentent l'avantage d'être traversées par de très faibles densités de courant correspondant à des surtensions de polarisation minimales. Dans ces conditions, leur comportement n'influence pas celui de l'électrode de travail. Une surface développée de la contre électrode permet aussi, l'élimination des problèmes délicats de positionnement de l'électrode de référence dans la cellule d'électrolyse du fait de la concentration des lignes du champ électrique, au voisinage de l'électrode de travail. La résistance de l'électrolyte  $R_e$  se trouve ainsi localisée au voisinage immédiat de l'électrode de travail et reste pratiquement indépendante de la position de l'électrode de référence dans la cellule.

### II-1-2-1- Transport de matière au voisinage d'une électrode à disque tournant.

L'électrode à disque tournant, notée EDT, est la configuration d'électrode la plus fréquemment utilisée en laboratoire pour les études électrochimiques car elle crée une agitation constante et homogène au voisinage du disque représentant la surface active et permet ainsi un traitement mathématique rigoureux de l'équation de la diffusion convective[71].

L'utilisation d'un tel système offre en outre la possibilité d'étudier le comportement d'une électrode dans des conditions d'agitation variables mais bien définies.

Cette maîtrise du régime hydrodynamique permet de mettre à profit le transport convectif des réactants ou des produits de réaction en vue d'appréhender les processus interfaciaux.

Dans ce qui suit, nous allons présenter le transport de matière au voisinage d'une électrode de disque tournant. Nous nous contenterons de développer uniquement le cas d'une électrode uniformément accessible. Plus de détails, notamment sur le cas d'une électrode recouverte d'une couche poreuse, peuvent être trouvées dans les références [72,73].

Le transport de matière au voisinage d'une électrode en rotation dans un fluide immobile est décrit par le modèle de diffusion convective. Ce modèle que nous représentons dans la figure II.2 suppose l'existence, au contact de l'électrode, d'une couche d'électrolyte d'épaisseur  $\delta_N$  appelée couche de diffusion dans laquelle est localisée la variation de concentration. Sur le schéma de la figure II.2, la concentration de l'espèce électroactive varie linéairement en fonction de la distance à l'électrode, ce qui constitue l'approximation de Nernst.

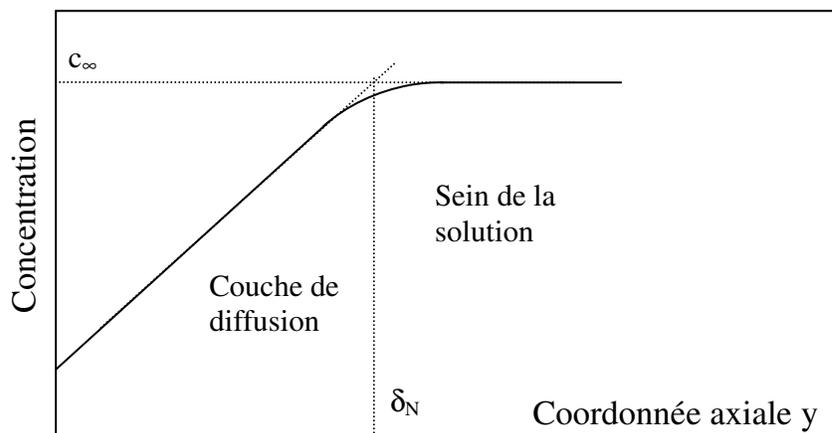


Figure II.2 : Profil de concentration d'une espèce électroactive consommée à l'électrode nue en fonction de la coordonnée axiale  $y$  de l'électrode à disque tournant.

Pour une EDT, les profils de vitesse et les lignes de courant peuvent être obtenus à partir de la résolution de l'équation de Navier-Stokes, de l'équation de continuité, et de l'équation de la diffusion convective. La rotation du disque entraîne dans son mouvement le fluide qui est rejeté vers l'extérieur selon des directions radiales. Le renouvellement de la solution au voisinage du disque s'effectue grâce à un mouvement ascendant de solution le long de la direction normale à sa surface. Une représentation en perspective de l'écoulement est donnée sur la figure II.3.

La résolution stationnaire de l'équation de Navier Stokes montre que la composante normale de la vitesse  $V_y$  est indépendante des coordonnées radiales et tangentielles et ne fait intervenir que la coordonnée axiale [72,74].

L'origine de l'axe  $y$  est prise à l'interface métal/solution.

La distribution de concentration dans la solution est gouvernée par la diffusion convective. En supposant une concentration uniforme en tout point de l'électrode (électrode uniformément accessible) et compte tenu des propriétés hydrodynamiques de l'EDT, l'équation du transport de matière se réduit à une équation monodimensionnelle :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (\text{II.2})$$

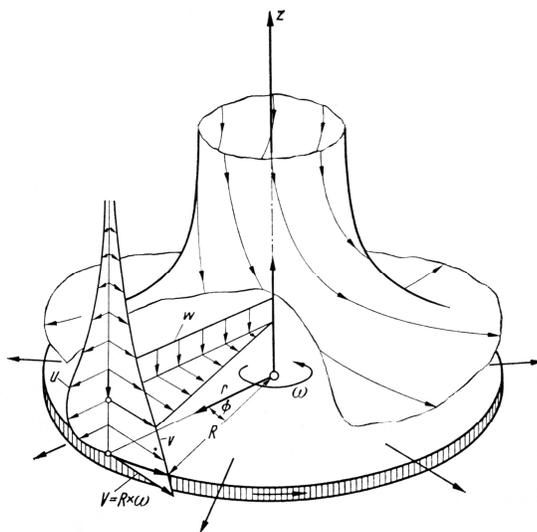


Figure II.3 : Distribution des vitesses près d'un disque tournant d'après [75].

Cette équation peut être décomposée en deux équations, stationnaire et non-stationnaire.

Le champ de concentration stationnaire est obtenu par l'intégration de l'équation précédente

avec :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.3})$$

L'expression du gradient de concentration à l'interface conduit à celle du courant sachant que :

$$I_L = zFDS \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_0 \quad (\text{II.4})$$

Levich [72] a ainsi obtenu l'équation (II.5) reliant le courant limité par le transport de matière à la vitesse angulaire du disque :

$$I_L = 0.62.z.F.S.c_\infty.D^{2/3}.\nu^{-1/6}.\Omega^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

avec  $z$  : nombre d'électrons échangés

$S$  : surface de l'électrode (m<sup>2</sup>)

$F$  : constante de Faraday (96490 C/mole)

$c_\infty$  : concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte (mole.m<sup>-3</sup>)

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$\nu$  : viscosité cinématique de la solution (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$\Omega$  : vitesse de rotation de l'électrode de travail (rd.s<sup>-1</sup>)

### II-1-2-2- Dispositif de la cage tournante

C'est en 1990 que la cage tournante a été introduite en tant que méthode appropriée pour simuler à l'échelle du laboratoire les écoulements dans des pipelines, en imposant une rotation aux échantillons à des vitesses assez élevées. Ainsi, la susceptibilité des matériaux ou l'efficacité des inhibiteurs peuvent être testées, sous les conditions d'écoulements forts [19-21,76]. Comparée à d'autres méthodes d'étude du processus d'érosion-corrosion, la méthode de la cage tournante offre quelques avantages importants : une installation expérimentale simple, une préparation simple et un coût faible des coupons, le déroulement des expériences sous des contraintes de pression et de température élevées, la possibilité de tester plusieurs matériaux simultanément vis-à-vis de l'érosion-corrosion, etc....

Certains auteurs [21] se sont intéressés à l'étude de l'influence de la géométrie de la cage tournante sur la nature de l'écoulement aussi bien que sur les vitesses de corrosion. L'importance des dimensions de la cage tournante, de la vitesse de rotation, du volume du liquide et de la

nature de l'écoulement dans la détermination des vitesses de corrosion, et par conséquent, dans l'efficacité d'inhibition a été établie.

Cependant, la géométrie de la cage tournante s'est révélée trop complexe pour une résolution analytique voire même numérique de l'équation de Navier Stokes. La distribution du cisaillement n'est donc pas connue de façon quantitative, ce qui interdit d'extrapoler les résultats obtenus dans cette géométrie à d'autres géométries d'intérêt pratique (tuyau, disque, cylindre,...).

Une approche expérimentale a été proposée à l'UPR 15, pour quantifier la distribution des contraintes de cisaillement à la paroi en tout point du système, ce qui a permis d'en établir une cartographie [18]. La méthode décrite ci-dessous repose sur l'analogie flux frottement local au moyen de la technique polarographique [77].

### **a- Principe de la méthode**

L'étude des phénomènes hydrodynamiques par la méthode électrochimique, préconisée par Lin et al [78], repose sur la relation entre le gradient de vitesse au voisinage d'une paroi et le courant qui traverse une électrode affleurant la surface de cette paroi.

La méthode électrochimique utilisée est basée sur l'emploi d'une réaction d'oxydoréduction rapide contrôlée par les phénomènes de diffusion convective :  $Ox + ze^- \leftrightarrow Red$ .

Son avantage spécifique est d'atteindre les gradients de vitesse pariétaux de façon locale et instantanée grâce à l'utilisation de microélectrodes [79].

En imposant à l'électrode un potentiel différent du potentiel d'équilibre, il se produit un transfert de charges électroniques net entre l'électrode et les espèces ioniques rédox qui viennent à son contact. La vitesse de réaction étant élevée, il y'aura un large domaine de potentiel où le courant n'est pas limité par le transfert de charges électroniques. Le courant observé sera donc contrôlé exclusivement par la vitesse de déplacement des espèces vers l'électrode. Ce déplacement peut être dû à trois phénomènes : la migration due au champ électrique, la diffusion due au gradient de concentration et la convection due à la présence d'un écoulement. Par l'addition d'un électrolyte support, qui a pour rôle de réduire substantiellement le champ électrique, on peut travailler dans les conditions où la migration est négligeable. Dans ce cas, le transport de matière vers la surface de l'électrode est dû seulement à la convection et à la diffusion.

La technique consiste donc à se placer dans ces conditions de limitation diffusionnelle au niveau de la surface de transfert étudiée (électrode de travail). Dans la plupart des cas, la contre-électrode se comporte comme une électrode impolarisable (potentiel sensiblement constant) et sert ainsi de référence de potentiel, en la choisissant de grande surface devant celle de l'électrode de travail (rapport des surfaces de 1 à 100 et plus). Cependant, dans certains cas où le potentiel de la contre-électrode est susceptible de varier, on utilise aussi une électrode de référence, par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est fixé. L'électrode de travail et la contre-électrode ne doivent pas être le siège de réactions électrochimiques autres que la réaction rédox servant de traceur.

La courbe courant – tension (figure II.4) fait apparaître un plateau de diffusion dont la hauteur, proportionnelle à la concentration en réactif ( $c_\infty$ ) et au coefficient de transfert de matière ( $K_m$ ), conduit au courant limite de diffusion,  $I_L$ , donné par la relation suivante :

$$I_L = zFSK_m c_\infty \quad (\text{II.6})$$

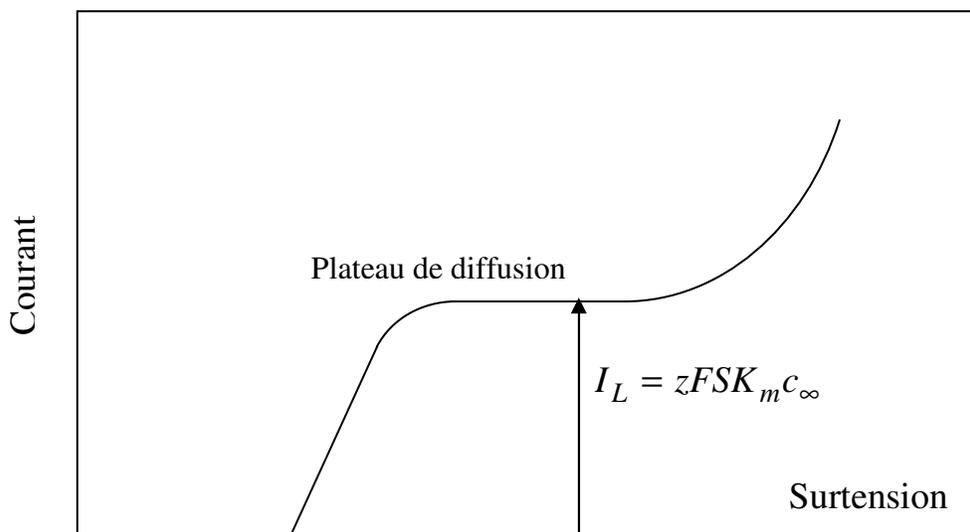


Figure II.4 : Evolution du courant pour un système redox en fonction de la surtension imposée à l'électrode.

Dans le cas d'une EDT, le coefficient  $K_m$  peut se déduire de la relation (II.5). L'utilisation de microélectrodes de taille et de géométrie particulières permet d'effectuer des simplifications dans

l'équation de convection diffusion de manière à relier le coefficient de transfert de matière aux gradients de vitesse comme il est précisé dans le paragraphe suivant.

### **b- Transfert de matière sur une microélectrode dite en paroi inerte**

La microélectrode est dite en « paroi inerte » lorsque la surface qui l'entoure est inerte au transfert. De plus, la dimension caractéristique de cette électrode (diamètre  $d$ ) est très petite devant la longueur de la paroi dans laquelle elle est insérée. On peut alors supposer que la concentration moyenne en solution de l'espèce réagissante ( $c_\infty$ ) garde cette valeur près de la microélectrode et que dans la couche limite diffusionnelle naissante, les composantes  $V_x$  (axiale) et  $V_y$  (normale) de la vitesse relative du fluide peuvent s'écrire :

$$V_x = \gamma \cdot y \quad (\text{II.7})$$

$$V_y = \beta \cdot y^2 \quad (\text{II.8})$$

où  $\gamma$  et  $\beta$  peuvent être considérés comme indépendants de la position. La composante  $V_x$  est supposée varier linéairement avec  $y$  (figure II.5), ce qui permet de définir  $\gamma$  comme étant le gradient pariétal de vitesse longitudinale, soit :

$$\gamma = \left( \frac{\partial V_x}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (\text{II.9})$$

Ces hypothèses sont toujours vérifiées dans le cas d'une couche limite laminaire et d'un nombre de Schmidt grand (1000 à 1500) et restent valables en présence de turbulence lorsque la couche limite diffusionnelle est naissante à l'intérieur d'une couche limite développée.

On suppose également que le terme de diffusion axiale peut être considéré comme négligeable devant la diffusion perpendiculaire à la paroi, ce qui donne :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (\text{II.10})$$

Cette équation est vérifiée d'après les travaux de Ling [80] et dans le cas d'une microélectrode rectangulaire de longueur  $L_e$  et de largeur  $l_e$ , pour :

$$\frac{\gamma \cdot l_e^2}{D} \geq 5000 \quad (\text{II.11})$$

L'équation de diffusion convective s'écrit alors en régime stationnaire :

$$V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (\text{II.12})$$

Pour une microélectrode, supposée rectangulaire de dimension caractéristique  $l_e$  suivant la direction principale de l'écoulement et insérée dans une paroi inerte, les conditions aux limites sont connues pour tout  $x$  et  $y$  :

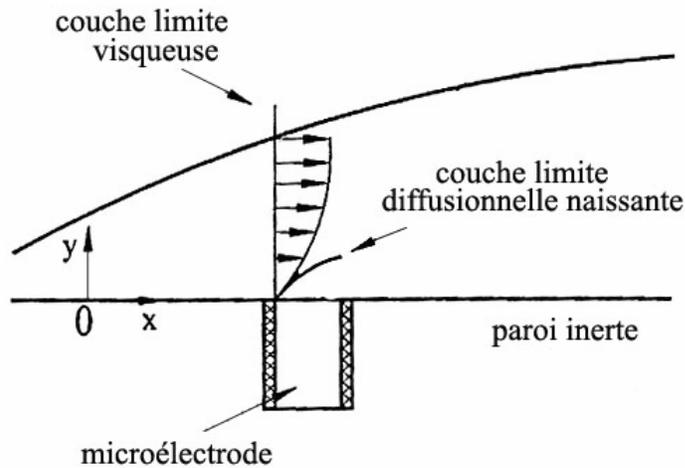


Figure II.5 : Profil de vitesse au voisinage de la paroi inerte

- $\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = 0$  : pas de transfert de masse à la paroi inerte
- $c = c_\infty$  : concentration constante au cœur de l'écoulement ( $y \rightarrow \infty$ )
- $c = 0$  : au niveau de la surface de l'électrode ( $y=0$  ; réaction infiniment rapide)

La résolution de cette équation aboutit à une intensité de courant limite à la microélectrode, donnée par la relation suivante [81,82] :

$$I_L = 0.807.z.F.S.c_\infty \left(\frac{D^2 \gamma}{l_e}\right)^{1/3} \quad (\text{II.13})$$

Reiss et Hanratty [82] montrent qu'une microélectrode circulaire de diamètre  $d$  donne le même flux stationnaire que celui donné par une électrode rectangulaire dont la largeur est  $l_e = 0.82.d$ , ce qui permet d'écrire le courant limite de diffusion sous la forme :

$$I_L = 0.862.z.F.c_\infty.S.\left(\frac{D^2\gamma}{d}\right)^{1/3} \quad (\text{II.14})$$

Cette équation montre que le courant limite est proportionnel à la puissance 1/3 du gradient pariétal de vitesse. La mesure de ce courant au niveau de la microélectrode permet alors, moyennant la connaissance de la surface active de celle-ci ( $S = \pi d^2/4$ ), de la concentration et du coefficient de diffusion de l'espèce réduite ou oxydée en solution, de déterminer simplement  $\gamma$  :

$$\gamma = \frac{1}{D^2.d^5} \left( \frac{I_L}{0.216.z.F.\pi.c_\infty} \right)^3 \quad (\text{II.15})$$

Une fois le gradient pariétal de vitesse connu, on obtient la contrainte de cisaillement :  $\tau = \eta.\gamma$  où  $\eta$  représente la viscosité dynamique de la solution.

D'où  $\tau = f(I_L^3, d^{-5})$ , lorsqu'on connaît les propriétés physicochimiques de la solution :

$$\tau = \frac{\eta}{D^2.d^5} \left( \frac{I_L}{0.216.z.F.\pi.c_\infty} \right)^3 \quad (\text{II.16})$$

Nous présentons dans ce qui suit, une description de la cage tournante qui a été réalisée à l'UPR 15. Les caractéristiques de cette cage ont été choisies en s'inspirant du modèle qui existe dans l'un des laboratoires initiateurs de cette méthode, à savoir celui du Professeur G. Schmitt.

### c- Position des microélectrodes

Les microélectrodes peuvent être positionnées sur les coupons à différents endroits de façon verticale, horizontale, sur la tranche, à l'intérieur ou à l'extérieur (figure II.6). Suivant le sens de rotation de la cage, les électrodes peuvent se présenter soit en bord d'attaque, soit en bord de fuite. L'étude menée récemment au laboratoire [18] a montré que les valeurs de contraintes de cisaillement maximales sont obtenues lorsque les électrodes se trouvent en bord d'attaque, sur la tranche (position verticale), et plus précisément, lorsqu'elles sont placées au milieu du coupon.

Par conséquent dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour cette configuration en variant la distance entre les microélectrodes sur la longueur du coupon (en haut, au milieu ou en bas, voir figure II.7).

#### **d- Implantation des microélectrodes sur la surface des coupons**

Les coupons sur lesquels sont insérés les électrodes sont préparés comme suit (figure II.7) :

- Les circuits imprimés utilisés ont une épaisseur de 1,4 mm et comportent des pistes en cuivre assurant le contact électrique.
- Les coupons de dimensions (63x10x1,4) sont coupés à partir des plaquettes de circuits imprimés.
- Des trous sont percés à la position où les microélectrodes doivent être placées.
- Les microélectrodes sont revêtues d'une couche cataphorétique pour éviter les problèmes d'infiltration de l'électrolyte à travers la résine.
- Ces microélectrodes sont ensuite fixées sur la surface du coupon par une soudure à l'étain. Suite à des problèmes de crevasse rencontrés lors de nos expériences, nous avons préféré remettre une seconde couche de cataphorèse après la soudure pour assurer une meilleure isolation.
- En haut du coupon, l'autre extrémité de la piste permet de récupérer le contact avec les microélectrodes grâce à une soudure avec des fils électriques.
- Une résine est appliquée sur le coupon, directement, lorsqu'il s'agit des microélectrodes en or (diamètre de 200  $\mu\text{m}$ ) pour ajuster l'épaisseur du coupon et permettre une isolation propre sur les contacts. Pour le cas des microélectrodes en cuivre, où le diamètre est plus grand (1000  $\mu\text{m}$ ), une seconde plaque en PVC de même dimension mais de longueur inférieure est utilisée pour recouvrir le coupon muni des microélectrodes. Afin de permettre une meilleure cohésion, des rainures sont faites sur la plaque à des distances équivalentes à celles où sont positionnées les microélectrodes sur le coupon. Ces deux plaques sont ensuite collées à l'aide de la résine époxy.

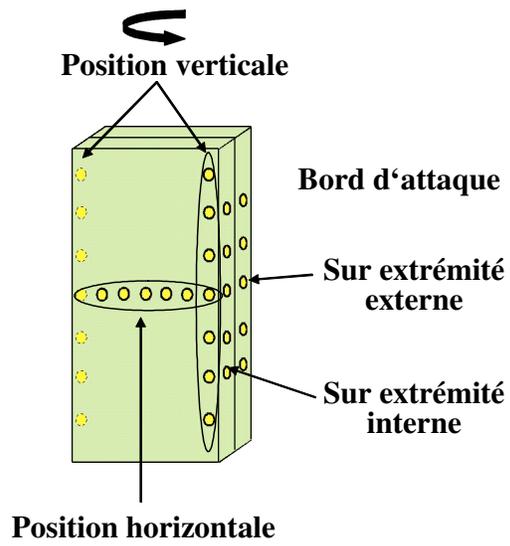


Figure II.6 : - Position des microélectrodes sur le coupon

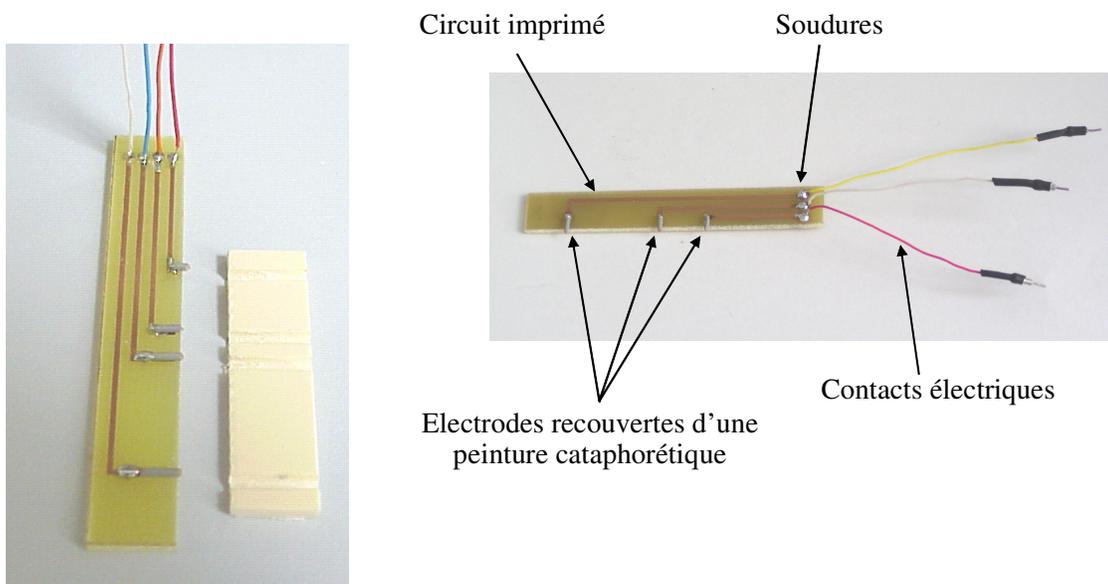


Figure II.7 : - Implantation des microélectrodes sur la surface des coupons

### **e- Dessin de la cage**

La cage comporte un couvercle creux et une tige creuse qui permettent de conduire les différents contacts à partir des coupons au multi contacteur à mercure. Six coupons peuvent être disposés sur la cage (figure II.8). Cette dernière permet de mesurer simultanément sept microélectrodes.

En ouvrant le couvercle de la cage, les contacts peuvent être facilement changés pour activer d'autres microélectrodes dans d'autres positions ou sur d'autres coupons. Finalement, quarante deux microélectrodes peuvent être placées dans la cage (sept électrodes et six coupons).

La figure II.9 montre le dispositif expérimental complet utilisé pour les mesures de la cage tournante qui comporte :

- une grande cellule en plexiglas muni de baffles en téflon pour empêcher l'entraînement du liquide lors de la rotation de la cage. Ainsi, les dimensions de la cellule et donc le volume du liquide, n'ont pas une grande incidence sur l'écoulement, contrairement aux dimensions de la cage. Ce dispositif évite aussi la formation d'un vortex important.
- une cage tournante avec des microélectrodes insérées sur des coupons en PVC.
- un multi contacteur à mercure permettant un contact entre sept microélectrodes et l'interface électrochimique.
- une chaîne électrochimique pour effectuer les mesures.
- Le moteur de la cage tournante.
- un ordinateur pour l'acquisition des mesures.

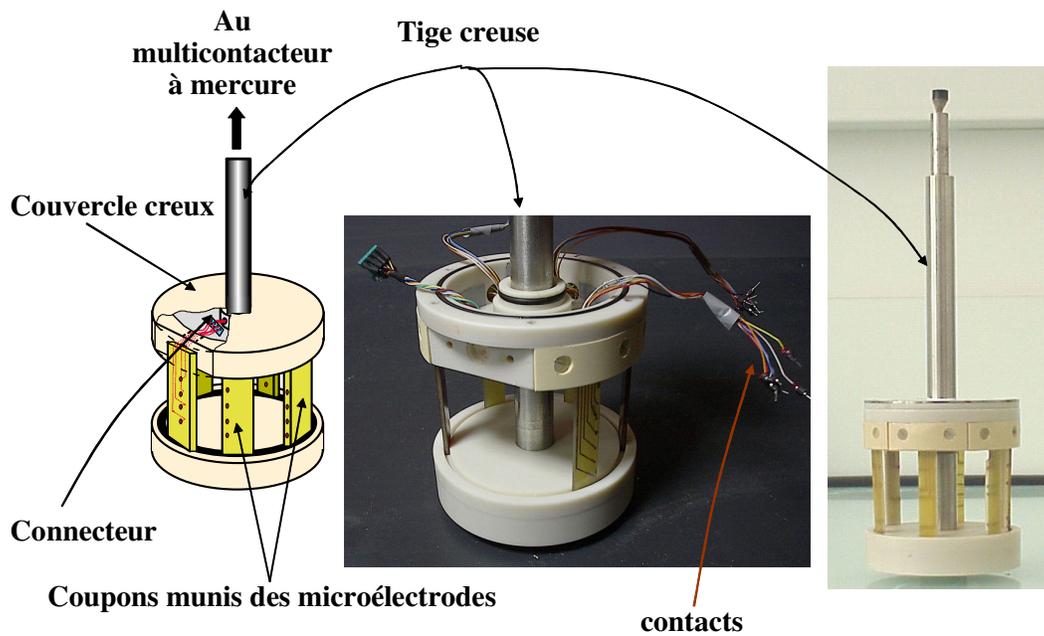


Figure II.8: Dessin de la cage tournante

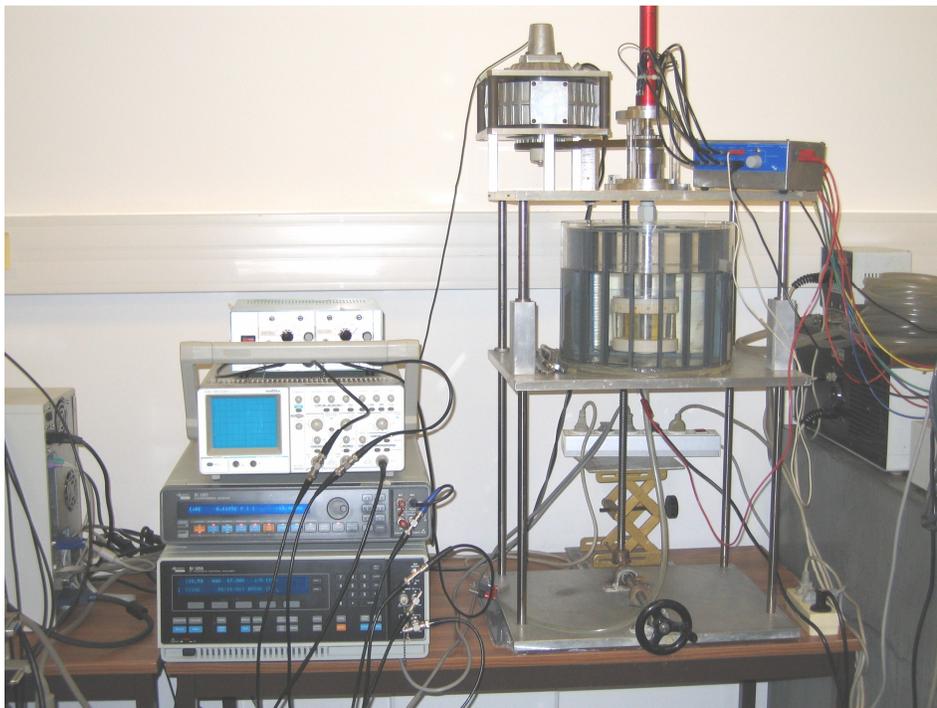


Figure II.9 : Dispositif de l'ensemble expérimental de la cage tournante.

## **f- Acquisition des mesures**

Le suivi de l'évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps est fait pour sept électrodes de façon simultanée. Le potentiel est mesuré à l'aide d'un Multimètre digital Keithley 2000 muni d'une carte de balayage pouvant scanner jusqu'à 10 voies. Le multimètre est relié à un PC via une carte IEEE. Un programme sous Labview ® a été élaboré au laboratoire afin de contrôler le multimètre. Celui-ci permet de n'enregistrer que les variations significatives du potentiel ; en effet, les tests de corrosion-érosion peuvent s'avérer très longs : le potentiel reste stable à quelques mV près pendant plusieurs jours. Ainsi, notre programme n'enregistre que les variations de potentiel supérieures à 5mV.

Quant aux autres mesures électrochimiques, nous avons opéré par étape, de manière classique, en considérant une électrode de travail à la fois.

## **II-2- Méthodes électrochimiques**

### **II-2-1- Chronoampérométrie et chronopotentiométrie**

Le courant qui traverse l'interface métal / électrolyte est enregistré en fonction du temps en imposant à l'électrode de travail un potentiel choisi à partir de la courbe de polarisation  $I=f(E)$  : c'est le principe de la chronoampérométrie.

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps en imposant à l'électrode de travail un courant constant. Lorsqu'on travaille dans les conditions du circuit ouvert ( $I=0$ ), le potentiel mesuré est appelé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion dans le cas d'une électrode métallique oxydable. A l'aide des diagrammes de Pourbaix et du potentiel de l'électrode pour un pH donné, il est possible d'identifier le processus qui se déroule à la surface ; corrosion, passivation ou immunité (voir figure IV.1). En revanche, en chronoampérométrie le courant donne la vitesse de la réaction et la quantité de charge passée en solution après avoir intégrée la courbe obtenue.

### **II-2-2- Voltampérométrie**

La voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale et à enregistrer la réponse en courant du système électrochimique. On obtient alors des courbes de polarisation  $I = f(E)$  ou des voltampérogrammes renseignant sur les processus électrochimiques mis en jeu. Les pics de courant ou les paliers

observés sur ces courbes traduisent la cinétique globale d'une réaction électrochimique dont la vitesse dépendrait de la concentration, de la nature des espèces électro-actives en solutions, des conditions hydrodynamiques et de l'état de surface de l'électrode [83,84].

La tension  $V$  mesurée et enregistrée n'est pas la tension réelle de l'électrode de travail. En effet, l'électrolyte se trouvant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence possède une conduction ionique se traduisant par une résistance  $R_e$  qui induit une tension ohmique,  $R_e \cdot I$  ; nous avons alors :

$$V = E + R_e \cdot I \quad (\text{II.17})$$

$R_e$  est la résistance de l'électrolyte (ohms),  $I$  l'intensité du courant (A) et  $E$  la tension réelle de l'électrode de travail (V).

Pour accéder au potentiel réel  $E$  de l'électrode étudiée, il faut mesurer la résistance  $R_e$  et déduire la quantité  $R_e \cdot I$  de la tension mesurée  $V$ . Pour ce faire, de nombreuses méthodes ont été mises au point [85-87] et pour ce qui nous concerne, nous avons fait appel à la méthode d'impédance électrochimique que nous décrirons dans le paragraphe II-2-3.

### II-2-2-1- Caractéristiques ( $I, \Omega^{1/2}$ ) et ( $I^{-1}, \Omega^{-1/2}$ )

Nous rappelons que l'expression (II.5) décrite par Levich pour le cas d'une réaction électrochimique rapide sur une électrode à disque tournant peut être exprimée sous la forme :

$$I_L = K \Omega^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

avec  $K$  coefficient de Levich

L'équation reliant le courant  $I$  à  $\Omega$  est une droite dans les coordonnées  $(I, \sqrt{\Omega})$ .

Cette droite passe par l'origine et sa pente correspond au coefficient de Levich  $K$ . Cette technique permet de calculer  $K$  et de déduire le coefficient de diffusion  $D$  de l'espèce électroactive.

L'équation précédente peut être représenté sous la forme  $I_L^{-1} = f(\Omega^{-1/2})$  dite de Koutecky – Levich. La droite ainsi définie a pour pente l'inverse du coefficient de Levich.

Lorsque la réaction électrochimique considérée n'est pas infiniment rapide, un courant cinétique  $I_K$  doit être pris en compte dans l'expression du courant global  $I$ , puisque les vitesses des deux processus d'activation et de diffusion deviennent comparables. Le courant global s'écrit alors sous la forme :

$$I^{-1} = I_d^{-1} + I_K^{-1} \quad (\text{II.19})$$

Cette relation montre que  $I^1$  varie linéairement avec  $\Omega^{1/2}$  et, par extrapolation à une vitesse de rotation infinie, nous déduisons  $(I_k)^{-1}$ . Ainsi, dans le cas d'une réaction électrochimique régie par une cinétique mixte, l'ordonnée à l'origine de la caractéristique  $(I^1, \Omega^{1/2})$  n'est pas nulle [72-74,88].

### **II-2-3- Techniques transitoires**

Les techniques stationnaires que nous avons décrites précédemment ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus interfacial lorsque les processus élémentaires se déroulent en série. L'emploi de techniques non stationnaires permet de mettre en évidence l'ensemble des processus élémentaires intervenant dans le processus global à l'interface métal/électrolyte, suivant leurs temps de réponses respectifs : seuls les processus rapides sont observés aux hautes fréquences, puis aux fréquences plus basses la contribution des processus plus lents se manifeste. Parmi ces techniques non stationnaires, nous utiliserons dans ce travail la spectroscopie d'impédance électrochimique et le bruit électrochimique.

#### **II-2-3-1- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

##### **II-2-3-1-1- Principe de la technique**

La mesure de l'impédance électrochimique repose sur l'analyse de la réponse d'une interface métal/électrolyte à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, autour d'un point de polarisation d'une courbe stationnaire courant-tension  $(I, E)$  du système électrochimique. La condition d'excitation du système par un signal électrique de petite amplitude permet de réaliser la mesure de la réponse dans des conditions quasi-linéaires.

Le choix du type de régulation, potentiostatique ou galvanostatique, au point de polarisation retenu pour la mesure de l'impédance est déterminé par la forme de la courbe  $I-E$  [89, 90].

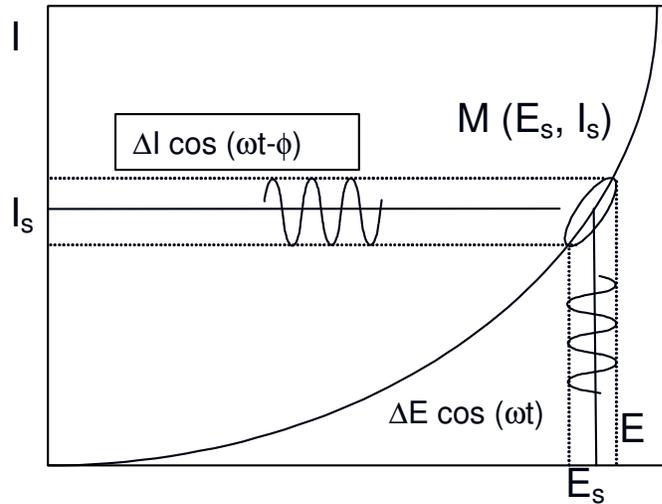


Figure II.10: Principe de la mesure de l'impédance électrochimique.

Ainsi, si l'on considère le signal perturbateur en notation complexe sous la forme :

$$X(t) = |X| \exp(j\omega t) \quad (\text{II.20})$$

où  $|X|$  est l'amplitude du signal,  $j$  le nombre imaginaire et  $\omega$  la pulsation liée à la fréquence de modulation  $f$  par  $\omega = 2\pi f$ , la réponse du système à cette perturbation aura la même forme mais déphasée d'un angle  $\phi$  :

$$Y(t) = |Y| \exp[j(\omega t + \phi)] \quad (\text{II.21})$$

La fonction de transfert définie par le rapport du signal de sortie sur le signal d'entrée dans l'espace des fréquences est de la forme :

$$Z(\omega) = \frac{Y(\omega)}{X(\omega)} = |Z(\omega)| \exp(j\phi) \quad (\text{II.22})$$

où  $X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.  $|Z(\omega)|$  est le module de la fonction de transfert.

Si  $X(\omega)$  correspond à un courant électrique et  $Y(\omega)$  à une tension complexes, alors  $Z(\omega)$  est une impédance ; cette dernière peut s'écrire aussi sous la forme :

$$Z(\omega) = \text{Re}\{Z(\omega)\} + j \text{Im}\{Z(\omega)\} \quad (\text{II.23})$$

avec la partie réelle  $\text{Re}[Z] = |Z(\omega)| \cos \phi$ , la partie imaginaire  $\text{Im}[Z] = |Z(\omega)| \sin \phi$

$$\text{le module } |Z(\omega)| = \sqrt{[\text{Re}(Z)]^2 + [\text{Im}(Z)]^2}$$

Deux représentations graphiques de cette impédance sont utilisées (figure II.11) :

- Plan complexe de Nyquist ( $Re|Z|$ ,  $-Im|Z|$ )
- Plan de Bode ( $\log|Z(\omega)|$  et  $\phi$  en fonction de  $\log f$ )

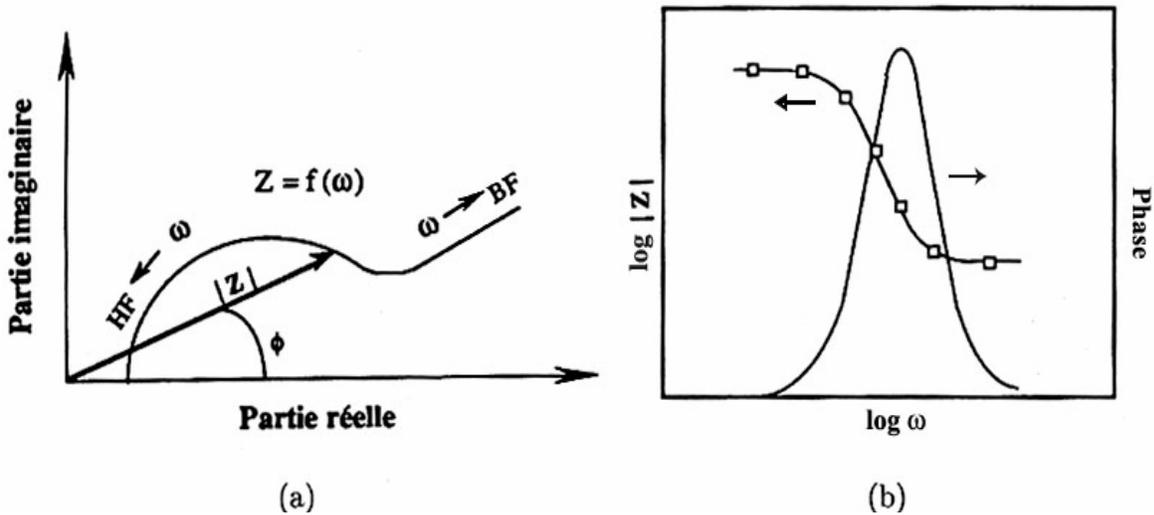


Figure II.11 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).

### II-2-3-1-2- Circuits électriques équivalents d'un système électrochimique

L'analyse qualitative et quantitative des diagrammes d'impédance permet de déterminer des paramètres cinétiques et l'une des voies adoptées consiste à utiliser des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement en fréquence de l'interface métal/solution.

En effet, l'impédance globale d'une interface métal/solution peut être assimilée à celle d'un circuit électrique équivalent dans la mesure où chaque élément du circuit a une signification physique. Ainsi, il est possible de visualiser le comportement électrique d'une électrode au moyen de différents éléments passifs (résistances, capacités, inductances) afin d'avoir une meilleure compréhension du système.

Il faut bien insister sur le fait que cette démarche n'est pas exclusive d'une modélisation directe de l'impédance du système, lorsque cela est possible, à partir des équations caractérisant l'état du système et son comportement dynamique (processus d'activation régis par une équation du type Butler-Volmer, processus de transport en volume, isothermes d'adsorption, etc...). Il existe

souvent, mais pas toujours, une correspondance entre les paramètres physiques ainsi définis et les éléments du circuit équivalent le plus pertinent.

Le circuit électrique équivalent le plus simple est celui utilisé pour représenter une interface électrochimique contrôlée par un transfert de charge pur. Il est composé d'une capacité  $C_d$  et d'une résistance  $R_t$ , branchées en parallèle et placées en série avec la résistance de l'électrolyte  $R_e$ .(figure II.12)

Le diagramme d'impédance électrochimique obtenu en présence d'un système contrôlé par le transfert de charge, est ainsi constitué d'un demi-cercle parfait décalé par rapport à l'origine. La limite haute fréquence fournit la valeur de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et la limite basse fréquence  $R(0)$  celle de la résistance de transfert de charge avec  $R(0) = R_t + R_e$  (figure II.12).

Si l'on assimile l'interface métal : solution à un condensateur, la capacité du circuit électrique équivalent représente la capacité de double couche. Elle peut être calculée à partir de la fréquence critique  $f_{max}$  (valeur pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale) et de la valeur de la résistance de transfert  $R_t$  (équation II.24).

$$C_d = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad (II.24)$$

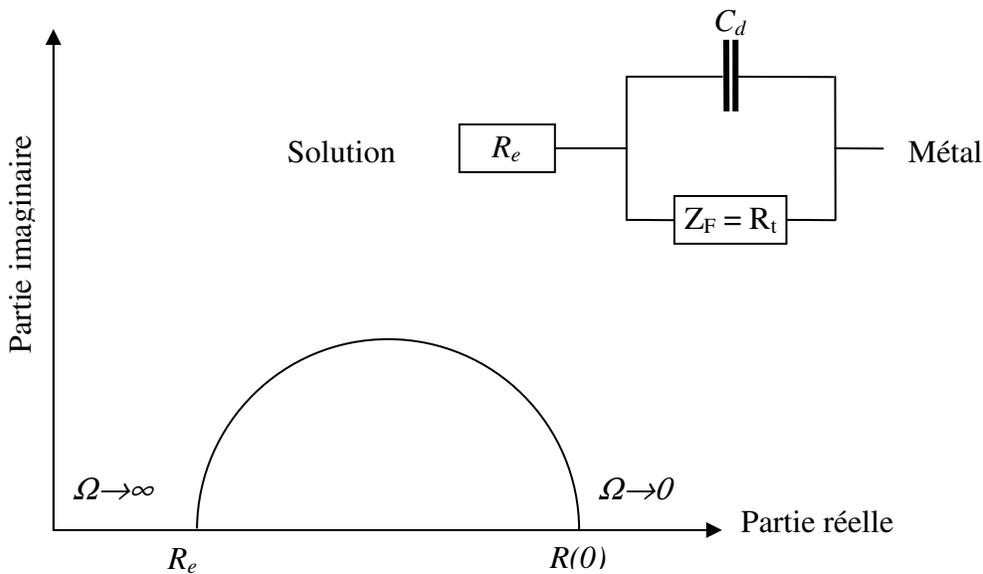


Figure II.12 : Représentation de l'impédance électrochimique et du circuit électrique équivalent dans le cas d'une cinétique contrôlée par le transfert de charge

L'impédance des électrodes solides présente souvent un degré de complexité plus élevé. Dans la plupart des cas, les diagrammes d'impédance sont plus ou moins aplatis et comportent plusieurs constantes de temps selon les mécanismes réactionnels mis en jeu. Dans ces conditions, le circuit électrique montré précédemment s'avère trop simple pour décrire le comportement du système.

Un autre exemple de circuits électriques équivalents est celui montré sur la figure II.13, propre à une cinétique régie par diffusion. Il comporte toujours la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et la capacité de double couche  $C_d$ . En revanche la résistance de transfert de charge  $R_t$  est remplacée par une impédance faradique  $Z_F$  composée d'une résistance de transfert de charge  $R_t$  et d'une impédance de diffusion  $Z_d$ . Celle-ci désigne la contribution de la surtension de concentration à l'impédance faradique et dépend des phénomènes de transport de matière dans la solution; en utilisant l'hypothèse de Nernst mentionnée plus haut [91].

$$Z_d(\omega) = R_t \frac{k\delta_n}{D} \frac{th\sqrt{j\omega\delta_n^2/D}}{\sqrt{j\omega\delta_n^2/D}} \quad (\text{II.25})$$

où  $D$  désigne le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et  $k$  la constante de vitesse de la réaction rédox considérée ( $k$  contient ici la constante de vitesse en  $s^{-1}$  et le terme exponentiel fonction du potentiel).

Lorsque  $\omega \rightarrow 0$ , l'expression  $Z_d(\omega)$  tend vers une limite réelle appelée résistance de diffusion  $R_d$  :

$$R_d = \frac{R_t k \delta_n}{D} \quad (\text{II.26})$$

Lorsque  $\omega \rightarrow \infty$ , on obtient l'impédance de Warburg [92] car,

$$th\delta_n \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \longrightarrow 1 \quad \text{d'où} \quad Z_d(\omega) = R_t \frac{K\delta_n}{D} \frac{1}{\sqrt{j\omega\delta_n^2/D}} \quad (\text{II.27})$$

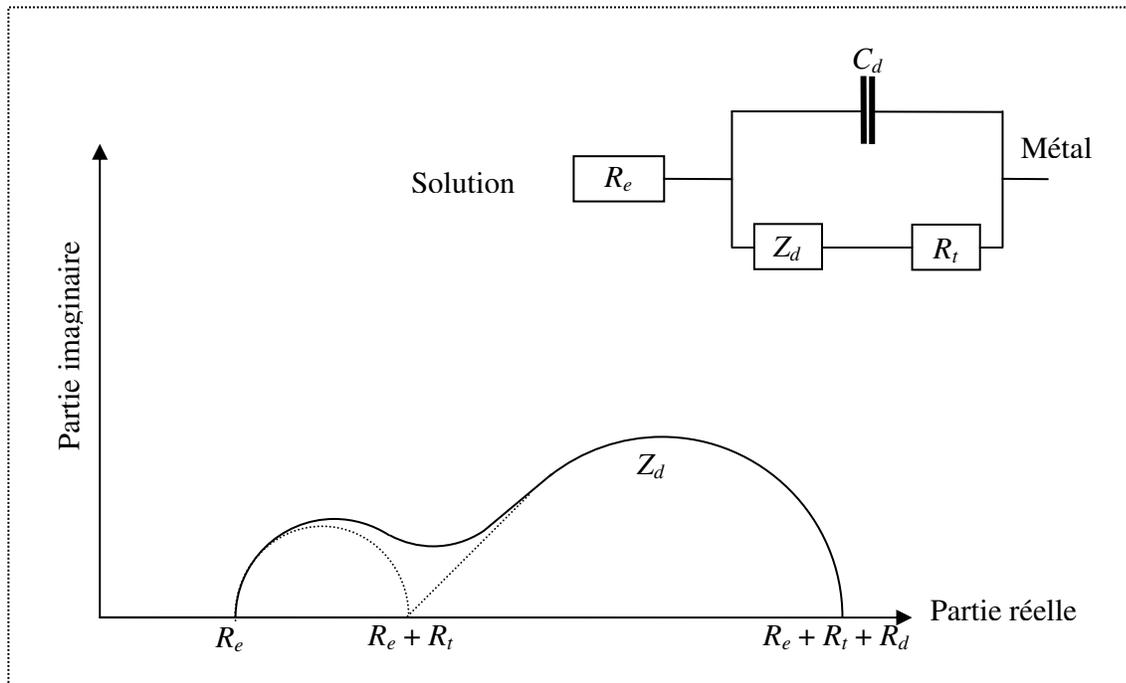


Figure II.13: Diagramme d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist et circuit équivalent dans le cas d'une interface métal/solution sous contrôle mixte activation-diffusion.

Dans tout ce qui précède, il n'a pas été tenu compte des réactions hétérogènes se déroulant à la surface (adsorption – désorption), ainsi que la présence de films plus ou moins poreux à la surface de l'électrode. De telles relaxations de recouvrement font intervenir des composantes capacitives ou inductives dans l'expression de l'impédance [89,90].

Dans le cas de la présence d'une couche idéale se comportant comme une barrière physique, empêchant tout contact entre l'électrolyte et le substrat métallique, la méthode SIE a confirmé que la réponse en fréquence d'un film protecteur sans défaut s'identifie à celle d'un matériau diélectrique, de capacité  $C_f$ , dont l'impédance est purement imaginaire [90] ; les équations correspondantes sont :

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C_f} \quad (\text{II.28})$$

$$C_f = \frac{\epsilon_f \epsilon_0 S}{e} \quad (\text{II.29})$$

où  $\epsilon_f$  est la constante diélectrique relative au film,  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide ( $8,85 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>),  $S$  la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte et  $e$  l'épaisseur du film.

Le système film-électrolyte peut être représenté par un circuit électrique comportant en série la résistance de l'électrolyte et la capacité du film protecteur (figure II.14a).

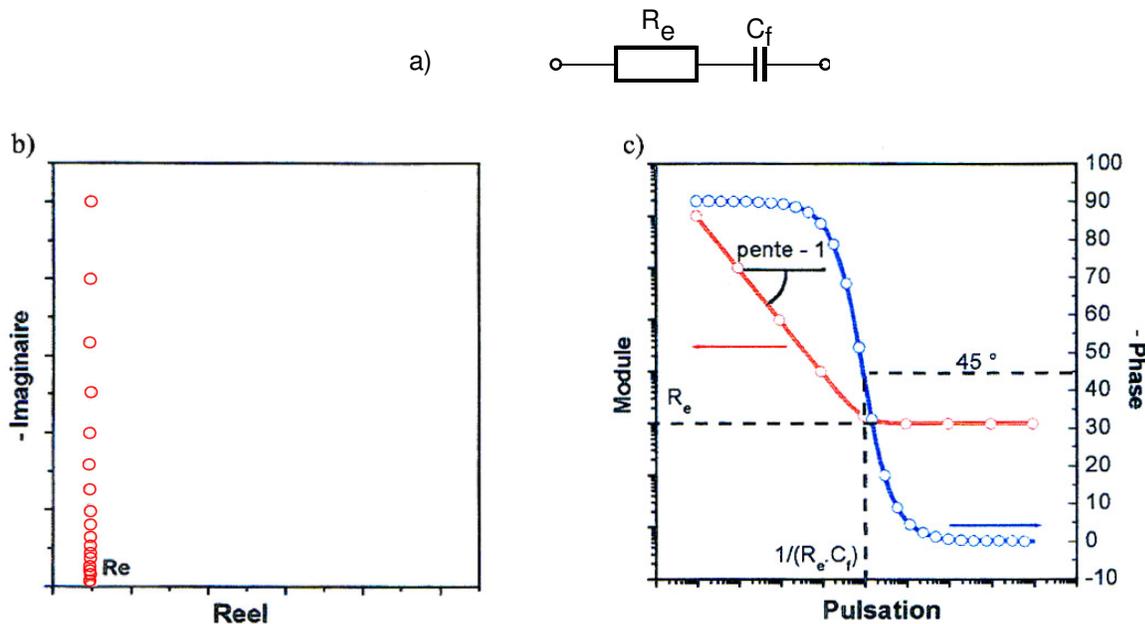


Figure II.14: Comportement électrochimique d'un film protecteur idéal ; (a) circuit électrique équivalent ; représentation de l'impédance : (b) dans le plan de Nyquist, (c) dans le plan de Bode

L'impédance d'un tel circuit est représentée dans le plan de Nyquist (figure II.14b) par une droite verticale, d'abscisse  $R_e$ . Si on utilise la représentation de Bode (figure II.14c), on obtient pour le module une droite de pente -1 en basse fréquence et une droite horizontale d'ordonnée  $R_e$  en haute fréquence. Le changement de pente s'opère à la fréquence  $\omega_c = 1/R_e C_f$ . En basse fréquence, la phase est constante et égale à  $-90^\circ$  et en haute fréquence, elle est égale à  $0^\circ$ . La transition s'opère autour de la fréquence caractéristique,  $\omega_c$  pour laquelle la phase est égale à  $-45^\circ$ . A partir de ces diagrammes, il est donc possible de calculer les valeurs des différents composants du circuit équivalent.

Ce type de comportement peut être obtenu pour des films d'oxydes très protecteurs, d'inhibiteurs ou de revêtements organiques de très bonnes qualités et sans défauts.

Cependant, il est usuel d'observer des distributions des éléments discrets avec la fréquence; on parle alors d'éléments à phase constante ("Constant Phase Elements" ou CPE).

Dans le cas d'une capacité, l'impédance de l'élément à phase constante correspondant est donnée par la relation :

$$Z(CPE) = \left( \frac{j\omega}{Y_0} \right)^{-m} \quad \text{avec} \quad m = \frac{\alpha}{\pi/2} \quad (\text{II.30})$$

où  $Y_0$  dépend de la fréquence.

$\alpha$  est l'angle de phase de la CPE en radians.

$m$  est la puissance de la CPE (grandeur sans unité), comprise entre 0 et 1.

On peut noter que lorsque  $m=1$ , le CPE est équivalent à une capacité idéale avec  $Y_0 = C$ . En général, la capacité équivalente  $C_{eq}$  est donnée par:

$$C_{eq} = \frac{Y_0 \omega^{m-1}}{\sin m \frac{\pi}{2}} \quad (\text{II.31})$$

En général, cet élément est introduit dans le circuit équivalent à la place des capacités pour rendre compte de légers écarts observés par rapport à un comportement purement capacitif. Cependant, il reste sujet à de nombreuses controverses concernant sa signification [93]. Les valeurs de  $m$  sont généralement comprises entre 0.5 et 1.

L'étude du comportement d'un système métal-film-électrolyte consiste souvent à suivre l'évolution de ses propriétés dans le temps. A ce titre, la SIE constitue un outil très performant : la variation des valeurs des différents composants du circuit peuvent être des indicateurs de modifications physico-chimiques du système en évolution. La difficulté majeure se situe souvent dans l'interprétation de ces variations. De plus, il est mathématiquement possible qu'un grand nombre de circuits électriques équivalents simulent la même impédance. Il est donc utile de compléter les résultats par d'autres méthodes de caractérisation afin que le circuit électrique équivalent ait un vrai sens physique.

Le traitement des diagrammes d'impédance obtenus a été effectué par une méthode d'ajustement, élaborée à l'UPR 15, qui est fondée sur l'emploi d'un simplexe permettant d'optimiser les paramètres d'une fonction théorique (éventuellement les éléments d'un circuit équivalent) en minimisant les écarts de cette fonction à chaque fréquence avec l'impédance expérimentale.

## II-2-3-2- Mesure du bruit électrochimique

### II-2-3-2-1- Introduction

Actuellement, Il n'existe pas de définition normalisée du bruit électrochimique. Cependant, il est généralement admis que le bruit électrochimique est constitué de l'ensemble des fluctuations de courant, de potentiel ou de résistance générées par l'interface métal/électrolyte. Le terme de bruit électrochimique doit son nom de «bruit» à l'allure souvent aléatoire du signal et au fait qu'il a été longtemps impossible de distinguer dans ce signal les composantes dues aux phénomènes électrochimiques d'une part et celles dues au bruit instrumental d'autre part [94].

Depuis quelques années, les mesures de bruit ont pris un essor important grâce au développement des moyens d'acquisition et de traitement des données [95,96]. Le but de cette analyse est d'obtenir des informations sur les événements à l'origine des fluctuations (piqûres, bulles, contacts électrode-particules...) et d'accéder à une description plus fine des phénomènes à l'interface. Ainsi, la mesure simultanée des fluctuations de courant (ou de potentiel) et de fluctuations de résistance d'électrolyte permet de séparer les différentes composantes. Les fluctuations de potentiel, de courant ou de résistance d'électrolyte sont liées aux effets d'écran et aux effets de concentration des espèces en solution. Rappelons que la limite en haute fréquence de l'impédance électrochimique est égale à la résistance d'électrolyte.

Un dispositif a été mis au point par F. Huet et C. Gabrielli, à L'UPR 15, afin de mesurer simultanément les fluctuations de courant ou de potentiel selon la régulation et les fluctuations de la résistance d'électrolyte.

Nous développerons dans ce qui suit le cas de la régulation potentiostatique que nous avons utilisée dans le cadre de notre étude.

### II-2-3-2-2- Principe de la méthode

Les événements aléatoires se déroulant à la surface de l'électrode peuvent provoquer des fluctuations de potentiel (ou de courant) et de résistance d'électrolyte. Les fluctuations de ces grandeurs sont caractérisées soit dans le domaine temps par leurs enregistrements temporels, soit dans le domaine fréquence par leurs densités spectrales.

Le principe de la technique consiste à superposer à la tension continue  $V$  une composante sinusoïdale  $v_{100}$  en haute fréquence ( $f_{100} = 100$  kHz) [97,98] :

$$v_{100}(t) = V_{100} \sin(2\pi f_{100} t) \quad (\text{II.32})$$

où  $V_{100}$  représente l'amplitude de la tension alternative. A 100 kHz l'impédance électrochimique est réduite à la résistance d'électrolyte car la capacité de la double couche électrique est court-circuitée.

Cela est vrai pour la plupart des systèmes électrochimiques et spécialement en milieu aqueux. Le courant qui traverse la contre-électrode peut alors s'écrire :

$$I + I_{100}(t) + \Delta I(t) \quad (\text{II.33})$$

où  $I$  correspond au courant continu,  $\Delta I$  les fluctuations du courant et  $I_{100}$  la composante à 100 kHz dont l'amplitude est inversement proportionnelle à  $R_e$ .

Le montage électrique (figure II.15) représente le convertisseur réalisé qui permet d'extraire du signal en courant mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence les composantes  $\Delta R_e(t)$  et  $\Delta I(t)$  par une mesure séparée à l'aide de deux voies :

La voie 1 permet la mesure de fluctuations de courant. A l'entrée, le signal est amplifié d'un facteur  $G_1$ , ensuite la composante continue  $I$  est éliminée par le décaleur et la composante à 100 kHz est éliminée par un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est égale à 10 kHz. A l'entrée de l'analyseur, les fluctuations de courant sont ainsi obtenues :  $RG_1 \Delta I(t)$

Dans la voie 2, la composante continue 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 à 100 kHz est redressée par une diode et un filtre passe bas dont la fréquence de coupure est égale 10 kHz.

Les fluctuations de la résistance d'électrolyte se traduisent par des fluctuations du signal de sortie  $v_{Re}$  :

$$\Delta v_{Re}(t) = b \Delta (1/R_e) = -(b/R_e^2) \Delta R_e \quad (\text{II.34})$$

où  $R_e$  est la résistance d'électrolyte moyenne du système et  $b$  est un coefficient de proportionnalité.

La validité de l'équation est vérifiée et la constante  $b$  est mesurée par une procédure de calibration. Cette procédure consiste à remplacer la cellule électrochimique par une boîte de résistances variables et de mesurer la valeur de  $v_{Re}$  pour chaque valeur de résistance.

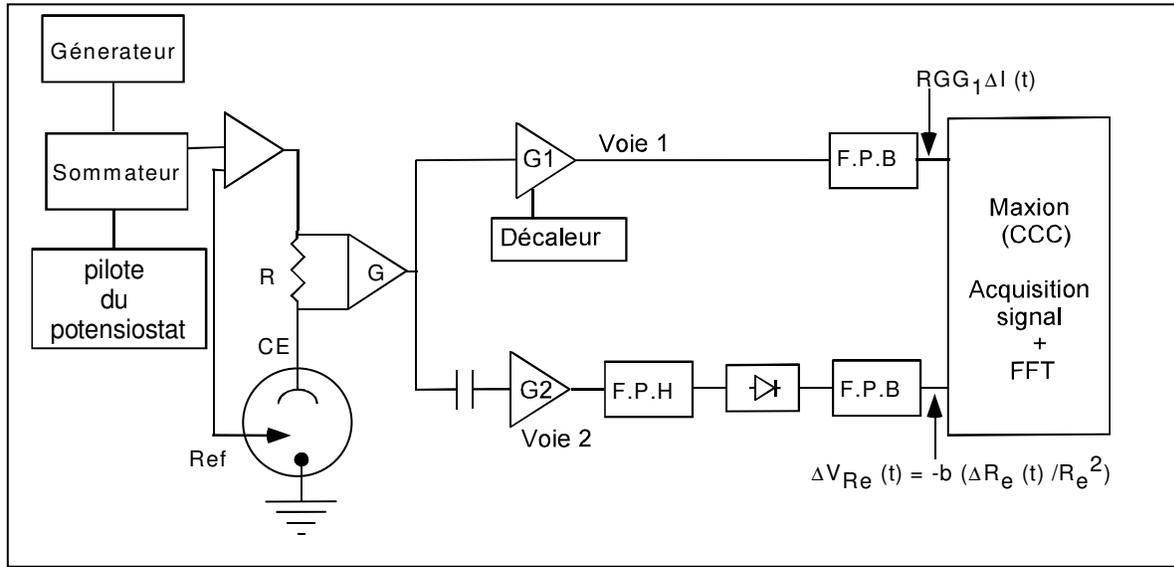


Figure II.15 : Dispositif expérimental permettant de mesurer simultanément les fluctuations de courant et les fluctuations de la résistance d'électrolyte en mode potentiostatique.

Pour le traitement du signal, nous utilisons un analyseur de Fourier qui dispose de quatre voies d'entrée et qui permet d'échantillonner, convertir, et traiter un signal  $X(t)$  issu d'une chaîne de mesure. La conversion analogique numérique se fait avec un convertisseur 12 ou 16 bits à une fréquence d'échantillonnage comprise entre 0.2 et 100 kHz, chaque signal étant enregistré sur  $M = 2048$  points. L'analyseur calcule la transformée de Fourier  $X_T(m\Delta f)$  de chaque séquence grâce à un algorithme de FFT (Fast Fourier Transform).

$$X_T(m\Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) \exp(-2\pi j.m\Delta f.n\Delta t) \quad (\text{II.35})$$

où  $m$  est un nombre entier :  $0 \leq m \leq M/2$ ,  $\Delta t$  est l'intervalle de temps entre deux échantillons :  $\Delta t = T/M$  et  $\Delta f$  est la résolution en fréquence :  $\Delta f = F_e/M$

La densité spectrale de puissance (DSP) élémentaire du signal  $X(t)$  est :

$$\psi_x(m\Delta f) = \frac{2}{T} |x_T(m\Delta f)|^2 \quad (\text{II.36})$$

où le facteur 2 permet de prendre en compte l'influence des fréquences négatives, mais en réalité la DSP de  $X$  est calculée en moyennant  $N$  DSP élémentaires :

$$\psi_x(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_T(m\Delta f)|^2 \quad (\text{II.37})$$

Cette DSP est définie pour  $M/2$  fréquences allant de  $\Delta f = F_e/M$  à une fréquence maximale  $F_{max} = \frac{M}{2} \Delta f = F_e / 2$ . Cependant, à cause du filtre antirepliement, nous ne tenons pas compte, ni des fréquences supérieures à  $0,8 F_{max}$ , ni de la fréquence nulle.

L'analyseur calcule simultanément les DSP des deux signaux de sortie  $X(t)$  et  $Y(t)$  selon l'équation (II.37), ainsi que la DSP croisée (interspectre) selon la relation suivante :

$$\Psi_{xy}(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n Y_{T,i}(m\Delta f) \cdot X_{T,i}^*(m\Delta f) \quad (\text{II.38})$$

où le signe \* désigne la quantité complexe conjuguée.

L'erreur relative sur la DSP mesurée, moyennée sur les  $N$  spectres, est due à la durée finie  $NT$  des acquisitions. Cette erreur est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{II.39})$$

où  $N$  est le nombre de DSP élémentaires moyennées

### II-2-3-2-3- Procédure de mesure

L'analyseur de spectre travaille avec des blocs d'acquisition de  $M = 2048$  points, la DSP est calculée pour  $M/2$  fréquences dans la gamme de  $F_{max}/1024$  à  $F_{max}$ .

La mesure de la DSP est effectuée pour des fréquences allant de 5 mHz à 50 kHz (limite supérieure imposée par l'analyseur), en analysant successivement différentes bandes de fréquences.

Le tableau suivant montre les fréquences, le nombre de moyennes  $N$ , la durée d'une acquisition et la précision de nos mesures.

$F_{max}$ (Hz)	0,5	5	10	50	100	500	1000	5000
N	20	20	15	20	15	20	15	20
Temps d'une acquisition (s)	2000	200	102	20	10	2	1	0.2
Précision (%)	22	22	25	22	25	22	25	22

#### **II-1-4- Instrumentation**

Les dispositifs utilisés pour les mesures électrochimiques stationnaires et transitoires sont représentés sur les figures II.5 Et II.15. Ils comportent :

- une cellule électrochimique munie de trois électrodes.
- un dispositif d'électrode tournante (figure II.1) ou de cage tournante figure II.5).
- un potentiostat-galvanostat (Solartron SI 1287) pour contrôler le potentiel ou le courant de l'électrode de travail.
- un analyseur de fonction de transfert (AFT) de marque Schlumberger, série Solartron 1250, composé d'un générateur qui envoie une perturbation sinusoïdale au potentiostat et d'un analyseur qui calcule la fonction de transfert  $\Delta E(\omega) / \Delta I(\omega)$ .
- un filtre Kemo VB F8 qui augmente le rapport signal/bruit, ce qui permet à l'AFT d'opérer avec une sensibilité accrue.
- d'un oscilloscope permettant de visualiser les signaux d'entrée et de sortie et de s'assurer ainsi, de la validité des mesures.
- un analyseur de spectres « Concurrent Computer 5450 » pour l'analyse du courant, potentiel et de la résistance de l'électrolyte.
- des ordinateurs qui pilotent les analyseurs et qui réalisent l'acquisition de traitement de données.

#### **II-3- Méthodes d'analyses de surface**

La compréhension des phénomènes interfaciaux nécessite d'une part une identification des produits de réaction, dans la cellule électrochimique et en particulier à l'interface étudiée et d'autre part une connaissance de l'état de surface de l'électrode, siège du transfert électronique. Les méthodes d'observation et d'analyse de surfaces des électrodes peuvent compléter l'étude cinétique du système électrochimique considéré par la mise en évidence de certaines espèces sur l'électrode et par l'obtention de données concernant sa morphologie.

##### **II-3-1- Microscopie électronique à balayage**

La morphologie des électrodes dans les différentes conditions a été caractérisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Cette technique est particulièrement bien adaptée à nos

expériences car elle permet l'observation directe de l'état de surface des électrodes avant et après attaque dans le milieu d'étude.

Le principe du MEB consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteur respectif, les électrons secondaires et rétrodiffusés.

Le microscope utilisé est de marque LEICA STEREOSCAN 440 piloté par le logiciel LEO.

Il est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (SDE) qui permet l'analyse qualitative et parfois quantitative par rayon X des divers éléments chimiques présents à la surface de l'électrode de travail.

### **II-3-2- Microscopie à Force Atomique**

Les observations au MEB permettent d'atteindre assez facilement l'échelle micrométrique mais l'échelle nanométrique est accessible grâce à la Microscopie à Force Atomique (AFM) qui permet, en plus, d'évaluer la rugosité de l'échantillon étudié à une échelle bien inférieure à celle des profilomètres.

L'AFM est donc l'une des méthodes d'observation et d'analyse aisée d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements (ultra vide, air, eau, huile...).

Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon.

Le principe de cette technique repose sur un balayage de surface à l'aide d'une pointe dont la force d'interaction avec la surface est asservie.

Plusieurs modes de fonctionnement peuvent être utilisés. Dans notre cas, le mode tapping à l'air a été choisi pour les observations des micelles.

Le schéma de l'ensemble est détaillé en annexe où nous présentons également les caractéristiques des pointes utilisées.

### **II-3-3- Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une technique très classique d'identification et de caractérisation de la structure cristalline des matériaux.

Les spectres des rayons X des oxydes de cuivre ont été effectués au moyen d'un goniomètre horizontal Philips automatique avec une source X de molybdène.

Les courbes intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction sont enregistrées et traitées par un micro-ordinateur. Les valeurs angulaires expérimentales des différents pics de diffraction sont comparées à celles trouvées dans la base de données ASTM relatives à toutes les formes cristallines des oxydes et hydroxydes de cuivre qui peuvent être envisagées, ce qui permet l'identification de la nature et de la structure cristalline des composés présents.

#### **II-3-4- Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de la matière qui permet d'obtenir des informations aussi bien chimiques que structurales sur l'espèce étudiée. L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu matériel. Il a été prévu théoriquement par Smekal en 1923 et mis en évidence expérimentalement en 1928 par Raman [99]. Un spectre Raman complet donne des informations sur la composition chimique et l'organisation cristalline du matériau [100]. Cette technique donne la possibilité d'analyses in situ en solution aqueuse.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre Raman de marque DILOR modèle OMARS89. La lumière excitatrice utilisée dans ce travail provient de deux lasers, le premier est un laser argon Spectra-Physics modèle Stabilite 2013 avec en particulier une raie verte égale à 514.5 nm et l'autre un laser hélium-néon Spectra-Physics modèle 127 avec une raie rouge à 632.8. Le faisceau d'un diamètre d'environ 1 $\mu$ m, est focalisé sur un échantillon grâce à un microscope qui sert aussi à collecter la lumière Raman diffusée. Des objectifs de grossissement 10, 50, 80 et 100 peuvent être utilisés.

#### **II-3-5- Spectroscopie de photoélectrons X**

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une méthode d'analyse de surface basée sur la détermination de l'énergie de liaison des électrons de cœur émis par effet photoélectrique. Outre l'analyse élémentaire de la surface, cette méthode permet dans de nombreux cas de distinguer les différents états des atomes (degré d'oxydation, environnement chimique). Sa sensibilité à la surface (5 à 10 nm) découle des faibles valeurs des libres parcours moyens des électrons dans la matière [101].

Le spectromètre utilisé dans ce travail pour analyser les surfaces des électrodes de cuivre est un ESCALAB 250i-XL (ThermoElectron Corporation). Il se compose d'une source de rayons X

monochromatique, d'un analyseur hémisphérique qui permet de déterminer l'énergie cinétique ( $E_C$ ) des photoélectrons et ainsi d'en déduire leur énergie de liaison ( $E_L$ ) selon la relation :

$$h\nu = E_C + E_L.$$

La bande passante de l'analyseur est fixée à 20 eV, ce qui permet d'obtenir des spectres avec une bonne résolution en énergie (0,3 à 0,5 eV). Les échantillons à analyser ont été irradiés avec la raie  $K_\alpha$  de l'aluminium dont l'énergie est de 1486,6 eV. L'angle de détection des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon était de 90°. L'acquisition et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide du logiciel « Avantage ».

# ***CHAPITRE III***

## ***CARACTERISATION DES SOLUTIONS DE TENSIOACTIF SOUS ECOULEMENT PAR DES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES***

## ***CHAPITRE III***

# ***CARACTERISATION DES SOLUTIONS DE TENSIOACTIF SOUS ECOULEMENT PAR DES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES***

L'utilisation de la technique électrochimique pour l'étude de la réduction de frottement a déjà fait ses preuves, notamment, sur la compréhension du rôle des polymères [5,6,102,103]. Toutefois, cette voie n'a pas été explorée de manière aussi approfondie pour les solutions de tensioactifs, ce qui nous a incité à engager une étude dans ce sens. L'objectif était double :

- d'une part, étudier le comportement d'un système connu comme étant réducteur de frottement hydrodynamique et l'effet qu'il peut avoir sur un écoulement. Nous avons choisi, en l'occurrence, un écoulement élongationnel créé par une électrode à disque tournant.
- D'autre part, vérifier la validité des principales conclusions établies, à ce jour, sur les mécanismes de réduction de frottement que nous avons rappelés dans le chapitre I, par l'utilisation de méthodes électrochimiques essentiellement mises en œuvre dans ce travail.

Des résultats nouveaux et originaux ont été obtenus et font l'objet de ce chapitre. Nous avons jugé utile de commencer cette partie d'abord par le rappel de quelques définitions de base de la rhéologie. L'introduction de ces concepts permettra de mieux apprécier et comprendre les propriétés des fluides étudiés. Le choix des paramètres de l'étude, principalement des électrolytes, sera également discuté.

### **III-1- Rappels bibliographiques**

#### **III-1-1- Fluides non newtoniens et rhéologie**

Si le modèle de fluide newtonien décrit bien la très grande majorité des fluides composés de molécules simples, il existe un bon nombre de fluides, dont certains sont d'usage très courant, qui ont un comportement plus complexe sous écoulement. La définition d'un fluide newtonien est

assez restrictive ; les contraintes de cisaillement dans ce cas sont proportionnelles au gradient de vitesse, ce qui implique que :

- dans un écoulement de cisaillement simple, les seules contraintes créées par l'écoulement sont des contraintes de cisaillement.

– la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement.

– la viscosité est indépendante du temps et les contraintes s'annulent immédiatement lorsque l'écoulement est arrêté.

Toute déviation de ces règles est le signe d'un comportement non-newtonien [104,105]. La description de ces comportements et leur interprétation en relation avec la structure microscopique du fluide constitue la discipline appelée rhéologie.

### **III-1-2- Comportement rhéologique des solutions de tensioactifs**

Les solutions de tensioactifs réductrices de frottement hydrodynamique possèdent généralement un caractère rhéologique non-newtonien du type Ostwald [102,103] :

$$\tau = k\gamma^n \quad (\text{III.1})$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement,  $k$  est l'indice de consistance,  $\gamma$  est la vitesse de cisaillement et  $n$  est l'indice de fluidité. Le paramètre  $k$  est une mesure directe de la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée : plus il est élevé, plus le fluide est visqueux.  $n$  vaut 1 quand le fluide est newtonien et est inférieur à 1 quand il est rhéofluidifiant. Les paramètres  $k$  et  $n$  sont fonctions de la concentration en tensioactif.

La viscosité apparente, qui est le rapport entre la tension de cisaillement et la vitesse de cisaillement peut alors être définie comme suit :

$$\eta_{app} = k\gamma^{n-1} \quad (\text{III.2})$$

Le comportement rhéologique des solutions dépend de leurs caractéristiques physico-chimiques. Le même composé dilué dans le même solvant peut montrer, par exemple suivant sa concentration ou suivant la vitesse de cisaillement un comportement rhéologique tout à fait différent. Par ailleurs, toute formule n'est valable que pour un domaine limité de vitesses de cisaillement qu'il sera nécessaire de préciser.

### **III-1-3- Définition de la viscoélasticité**

La réponse d'un matériau à une sollicitation mécanique n'est jamais physiquement instantanée. Cette réponse étalée dans le temps, aussi brève soit elle, traduit le caractère viscoélastique du milieu. Ainsi tout matériau est susceptible de présenter un comportement viscoélastique qu'il soit marqué ou non. En rhéologie, la loi de comportement d'un matériau viscoélastique s'écrit sous la forme d'une dépendance temporelle des relations liant les contraintes et les déformations du milieu. C'est le cas des composés réducteurs de frottement, parmi lesquels se trouvent les solutions de tensioactifs. La réponse du fluide à une déformation présente à la fois un aspect visqueux (où les contraintes sont proportionnelles aux vitesses de déformation) et un aspect élastique (où les contraintes sont proportionnelles aux déformations) [105]. On décrit alors un phénomène de relaxation caractéristique de la viscoélasticité que nous avons évoqué dans le chapitre I (paragraphe I.3.3.2).

## **III-2 Résultats expérimentaux et discussion**

### **III-2-1- Choix des paramètres de l'étude**

Dans cette étude, nous nous sommes appuyés sur les travaux de la littérature pour choisir les composés actifs. Rappelons que l'objectif principal de ce travail de recherche est de pouvoir montrer une synergie, si possible avec un même composé, entre l'inhibition de la corrosion des métaux et la réduction de frottement hydrodynamique.

Il est donc évident qu'un tel composé, s'il existe, doit résulter de recherches menées séparément dans ces domaines qu'il convient ensuite de croiser.

L'essentiel de l'étude ayant porté sur des aspects électrochimiques, nous nous sommes limités dans ce travail au choix d'un composé dont les performances en matière de réduction de frottement sont bien établies. Pour cela nous sommes inspirés notamment des travaux de Zakin et coll [57,65,106] et avons sélectionné le couple PCB/OTAC qui a déjà fait l'objet de nombreuses études. Tous les résultats témoignent des bonnes propriétés rhéologiques et réductrices de frottement que présente ce système.

Cependant, Il est à noter que nous étions contraints de travailler avec des concentrations plus faibles que celles préconisées dans la littérature.

En effet, une concentration en tensioactif égale à 5 mM est souvent utilisée en combinaison avec au minimum la même concentration en PCB. Un excès en contre-ion déterminé par le rapport

contre-ion/tensioactif,  $\epsilon$ , supérieur à l'unité est recommandé pour une meilleure efficacité de réduction de frottement. Or, en raison de la nature très visqueuse des solutions préparées, des instabilités de courant ont été enregistrées dès les plus faibles vitesses de rotation. Réduire les concentrations d'un facteur deux, nous a alors permis d'effectuer des mesures dans de meilleures conditions.

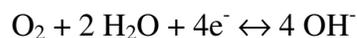
La caractérisation de la solution de tensioactif avec les concentrations choisies, ne serait-ce que pour vérifier les propriétés de réduction de frottement requises, est rendue nécessaire. D'autres informations permettant une meilleure compréhension du phénomène pourraient en découler.

Pour l'application de la méthode électrochimique, le choix du milieu d'étude revêt une importance et doit répondre à plusieurs impératifs :

- La vitesse de la réaction indicatrice doit y être suffisamment rapide pour que la cinétique globale soit contrôlée effectivement par le transport de matière.
- Les composants de l'électrolyte de base, ainsi que l'espèce électroactive doivent être totalement inertes vis-à-vis de la solution de tensioactif étudiée.
- La solution de tensioactif, ne doit donner lieu, dans le domaine de potentiel exploré, à aucune réaction électrochimique.

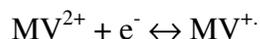
Ces contraintes, nous ont conduit à tester plusieurs traceurs électrochimiques et à rejeter l'emploi des plus usuels. Par exemple, l'hexacyanoferrate (II/III) qui est le plus largement utilisé possède des charges négatives qui peuvent se substituer au contre-ion PCB favorisant ainsi la formation des micelles sphériques au détriment de la forme cylindrique qui semble être la mieux adaptée à la réduction de frottement hydrodynamique. Le couple benzoquinone/hydroquinone, qui est connu comme système redox rapide est également exclu puisque s'effectuant en milieu acide et que la forme acide du PCB est insoluble dans l'eau rendant impossible la formation de micelles cylindriques.

Ainsi, nous avons utilisé dans un premier temps la réduction de l'oxygène, schématisée par la réaction redox suivante :



A température ambiante, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau est de  $1.8 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. [107]. Pour l'étude envisagée, cette réaction présente quelques inconvénients. En effet, elle est moins rapide que celle du couple ferri-ferrocyanure et surtout, la solubilité de l'oxygène ( $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  M à température ambiante) conduit à des courants très faibles avec des microélectrodes.

Une recherche plus poussée, nous a permis de sélectionner une autre réaction mieux adaptée [71,108,109]. Il s'agit de la réduction du dication méthyle viologène (1,1'- diméthyle- 4,4' bipyridilium) en radical mono-cation, en solution aqueuse en KCl (0.1 M), selon le schéma réactionnel, donné au paragraphe II-1-1, que nous rappelons brièvement ici :



Le milieu électrolytique étant défini, il reste à choisir la nature du métal constituant l'électrode. Celui-ci doit être inerte chimiquement vis-à-vis de la solution ; son rôle est d'assurer l'échange des électrons nécessaires à la réaction électrochimique, ce qui justifie notre choix pour l'utilisation des électrodes en or.

L'écoulement est imposé par une électrode à disque tournant. Cet écoulement est connu pour posséder une déformation de type élongationnelle dont le module est égal à  $0.36.\Omega$  ( $\Omega$  est la vitesse de rotation angulaire) [103].

### **III-2-2- Etude du transport de matière dans les solutions de tensioactifs**

L'étude du transport de matière à l'aide d'une électrode à disque tournant dans les fluides d'Ostwald a été l'objet de nombreux travaux. Hansford et Litt [110] furent les premiers à établir l'expression du flux de matière en fluide non-newtonien en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode suivant une loi d'exposant  $1/n+1$ . Des améliorations de cette expression ont été apportées par d'autres auteurs [111,112] mais la loi puissance n'a pas été remise en cause.

Les données de transport de matière sont obtenues par la mesure du courant limite de diffusion. Nous présentons, dans ce qui suit, les résultats trouvés avec les deux traceurs électrochimiques étudiés, à savoir l'oxygène dissous et le méthyle viologène.

#### **III-2-2-1-Etude par réduction de l'oxygène dissous**

Pour les raisons que nous avons évoquées ci-dessus, les concentrations utilisées pour la caractérisation de notre solution d'étude sont égales à 2.5mM en « OTAC » et 3.75mM en contre-ion (PCB). Ce système présente donc un rapport en concentration de contre-ion / tensioactif,  $\epsilon$ , égal à 1.5.

Les résultats obtenus par la mesure du courant limite de réduction de l'oxygène, en fonction de la vitesse de rotation sont illustrés sur les figures III.1 et III.2 respectivement.

Le potentiel imposé est de l'ordre de -900mV/ECS, ce qui correspond aux conditions du palier de diffusion pour la réduction de l'oxygène dissous en milieu neutre.

Sur un large domaine de vitesse de rotation et en absence de tensioactif, les valeurs de la densité de courant limite de diffusion en fonction de  $\Omega^{1/2}$  se placent sur une droite dans tout le domaine de vitesse exploré (figure III.1). Ces données suivent bien la relation de Levich (équation II.5), ce qui indique un comportement quasi-newtonien de la solution de parachlorobenzoate. Notons cependant qu'il existe une faible valeur positive de l'ordonnée à l'origine qui pourrait correspondre à un courant non diffusif dû au dégagement d'hydrogène.

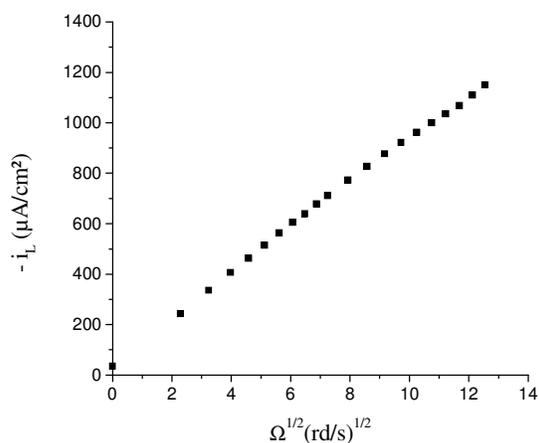


Figure III.1 : Tracé de Levich propre à la réduction de l'oxygène dissous sur une électrode à disque en or dans une solution de 3.75 mM en PCB.

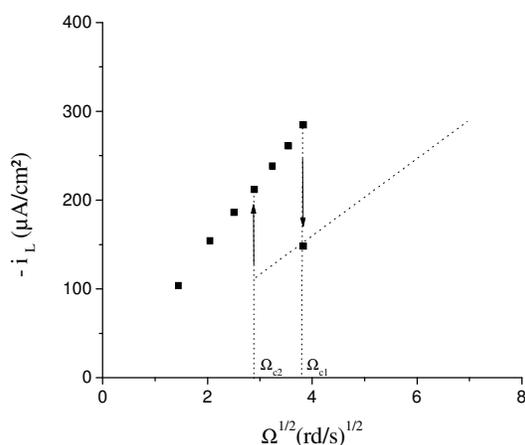


Figure III.2 : Tracé de Levich propre à la réduction de l'oxygène dissous sur une électrode à disque en or dans une solution de 3.75 mM en PCB et 2.5 mM en OTAC.

L'ajout du tensioactif à la solution de contre-ion provoque une légère diminution (quelques pour cent) de la densité de courant de diffusion à une vitesse de rotation donnée, ce qui s'explique par la légère augmentation de la viscosité et donc une diminution concomitante du coefficient de diffusion.

En présence de tensioactif, on observe pour une valeur critique  $\Omega_{c1}$  (égale à 140 tr/mn), une chute brutale du courant de près d'un facteur 2 avec l'apparition d'instabilités. En augmentant la vitesse au-delà de  $\Omega_{c1}$ , le courant moyen croît avec une loi analogue à celle du courant stationnaire (courbe en pointillée, figure III.2) avec néanmoins des valeurs plus faibles que celles

correspondant à l'extrapolation de la loi Levich. En fait, on aurait pu s'attendre à une variation différente du courant par exemple voisine de celle obtenue en écoulement turbulent avec un exposant de la vitesse de rotation plus proche de 1. Les oscillations obtenues ne peuvent donc être interprétées comme associées à de la turbulence, d'autant plus que ce phénomène se produit à des nombres de Reynolds largement inférieurs aux valeurs de nombre de Reynolds critique en fluide newtonien.

Si, à partir du régime d'instabilités, on fait décroître la vitesse de rotation, on trouve une valeur critique  $\Omega_{c2}$  (égale à 80 tr/mn) inférieure à  $\Omega_{c1}$  pour laquelle se produit la transition régime instationnaire-régime stationnaire : on décrit alors un cycle d'hystérésis.

Ce comportement est très proche de celui observé précédemment au laboratoire sur des solutions de polymères réductrices de frottement [102,39]. Une transition de même nature a également été observée pour ces solutions en écoulement dans des orifices, des fentes ou des capillaires [113-115]. Les auteurs ont attribué ce phénomène au changement brutal de la conformation du polymère de l'état de pelote statistique à l'état déroulé. Un accord quantitatif avait été trouvé entre le temps de Zimm caractéristique de la relaxation du processus moléculaire et le temps caractéristique associé à la déformation élongationnelle pour le disque tournant.

Par analogie avec ces solutions, il nous paraît intuitif d'associer le cycle d'hystérésis et les instabilités de courant que nous obtenons pour nos solutions de tensioactif à l'alignement des micelles sous forme de bâtonnets suivant les lignes de courant de l'écoulement puis à leur rupture, comme cela a d'ailleurs été confirmé par une étude effectuée récemment, dans notre laboratoire[116], qui a mis en évidence pour la première fois cette transition de premier ordre pour le cas des solutions de tensioactifs.

Sur la nature et l'origine des instabilités, deux explications peuvent être avancées : la première est reliée au comportement viscoélastique des solutions étudiées qui présentent d'ailleurs un effet Weissenberg marqué : lors de la rotation de l'électrode de travail, le liquide monte le long de l'axe de rotation alors qu'il se forme un vortex descendant à partir de la surface libre dans le cas d'un fluide newtonien à cause des forces centrifuges. Cela est dû à une contrainte le long des lignes de courant qui augmente lorsqu'on se rapproche de l'axe et qui provoque la remontée du liquide le long de l'axe. Cet effet est l'une des manifestations de l'existence d'une différence non nulle des premières contraintes normales et la marque d'un fluide viscoélastique.

La seconde explication attribue les instabilités au fait que la transition pour les micelles cylindriques s'accompagne d'une augmentation de viscosité près de l'interface solide/liquide, situation décrite comme hydrodynamiquement instable.

Par ailleurs, nous avons étudié la variation de courant limite de diffusion de réduction de l'oxygène dissous en fonction de la vitesse de rotation pour une électrode en or, dans le milieu NaCl 3%. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.3. Nous remarquons que les densités de courant de diffusion varient avec la vitesse de rotation suivant la loi de Levich ( $i \propto \Omega^{1/2}$ ) attendue normalement pour une réaction électrochimique contrôlée par la diffusion convective en liquide newtonien.

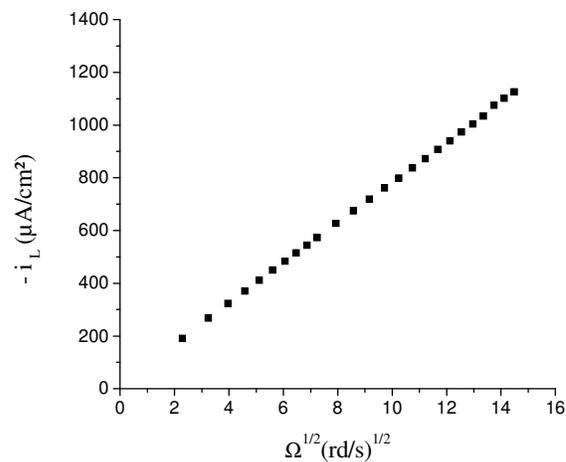


Figure III.3 : Tracé de Levich propre à la réduction de l'oxygène dissous sur une électrode en or dans une solution de 3.75 mM en PCB + 2.5 mM en OTAC.+ NaCl à 3% en poids.

Par la suite, nous avons étudié l'effet de la concentration de chlorure de sodium dans les solutions de tensioactif. Les variations de la densité de courant en fonction de la vitesse pour différentes concentrations en chlorure de sodium sont présentées sur les figures III.4.

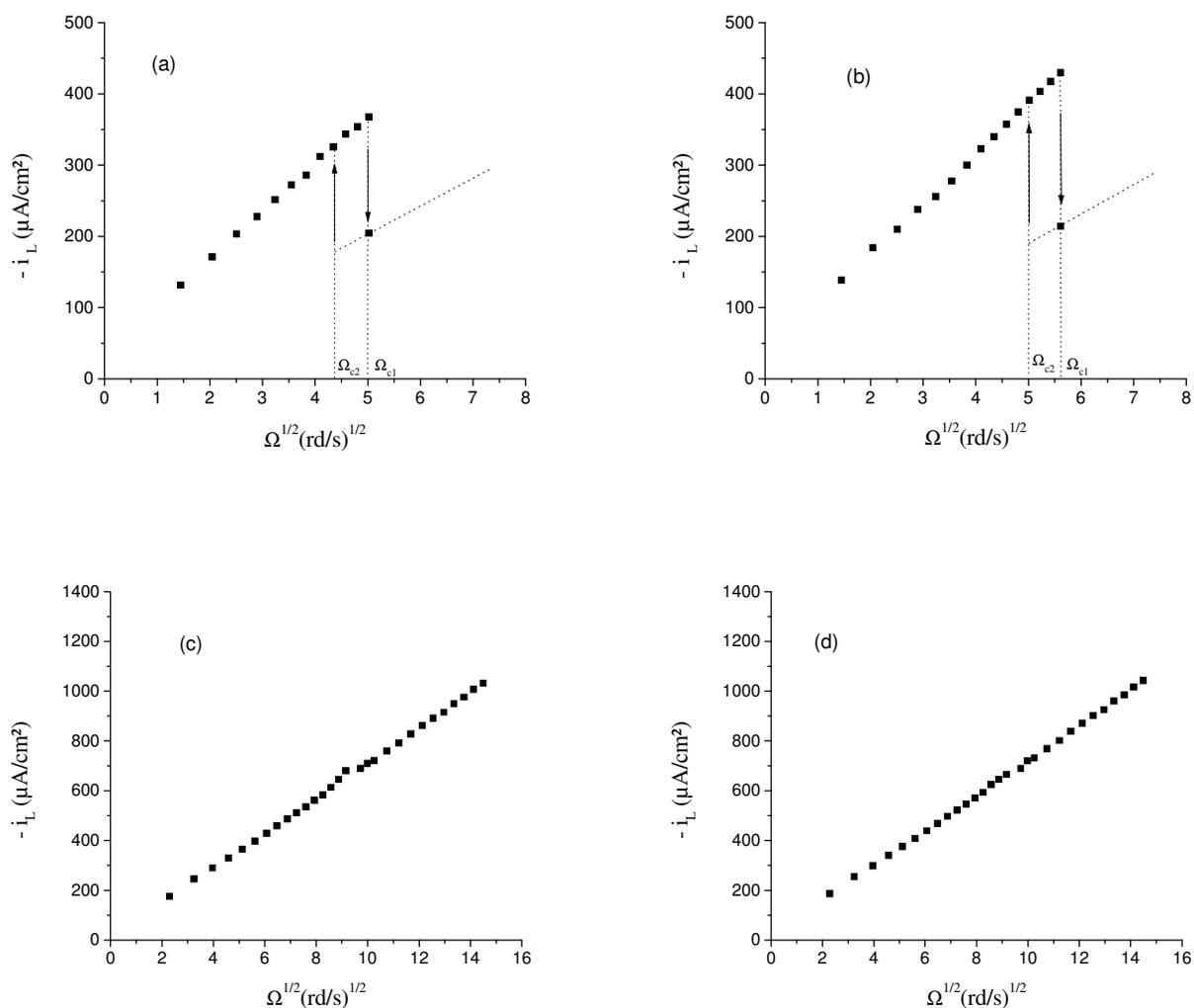


Figure III.4 : Tracé de Levich propre à la réduction de l'oxygène dissous sur une électrode en or dans une solution composée d'un mélange contenant 3.75 mM PCB + 2.5 mM OTAC + différentes concentrations en NaCl :

- (a) : 2.5 mM OTAC + 3.75 mM PCB +  $10^{-2}$  M NaCl
- (b) : 2.5 mM OTAC + 3.75 mM PCB +  $2 \cdot 10^{-2}$  M NaCl
- (c) : 2.5 mM OTAC + 3.75 mM PCB +  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl
- (d) : 2.5 mM OTAC + 3.75 mM PCB + 0.5 M NaCl

Globalement, l'allure des courbes obtenues est la même qu'en présence de tensioactif (figure III.2) pour les concentrations en NaCl allant jusqu'à  $2 \cdot 10^{-2}$  M. Cependant, nous remarquons un décalage de la transition vers des vitesses plus grandes. Ainsi, pour une concentration en NaCl de l'ordre de  $10^{-2}$  M, la transition régime stationnaire - régime instationnaire s'effectue à une vitesse

de rotation égale à 240 tr/mn (figure III.4a), alors que pour une concentration de  $2.10^{-2}$  M, ( $\Omega_{c1}$ ) est égale à 300 tr/mn (figure III.4b). Le cycle d'hystérésis étant observé lors du chemin retour correspond à des vitesses de rotation critiques ( $\Omega_{c2}$ ) de l'ordre de 180 tr/mn et 240 tr/mn pour les concentrations en solutions de NaCl de  $10^{-2}$  M et  $2.10^{-2}$  M respectivement.

Lorsque nous augmentons la concentration en sel (NaCl), nous remarquons la disparition de la transition du premier ordre et du cycle d'hystérésis. En effet, les densités de courant augmentent avec la vitesse de rotation suivant une loi puissance dans un large domaine de vitesse. Ceci est illustré par les figures III.4c et 4d correspondant à des concentrations en solutions de NaCl de l'ordre de  $5.10^{-2}$  M et 0.51 M respectivement.

La disparition du cycle d'hystérésis et des instabilités avec l'ajout de NaCl pourrait s'expliquer par un remplacement progressif dans les micelles des charges négatives du PCB par les ions chlorure provenant de NaCl. Les micelles cylindriques seraient ainsi progressivement remplacées par des micelles sphériques qui ne sont pas censées produire d'effets viscoélastiques.

En conclusion, les solutions de tensioactifs présentent un comportement newtonien tant que la vitesse est inférieure à la valeur critique caractérisant la manifestation de la transition accompagnée d'une chute brutale du courant de diffusion. Cette transition observée entre un régime stable et un régime instable est associée au changement brutal de conformation du tensioactif due à l'alignement des micelles sous forme de bâtonnets suivant les lignes de courant de l'écoulement puis à leur rupture. Cela montre l'importance du point de vue de la réduction de traînée des écoulements de types élongationnels qui ont une bonne efficacité pour orienter les micelles cylindriques. Toutefois, une étude quantitative de ces processus nécessite la connaissance des contraintes s'exerçant sur une micelle en écoulement et en conséquence la détermination des mouvements de ces micelles. Notre étude du courant de diffusion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode montre que l'on peut mettre en évidence les perturbations locales apportées à l'écoulement par les mouvements moléculaires. Néanmoins, l'emploi d'une électrode à disque tournant ne permet d'effectuer qu'une mesure moyenne sur la surface. Pour une étude plus approfondie, l'utilisation d'une microsonde ou microélectrode serait nécessaire. Cela permettrait d'apporter des informations locales concernant la déformation et la destruction des micelles dans l'écoulement.

### III-2-2-1-1- Mesures d'impédance électrochimique haute fréquence

Pour mettre en évidence l'effet d'adsorption du tensioactif à la surface du métal, nous avons déterminé la capacité de l'interface en haute fréquence  $C_{HF}$ . Ainsi, nous avons tracé les diagrammes d'impédance électrochimique en mode potentiostatique, à différents potentiels, dans un domaine de fréquence de 100 KHz à 100 Hz avec une électrode en or plongée dans des solutions contenant l'électrolyte support à différentes concentrations et pour une vitesse de rotation de 100 tr/mn. La détermination de la capacité peut être envisagée à partir du calcul de la limite haute fréquence de l'impédance d'un circuit RC en parallèle (équation II.27). Cette capacité est égale à la capacité de double couche habituelle dans le cas d'une électrode entièrement active. Lorsqu'un film organique est adsorbé, la constante diélectrique du milieu au proche voisinage de l'interface décroît et la capacité haute fréquence décroît également. L'équation II.28 montre que  $C_{HF}$  peut être déduite de la courbe  $1/\omega \cdot |\text{Im}(Z)| = f(1/\omega)$ . L'extrapolation de la courbe à la fréquence infinie ( $\omega \rightarrow \infty$ ), nous permet d'estimer la valeur de la capacité de double couche en présence d'un processus d'adsorption à la surface de l'électrode.

Les courbes de la figure III.5 rassemblent à titre d'exemple les résultats obtenus dans le milieu NaCl 3% en poids contenant 5mM OTAC et 7.5mM PCB.

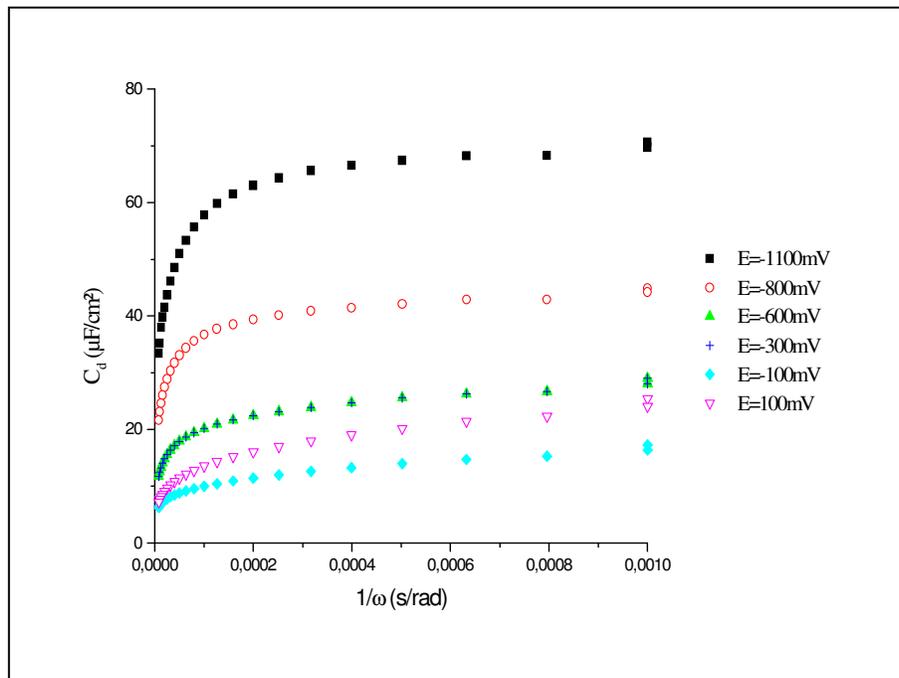


Figure III.5 : Détermination de la capacité de double couche par la mesure de l'impédance électrochimique en haute fréquence pour une électrode en or en milieu NaCl 3% en poids contenant 2.5 mM OTAC et 3.75 mM PCB et à différents potentiels de l'électrode.

Milieux \ Potentiel (mV/ECS)	C ( $\mu\text{F.cm}^{-2}$ )					
	-1100	-800	-600	-300	-100	100
0mM OTAC/7.5mM PCB/0M NaCl	19.13	9.07	5.37	4.98	4.66	5.78
5mM OTAC /7.5mM PCB/0M NaCl	12.14	11.21	7.41	4.84	4.70	6.48
5mM OTAC /7.5mM PCB/ $10^{-2}$ M NaCl	16.65	15.92	9.89	6.26	4.89	5.88
5mM OTAC /7.5mM PCB/ $5.10^{-2}$ M NaCl	22.45	18.91	13.06	8.71	7.94	9.90
5mM OTAC /7.5mM PCB / $10^{-1}$ M NaCl	31.04	24.73	16.19	9.99	9.14	12.63
5mM OTAC /7.5mM PCB/0.51M NaCl	63.68	39.23	23.35	13.56	11.04	15.45

Tableau III.1 : Détermination de la capacité de double couche par la méthode de la mesure de l'impédance électrochimique en haute fréquence pour l'interface Au/solution à différents potentiels de l'électrode.  $\Omega = 100$  tr/mn.

Dans le tableau III.1, nous regroupons les valeurs de la capacité déterminées par cette méthode pour différents potentiels de l'électrode en or dans l'électrolyte support à différentes concentrations et pour une vitesse de rotation de 100 tr/mn.

L'examen de ces résultats confirme au moins qualitativement l'action des différents composants suivant leur charge, la charge de surface du métal et le potentiel de l'électrode.

On observe globalement, sauf aux potentiels les plus cathodiques, c. à d. à partir de -1100 mV/ECS, que la valeur de  $C_{HF}$  est systématiquement plus faible que celle de la capacité de double couche en absence d'adsorption  $C_d$ , voisine de 30 à 40  $\mu\text{F.cm}^{-2}$ . Notons également que l'OTAC ou le PCB comportant tous les deux des parties lipophiles, leur adsorption éventuelle à la surface de l'or va contribuer à abaisser la constante diélectrique locale et donc la capacité.

- (i) En absence de NaCl et de surfactant cationique mais en présence de PCB (première ligne du tableau III.1),  $C_{HF} < C_d$  dans tout le domaine de potentiel et décroît lorsque le potentiel augmente. Ceci indique bien d'une part que le PCB s'adsorbe et que d'autre part, compte tenu de la présence de l'anion carboxylate, cette adsorption d'origine

coulombienne a tendance à s'accroître lorsque la charge de surface du métal devient positive.

- (ii) Lorsqu'on ajoute l'OTAC, sans NaCl (deuxième ligne du tableau III.1), on constate une légère décroissance de  $C_{HF}$  à -1100 mV/ECS et une légère augmentation aux potentiels plus positifs. Ceci peut s'interpréter par le fait qu'une partie du PCB adsorbé est désorbée pour former des micelles cylindriques avec l'OTAC, ce qui limite la diminution de  $C_{HF}$  aux potentiels positifs, et que la partie libre en solution des molécules OTAC (en concentration inférieure à la cmc) du fait de sa charge positive vient s'adsorber aux potentiels les plus négatifs.
- (iii) Lorsqu'on ajoute NaCl, les capacités augmentent régulièrement à tous les potentiels mais présentent cependant un minimum vers -100 mV/ECS. L'effet de l'adsorption du PCB est donc plus marqué que celui de l'OTAC.

Il est à noter que fort heureusement dans les mesures stationnaires décrites précédemment avec les potentiels négatifs imposés (-900 mV/ECS), la présence de NaCl ainsi que les concentrations plus faibles en OTAC et PCB, ces processus d'adsorption n'ont pas eu d'incidence importante sur les valeurs des courants de diffusion et l'interprétation reposant sur la seule intervention des processus en volume n'est pas infirmée.

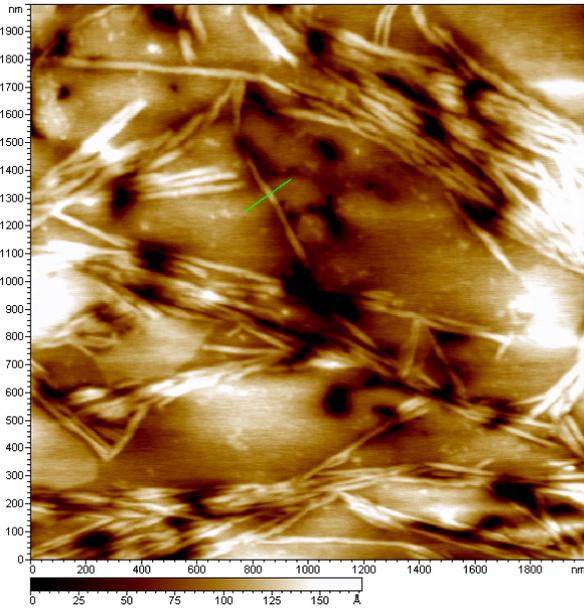
### **III-2-2-1-2-Mise en évidence des micelles cylindriques par AFM**

Nous présentons ici des observations préliminaires de micelles cylindriques obtenues au laboratoire par microscopie à force atomique (AFM). Les images ont été réalisées à l'aide du mode acoustique résonnant (ou mode tapping) à l'air. Ce mode a été choisi préférentiellement par rapport au mode contact car il permet d'examiner les échantillons en évitant leur détérioration causée par le frottement et/ou la pression de la pointe. En effet, en mode tapping, le contact entre la pointe et la surface est intermittent et le déplacement de la pointe s'effectue alors sans qu'il y ait d'effet de torsion du cantilever. Par ailleurs, les pointes dont nous disposons pour ce mode sont, de par leur rayon de courbure à l'extrémité, peu susceptibles de générer des artefacts importants de convolution de pointe, contrairement à d'autres pointes fréquemment utilisées pour d'autres modes de fonctionnement de l'AFM. Précisons de plus que les images AFM présentées ci-après ont toutes nécessité de travailler au minimum d'interaction. En mode tapping, la coordonnée verticale de la position de la pointe est asservie sur son amplitude d'oscillation. Dans ces

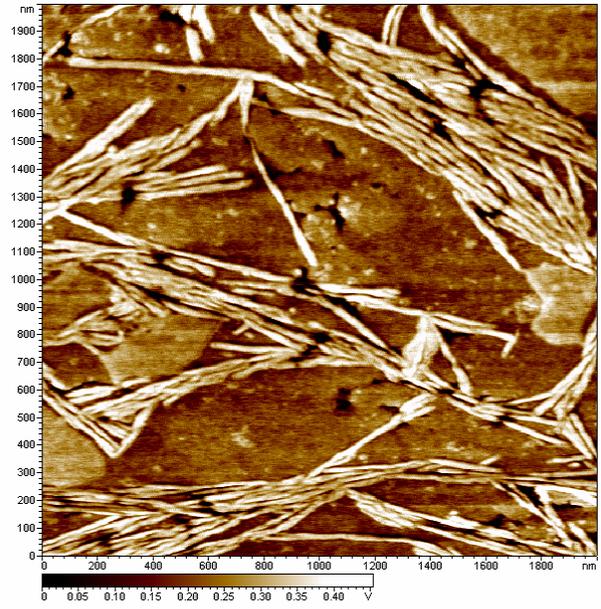
conditions, le minimum d'interaction est obtenu en déterminant la plus grande amplitude d'oscillation permettant le maintien de la pointe en contact intermittent avec la surface de l'échantillon.

Le substrat de départ utilisé ici est un disque d'or de 4 mm de diamètre très lisse (présentant une rugosité de 5 nm environ) et de 60 nm environ d'épaisseur déposé sur mica par la technique dite d'évaporation thermique sous vide. L'exposition des films d'or à l'air est évitée autant que possible de manière à minimiser les effets de contamination de surface. Ces dépôts ont été nettoyés au préalable à l'alcool puis à l'eau avant d'être imagés par AFM pour précisément confirmer l'absence de contaminants de quelque origine que ce soit. Les images AFM ainsi obtenues ne révèlent alors que les caractéristiques propres à la morphologie des dépôts d'or sur mica, bien identifiée au laboratoire. Les solutions micellaires sont alors déposées à la pipette Pasteur (quelques gouttes) sur les substrats d'or puis stockés en milieu aéré fermé jusqu'à évaporation puis séchage complet. Il a été montré que cette dernière étape exerce une énorme influence sur la capacité de nos dépôts micellaires à être imagés. Seuls les dépôts secs de tensioactifs ainsi réalisés peuvent être imagés comme le montre la figure III.6. Celle-ci représente la topographie (Fig. III.6.a) et la phase (Fig. III.6.b) d'un film d'or (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ) recouvert d'une solution micellaire correspondant à un rapport  $\varepsilon = 0.88$  (4.25 mM en OTAC et 3.75 mM en PCB). L'image de la variation de phase présente l'intérêt d'offrir des contrastes plus marqués et donc des structures plus visibles. Signalons par ailleurs que les images AFM obtenues lors de cette étude révèlent des hétérogénéités de distribution des agrégats micellaires sur les substrats d'or.

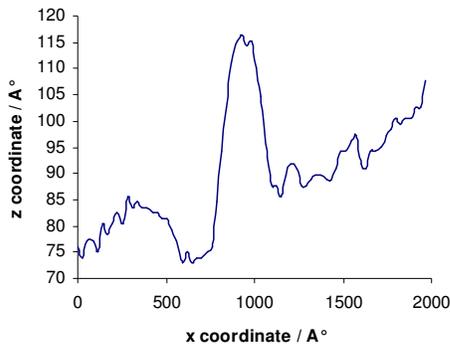
La figure III.6 fait apparaître un agrégat avec un recouvrement important de la surface par des structures linéaires sous forme de cylindres. Pris individuellement, ces derniers ont un diamètre déduit de la hauteur mesurée à partir de l'image profilométrique (figure III.6(c)) de l'ordre de 3 à 3.5 nm et une longueur entre 300 et 400 nm. La dimension suivant la coordonnée x est beaucoup plus grande que la valeur trouvée en hauteur du fait de la convolution opérée par la pointe. La valeur trouvée pour la longueur des micelles est néanmoins assez difficile à déterminer compte tenu de la densité de micelles présentes. Ces cylindres apparaissent préférentiellement sur des surfaces relativement hydrophiles [117].



(a)



(b)



(c)

Figures III.6 : Images AFM d'agrégats micellaires déposés sur un substrat or/mica. Solution : PCB (3.75 mM)/OTAC (4.25 mM) ; (a) image de topographie, (b) image de phase; (c) profilométrie suivant la ligne verte de la figure (a) transversalement à une micelle individuelle.

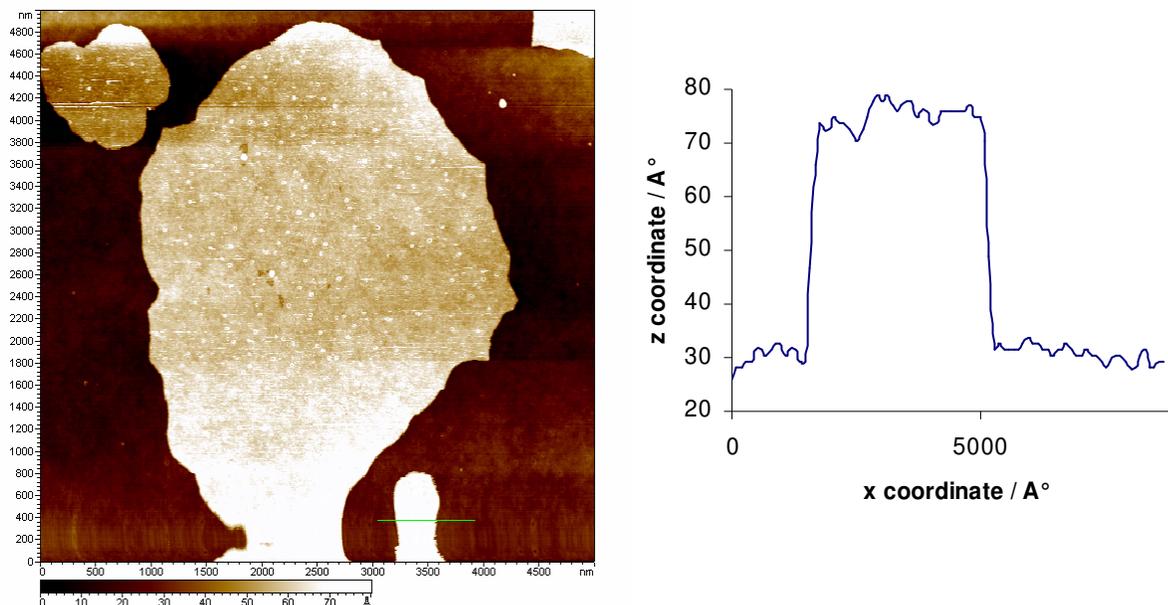
Si l'on se réfère aux résultats des mesures d'impédance (paragraphe III-2-2-1-1-), l'or se comporte comme une surface dotée d'une charge positive modérée dans un large domaine de potentiel. Ces conditions de potentiel sont inconnues pour ce protocole d'obtention des images mais on peut raisonnablement supposer qu'il en est ainsi.

On peut alors imaginer que le contre ion présent en solution (PCB) s'adsorbe en monocouche plus ou moins compacte sur le substrat d'or alors que l'adsorption de l'OTAC n'est pas favorisée. Le film de PCB peut être considéré comme une sorte de tapis présentant des interactions faibles avec les micelles à l'interface. En effet, le contre ion, du fait de la composante lipophile dans sa

structure bien incorporée au sein de la micelle, contribue à sa structuration de façon bien plus efficace que ne le ferait un anion purement inorganique comme le chlorure. La présence de l'eau est donc beaucoup moins nécessaire au maintien de la structure micellaire, ce qui explique ce paradoxe apparent de la possibilité d'observation de la micelle à l'air.

Selon Manne et coll. [118] les surfaces d'or peuvent se comporter aussi bien comme surfaces hydrophiles qu'hydrophobes où des structures linéaires, liées aux agrégats micellaires, de forme cylindrique ou hémi cylindrique sont respectivement observées.

En revanche, sur un substrat tel que le verre où la charge de surface est négative, l'OTAC peut s'adsorber fortement par la tête ammonium et on peut s'attendre à la formation d'une bicouche les deux chaînes alkyle se faisant face (figure III.7). La coupe verticale effectuée sur l'image topographique correspondante révèle une épaisseur de 4.4 nm, ce qui représente l'équivalent d'environ le double de la longueur de la chaîne hydrophobe qui vaudrait 2.44 nm d'après l'équation I.20. En tenant compte des deux liaisons C-N entre l'extrémité de la chaîne alkyle et les trois fonctions méthyle terminales, on aboutirait à une relation de la forme  $l = (n_c - 1) \times 0,1265 + 0,294$ . De plus, il ne faut pas exclure que la pointe comprime quelque peu les micelles lors des contacts, réduisant ainsi leur diamètre vertical. La dépendance ainsi démontrée de la géométrie des micelles en fonction de la nature de la surface confirme l'identité chimique des assemblages moléculaires ainsi observés que sont les micelles.



Figures III.7 : (a) Image AFM d'agrégats micellaires déposés sur le verre. (b) Profil de ligne correspondant. Solution : PCB (3.75 mM)/OTAC (4.25 mM)

En effet, il est clair que les tensioactifs forment des micelles au delà de la concentration micellaire critique (cmc). Une recherche bibliographique ne nous a hélas pas permis de déterminer la cmc de l'ammonium quaternaire utilisé dans notre étude, en l'occurrence, le chlorure d'oleyltrimethyl ammonium (OTAC). Toutefois, nous avons pu avoir celles des composés de la même famille comportant un nombre de carbone inférieur. Les valeurs des cmc obtenues soit par prédiction en utilisant la théorie ou bien par des mesures expérimentales pour différents chlorures d'alkyl triméthylammonium ( $C_nTAC$ ,  $n = 12, 14, 16$ ) sont consignées dans le tableau III.2. Il est à noter que la forme sphérique est détectée au voisinage des ces valeurs.

Tensioactif	cmc théorique (mM)	cmc expérimentale (mM)
$C_{12}TAC$	20.3	13.14
$C_{14}TAC$	4.47	2.73
$C_{16}TAC$	1.30	0.57

Tableau III.2 : Comparaison entre les valeurs de cmc théoriques et expérimentales de  $C_nTAC$  d'après la référence [119]

L'examen de ces résultats montre que les valeurs de cmc aussi bien théoriques, qu'expérimentales diminuent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyl de l'ammonium quaternaire. Nous pouvons donc, à juste titre, supposer que l'utilisation de la plus faible valeur de concentration en tensioactif considérée dans le cadre de ce travail, qui est de l'ordre de 1 mM, est au dessus de la cmc puisque, rappelons le, l'OTAC est constitué d'une chaîne alkyl comportant 18 atomes de carbone.

Nous savons également, que l'ajout d'un contre-ion approprié, notamment celui ayant une partie hydrophobe, permet de promouvoir la formation de micelles cylindriques à des concentrations beaucoup plus faibles en tensioactif, ceci est par conséquent confirmé par l'image AFM.

Une autre preuve pourrait également être apportée grâce à la prédiction du paramètre d'empilement présenté dans le chapitre I où nous avons rapporté que la forme cylindrique des micelles est observée pour des valeurs de ce paramètre comprises entre 1/2 et 1/3.

L'application de l'équation I.19 nécessite toutefois la connaissance de l'aire occupée par la tête polaire ( $a$ ), qui est déterminé généralement par voie expérimentale. En se référant aux travaux de littérature [120], nous avons constaté que les auteurs proposent une valeur typique pour les tensioactifs à têtes polaires triméthyle qui est égale à  $65 \text{ \AA}^2$ .

Cette valeur étant maintenant connue, on peut aisément déterminer le paramètre d'empilement  $p$ . Sachant que pour le tensioactif étudié, OTAC, la longueur de la chaîne hydrophobe et son volume, par application des équations (I.20) et (I.21) sont estimés à 2.44 nm et  $0.57 \text{ nm}^3$  respectivement, on peut estimer le paramètre  $p$  égal à 0.36.

Cette valeur est bien comprise entre l'intervalle [1/2, 1/3] prédisant la forme cylindrique des agrégats.

Nous faisons remarquer par ailleurs que l'ajout du contre-ion dans la solution de tensioactif peut provoquer une diminution de l'aire occupée par la tête polaire ( $a$ ). Nous avons voulu remonter à cette valeur en utilisant celle du paramètre d'empilement. Il s'avère que pour  $1/3 < p < 1/2$ , les valeurs de  $a$  correspondantes, pour le tensioactif étudié, sont  $46 \text{ \AA}^2 < a < 70 \text{ \AA}^2$ . L'aire considérée de  $65 \text{ \AA}^2$  est susceptible de se réduire après adjonction dans le milieu du contre ion, ce qui corrobore nos résultats.

Des images AFM ont été également obtenues pour des rapport supérieurs en concentration PCB/OTAC. Sur la figure III.8(a) et (b) sont présentées les images AFM de topographie sur nos

substrats de type mica/or de micelles déposées issues des solutions en tensioactif présentant un rapport  $\epsilon=1$  et  $\epsilon=2.5$  respectivement.

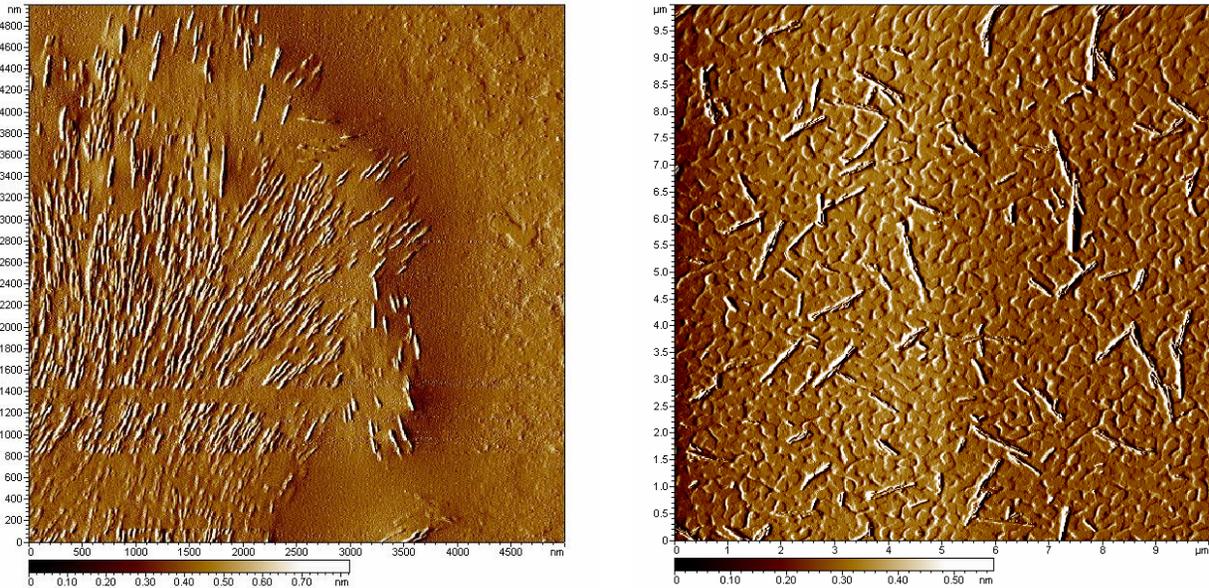


Figure III.8 : Images AFM en amplitude d'agrégats micellaires déposés sur des substrats or/mica.  
 (a) Solution : PCB (3.75 mM)/OTAC (3.75 mM) avec  $\epsilon=1$ .  
 (b) Solution : PCB (3.75 mM)/OTAC (1.5 mM) avec  $\epsilon=2.5$

On distingue sur ces figures et plus particulièrement sur la figure III.8b les caractéristiques propres au dépôt initialement présent d'or sur mica sur lesquels viennent se poser, souvent de manière enchevêtrée, des cylindres de longueurs variant entre 100 nm et 200 nm respectivement (en moyenne). On remarquera qu'il n'y a aucune orientation préférentielle de ces cylindres.

Ces observations viennent conforter nos hypothèses concernant la présence de micelles cylindriques et constituent une preuve irréfutable par rapport à leur formation.

On notera également que la longueur des micelles cylindriques obtenues augmente avec l'augmentation du rapport contre ion/tensioactif. Par conséquent, un excès en contre ion permet d'obtenir des bâtonnets plus longs, ce qui est en accord avec une efficacité meilleure de la réduction de frottement avancée dans la littérature [57,106]. Ce résultat a été confirmé par les mesures électrochimiques puisque une corrélation peut être obtenue par la mesure des vitesses critiques correspondantes à l'apparition de la transition de 1<sup>er</sup> ordre accompagnée par les instabilités de courant de diffusion avec le rapport en concentration  $\epsilon$ . En effet, une diminution des valeurs de ces vitesses a été enregistrée avec l'augmentation du rapport  $\epsilon$ . A titre

d'exemple, pour des solutions de tensioactifs présentant un rapport en concentration PCB/OTAC égal à 1, 1.5 et 2.5 correspond des valeurs de vitesses critiques  $\Omega_{c1}$  de 180, 140 et 120 tr/mn respectivement. Cette diminution des vitesses témoigne d'une meilleure efficacité de nos produits testés.

Cette étude morphologique, bien qu'encore très incomplète, semble indiquer que la procédure d'imagerie par AFM introduite ici est en mesure de fournir des éléments rigoureux pour l'interprétation de la réduction de frottements.

### III-2-2-2-Etude par réduction du dication méthyle viologène

Dans cette partie du travail, nous avons réalisé nos essais en tenant compte de la même concentration en contre-ion mais en diminuant celle du tensioactif (1.5mM au lieu de 2.5mM), ce qui implique un rapport contre-ion/tensioactif plus élevé ( $\epsilon=2.5$ ). On notera que nous n'avons pas étudié l'influence de ce rapport sur les mesures électrochimiques alors que les études rhéologiques ont montré son importance par rapport à la réduction de frottement. Nous nous sommes contenté de choisir les conditions optimales assurant un coefficient de frottement élevé [57,65,106].

Rappelons que la concentration en traceur électrochimique choisi est égale à 1 mM et que celle de l'électrolyte support, KCl est 0.1 M.

L'allure des courbes I-E de la réduction du méthyle viologène en absence et en présence du tensioactif, à une vitesse de rotation de 100 tr/mn et une vitesse de balayage de 50 mV/s, est illustrée sur la figure III.9. Le palier de diffusion est bien défini entre -770 mV et -1 V.

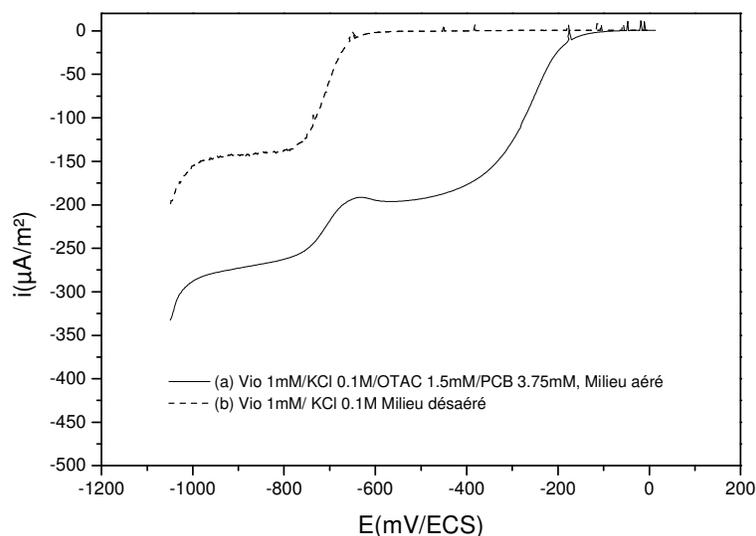


Figure III.9 : Courbes courant-tension de la réduction de  $MV^{2+}$  en absence et en présence du mélange PCB (3.75mM) / OTAC (1.5mM) obtenues à 100 tr/mn

On peut aussi observer vers  $-400\text{mV}$  une vague due à la réduction de l'oxygène résiduel dissous qui s'élimine par un barbotage prolongé d'argon (figure III.9b). Par la suite, les mesures ont été effectuées au potentiel de  $-850\text{ mV}$  et en milieu aéré puisque la présence de l'argon en solution de tensioactif favorise la formation de mousse qui peut perturber le système.

Sur les figures III.10 (a) et (b) sont présentées les variations de la densité de courant limite de diffusion en fonction de la vitesse de rotation pour une électrode en or plongée dans la solution de contre-ion uniquement et le mélange PCB / OTAC.

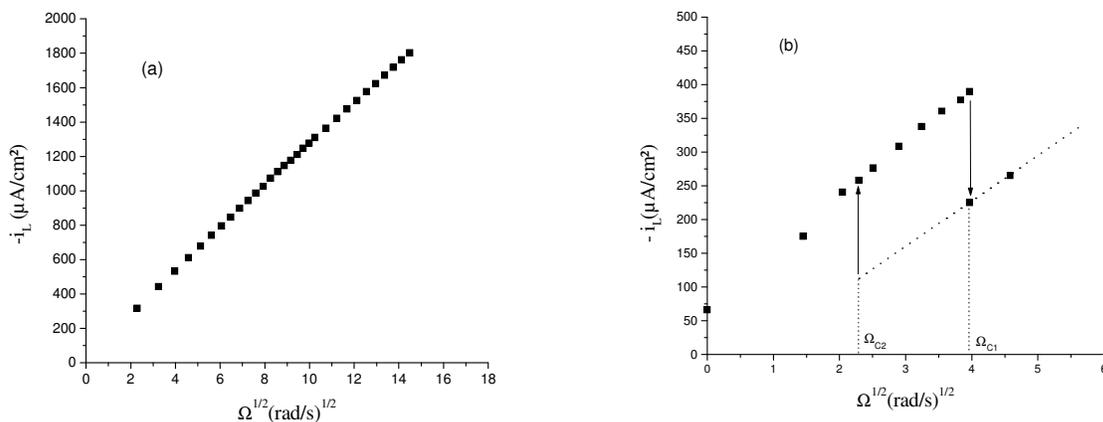


Figure III.10: Tracé de Levich propre à la réduction du méthyle viologène sur une électrode en or dans une solution contenant

- (a) :  $1\text{mM } MV^{2+} + 0.1\text{M KCl} + 3.75\text{mM PCB}$
- (b) :  $1\text{mM } MV^{2+} + 0.1\text{M KCl} + 3.75\text{mM PCB} + 1.5\text{mM OTAC}$

Un comportement identique à celui décrit auparavant pour ces mêmes solutions, en utilisant la réduction de l'oxygène dissous comme système redox, est observé.

### III-2-3- Mesures de bruits électrochimiques

Nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus par analyse spectrale des fluctuations de transport de matière et de résistance de l'électrolyte sur une électrode à disque tournant et des fluctuations associées de la contrainte de cisaillement pariétal, à l'aide d'une microélectrode affleurant la paroi d'un disque et ce, pour une solution de tensioactif.

Les enregistrements temporels et les DSP de ces différentes grandeurs ont été déterminés expérimentalement tels décrits dans le chapitre II (voir paragraphe II.1.3.2).

On notera que ces mesures ont été effectuées en présence du méthyle viologène (1 mM) et de KCl (0.1 M). Les mêmes concentrations en solution de tensioactif, étudiées au dessus, sont considérées ici, à savoir 1.5 mM en OTAC et 3.75 mM en PCB.

A titre de comparaison, nous avons également analysé les spectres obtenus avec une solution de polymère de haut poids moléculaire (polyoxyde d'éthylène)

### III-2-3-1- Fluctuations de transport de masse

Les DSP des fluctuations de courant de diffusion mesurées sur le disque en fonction de la fréquence pour différentes vitesses de rotation sont présentées sur la figure III.11. On notera que les valeurs de vitesse rapportées sur cette figure sont supérieures à la vitesse de transition de 1<sup>er</sup> ordre ( $\Omega_{c1}=160$  tr/mn) pour éviter le régime transitoire marqué par un saut entre les régimes stable et instable.

Les densités spectrales de puissance (DSP) sont définies comme étant les transformées de Fourier des fonctions de corrélations temporelles. L'intégrale des DSP sur tout le domaine de fréquence représente l'intensité (ou la puissance) de ces fluctuations.

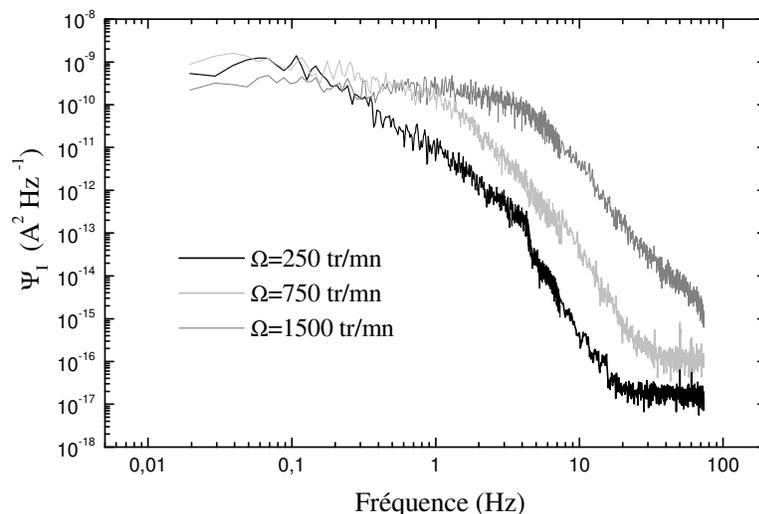


Figure III.11 : DSP des fluctuations de  $R_e$  à différentes vitesses de rotation de l'électrode dans le cas de la solution de tensioactif. Cas du disque

Ces spectres sont caractérisés par un plateau dans le domaine de basses fréquences et puis par une diminution dans le domaine de fréquences élevées comme un régime de loi puissance. Le second plateau trouvé dans le domaine de fréquences élevées est attribué au bruit électronique intrinsèque des instruments. Ce type de comportement a déjà été observé dans cas des écoulements turbulents [102,121].

On remarquera également que l'influence de la vitesse de rotation sur les spectres obtenus est négligeable dans le domaine de basses fréquences, contrairement aux fréquences les plus élevées, où l'on enregistre une nette accélération du processus avec l'augmentation de la vitesse.

Une comparaison avec une solution de polymère, connue pour son effet de réduction de frottement hydrodynamique appréciable, a été réalisée.

A titre d'exemple, nous présentons sur la figure III.12 les DSP des fluctuations de courant relatives au disque obtenues par les deux solutions dans des conditions similaires, c.à.d, en présence de la même quantité en traceur électrochimique et à une vitesse de rotation égale à 1500 tr/mn.

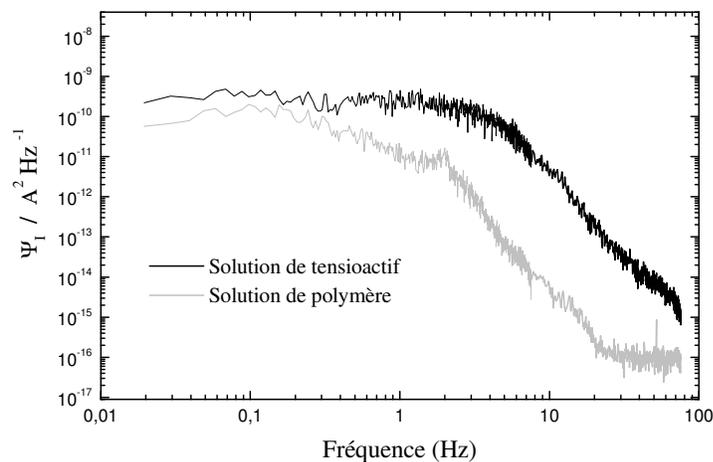


Figure III.12 : Comparaison entre les DSP des fluctuations de courant pour les deux solutions étudiées. Cas du disque,  $\Omega=1500\text{tr/mn}$

Dans les deux situations, nous enregistrons un comportement similaire des spectres obtenus.

Il est toutefois important de signaler que lors de nos expériences, nous avons constaté que les solutions de polymères sont facilement dégradables. Il s'est avéré, en effet, que les intensités des

fluctuations de courant obtenues dans le cas des solutions de tensioactif restent sensiblement les mêmes pendant plusieurs jours y compris lorsqu'elles sont soumises à des contraintes mécaniques importantes. Ceci n'est pas le cas des solutions de polymère qui ont montré une diminution de ces intensités au cours du temps.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Deslouis et coll [121] où la réaction électrochimique considérée est celle de la réduction de l'oxygène dissous.

### III-2-3-2- Fluctuations de la résistance de l'électrolyte

Les fluctuations de la résistance de l'électrolyte ont été obtenues de façon simultanée avec celles des fluctuations de courant.

En réalité, en effectuant cette mesure nous nous n'attendions pas à enregistrer une évolution de cette grandeur puisque d'après la bibliographie, les fluctuations de  $R_e$  n'ont jamais été mises en évidence dans un fluide monophasique, même sous condition d'écoulement turbulent [122]. Ceci nous a incité à effectuer des mesures locales grâce à une microélectrode. Nous avons alors constaté que les fluctuations de  $R_e$  persistent toujours avec une intensité plus importante.

Nous présentons dans ce qui suit les DSP obtenues dans la solution de tensioactif pour deux vitesses de rotation dans le cas de la microélectrode uniquement (figure III.13).

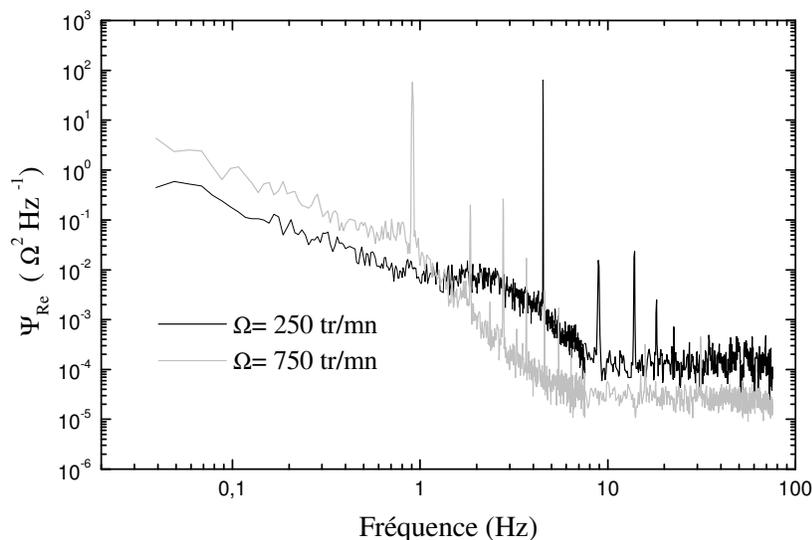


Figure III.13 : DSP des fluctuations de  $R_e$  à différentes vitesses de rotation de l'électrode dans le cas de la solution du tensioactif. Cas de la microélectrode

Cette figure confirme l'existence des fluctuations de  $R_e$  avec la caractéristique d'augmentation du niveau du palier basse fréquence lors de l'augmentation de la vitesse de rotation. Par ailleurs, le processus s'accélère comme pour le courant.

Si les fluctuations de courant ont pu être observées pour les solutions de polymère de la même manière que pour les solutions de tensioactif, en revanche les intensités de fluctuation de la résistance de l'électrolyte dans le cas du polymère sont beaucoup moins importantes que celles enregistrées pour le tensioactif (voir figure III.14).

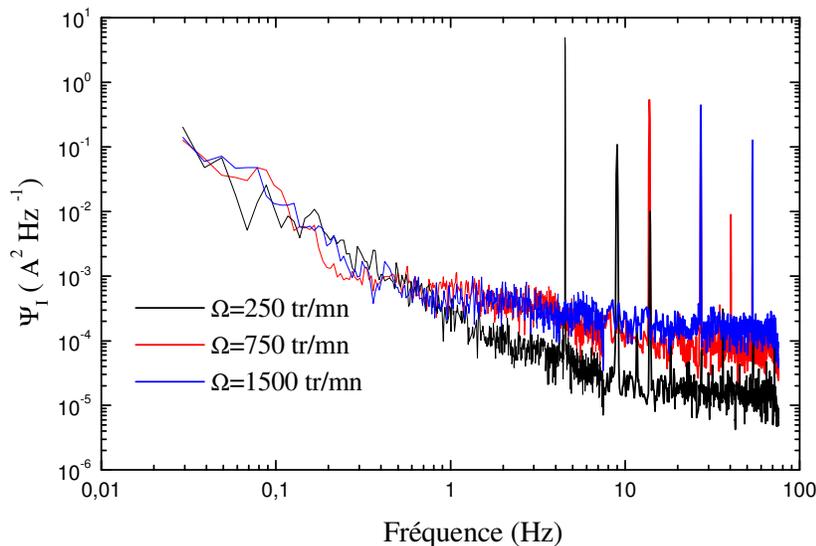


Figure III.14 : DSP des fluctuations de  $R_e$  à différentes vitesses de rotation de l'électrode dans le cas de la solution de polymère. Cas de la microélectrode

Dans les conditions de cette étude, les fluctuations de  $R_e$  ne peuvent être attribuées à des fluctuations induites par un mouvement turbulent du fluide puisque dans la gamme de vitesse explorée, ce régime ne peut être atteint. Nous pensons, comme nous le justifierons plus loin, que l'origine est liée à un caractère physico-chimique de l'électrolyte pouvant provoquer, localement, des variations de conductivité.

### III-2-3-3- Comparaison entre les fluctuations de transport de masse et de résistance de l'électrolyte obtenues dans les solutions de tensioactif

L'aspect des fluctuations de courant et de résistance de l'électrolyte en fonction du temps, dans le cas du disque en or plongé dans la solution de tensioactif, est présenté sur la figure III.15 pour

une vitesse angulaire égale à 750 tr/mn. A des vitesses de rotation plus élevées, les fluctuations paraissent complètement aléatoires.

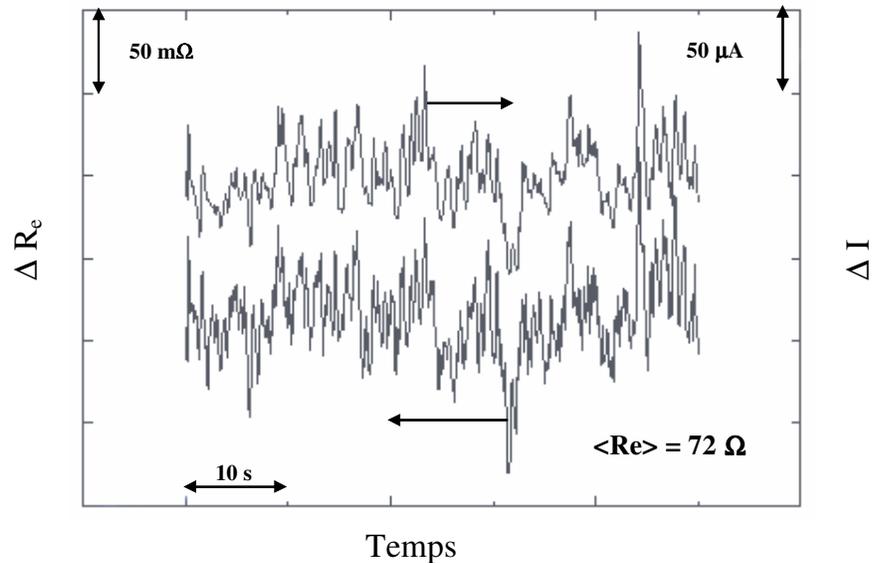


Figure III.15 : Fluctuations de courant et de résistance de l'électrolyte dans le domaine temporelle dans le cas du disque ;  $\Omega=750$  tr/mn  
Electrolyte: PCB 3.75 mM / OTAC 1.5 mM /  $MV^{2+}$  1 mM / KCl 0.1 M

L'examen de cette figure montre que les fluctuations de courant paraissent être bien corrélées avec les fluctuations de  $R_e$ , bien que celles du courant soient légèrement retardées. Cette corrélation est confirmée lorsque le phénomène temps est converti en phénomène fréquence en considérant les densités spectrales de puissance (DSP) correspondantes.

Les DSP de courant de diffusion et de résistance d'électrolyte relatives à la microélectrode sont portées en fonction de la fréquence sur la figure III.16. Il est à signaler que dans les deux cas de figure, l'intensité dans le domaine d'instabilités est de deux à trois ordres de grandeur supérieure à celle du domaine de stabilité.

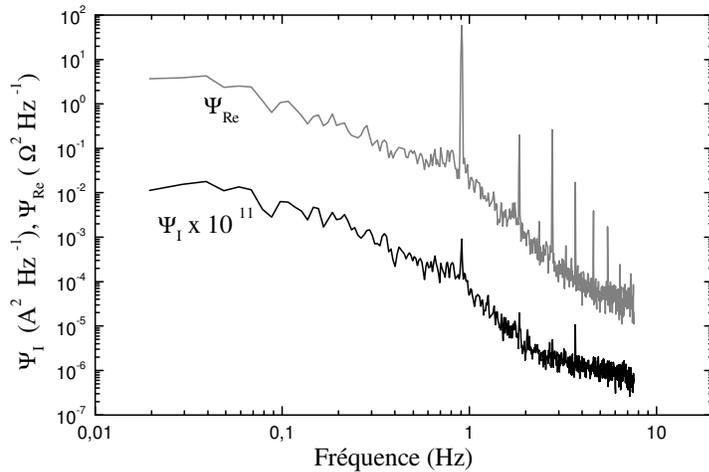


Figure III.16 : DSP des fluctuations de courant de diffusion et de la résistance de l'électrolyte relatives à la microélectrode en solution définie sur la figure III.15.

Par ailleurs, nous avons constaté que si la puissance absolue des fluctuations de  $R_e$  varie considérablement entre la microélectrode et le disque, elles deviennent assez similaires lorsqu'elles sont normalisées par la valeur moyenne de  $R_e$  (figure III.17).

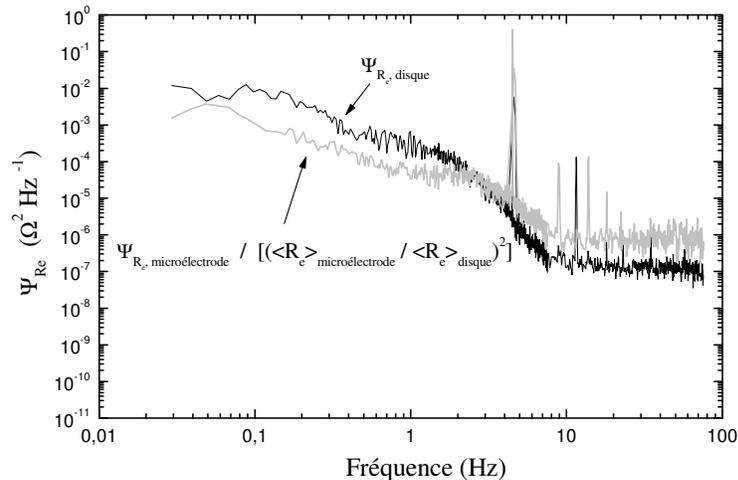


Figure III.17 : Comparaison entre les DSP des fluctuations de la résistance de l'électrolyte pour le disque et celle obtenue pour la microélectrode après normalisation par la valeur de  $R_e$  moyenne correspondante. Même solution définie sur la figure III.15 ;  $\Omega=250$  tr/mn

La première question qui vient à l'esprit est de savoir si les fluctuations de résistance d'électrolyte induisent les fluctuations du courant de diffusion comme c'est souvent le cas pour les fluides di-phasiques [122].

En effet, les deux types de fluctuations sont reliés par le biais du circuit équivalent représenté sur la figure III.18. Les fluctuations du potentiel  $\tilde{V}$  entre le métal et une électrode de référence en solution peuvent s'écrire :

$$\tilde{V} = \tilde{\eta} + \tilde{\eta}_{ohms} \text{ avec } \tilde{\eta}_{ohms} = \tilde{R}_e \times I + R_e \times \tilde{I} \quad (\text{III.3})$$

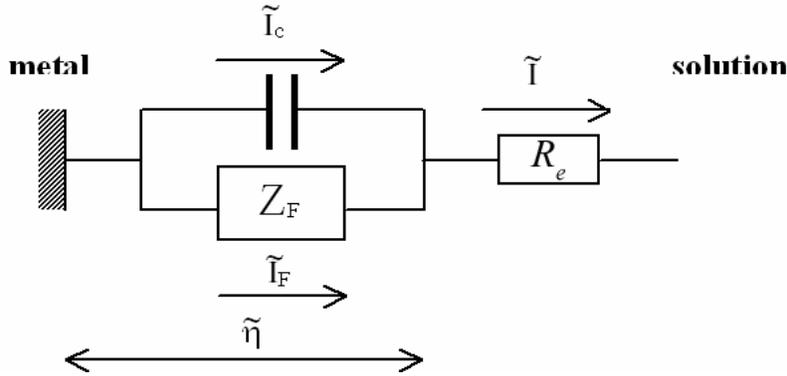


Figure III.18 : Circuit électrique équivalent de l'interface.

Comme l'interface est sous contrôle potentiostatique,  $\tilde{V} = 0$ . En envisageant dans un premier temps qu'il n'y a pas de fluctuations spontanées de courant, on peut évaluer l'importance du terme dû seulement aux fluctuations de résistance d'électrolyte, c.à d.  $\tilde{R}_e \times I$ . On peut donc comparer le  $\Psi_I$  mesuré à celui calculé de cette façon :

$$\Psi_{I(ohms)} = \frac{I^2}{R_e^2} \Psi_{R_e} \quad (4)$$

Les figures III.19 montrent clairement, aussi bien pour le disque que pour la microélectrode, que la DSP calculée  $\Psi_{I(ohms)}$  est de quatre ordres de grandeur environ inférieure à la DSP mesurée,  $\Psi_I$ . Ceci constitue une preuve expérimentale que les fluctuations de courant, dans ce cas, ne sont pas une conséquence d'un changement de conductivité.

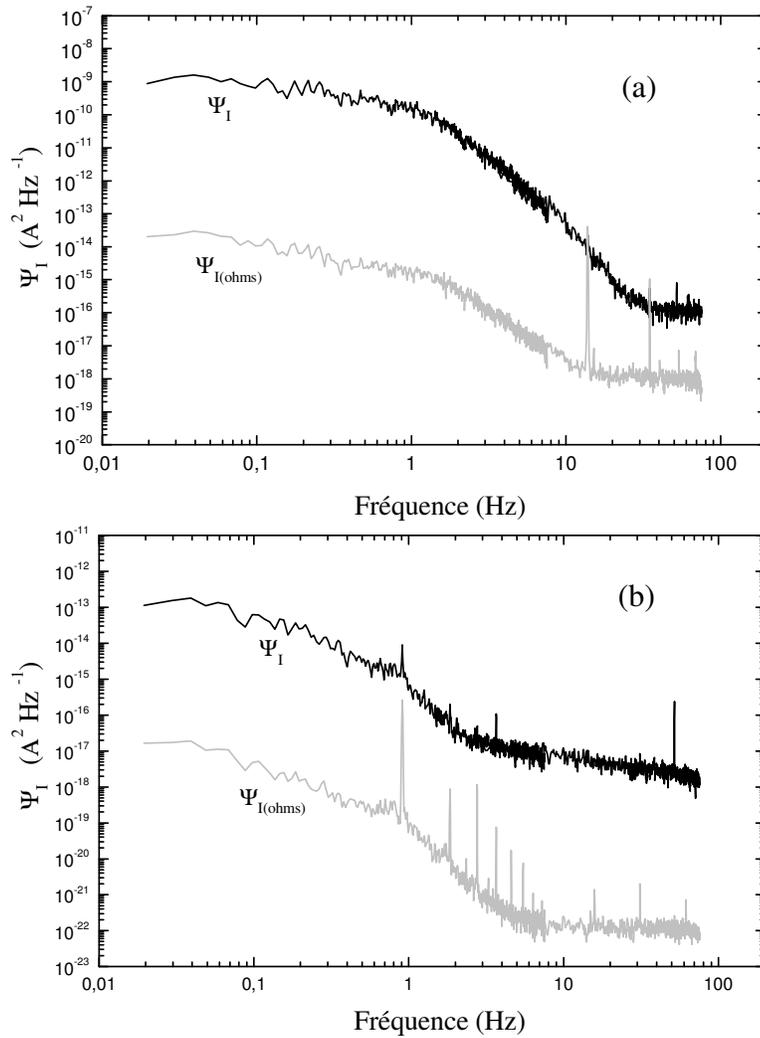


Figure III.19 : Comparaison entre les DSP des fluctuations du courant de diffusion mesurées et celles calculées par application de l'équation III.4. (a) cas du disque avec  $\Omega= 750$  tr/mn et (b) cas de la microélectrode avec  $\Omega= 50$  tr/mn. Même solution définie sur la figure III.15.

Par ailleurs, il est évident, par l'examen des figures III.19 que la majorité des fluctuations de courant ne sont pas liées à la contribution ohmique pure, auquel cas, on aurait trouvé  $\Psi_{I(ohms)} = \Psi_I$ . Cette expression est l'équivalente potentiostatique de celle obtenue sous contrôle galvanostatique,  $I^2 \psi_{R_e} = \psi_{R_e I} = \psi_V$ , qui indique que chaque fois que les effets ohmiques gouvernent les fluctuations de potentiel, la DSP des composantes de la chute ohmique doivent parfaitement égaler les fluctuations de potentiel mesurées [122,123].

Inversement, les fluctuations de la résistance d'électrolyte ne sont pas induites par les fluctuations spontanées de courant de diffusion car elles persistent en l'absence du traceur rédox en solution. Ainsi, ces deux types de fluctuations ne sont pas induites l'une par l'autre mais sont fortement corrélées. Nous pensons qu'elles ont une origine commune, qui doit être recherchée dans les fluctuations de la vitesse de l'écoulement et dans la géométrie de cette dernière.

### III-2-3-4-Origine des fluctuations

#### III-2-3-4-1- Fluctuations de vitesse

L'utilisation de la méthode électrochimique pour l'étude des phénomènes hydrodynamiques repose sur la relation entre le courant qui traverse l'électrode et le gradient de vitesse au voisinage de sa surface.

En écoulement non stationnaire, cette relation dans le domaine temporel est représenté par un produit de convolution et est, de ce fait, difficile à exploiter, excepté pour des écoulements quasi-stationnaires :

$$I(t) = h(t) \cdot \gamma(t) \quad (\text{III.5})$$

Pour une étude complète des écoulements ou pour l'étude des systèmes non stables, il est préférable de travailler dans le domaine fréquentiel où la densité spectrale de puissance (DSP) des fluctuations de courant de diffusion,  $\Psi_I$ , est liée à la DSP des fluctuations de vitesse,  $\Psi_V$ , par la relation [124] :

$$\Psi_{\tilde{I}} = |H^2(j\omega)| \Psi_{\tilde{V}} \quad (\text{III.6})$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire,  $\omega=2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence en Hz.

$H(j\omega)$ , la transformée de fourrier de  $h(t)$ , est la réponse en fréquence de l'électrode à une modulation sinusoïdale de l'écoulement. Elle est appelée fonction de transfert électrochimique.

L'application de l'équation (III.6) est valable pour des fluctuations statistiquement stationnaires, sans aucun événement d'amplitude élevée (tel que les vortex en turbulence). Par ailleurs ces fluctuations doivent demeurer dans le domaine de linéarité (c.à.d  $\langle \tilde{I}^2 \rangle^{1/2} / \bar{I} \leq 0.1$ ).

La détermination de la DSP du gradient de vitesse,  $\Psi_V$ , est ainsi faite d'après la mesure expérimentale de  $\Psi_I$ , à la condition de connaître le module de la fonction de transfert.

Le calcul théorique de cette fonction pour les deux géométries considérées dans ce travail, à savoir le disque et la microélectrode, est obtenu en considérant les équations respectives non stationnaires de transport qui pour le cas de l'électrode à disque peut s'écrire :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \bar{\beta} y^2 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} - D y^2 \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial y^2} = -\tilde{\beta} y^2 \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \quad (\text{III.7})$$

Du fait de la distribution de vitesse, la distribution de concentration dépend uniquement de la coordonnée axiale,  $y$  ;  $\bar{\beta} = -0.51023 \bar{\Omega}^{3/2} / \nu^{1/2}$  et  $\tilde{\beta} = -\tilde{\Omega} \cdot f'(p) \bar{\Omega}^{1/2} / \nu^{1/2}$ .  $\tilde{\Omega}$  est l'amplitude de modulation de la vitesse moyenne du disque dans une expérience d'impédance EHD où  $p$  est la fréquence adimensionnelle  $p = \Omega / \omega$ ,  $\nu$  ( $\text{m}^2/\text{s}^{-1}$ ) est la viscosité cinématique.

$f'(p)$  a été numériquement calculé dans [125] et des expressions approximatives ont été proposé par Sparrow et Gregg [126] pour  $p \leq 0.1$  :

$$f'(p) = (0.765345 - 0.023112 p^2) - 0.204835 j p \quad (\text{III.8})$$

et par Sharma [127] pour  $p \geq 7$

$$f'(p) = \frac{1}{\sqrt{2p}} - j \left( \frac{1}{\sqrt{2p}} - \frac{0.313}{p} \right) \quad (\text{III.9})$$

La solution de l'état stationnaire conduit à la loi connue de Levich pour le calcul du courant limite de diffusion (équation II.5).

De la même manière, l'équation non stationnaire de transfert de masse pour la microélectrode peut être écrite :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \bar{\gamma} y \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial y^2} = -\tilde{\gamma} y \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \quad (\text{III.10})$$

Ici, le problème dépend également de  $x$ , la coordonnée curviligne dans la direction de la ligne d'écoulement locale. Par conséquent, comme les fluctuations sont supposées d'amplitude assez petites, les équations (III.7) et (III.10) peuvent être exprimées en terme des premiers termes de l'expansion  $\tilde{\beta}$  ou  $\tilde{\gamma}$ .

Deslouis et coll [128] ont montré que les perturbations de vitesse sont présentées par les membres droits des équations (III.7) et (III.10) et peuvent être :

- soit imposées comme une modulation sinusoïdale de l'écoulement laminaire à la fréquence  $\omega / 2\pi$ .

- ou induite alternativement par des fréquences spontanées (turbulence, instabilités ...).

Dans les deux situations, après introduction des transformées de Fourier dans les équations citées au dessus,  $\tilde{c}$ ,  $\tilde{\beta}$  et  $\tilde{\gamma}$  deviennent fonction de  $\omega$  et  $\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t}$  devient  $j\omega\tilde{c}$ .

La solution de ces équations dans le premier cas correspond à la dite impédance EHD [129] définie par la fonction de transfert  $H(\omega)$  entre la vitesse de transfert de masse  $\tilde{J}(\omega)$  et soit  $\tilde{\beta}(\omega)$  (disque) ou  $\tilde{\gamma}(\omega)$  (microélectrode). Les différentes quantités fluctuantes peuvent alors être dérivées pour chacune des géométries des électrodes.

### III-2-3-4-2- Détermination de la fonction de transfert

#### (i) Cas du disque

Dans le cas où les fluctuations sont imposées, la fonction de transfert peut être exprimée à partir de la référence [128] :

$$\frac{\tilde{J}(\omega)}{\tilde{\beta}(\omega)} = \frac{\bar{J}}{1.53\bar{\Omega}} \sqrt{\frac{\nu}{\bar{\Omega}}} Z_c(\omega) \quad (\text{III.11})$$

où  $Z_c(\omega)$  est la quantité complexe calculée dans la référence [125] avec  $Z_c(0)=1$ .

La fonction  $H(\omega)$  dans l'équation (III.6) relie le courant modulé à  $\tilde{\beta}(\omega)$ . Le courant et le flux sont proportionnels, donc  $H$  et  $\tilde{J}$  sont aussi proportionnels et on peut écrire :

$$\frac{H(\omega)}{H(0)} = \frac{\tilde{J}(\omega)}{\tilde{J}(0)} \quad (\text{III.12})$$

$$H(0) = \left. \frac{dI}{d\beta} \right|_0 = \frac{\bar{I}}{1.53\bar{\Omega}^{3/2}\nu^{-1/2}} \quad (\text{III.13})$$

donc :

$$\tilde{J}(\omega) = \left[ -\frac{\bar{I}}{1.53\bar{\Omega}^{3/2}\nu^{-1/2}} \right] Z_c(\omega) \cdot \tilde{\beta}(\omega) \quad (\text{III.14})$$

Considérons maintenant la seconde situation, lorsque les fluctuations sont induites par l'écoulement. La fonction de transfert entre les fonctions chaotiques spontanées du courant et les instabilités de vitesse en fonction de la fréquence est la même quantité  $H(\omega)$ . Donc :

$$|\tilde{J}(\omega)|^2 = |H(\omega)|^2 |\tilde{\beta}(\omega)|^2 \quad (\text{III.15})$$

Comme  $|\tilde{I}(\omega)|^2$  et  $|\tilde{\beta}(\omega)|^2$  sont proportionnelles aux DSP  $\psi_I$  et  $\psi_\beta$ , on retrouve l'équation (III.6).

### (ii) Cas de la microélectrode

Puisque dans une expérience d'impédance électrohydrodynamique, la direction instantanée de la partie du vecteur de vitesse dépendant du temps varie avec la fréquence et est donc alignée avec le vecteur de vitesse local moyen uniquement dans le domaine de faible fréquence, on peut raisonnablement supposer que les fluctuations de vitesse spontanées restent alignées avec le vecteur vitesse local moyen. Dans ce cas, la valeur du gradient de vitesse le long de la direction  $r$ ,  $\theta$  est :

$$\gamma = 0.8\Omega^{3/2}v^{-1/2}r \quad (\text{III.16})$$

Pour une microélectrode de diamètre  $d$  insérée à une distance  $r$  à partir du centre d'un disque inerte, le courant limite est donné par l'expression de Levêque (équation (II.13) dans chapitre II) :

$$I = 0.807zFc_\infty D^{2/3}\gamma^{1/3}d^{5/3} \quad (\text{III.17})$$

La procédure est exactement la même que pour l'électrode à disque. Dans la référence [124], la fonction de transfert  $H(\omega)$  est calculée en fonction d'une fréquence adimensionnelle  $\sigma$  :

$$\sigma = \omega \left( \frac{d^2}{D\gamma^2} \right)^{1/3} \quad \text{ou} \quad 1.16 \frac{\omega d^{2/3}}{\Omega r^{2/3}} Sc^{1/3} \quad (\text{III.18})$$

avec  $Sc = v/D$  est le nombre de Schmidt.

Dans le domaine de faibles fréquences ( $\sigma \leq 6$ ) on trouve :

$$\begin{aligned} |H(\sigma)| &= |H(0)|(1 + 0.049\sigma^2 + 0.0006\sigma^4)^{-1/2} \\ \arg H &= -\arctan[0.242\sigma(1 + 0.0124\sigma^2 - 0.00015\sigma^4)] \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

Dans les domaines de hautes fréquences ( $\sigma > 6$ )

$$\frac{|H(\sigma)|}{|H(0)|} = \frac{4.416}{j\sigma} - \frac{5.3}{(j\sigma)^{3/2}} \quad (\text{III.20})$$

La fonction de transfert devient alors :

$$H(\omega) = \frac{1}{3} \frac{I}{\gamma} \frac{H(\omega)}{H(0)} \quad (\text{III.21})$$

Comme nous l'avons expliqué auparavant, les fluctuations de transfert de masse  $\tilde{\psi}_I$  pour les deux géométries étudiées sont accessibles expérimentalement par les mesures de fluctuations de courant de diffusion et les fonctions de transfert sont maintenant connues à partir des équations (III.14), (III.19)-(III.20). Donc  $\psi_\beta$  ou  $\psi_\gamma$  peuvent être déduites.

Cependant, pour les calculs quantitatifs des fonctions de transfert, nous avons besoin de connaître le nombre de Sc qui est l'unique paramètre inconnu contenu dans les formules citées au-dessus pour  $H(\omega)$  ou  $Z_c(\omega)$ . Ce facteur peut être facilement obtenu lorsque la solution présente un comportement newtonien (c.à.d pour  $\Omega \prec \Omega_{c1}$ ) par la mesure de l'impédance de diffusion ou de l'impédance EHD [128]. Cependant, nous avons dû renoncer à la technique d'impédance EHD vu les difficultés rencontrées. En effet, les mesures doivent être faites dans le régime d'instabilités (au-delà de  $\Omega_{c1}$ ) où l'état physico-chimique de la solution n'est pas bien caractérisé, si l'on se réfère au cas des solutions de polymère à longue chaîne placées dans des conditions hydrodynamiques similaires [102,121]. En outre, le niveau des fluctuations spontanées est trop important pour que l'impédance EHD puisse être mesurée dans de bonnes conditions. Nous avons donc fait appel à l'impédance électrochimique. Ces mesures ont d'abord été réalisées en appliquant comme signal d'excitation un bruit blanc, comme c'est généralement le cas lors des mesures simultanées de bruit électrochimique. Malheureusement, nous étions aussi contraints de renoncer à cette approche du fait du faible rapport signal/bruit obtenu qui est relié aux caractéristiques du bruit intrinsèques des signaux.

Nous avons, par la suite, opté pour la procédure classique de mesure d'impédance électrochimique. Les mesures ont été effectuées, en mode potentiostatique, en superposant au potentiel moyen de demi-vague ( $E=-730\text{mV/ECS}$ ) un signal potentiel de faible amplitude (25mV). Les diagrammes ont été tracés à différentes vitesses de rotation pour le disque et la microélectrode. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure III.20, en représentation de Bode, les diagrammes obtenus dans le cas de la microélectrode.

L'exploitation de ces diagrammes par utilisation d'un programme simplexe permettant l'ajustement des fonctions théoriques de l'impédance de diffusion pour le disque et la microélectrode [130] aux valeurs expérimentales a permis d'accéder aux valeurs du nombre de Schmidt correspondantes aux différentes vitesses étudiées (Tableau III.2).

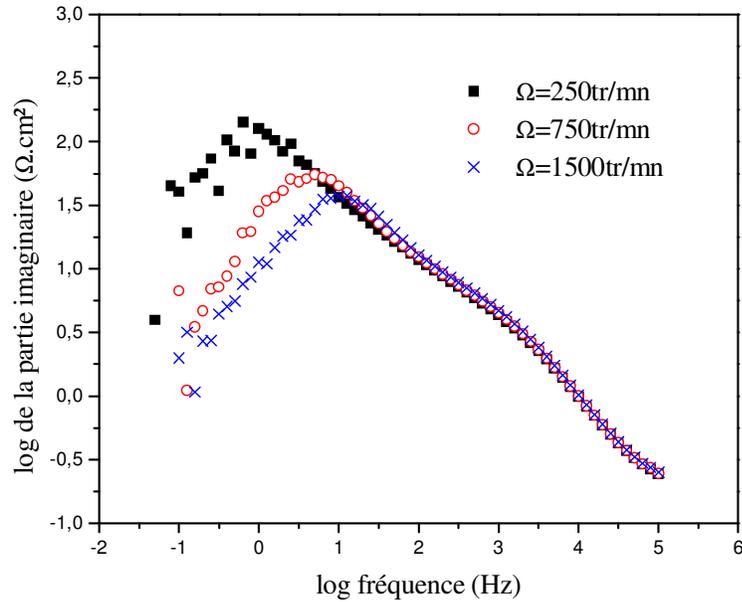


Figure III.20 : Partie imaginaire de l'impédance de diffusion en fonction de la fréquence (en coordonnées logarithmiques) pour la microélectrode d'or.

	microélectrode	disque
$\Omega(\text{t.mn}^{-1})$	Sc	Sc
50	18953	2048
250	77300	95000
750	17000	50200
1500	11800	3590

Tableau III.2 : Valeurs ajustées du nombre de Schmidt Sc par simplexe sur les diagrammes d'impédance électrochimique (électrode à disque ou microélectrode d'or).  
Solution: PCB (3.75mM) / OTAC (1.5mM) /  $\text{MV}^{2+}$  (1mM) / KCl (0.1M)

Les valeurs du nombre de Sc ainsi obtenues ont été introduites dans les équations (III.14) et (III.19)-(III.21) pour déduire les fluctuations de gradients de vitesse lesquelles ont été par la suite substituées aux fluctuations de transfert de masse.

Malgré la dispersion des résultats tenant à la valeur faible du rapport signal sur bruit, on constate une augmentation importante du nombre de Schmidt qui traduit un changement de l'état physico-chimique du fluide.

Pour la solution de référence, en absence du tensioactif ( $MV^{2+} + KCl$ ), la valeur du nombre de Sc déterminée est égale à 1460. Cette valeur est beaucoup plus faible que celles consignées sur le tableau III.2, en présence du tensioactif, et ce même pour les basses vitesses (50 tr/mn).

Comme pour les solutions de polymères [5,103,115,131], Ces résultats suggèrent que la transition est associée à une viscosité élevée induite par un gradient élongationnel du système d'électrode tournante. Néanmoins, nous étions surpris de constater les valeurs du nombre de Sc diminuer pour les vitesses élevées du disque comme si le liquide devait suivre après un comportement newtonien.

Ces valeurs ont été introduites dans la relation (III.5) pour calculer la DSP des fluctuations de gradient de vitesse. Ces dernières sont représentées sur les figures III.21 et III.22, pour le disque et la microélectrode respectivement. Dans un but comparatif, nous avons rapporté sur les mêmes graphes les DSP des fluctuations de  $R_e$  correspondantes. Le comportement des spectres est similaire pour les deux géométries étudiées. A titre d'exemple, les spectres de la figure III.21 obtenus à 250 tr/mn montrent une forte corrélation.

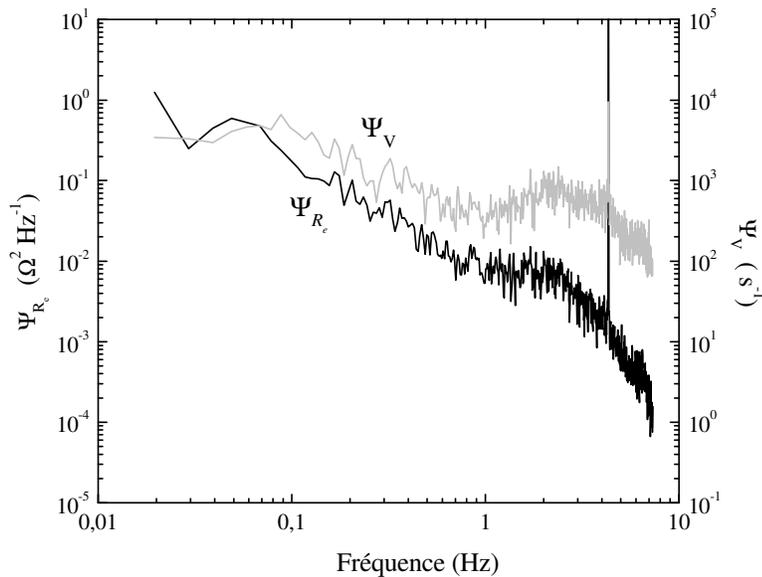


Figure III.21: DSP des fluctuations de gradient de vitesse  $\Psi_v$  et des fluctuations de résistance d'électrolyte  $\Psi_{R_e}$  sur la microélectrode d'or. Mêmes conditions qu'en figure III.15.

Dans le domaine de basses fréquences, on observe un petit plateau qui peut être relié aux conditions stationnaires des signaux, suivi d'une descente en  $1/f^\alpha$  ( $1 < \alpha < 1.5$ ), un large pic autour de 2 Hz, puis un autre plus étroit vers 4.2 Hz qui correspond à la vitesse de rotation de l'électrode, et finalement une décroissance avec une pente  $\alpha \approx 2.5$ .

Aucune de ces caractéristiques pour la vitesse ne correspond à une décroissance turbulente (la cascade de Kolmogorov est caractérisée par une pente  $\alpha \approx 5/3$ ). La fréquence caractéristique située autour de 2-3 Hz ne peut être attribuée à la transition régime stable – régime instable. Le temps caractéristique relatif au système tournant par rapport à une vitesse élongationnelle a déjà été analysé par Ambari et coll. [132]. Il est défini comme étant égal à  $0.36 \Omega$ .

Inversement, les deux fréquences devraient s'égaliser au chemin retour à partir de la région instable à la région stable ( $\Omega \sim 5$  rad/s) correspondant à l'interruption de l'orientation des micelles dans la direction de l'écoulement principal. Par ailleurs, ceci peut être également attribué aux instabilités hydrodynamiques générées par l'existence de deux fluides adjacents, un qui est localisé au voisinage du disque ayant une viscosité élevée et l'autre, au centre avec une viscosité newtonienne [133].

Les spectres de la figure III.22 relatifs au disque présentent également le même comportement que celui de la microélectrode avec néanmoins quelques divergences.

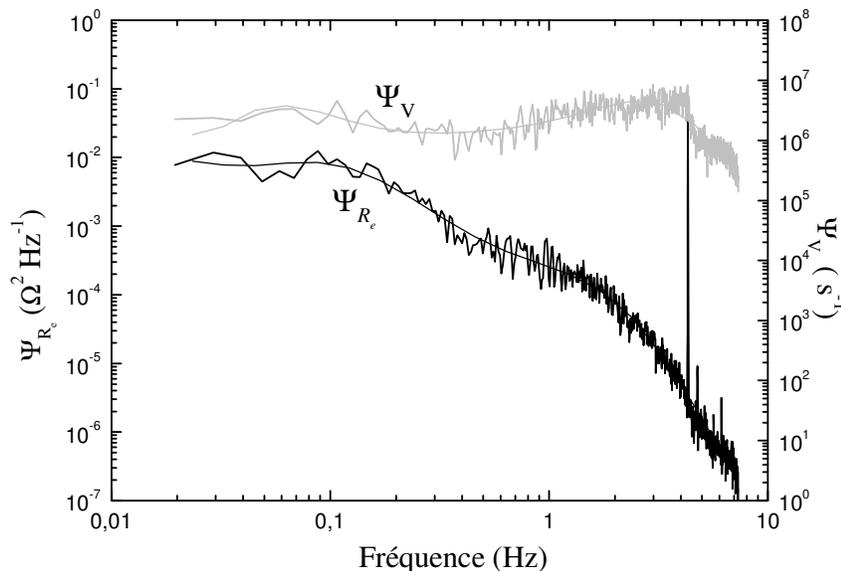


Figure III.22 : DSP des fluctuations de gradient de vitesse  $\psi_V$  et des fluctuations de résistance d'électrolyte  $\psi_{R_e}$  sur le disque d'or. Mêmes conditions qu'en figure III.15.

La fréquence caractéristique est identique autour de 2-3 Hz. Cependant, les différentes pentes de  $\psi_V(f)$  et  $\psi_I(f)$  ne sont pas comparables. Cette divergence peut provenir à partir d'un défaut d'homogénéité sur le disque. *On peut également supposé qu'il existe, à un temps donné, plusieurs fluctuations aléatoires sur la surface du disque qui ne présente aucun rapport de phase. L'application de l'équation III.6 qui implique le principe d'homogénéité (c.à.d que l'électrode observe uniquement une fluctuation singulière ou plusieurs dans les fluctuations de phase) doit influencer la pente réelle dans le domaine de hautes fréquences, alors que la fréquence de coupure ne subit aucun changement.*

Une autre explication est possible lorsqu'on considère que les deux signaux ne sont pas reliés au même volume du liquide (dans le domaine de quelques dizaines de micromètres pour la couche de diffusion et de quelques millimètres pour l'influence de la distribution du courant primaire).

### **III-2-3-5- Discussion**

Lorsqu'on limite les analyses aux données de DSP de vitesse, on doit pouvoir associer la fréquence caractéristique correspondante au recouvrement de réseaux d'enchevêtrement des micelles cylindriques. De nombreux travaux basés sur des mesures rhéologiques avec le même tensioactif en combinaison avec d'autres contre-ions ont montré qu'après une interruption des contraintes de cisaillement où même des conditions de réduction de frottement [134], il y'a un recouvrement des structures précédentes avec une reconstitution des systèmes enchevêtrés. Ce recouvrement peut être très rapide, de l'ordre de 1s, voire même moins [135]. Par ailleurs, il a été rapporté dans les travaux de S. Hofmann et coll. [136] que ce recouvrement décroît de façon exponentielle avec l'augmentation de la concentration en contre-ion. Les conditions en concentration du contre-ion, dans notre cas, correspondent au fait à cette situation et par conséquent le temps caractéristique (à partir de la transition instable-stable) et la fréquence caractéristique (à partir des données DSP) sont équivalents.

Nous avons démontré que les fluctuations de résistance ne sont pas générées par les fluctuations de courant ; elles ne doivent donc pas être filtrées par aucune fonction de transfert, comme c'est le cas des fluctuations de courant. Il y'a probablement une distribution de la taille des micelles. Ces fluctuations fournissent alors des renseignements instantanés sur la conductivité globale du milieu entourant l'électrode.

Dans le cas d'un fluide homogène et monophasique, l'électroneutralité est toujours vérifiée à l'échelle microscopique et à basses et moyennes fréquence, sauf dans la double couche. Donc, les fluctuations de vitesse, telles que celles induites par la turbulence par exemple, ne changent pas substantiellement cette image et la résistance de l'électrolyte doit rester constante. C'est ce qui est justement observé dans nos expériences en absence du tensioactif. Par conséquent, les fluctuations de  $R_e$  qui apparaissent dans nos expériences pour les solutions de tensioactifs possèdent une origine totalement différente : la première observation est qu'il existe une forte corrélation entre les fluctuations de courant et les fluctuations de  $R_e$ . Plus précisément, une augmentation de courant correspond à une diminution de la résistance de l'électrolyte (ou une augmentation de la conductivité), comme le témoigne la figure III.14.

Les micelles cylindriques et les contre-ions qui leur sont associés, peuvent être considérés comme une entité globalement neutre avec cependant un petit moment dipolaire. Cela signifie que la contribution de la conductivité de ces micelles par rapport à tout le milieu ionique est négligeable, contrairement au cas des micelles sphériques et les contre-ions ordinaires. En effet, lorsque la nature du contre-ion ne favorise pas sa pénétration à l'intérieur de la micelle, la conductivité peut subsister puisque la micelle et le contre-ion peuvent aisément être séparés par un champ électrique.

Cependant, si la conductivité de la micelle est comparée à celle de la somme de ses composants monomères, l'augmentation est substantielle. Cette propriété est en fait, utilisée pour mesurer la cmc détectée comme le point où la pente de la courbe de conductivité en fonction de la concentration en monomère change. A partir de ce qui a été cité au dessus, on peut supposer que les fluctuations de  $R_e$  proviennent de la rupture des micelles cylindriques ( $R_e$  diminue) et de leur reconstitution ( $R_e$  augmente) en (ou à partir de) leur composants élémentaires lesquelles sont des espèces chargées.

Dans le cas des micelles cylindriques, l'augmentation de la conductivité est encore plus grande. En réalité, on peut supposer que la conductivité,  $\kappa$ , qui est proportionnelle au produit de la concentration ionique par la mobilité, est la somme de toutes les espèces ioniques :

$$\kappa \propto \sum_i c_i D_i \quad (\text{III.22})$$

Elle varie de 0 (car la mobilité de la micelle est négligeable) à la valeur

$$c \times (D_{\text{monomère}} + D_{\text{contre-ion}}) + \kappa_{\text{support}} \quad (\text{III.23})$$

où  $c$  est la concentration commune des monomères libres et contre-ions produits par la rupture des micelles.

Nous proposons alors le scénario suivant (figure III.23) pour décrire ce qui se passe dans l'écoulement élongationnel du disque tournant [130] :

Dans la première phase, les micelles cylindriques sont entraînées dans l'écoulement uniforme et sont distribuées de façon aléatoires. Dans la seconde phase, elles s'introduisent dans la couche limite hydrodynamique au voisinage de la surface du disque où le gradient élongationnel  $S$  aligne les micelles suivant la direction principale de l'écoulement qui est défini localement par la tangente des lignes d'écoulement calculées comme des spirales logarithmiques [137]. Immédiatement après ou durant l'alignement des micelles, les forces extensionnelles sont capables de les briser et les disperser en leur monomères individuels (ou quelques oligomères) et contre-ions (phase 3).

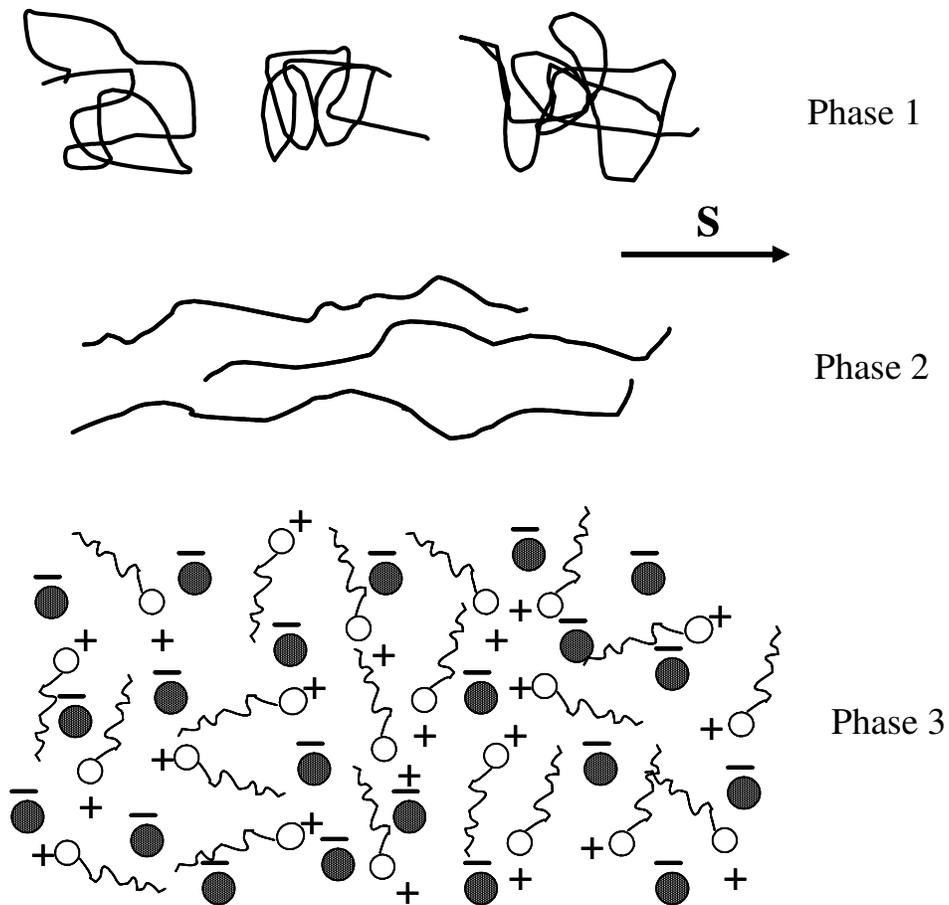


Figure III.23 : Descriptions des micelles cylindriques soumises à un écoulement élongationnel

Cates [138] a analysé le mécanisme de relaxation des contraintes dans les solutions micellaires. Nous avons décrit dans le chapitre I (paragraphe I.3.3.2) le principe qui est basé sur deux modes : reptation et scission permettant aux micelles d'éliminer les contraintes.

Nos résultats montrent que la rupture conduit à une destruction partielle ou complète des micelles en leurs composants élémentaires, monomères et oligomères.

La forte corrélation qui existe entre les fluctuations de transfert de masse (et donc du gradient de vitesse) et l'augmentation de la conductivité indique que la rupture des micelles est accompagnée par un saut dans la vitesse locale.

### **III-2-4- Conclusion**

Dans cette première partie du travail, nous avons caractérisé des solutions de tensioactifs du point de vue rhéologique par des techniques électrochimiques et optiques de manière à mieux cerner leurs comportements et apporter des éléments nouveaux dans la compréhension des mécanismes de réduction de frottement qui en résulte. Ainsi grâce aux choix de traceurs électrochimiques appropriés le caractère viscoélastique de ces solutions a pu être mis en évidence. Il se traduit par l'existence d'une transition de 1<sup>er</sup> ordre, caractérisé par l'apparition des instabilités de courant et d'un cycle d'hystérésis de façon analogue à ce qui a été observé dans le cas des solutions de polymères. Ce comportement a été attribué à l'alignement des micelles cylindriques suivant les lignes de courant. L'utilisation du microscope à force atomique a permis de visualiser les structures micellaires et confirmer ainsi les hypothèses émises concernant le type de micelles formées.

L'étude des instabilités de flux de matière accompagnant la transition qui se produit sur un disque tournant dans une solution de tensioactif formant des micelles cylindriques a été attribuée à des fluctuations de vitesse. Ces dernières ont pu être calculées en mesurant l'impédance de diffusion et en déterminant le nombre de Schmidt correspondant. Les valeurs élevées de ce paramètre suggèrent un accroissement de la viscosité du fluide. La DSP des fluctuations de la résistance d'électrolyte, jamais observées auparavant dans un fluide monophasique, est très proche de celle des fluctuations de vitesse. Elle a été interprétée par une rupture des micelles cylindriques en monomères et oligomères sous l'effet des gradients élongationnels de vitesse.

## ***CHAPITRE IV***

***COMPORTEMENT DU CUIVRE EN ABSENCE ET  
EN PRESENCE D'UN COMPOSE TENSIOACTIF  
REDUCTEUR DE FROTTEMENT SUR  
L'INHIBITION DE LA CORROSION-EROSION  
DANS LES CONDITIONS DE LA CAGE  
TOURNANTE***

## ***CHAPITRE IV***

### ***COMPORTEMENT DU CUIVRE EN ABSENCE ET EN PRESENCE D'UN COMPOSE TENSIOACTIF REDUCTEUR DE FROTTEMENT SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EROSION DANS LES CONDITIONS DE LA CAGE TOURNANTE***

Dans ce dernier chapitre, nous présentons une application pratique du composé réducteur de frottement hydrodynamique, caractérisé au chapitre III, à un cas d'érosion-corrosion.

L'objectif est de montrer le rôle de ce composé, à base d'ammonium quaternaire sur l'inhibition de la corrosion-érosion d'un métal sous conditions d'écoulements forts et montrer l'effet de synergie qui en résulte avec la réduction de frottement hydrodynamique constaté.

Cette étude repose sur l'utilisation conjointe de différentes techniques électrochimiques et d'analyses de surface. Les conditions hydrodynamiques permettant d'atteindre des valeurs de cisaillement élevées ont été réalisées au moyen du dispositif de la cage tournante, récemment mis au point au laboratoire et décrit plus haut. Ce dispositif offre la possibilité de tester la susceptibilité des matériaux soumis à un environnement agressif ou modifié par ajout d'inhibiteurs.

L'étude du processus d'érosion-corrosion a fait l'objet de nombreux travaux et continue de susciter beaucoup d'intérêt tant pratique que fondamental. Aussi, allons nous commencer, avant de présenter nos résultats, de dresser une synthèse des travaux de la littérature qui ont été réalisés dans le domaine. Le but est de justifier notre approche et de motiver à la fois le choix du milieu et du matériau d'étude.

Nous présenterons ensuite les résultats obtenus dans les conditions de la cage tournante en absence et en présence du tensioactif sur le matériau choisi. Les résultats de transport de matière obtenus sur des microélectrodes en or nous permettront de quantifier les taux de cisaillements

atteints dans la cage et par conséquent, d'estimer les coefficients de réduction effectifs correspondants. Une comparaison avec d'autres écoulements (tuyau, disque, cylindre...) sera proposé dans la dernière partie de ce chapitre.

## **IV-1- Généralités**

### **IV-1-1 Mise au point bibliographique**

La corrosion par érosion est un phénomène lié à la vitesse de circulation du fluide et à la géométrie des installations. Ce type de corrosion, généralement décrit sur le cuivre, présente une morphologie caractéristique dite "en fer à cheval". En général, ce phénomène se produit lorsque les vitesses de circulation dépassent 1,5 m/s au niveau de la paroi du métal [1-2]. La présence de particules solides ou gazeuses dans le fluide peut accélérer cette corrosion et provoquer des phénomènes d'abrasion ou de cavitation. Ces phénomènes sont difficilement différenciables et souvent confondus dans la littérature [139-143]. Rappelons, par conséquent, que compte tenu de la grande variété des cas de corrosion pouvant être rencontrés en pratique, nous ne traitons dans ce travail que le cas d'un fluide monophasique et plus particulièrement d'un milieu aqueux.

Dans de très nombreuses installations industrielles, les matériaux métalliques sont en contact de différents types d'eaux en mouvement : réseaux de distribution d'eau chaude ou d'eau froide, structures métalliques dans les ports maritimes, pipelines, échangeurs thermiques, pompes, turbines, hélices...

La rupture d'une tuyauterie d'eau alimentaire qui s'est produite en 1986 sur la centrale américaine de Surry fût un événement dramatique mais qui a fait prendre conscience aux exploitants de l'importance du phénomène [144].

En effet, lors de la conception d'un réseau de distribution d'eau, l'installateur prend en compte une grande quantité de paramètres, souvent dépendants les uns des autres, et qui ont chacun un rôle déterminant dans le bon fonctionnement de l'installation.

L'importance des diamètres, des pertes de charge et des équilibrages, suffisamment bien connue, est systématiquement prise en compte mais la vitesse de circulation de l'eau dans les canalisations est parfois sous estimée. Alors, les problèmes liés à ce paramètre sont principalement dus à une vitesse excessive et peuvent avoir trois conséquences : augmenter les pertes de charge, engendrer du bruit dans le réseau et provoquer une dégradation irréversibles des tubes. Des changements

nombreux et brusque de sens de l'écoulement du fluide peuvent provoquer plus rapidement la corrosion-érosion dans ces réseaux (figure IV.1) par dissolution active du métal allant jusqu'à la perforation (figure IV.2).



Figure IV.1 : Schéma d'une installation mise hors service suite au phénomène d'érosion-corrosion subit par les tubes en cuivre. Selon le site [www.ccbda.org](http://www.ccbda.org)



Figure IV.2 : Aspects de dégradation par érosion-corrosion sur des composants d'installations de distribution de l'eau

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux « mous » (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables, aciers) ; les phénomènes de turbulence peuvent en effet détruire les films protecteurs et entraîner des vitesses de corrosion très élevées sur des matériaux par ailleurs très résistants en conditions statiques.

Un exemple typique des cas de corrosion-érosion est celui des aciers inoxydables en milieu chloruré, où le film d'oxyde de chrome est localement détruit par les chlorures [145]. Un autre exemple est celui d'un acier au carbone en eau de mer sur lequel se forme au cours du temps des films passifs –moins mauvais à certains endroits que d'autres- et sur lequel certaines formes de corrosion localisée peuvent se développer [146]. Ce phénomène est également bien connu dans le cas du cuivre et de ses alliages [147-149] : la contrainte de cisaillement développée à la paroi par de l'eau de mer circulant à des vitesses de moins de 10m/s est suffisante pour provoquer l'ablation des produits de corrosion ; des éléments d'addition (nickel et aussi chrome) peuvent contribuer à améliorer notablement la stabilité des films superficiels, comme le montre le tableau IV.1.

Alliage	Vitesse critique (m/s)	Température (°C)	Contraintes critiques de cisaillement (Pa)
99.9 Cu	1.3	17	10
Cu – 20 Zn – 2 Al	2.2	12	20
Cu – 11 Ni - 1.5 Fe – 0.42 Mn	4.5	27	400
Cu – 31 Ni - 0.5 Fe- 0.65 Mn	4.1	12	500
Cu – 16 Ni - 0.8 Fe 0.5 Cr – 0.1 Z - 0.02 Ti	12.0	27	300

Tableau IV.1 : Vitesses critiques de fluide admissibles pour des alliages cuivreux ; influence de la composition selon la référence [148].

Toutefois, ces contraintes restent faibles (de l'ordre de 10 Pa), comme cela a été montré par Bianchi [148] dans le cas des tubes de diamètre 23 mm parcourus par de l'eau à la vitesse de 2.5 m/s et par Efird [147] pour des vitesses de circulation inférieures ou égales à 15 m/s.

#### IV-1-2- Choix des paramètres de l'étude

L'objectif essentiel de la seconde partie de ce travail a été d'illustrer dans une première approche le rôle des composés réducteurs de frottement hydrodynamique dans la lutte contre la corrosion-érosion des métaux dans les conditions d'écoulements forts créés au sein de la cage tournante précédemment décrite. Pour cela, un travail préalable de choix d'un système adéquat

métal/milieu agressif a dû être mené de manière à pouvoir justifier le bien fondé de la proposition initiale. En effet, si comme on l'a affirmé plus haut les données bibliographiques sur le sujet existent, il nous a fallu choisir des systèmes compatibles du point de vue physicochimiques avec les composés tensioactifs retenus. En outre, les travaux réalisés au moyen de la cage tournante ont été essentiellement destinés à reproduire des conditions extrêmes de température et de pression [18-25] qui ne peuvent être réalisés avec notre installation.

La confusion observée dans les données bibliographiques sur la définition des différentes formes de corrosion induites par les écoulements explique les nombreuses difficultés que nous avons rencontrées tout au long de cette étude notamment pour le choix des paramètres et la mise en évidence du processus de corrosion érosion.

L'adoption d'un choix final des paramètres pour cette étude n'a été possible qu'après plusieurs tentatives expérimentales basées sur un choix de matériaux et de milieux assez vaste.

L'endommagement par érosion-corrosion des matériaux dépend essentiellement des :

- propriétés du milieu (nature et vitesse d'écoulement, composition chimique, pH, température, viscosité...).
- propriétés du matériau (rugosité, passivité, ductilité, fragilité, dureté, microstructure...).

#### ***IV-1-2-1- Quelques tentatives infructueuses***

##### ***(i) Tenue d'un inhibiteur filmogène au cisaillement***

Dans un premier temps nous avons tenté de travailler sur la corrosion-érosion de l'acier à bas carbone en milieux chlorure. La concentration en NaCl devait être limitée à 0.1 M de manière à assurer une réduction de frottement (caractérisée par la transition de 1<sup>er</sup> ordre et le cycle d'hystérésis mis en évidence dans le chapitre III). Des essais ont donc été effectués pour deux concentrations en NaCl, 200 mg/l et 0.1 M avant d'ajouter aux milieux des inhibiteurs de corrosion filmogènes. Le but était de définir les conditions optimales d'utilisation de ces composés les plus efficaces, afin de pouvoir améliorer leurs performances en tirant profit d'une synergie avec un couple surfactant-contre-ion, connu comme réducteur de frottement hydrodynamique. L'effet recherché était donc, l'accroissement du domaine de cisaillement fluide - paroi sur lequel l'inhibiteur reste adsorbé et produit son action inhibitrice.

Notre choix s'est porté sur des inhibiteurs commerciaux à base d'amines filmogènes dont l'action se manifeste par l'apparition sur les diagrammes d'impédance d'une boucle capacitive très haute

fréquence. Le suivi de l'évolution de cette boucle en fonction du temps et des conditions hydrodynamiques aurait permis de situer l'arrachement du film au moment de la disparition de cette boucle. L'emploi du composé réducteur de frottement aurait alors été envisagé et justifié. Malheureusement, cette voie n'a pas été concluante du fait que la dite boucle n'a pu être obtenue de façon reproductible, contrairement aux résultats avancés dans la littérature [150,151].

Dans un deuxième temps, nous avons envisagé de tester des inhibiteurs cathodiques agissant par précipitation d'un hydroxyde. Nous avons opté pour des sels de zinc en précipitant l'hydroxyde dans les conditions du palier de réduction de l'oxygène dissous.

La spectroscopie Raman a permis d'analyser ex-situ les produits de corrosion qui se sont formés à la surface des électrodes et a mis en évidence la présence des carbonates qui probablement proviennent de la dissolution de dioxyde de carbone de l'air dans la solution.

Cette couche s'est avérée très adhérente à la surface et son altération même en écoulement fort n'a pu être observée et par conséquent, l'évaluation de l'action du composé réducteur de frottement sur un tel système n'a pu être obtenue.

#### *(ii) Tenue d'un film de tartre*

Nous avons également tenté d'étudier le comportement des électrodes en acier revêtues d'une couche de tartre formée en milieu de l'eau de mer artificielle par application d'un potentiel cathodique. Néanmoins, cette approche a été abandonnée puisque les couches formées restent insensibles aux conditions hydrodynamiques dans le domaine des cisaillements imposé par la cage tournante.

### **IV-2- Erosion-corrosion du cuivre en milieu sulfate chloruré et son inhibition**

Nous avons orienté notre étude vers un autre matériau et d'autres milieux en se référant à un travail récent [152] réalisé sur le comportement du cuivre en milieu neutre dont la surface est recouverte de couches d'oxydes formées par polarisation anodique en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Dans un premier temps, nous avons envisagé de réaliser notre étude en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1mM. Des essais électrochimiques ont été effectués sur une petite cellule afin d'optimiser les paramètres avant de travailler sur la cage tournante. Cependant, nous avons été confronté aux problèmes dus aux valeurs élevées de la chute ohmique en raison de la conductivité faible du milieu.

Par conséquent, nous avons choisi des milieux plus conducteurs en augmentant la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  jusqu'à 0.1M.

Par ailleurs, en se basant sur les diagrammes de Pourbaix, nous avons préféré travailler à une valeur de pH, légèrement basique (pH=8), de manière à assurer la formation des couches d'oxydes d'autant plus que ces tests, nécessitant des temps assez longs, conduisent à une acidification de la solution. Par conséquent, le pH a été systématiquement contrôlé et ajusté à cette valeur.

Les résultats des tests électrochimiques effectués dans ce milieu sur des électrodes recouvertes de couches d'oxydes préformées sous polarisation anodique ont certes pu montrer l'arrachage des films d'oxydes, toutefois, il semblerait qu'il y ait une reconstitution de ces films au cours du temps et ce, malgré les conditions hydrodynamiques imposées. Il est à noter que la présence de l'oxygène joue un rôle non négligeable dans le renforcement des couches mais que l'on ne peut éliminer par barbotage, incompatible avec la présence de tensioactifs, dans une phase ultérieure.

Personne n'ignore l'action néfaste des ions chlorures sur la corrosion des métaux. Ainsi, nous avons envisagé l'adjonction au milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.1M, auquel on ajoute une faible quantité de chlorure sous forme de NaCl. Des tests sur la petite cellule ont montré que la présence de traces de  $\text{Cl}^-$  était suffisante pour modifier les couches d'oxydes préformées auxquelles nous nous intéressons. Nous avons noté l'existence de craquelures sur la surface des électrodes qui paraissent plus visibles et plus importantes avec l'augmentation de la concentration en NaCl. C'est ainsi que nous avons opté pour une concentration en NaCl de l'ordre de 1mM pouvant assurer la formation de couches assez uniformes sur les surfaces métalliques à faible cisaillement.

#### **IV-2-1- Données bibliographiques sur le comportement du cuivre en milieux aqueux**

Dans un milieu agressif, un métal est sujet à la réaction d'oxydation pouvant conduire à sa dissolution ou bien à la formation d'un film d'oxyde plus ou moins protecteur à sa surface :

- réaction d'oxydation et réaction de réduction associée :



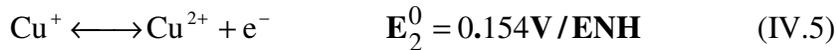
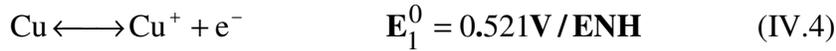
- réaction de formation de l'oxyde



Dans le cas du cuivre par exemple, sa bonne tenue à la corrosion est liée à la formation à sa surface d'un film superficiel uniforme, adhérent et qui joue un rôle protecteur (oxyde, hydroxyde,...). L'apparition des phénomènes de corrosion est en relation étroite avec la formation

et la stabilité de ce film. Dès que ce film se détruit (ou ne se forme pas), le cuivre se corrode, soit de manière générale, soit de manière localisée.

Lorsque le cuivre se corrode en milieu aqueux, il se dissout anodiquement pour donner des ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  selon les équilibres suivants :



Le potentiel E relatif aux deux systèmes est donné par la formule de Nernst :

$$E = E_1^0 + 0,06 \cdot \log[\text{Cu}^+] = E_2^0 + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad (\text{IV.6})$$

La comparaison des potentiels des équilibres (IV.4) et (IV.5) indique que  $\text{Cu}^+$  doit se dismuter selon la réaction suivante :



La constante correspondante de dismutation est :

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1,3 \cdot 10^6 \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{IV.8})$$

Généralement, cet équilibre est fortement déplacé vers la droite de telle sorte que macroscopiquement, l'espèce  $\text{Cu}^+$  se trouve toujours en concentration faible, mais jamais nulle en présence du cuivre. De ce fait, les ions cuivreux peuvent en effet former des composés insolubles plus stables que les composés cuivriques correspondants.

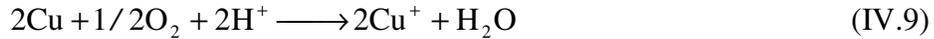
Dans des conditions thermodynamiques particulières, il est également possible d'obtenir l'ion  $\text{Cu}^{3+}$  dont le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$  est de 2.3 V/ENH [153,154].

Le domaine d'existence des différents composés peut être déterminé, d'un point de vu thermodynamique, grâce à l'utilisation des diagrammes potentiel-pH qui sont d'excellents guides. Rappelons toutefois qu'ils ne peuvent fournir aucune donnée sur la cinétique des phénomènes observés.

Pour le cuivre, le diagramme le plus communément employé est celui de Pourbaix du système  $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$  [155]. Les phases solides considérées dans ce diagramme sont  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  (figure IV.3).

Si l'on compare les potentiels d'oxydoréduction des couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  avec le couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$ , on constate que le potentiel du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  est plus positif que celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$

dans un large domaine de pH où finalement le cuivre est stable, alors qu'en présence d'oxygène, le potentiel d'oxydoréduction du couple  $O_2/H_2O$  est plus positif que celui du couple  $Cu/Cu^+$  impliquant ainsi qu'il peu y avoir une réaction d'oxydation du cuivre suivant la réaction :



Dans certains cas, la formation de  $Cu_2O$  ralentit voire même élimine le phénomène de corrosion. Par oxydation, le  $Cu_2O$  donne lieu à une couche d'oxyde cuivrique  $CuO$  poreuse et peu adhérente. Il en résulte souvent la formation d'un film duplex constitué d'une couche inférieure de  $Cu_2O$  et d'une couche supérieure de  $CuO$  [156-158].

La présence de gaz carbonique libre abaisse le pH de la solution ; il s'ensuit une légère dissolution du métal et la formation d'hydroxycarbonates de cuivre très peu solubles et protecteurs.

La corrosion du cuivre est un phénomène relativement lent. La cinétique de ce phénomène dépend de plusieurs facteurs tels que le degré d'oxygénation, le pH, la température du milieu, la vitesse d'écoulement du fluide et la présence d'ions agressifs.

En présence des chlorures, le diagramme E-pH du système  $Cu/H_2O$  obtenu par Bianchi [159] est représenté sur la figure IV.4.

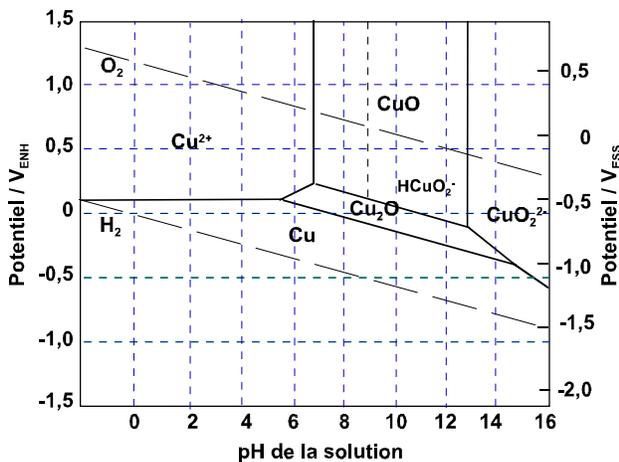


Figure IV.3: Diagramme de Pourbaix [155] du système cuivre-eau, à 25°C.

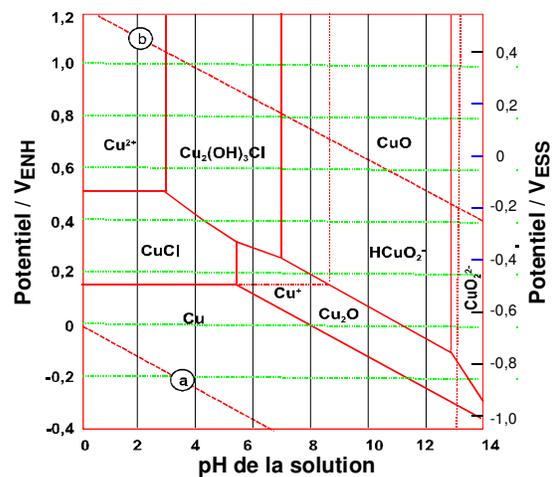


Figure IV.4: Diagramme de Bianchi [159] du système cuivre-eau-chlorures, à 25°C.

#### IV-2-2- Complexité et diversité des films d'oxydes de cuivre

L'épaisseur et la composition des films d'oxydes dépendent du milieu d'étude et du temps d'immersion.

L'obtention de ces couches se fait selon trois voies :

- par immersion
- par polarisation anodique
- par voie thermique

Il est généralement admis que le film qui se forme initialement à la surface du cuivre est constitué d'oxyde de cuivre (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Celui-ci se développe jusqu'à une certaine épaisseur dépendant de différents facteurs (oxygénation de la solution, pH). Cependant aux temps d'immersion longs, d'autres oxydes ou hydroxydes de cuivre apparaissent comme  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ .... Ce dernier oxyde de cuivre (III), qui n'est pas stable, a fait l'objet de nombreuses recherches [160,161].

#### IV-2-3- Présentation des résultats expérimentaux

##### A- Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré en absence du tensioactif

##### A-1- Courbe chronopotentiométrique

L'évolution du potentiel de corrosion relatif à une des électrodes de cuivre plongée dans le milieu aéré  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) en présence de faibles quantités de  $\text{NaCl}$  (1 mM) est enregistrée en fonction du temps. La courbe obtenue à 100 tr/mn est représentée sur la figure IV.5.

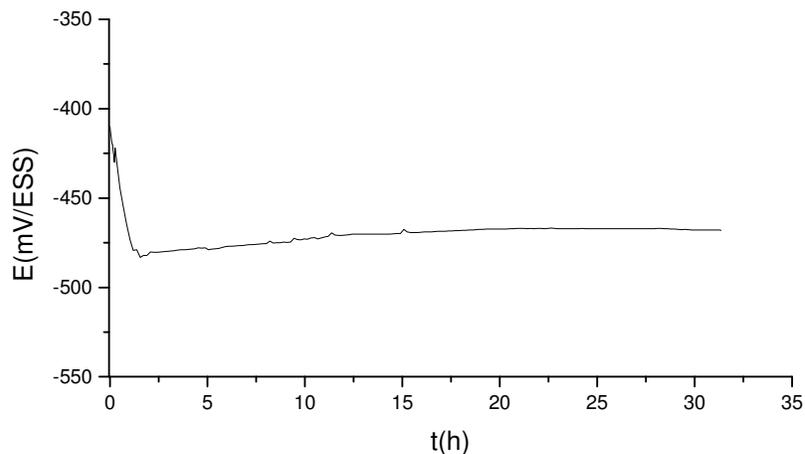


Figure IV.5 : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en contact avec un milieu aéré de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) en présence de  $\text{NaCl}$  (1 mM)

On remarque une évolution du potentiel pendant les premières heures d'immersion vers des valeurs plus négatives. Cette variation indique soit une augmentation du courant partiel anodique soit une diminution du courant partiel cathodique. Dans notre cas, cette variation est due soit à la formation de couches de produits de corrosion (oxydes, chlorures...) à la surface du cuivre qui ralentirait la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous, soit à la dissolution de l'oxyde de cuivre natif favorisant le processus anodique. Au-delà, le potentiel augmente vers des valeurs plus positives puis tend progressivement vers une valeur limite quasi-stationnaire (-470 mV/ESS). Ce comportement est lié à la prépondérance d'un ralentissement du processus de dissolution ou bien à l'accélération du processus cathodique avec le temps, associée à l'augmentation de surface réelle, c'est-à-dire le siège du processus de réduction de l'oxygène dissous.

Si l'on se réfère aux diagrammes de tension-pH (figure IV.3 et 4), nous constatons qu'aux valeurs de potentiel de corrosion enregistrées pour un pH=8, l'électrode de cuivre se trouve dans le domaine de passivité avec formation de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## **A-2- Courbes de polarisation I(E)**

Les courbes intensité-potentiel sont tracées en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 1mV/s en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers les potentiels de plus en plus négatifs ou positifs selon la polarisation, cathodique ou anodique respectivement.

### **A-2-1- Comportement cathodique du cuivre**

La figure IV.6a représente la courbe cathodique relative à une électrode dans le milieu aéré, 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en présence de 1mM en NaCl à pH 8, obtenue dès immersion de l'électrode.

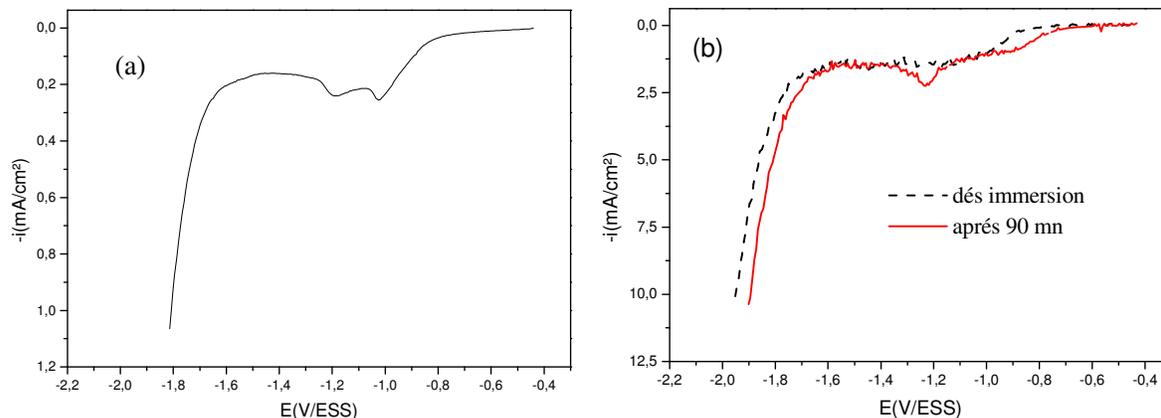


Figure IV.6 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) en présence de  $\text{NaCl}$  (1 mM) :  
 (a) dès immersion de l'électrode et à  $\Omega=0$  tr/mn  
 (b) pour deux temps d'immersion et à  $\Omega=100$  tr/mn

La courbe présente deux pics caractéristiques, le premier vers  $-1$  V/ESS, le second vers  $-1.2$  V/ESS.

L'examen des travaux de la littérature a montré l'existence de plusieurs hypothèses controversées quant à l'identification du premier pic et ce, particulièrement en milieu chlorures.

En effet, certains auteurs suggèrent la formation d'un d'oxyde de cuivre natif à l'air qui se développerait éventuellement en solution. Deux hypothèses ont été avancées sur la nature de cet oxyde. Selon certains auteurs [162,163] l'oxyde initial est de type  $\text{Cu}_x\text{O}$ , avec  $x>4$ , qui se forme à l'air avant d'introduire l'échantillon dans le milieu électrolytique. Il s'agit d'atomes d'oxygène répartis de façon non stoechiométrique dans le réseau du cuivre.

D'après d'autres auteurs [164], cet oxyde est un composé de type  $\text{CuOH}$  ou  $\text{Cu}_2^*\text{O}$ , où  $\text{Cu}^*$  est un atome de cuivre très réactif distribué au sein d'atomes de cuivre.

Certaines autres équipes [165,166] l'ont par contre considéré comme étant de la nantokite,  $\text{CuCl}$ . Cette dernière hypothèse nous paraît peu probable et a d'ailleurs été remise en cause notamment en milieu plus concentré en chlorure en se basant sur le fait que le  $\text{CuCl}$  ne peut se former aux temps courts. Par ailleurs, ce pic apparaît aux premiers temps d'immersion, se déplace vers des potentiels plus négatifs avec le temps et son intensité augmente légèrement au début puis disparaît au bout d'un certain temps.

Quant au second pic nous avons remarqué que son intensité croît avec le temps d'immersion (figure IV.6b). Les données bibliographiques s'accordent pour l'attribuer à l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  [167-169] dont la réduction s'effectue selon la réaction suivante :



Nous avons, en outre, relevé une augmentation de l'intensité de ce pic avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [168] qui montrent également une sensibilité de ce pic aux valeurs de pH du milieu. Cet effet se traduit par un déplacement du potentiel du pic vers des valeurs plus négatives et une augmentation de son intensité avec l'augmentation du pH.

Toutefois, il est important de signaler que nos conditions expérimentales sont différentes de celles présentées dans la bibliographie [168-171]. On notera également les difficultés d'interprétation et les divergences obtenues par les différentes études de la littérature. Nous avons constaté que dans certains travaux l'étude du comportement du cuivre est présentée par des voltamétries cycliques où la partie anodique est tracée avant la partie cathodique. Or, le passage de l'électrode en oxydation, entraîne une modification importante de la partie cathodique de la courbe.

Par conséquent, il est nécessaire de séparer les deux contributions, en particulier lorsqu'il s'agit des études de corrosion, et ce pour mieux se rapprocher des conditions réelles de fonctionnement de l'électrode métallique et prendre en compte l'effet des produits de corrosion.

Gomez Becerra [172] explique que les divergences entre les résultats sont essentiellement dues à la complexité des films formés anodiquement, qui se composent d'une superposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , de  $\text{CuO}$  et de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Ainsi, une réduction partielle de ce film conduit à la superposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Une succession de balayages anodiques et cathodiques conduit alors à des courbes de plus en plus complexes où les oxydes formés les uns sur les autres sont caractérisés par diverses propriétés cristallographiques différentes se produisant à des potentiels d'oxydation et de réductions variés.

En résumé, la surface du cuivre immergée dans la solution 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en présence de 1mM en  $\text{NaCl}$  évolue de façon continue avec le temps d'immersion.

Nos expérimentations ne nous permettent pas de trancher entre l'existence de  $\text{Cu}_x\text{O}$  ou celle de  $\text{Cu}_2^*\text{O}$  initial. Il faut admettre que les deux hypothèses sont assez voisines et le choix de l'une ou

de l'autre ne doit pas entraîner de grosses différences dans les raisonnements ultérieurs, du fait que ces composés précurseurs semblent finalement d'importance mineure par rapport à l'oxyde qui se forme à la surface du métal pour des temps plus longs.

### A-2-2- Influence de la vitesse de rotation

Les courbes de polarisation cathodiques relatives à une électrode de cuivre en milieu aéré  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1M) + NaCl (1 mM), pour différentes vitesses de rotation sont regroupées sur la figure IV.7.

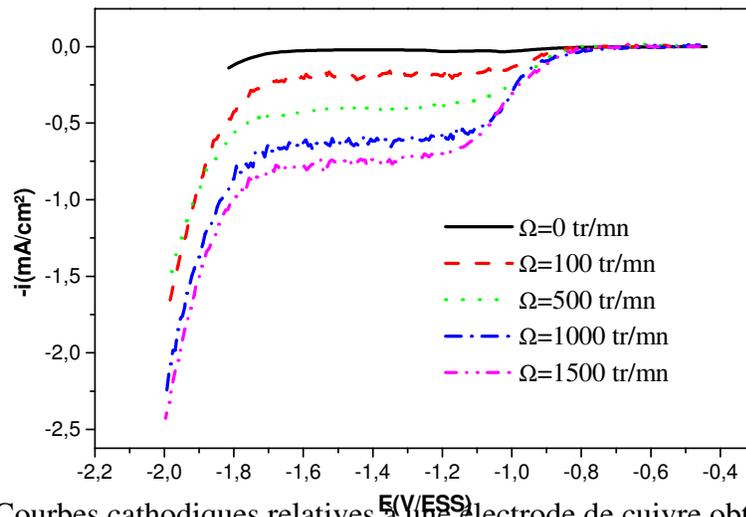


Figure IV.7 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) en présence de NaCl (1 mM) à différentes vitesses de rotation

Nous remarquons que le palier de diffusion de l'oxygène dissous est bien défini pour toutes les valeurs étudiées de vitesse de rotation puisque les valeurs de courant restent sensiblement constantes dans un large domaine de potentiels, de -1.1 V/ESS à -1.7 V/ESS. La hauteur du palier de diffusion augmente avec l'intensification du transport de matière due à l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques est en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous ; la hauteur du palier correspondrait au courant limite de diffusion.

A fortes polarisations cathodiques, nous enregistrons une évolution rapide du courant due à la décomposition du solvant avec dégagement de d'hydrogène

Il est important de signaler qu'au voisinage du potentiel de corrosion, la cinétique est indépendante du transport de matière. Nous reviendrons plus loin sur cette propriété.

L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode peut avoir deux effets sur le comportement du métal :

- Augmentation de la vitesse de corrosion du cuivre suite à la diffusion de l'oxygène dissous vers la surface métallique (corrosion électrochimique).
- Augmentation de la vitesse de corrosion du métal provoquée par action mécanique du déplacement du fluide (érosion).

### A-2-3- Comportement anodique du cuivre

Du côté anodique, l'examen de la courbe (figure IV.8), met en évidence deux domaines de potentiels :

- Dans le premier domaine de potentiels, compris entre le potentiel de corrosion du métal  $E_{\text{corr}}$  et un potentiel  $E_1$ , égal à  $-375$  mV/ESS, on observe un palier correspondant à de très faibles intensités de courant de l'ordre de nA.
- Le second domaine de potentiels, au-delà de la valeur  $E_1$ , correspond à la dissolution active du métal caractérisée par l'augmentation du courant avec le potentiel  $E$ .

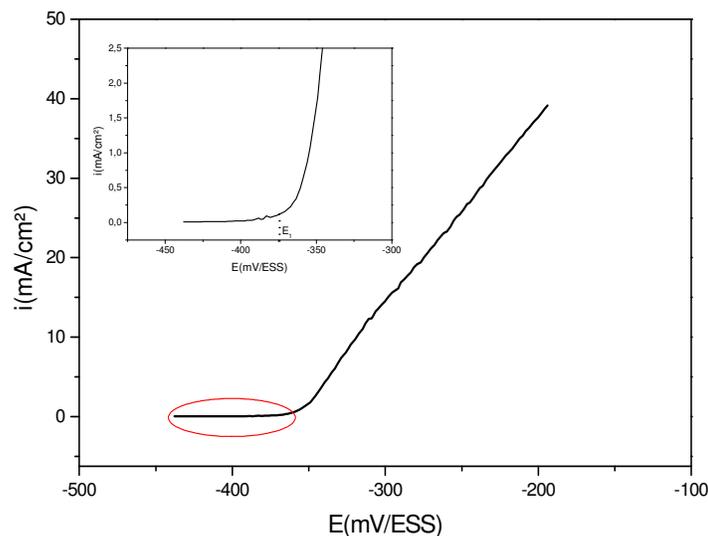


Figure IV.8 : Courbe anodique relative à une électrode de cuivre obtenue dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) en présence de  $\text{NaCl}$  (1 mM) à 100 tr/mn

Au voisinage du potentiel de corrosion (premier domaine), l'influence de la vitesse de rotation n'a aucune incidence sur la partie anodique de ces courbes (figure IV.9), ce qui nous permet d'affirmer que le courant de corrosion est indépendant du transport de matière dans cette région.

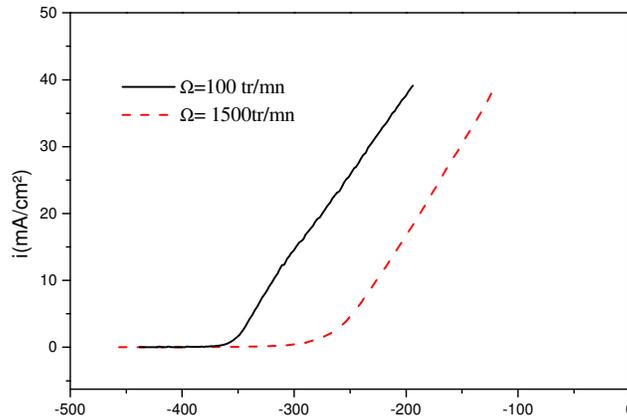


Figure IV.9 : Courbes anodiques relative à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) en présence de NaCl (1 mM) pour deux vitesses de rotation

### A-3- Comportement du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M en présence de 1 mM en NaCl.

Pour étudier le comportement du cuivre dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en présence de 1mM en NaCl et mettre en évidence l'effet de l'érosion-corrosion susceptible de se produire notamment, dans les conditions de la cage tournante, une couche d'oxyde est formée au préalable sur les surfaces métalliques, par oxydation anodique et le suivi de son évolution au cours du temps au potentiel de circuit ouvert (potentiel de corrosion) sera envisagé.

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'évolution des diagrammes d'impédances électrochimiques obtenus à différents temps d'immersion et dans les conditions d'écoulement laminaire et turbulent.

Les couches d'oxydes sont formées artificiellement par oxydation anodique du cuivre dans le milieu corrosif  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) + NaCl (1mM) à pH 8.

De nombreux essais ont été effectués sur une petite cellule électrochimique afin d'optimiser les paramètres (choix du potentiel, durée et mode de polarisation, vitesse de rotation) assurant la formation de couches d'oxydes d'épaisseurs suffisantes pour les essais de corrosion ultérieurs.

Les résultats des essais réalisés sur le cuivre exempt d'une couche importante d'oxyde n'ont pas permis de mettre en évidence l'effet mécanique du cisaillement du fluide sur la corrosion du métal [152].

Par ailleurs, en se basant sur les données de la bibliographie, nous avons constaté que le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel puisque l'on constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet. En effet, même s'il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage, il est généralement admis que cette dernière permet de privilégier certaines formes de corrosion possibles.

Ainsi, il a été rapporté que toute trace de corrosion par érosion se reconnaît facilement par l'aspect de la surface endommagée. D'habitude, celle-ci présente de profondes dépressions ouvertes en forme de fer à cheval. Lorsque cette forme de dégradation n'est pas très apparente, l'amincissement de la surface du métal en soi est bien visible [1,2].

Aussi, nous nous sommes appliqués à former des couches d'oxydes relativement épaisses recouvrant la totalité de la surface métallique où par une simple observation visuelle une indication, même minime, sur l'état du métal peut être détectée. Cependant, des observations au MEB ont été réalisées et sont d'une grande utilité car elles permettent de les relier avec les conditions expérimentales appliqués et choisir ainsi les paramètres conduisant à la formation de films d'oxydes uniformes.

Nous faisons remarquer que vu les faibles surfaces des électrodes de travail considérées dans cette partie du travail (diamètre d'électrode de 1mm correspondant à une surface  $S = 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ), nous avons introduit dans le dispositif de la cage tournante à la place d'un coupon en PVC un échantillon de cuivre de même dimension présentant une surface active égale à  $10 \text{ cm}^2$ . Cependant, les résultats obtenus sur ce coupon ne seront pas présentés ici du fait qu'ils ne peuvent être comparés à ceux obtenus sur les petites électrodes.

Dans la suite de ce travail, les essais sont donc effectués sur les couches d'oxydes obtenues par polarisation anodique en mode galvanostatique : les électrodes sont maintenues pendant une heure à faible vitesse de rotation (100 tr/mn) et à une densité de courant imposée égale à  $1 \text{ mA/cm}^2$  pour chaque électrode.

Un dispositif permettant de polariser les sept électrodes connectées (comme cela a été expliqué dans le chapitre II) a été conçu au laboratoire pour former de manière simultanée les couches d'oxydes sur les électrodes. Celui-ci est composé de plusieurs suiveurs de courant.

On notera que des tests ont été effectués en mode potentiostatique mais au final, nous avons opté pour le mode galvanostatique de manière à mieux contrôler la charge électrique appliquée à chaque électrode.

Le choix de la densité de courant imposée (voir figure IV.8) implique une formation d'oxyde par dissolution du cuivre de nature moins protectrice qui permettrait, a priori, de mettre en évidence le phénomène de corrosion-érosion à des temps de séjour moins longs.

### **A-3-1- Caractérisation des films d'oxydes préformés**

Afin de caractériser la nature des oxydes formés, dans la solution, nous avons fait appel à plusieurs techniques : les méthodes d'analyses de surface ainsi que la méthode de réduction électrochimique. Les analyses de surfaces effectuées telles que la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie de photoélectrons XPS ont toutes été réalisées ex-situ.

Les échantillons ont été préparés selon le protocole expérimental décrit ci-dessus puis subissent le même traitement quelle que soit la technique utilisée, hormis pour la méthode électrochimique. En effet, à la fin de la durée de polarisation, les coupons sont sortis de la cellule électrochimique, décollés du dispositif de la cage tournante, rincés à l'eau distillée puis introduits dans un dessiccateur de manière à éviter autant que possible le contact à l'air des échantillons et par conséquent l'évolution à l'atmosphère des produits pendant le transfert vers l'analyseur.

#### **A-3-1-1- Par visualisation au MEB et analyse EDX**

Après avoir pris connaissance de la morphologie d'une électrode de cuivre exempte de tout produit de corrosion, nous avons examiné l'état de surface des électrodes, placées à différentes distances sur le coupon, revêtues de couches d'oxydes préformées. A titre d'exemple, la figure IV.10 montre deux agrandissements différents pour le même échantillon.

Il en ressort de cet examen que le film d'oxyde est réparti de façon uniforme le long des rayures formées par le polissage de la surface de l'électrode. Un agrandissement plus fort (photo IV.10b) permet de mettre en évidence la nature poreuse du film formé.

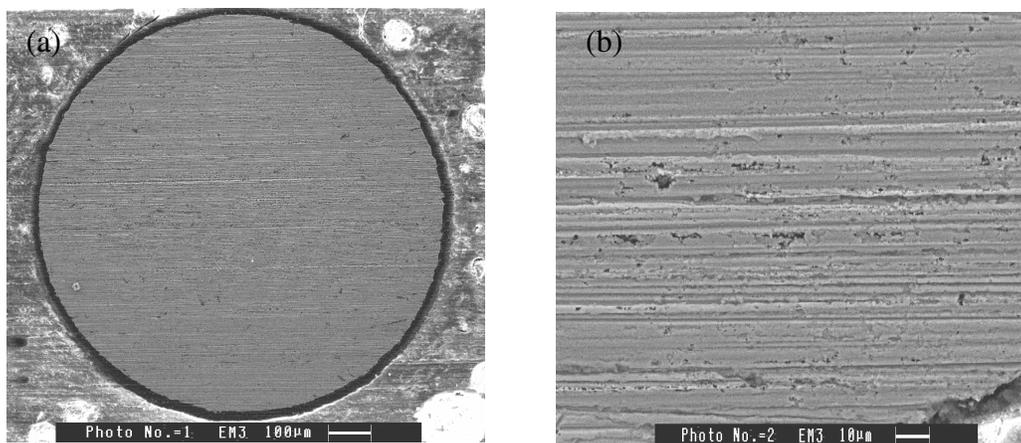


Figure IV.10 : Observations MEB d'une électrode de cuivre après polarisation anodique à 1 mA/cm<sup>2</sup> pendant une heure pour deux grossissements: (a) 100μm et (b) 10μm

Nous faisons remarquer que le suivi rigoureux du développement des couches d'oxydes par les visualisations au MEB, nous a permis de constater, en réalité, la formation de deux couches, une interne et l'autre externe. Nous nous intéresserons dans ce travail uniquement à la couche superficielle qui semblerait, comme nous le montrerons plus loin, plus sensible aux phénomènes d'érosion-corrosion.

L'analyse X effectuée à la surface a révélé la présence du cuivre, de l'oxygène et du chlore comme le montre la figure IV.11.

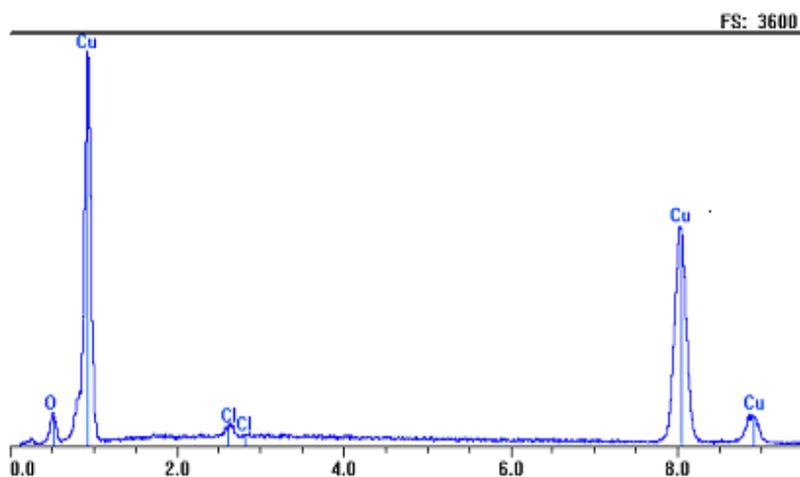


Figure IV.11 : Spectre EDX du film d'oxyde formé sur l'échantillon par polarisation anodique dans le milieu le milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 1 mM NaCl

### A-3-1-2- Par Diffraction des rayons X

Les oxydes présents à la surface ont été caractérisés par diffraction des rayons X. La figure IV.12 montre le diffractogramme d'un échantillon obtenu après polarisation. Ce diagramme est représentatif de ceux obtenus pour les autres échantillons.

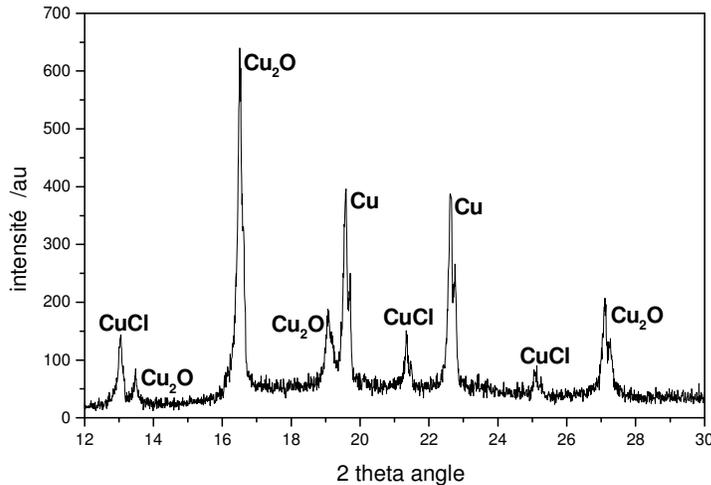


Figure IV.12: Diffractogramme obtenu sur un échantillon polarisé pendant une heure à 1 mA/cm<sup>2</sup> dans le milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 1 mM NaCl

L'identification des raies à l'aide des fiches ASTM a montré la présence de deux espèces qui correspondent à deux produits de corrosion différents : l'oxyde cuivreux (Cu<sub>2</sub>O) et la nantokite (CuCl).

### A-3-1-3- Par spectroscopie Raman

Sur une électrode ayant subi le même traitement que celui décrit précédemment, le spectre Raman obtenu (figure IV.13) met en évidence l'oxyde de cuivre (I), Cu<sub>2</sub>O. Ce composé est caractérisé par la présence des pics aux nombres d'onde 530 et 620 cm<sup>-1</sup>. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats cités dans la littérature [173,174] et ceux obtenus par diffraction X.

Un composé supplémentaire apparaît pour des nombres d'onde correspondants à 215 cm<sup>-1</sup> et 405 cm<sup>-1</sup>. L'examen des données de la bibliographie [174] a montré qu'il s'agit de l'érioalcalite, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Ce composé caractérise la présence des ions Cu<sup>2+</sup> à la surface de l'échantillon que nous n'avons pas identifié lors de l'analyse précédente. L'apparition de ce second composé pourrait s'expliquer par une oxydation éventuelle du Cu (I) dû à un passage à l'air de l'échantillon au moment de l'analyse.

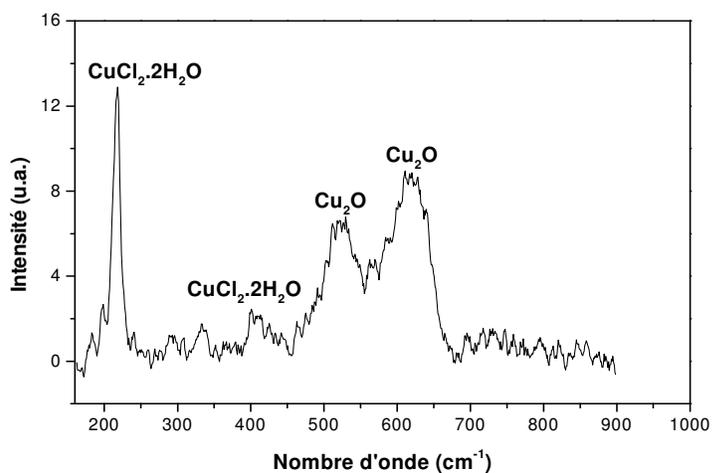


Figure IV.13: Spectre Raman obtenu sur un échantillon polarisé pendant une heure à 1 mA/cm<sup>2</sup> dans le milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 1 mM NaCl

On remarquera aussi que la nantokite n'a pas été détectée ici. Cependant, la spectroscopie Raman est une analyse ponctuelle, contrairement à la diffraction des rayons X. Il est donc possible que ce composé soit présent à la surface de l'échantillon mais que le faisceau laser ne l'ait pas détecté.

#### A-3-1-4- Par Spectrométrie de photoélectrons (XPS)

L'XPS est une technique d'analyse de surface qui permet de différencier entre les différents états d'oxydation du cuivre : Cu(0), Cu(I) et Cu(II).

En effet, l'examen de la bibliographie [175-177] a montré que la présence des ions Cu (II) est caractérisée par l'apparition du pic Cu 2p<sub>3/2</sub> à une énergie de liaison de 933.6 eV et par la présence de pics satellites. Les électrons du niveau 2p du Cu(I) ont la même énergie de liaison que ceux du Cu(0). Il n'est donc pas possible par l'examen des pics Cu 2p de différencier le Cu (I) du Cu(0). Toutefois, il a été montré que la forme des pics Auger LMM est différente suivant que du Cu (0) ou du Cu(I) est présent sur la surface de l'échantillon [177].

Nos échantillons ont été obtenus dans les mêmes conditions que décrites auparavant. Néanmoins, le coupon étant trop épais pour permettre son positionnement dans la chambre d'analyse, il a fallu le découper à l'endroit où les électrodes sont localisées. Une précaution supplémentaire a été prise lors du transfert des échantillons vers le bâti XPS. Ces derniers ont été placés sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) afin de limiter l'oxydation de la surface à l'air.

Des spectres de référence (Cu 2p et Cu LMM) ont été enregistrés sur le cuivre nu ayant subi une légère abrasion ionique réalisée dans le but de supprimer la couche d'oxyde natif. Ceux-ci sont illustrés sur les figures IV.14a et b où nous avons également présenté les spectres correspondants relatifs à un échantillon de cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé.

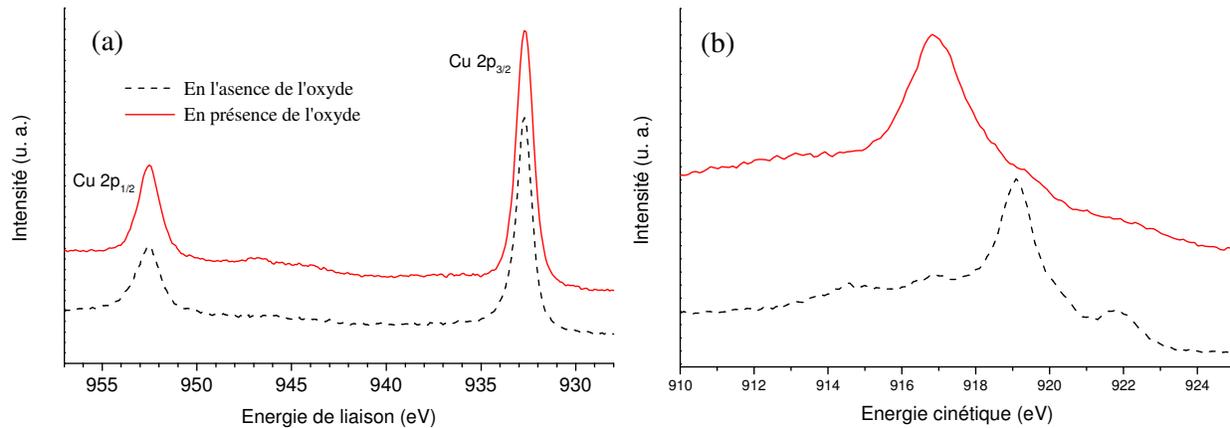


Figure V.14: Spectres XPS obtenus à partir d'échantillons de cuivre en absence et en présence d'un film d'oxyde de cuivre formé par polarisation anodique en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M en présence de 1 mM en NaCl  
 (a) Représentation de la région 2p du cuivre  
 (b) Représentation des pics Auger Cu LMM

L'examen des spectres Cu 2p montre l'apparition de pics caractérisés par des énergies de liaison identiques qui peuvent être reliés à la présence du cuivre métallique et/ou à l'oxyde de cuivre (I), Cu<sub>2</sub>O (932,7 eV pour le pic 2p<sub>3/2</sub> et 952,5 eV pour le niveau 2p<sub>1/2</sub>).

Dans ce cas, l'identification des composés est obtenue par exploitation des pics Auger.

La figure IV.12b présentant les pics Auger correspondants montre un changement de forme du pic et un déplacement du maximum, ce qui prouve l'existence sans ambiguïté à la surface de l'échantillon de l'oxyde de cuivre (I).

Ce résultat a été confirmé par l'examen du spectre de l'oxygène O1s qui montre la présence d'un pic dont l'énergie de liaison égale à 530,5 eV est caractéristique de Cu<sub>2</sub>O.

Notons toutefois, qu'aucun pic satellite significatif de la présence de l'oxyde de cuivre (II) n'a été détecté.

Par ailleurs, l'examen du spectre général reporté sur la figure IV.15 montre la présence du sodium et du chlore. On pourrait donc conclure qu'une partie du chlore présent est lié au cuivre (I).

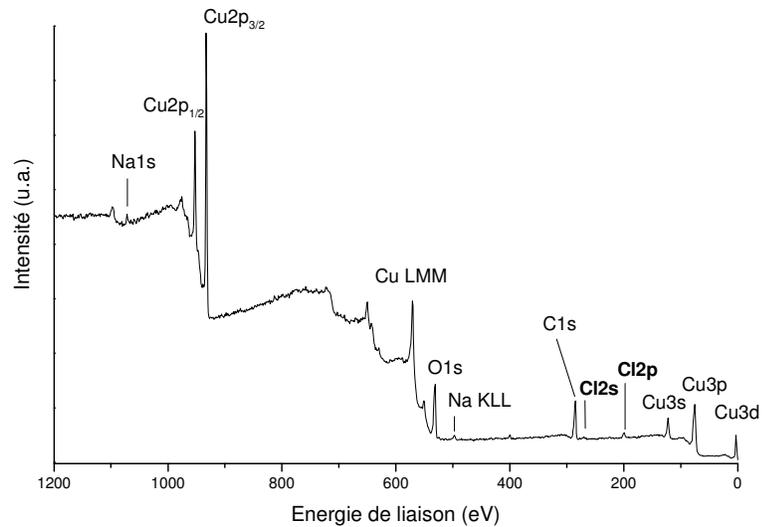


Figure V.15: Spectre XPS général du cuivre

### A-3-1-5- Par réduction électrochimique

Les films d'oxydes ont été analysés par la méthode de réduction électrochimique. Un exemple est présenté sur la figure IV.16 relatif à un échantillon avant et après formation du film. La courbe de réduction a été obtenue avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

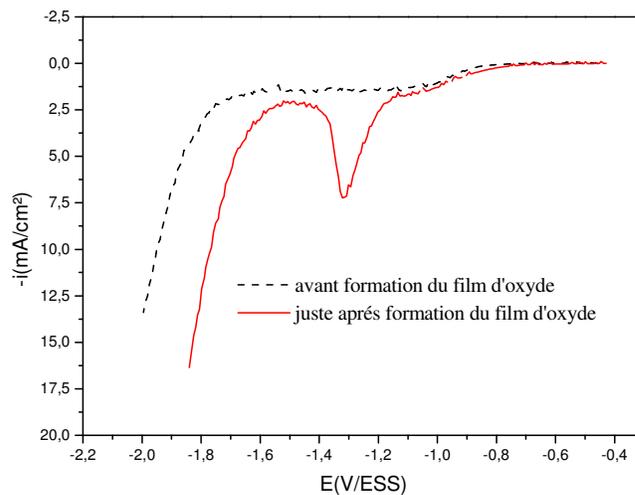


Figure IV.16 : Courbe de réduction cathodique du film d'oxyde formé sur une électrode

L'examen de la figure révèle la présence d'un pic situé vers -1.3 V/ESS que l'on peut à juste titre attribuer à la réduction de Cu<sub>2</sub>O. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [168].

L'épaisseur  $e$  de la couche d'oxyde formée peut être calculée à partir de la loi de Faraday :

$$e = \frac{qM}{zF\rho S} \quad (\text{IV.11})$$

où  $e$  est l'épaisseur du film formé (cm)

$q$  la quantité d'électricité (C) obtenue par intégration du pic de réduction

$M$  la masse molaire de Cu<sub>2</sub>O ( $M= 143,09$  g/mole)

$z$  le nombre d'électrons échangés dans la réaction ( $n=2$  pour Cu<sub>2</sub>O)

$F$  la constante de Faraday ( $F= 96490$  C/mole)

$\rho$  la densité de Cu<sub>2</sub>O ( $\rho=6$  g/cm<sup>3</sup>)

$S$  la surface de l'électrode ( $S= 8.10^{-3}$  cm<sup>2</sup>)

L'épaisseur de la couche d'oxyde correspond à une valeur de 366 nm.

### **A-3-1-6- Conclusion**

Les différentes techniques d'analyse nous ont permis de préciser la nature des oxydes formés à la surface des électrodes. Grâce aux observations MEB, nous avons pu montrer que les conditions de polarisation anodique appliquées aux électrodes, dans le cadre de ce travail, sont suffisantes pour assurer un recouvrement uniforme par des produits obtenus par oxydation. L'ensemble des techniques utilisées a permis de montrer que l'oxyde présent en surface est essentiellement constitué de Cu<sub>2</sub>O. Ainsi, nos résultats sont cohérents avec ceux de la littérature [168,171]. Néanmoins, la présence d'un oxyde de cuivre (II) est peu probable dans notre cas.

Millet et coll. [178-180] ont étudié le comportement du cuivre en milieu chloruré et ont montré que la couche de Cu<sub>2</sub>O est en fait une couche complexe qui se constitue par étape : une couche interne semi-conductrice de type n, formée à partir de l'interface métal-oxyde, et une couche externe semi-conductrice de type p, à caractère poreux, et formée par précipitation de CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> dans la solution.

### **A-4- Résultats des essais de longues durées**

Le processus d'érosion-corrosion ne se manifeste souvent qu'après une exposition relativement longue des matériaux en milieu d'attaque sous l'action du déplacement relatif du fluide. Nous

présentons dans cette partie les résultats des mesures électrochimiques effectuées au potentiel de corrosion ainsi que les images obtenues au MEB.

Une fois les films formés, les électrodes ont été maintenues pendant plusieurs jours dans le milieu d'étude à l'abandon sous deux types de régime d'écoulement :

- A faible vitesse de rotation de la cage (100 tr/mn) correspondant à une vitesse d'écoulement faible (0.45 m/s).
- A vitesse de rotation de la cage élevée (1200 tr/mn) correspondant à une vitesse d'écoulement fort (5.4 m/s).

L'écoulement dans les conditions de la cage tournante est complexe et encore mal défini. C'est pourquoi, il nous paraît plus prudent de qualifier l'écoulement par les termes « faible » et/ou « fort » à la place des termes usuels généralement utilisés en dynamique des fluides à savoir « laminaire » et/ou « turbulent ».

En effet, le calcul du nombre de Reynolds est défini par la relation :

$$\text{Re} = \frac{u \cdot d_c}{\nu} \quad (\text{IV.12})$$

où  $u$  est la vitesse du fluide (m/s)

$d_c$  le diamètre de cage tournante ( $d_c = 86$  mm)

$\nu$  la viscosité cinématique ( $\nu = 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s)

Ainsi, à une vitesse de rotation de 1000 tr/mn, correspond un nombre de Reynolds,  $\text{Re} = 387000$ . Comme l'écoulement n'a pas été modélisé à partir des équations de Navier-Stokes dans les conditions de la cage tournante, la valeur du nombre de Reynolds critique est inconnue mais en se basant sur de simples observations visuelles, le régime turbulent est certainement atteint pour cette vitesse de rotation.

Tous nos essais ont été effectués en milieu aéré et à température ambiante (20 - 22°C). Le maintien d'une rotation élevée de la cage peut engendrer une augmentation de la température pouvant aller jusqu'à 10 °C. Etant conscients de l'importance de ce paramètre et de l'influence non négligeable qu'il pourrait avoir sur les résultats de l'érosion-corrosion, un contrôle rigoureux de ce facteur a été appliqué tout au long de nos essais. Par conséquent, à défaut d'utiliser une cellule à double paroi, nous avons réalisé un système de refroidissement autour de la grande cellule électrochimique alimenté par un cryostat.

#### **A-4-1- Suivi du potentiel de corrosion**

Une fois les film formés, nous avons effectué des tests de corrosion par le suivi de l'évolution du potentiel de circuit ouvert (potentiel de corrosion) en fonction du temps. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à la surface du métal, donc son évolution peut être un indicateur bien qu'indirect des phénomènes se déroulant à la surface de l'électrode. Pour cela, nous avons utilisé un multimètre digital Keithley 2000 muni d'une carte multiplexée sur 10 voies. Le multimètre est relié à un ordinateur via une carte IEEE. Un programme sous Labview ® élaboré par le laboratoire permet de contrôler le multimètre et de n'enregistrer que les variations significatives du potentiel puisque les tests de corrosion peuvent s'avérer très longs. Ceci nous a permis de suivre la réponse de sept électrodes recouvertes de films d'oxyde préformés selon le protocole expérimental décrit ci-dessus, de façon simultanée.

Rappelons que dans le cadre de ce travail, la configuration des électrodes est choisie après examen de la cartographie de la répartition des taux de cisaillement obtenus en tout point du système de la cage tournante [18]. Les valeurs maximales des contraintes sont atteintes lorsque les électrodes sont situées sur la tranche (position verticale) et en bord d'attaque. Chaque coupon, est muni de trois ou quatre électrodes insérées sur le bord à une distance  $X$  à partir du couvercle. Ainsi, une étude de la réponse du système en certains points stratégiques sur le coupon peut être menée : en haut ( $X=5$  mm), au milieu ( $X= 20$  mm) et en bas ( $X= 35$  mm). Le sens de la rotation de la cage est choisi de manière à ce que les électrodes soient en bord d'attaque.

On notera également que le fait de pouvoir enregistrer la réponse de sept électrodes simultanément, permet pour chaque essai d'avoir une confirmation sur le comportement de deux électrodes de cuivre identiques situées à la même position sur le coupon. Cependant, nous ne présenterons ici que la réponse de trois ou quatre électrodes placées à différents endroits.

A titre d'exemple, la figure IV.17 représente l'évolution du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps relatif à ces électrodes de cuivre, recouvertes de couches d'oxydes plongées dans le milieu aéré  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) en présence de faibles quantités de  $\text{NaCl}$  (1 mM) pour les deux régimes d'écoulement étudiés.

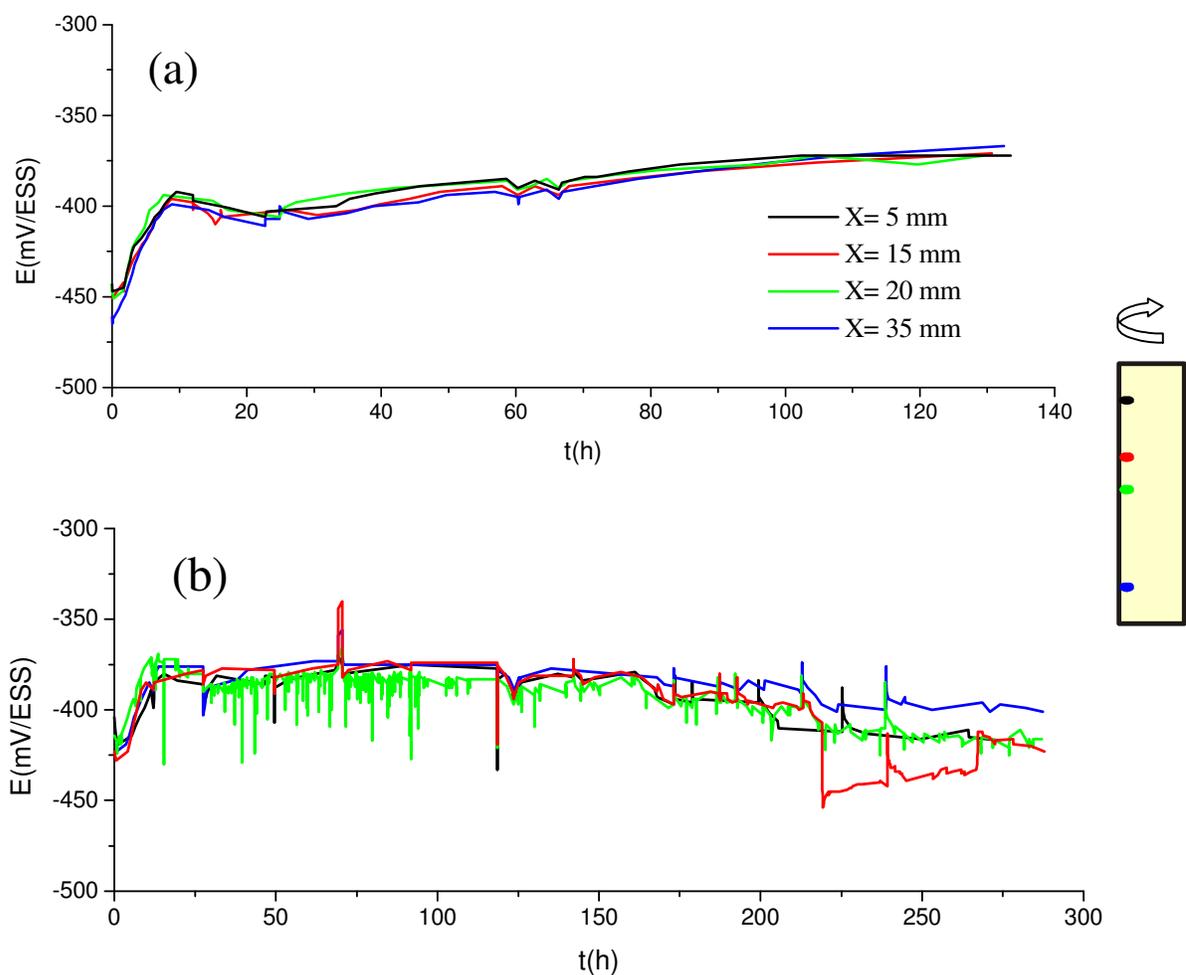


Figure IV.17 : Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion des électrodes de cuivre, revêtues de couches d'oxyde préformées, situées à différentes distances sur le coupon. Milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M + NaCl 1 mM, pH=8.  
 (a) Conditions d'écoulement faible  
 (b) Conditions d'écoulement fort

L'évolution de ce potentiel, bien que simple à mesurer, est par contre assez difficile à interpréter car l'interface n'est généralement pas le siège d'un processus électrochimique unique : il existe un couplage entre au moins deux mécanismes élémentaires anodique et cathodique et toute variation du potentiel de corrosion implique une modification de chacun d'eux aussi bien que de leur compensation. Par ailleurs, il n'existe pas une grande différence entre les potentiels de corrosion enregistrés sur des électrodes en cuivre exemptes ou revêtues de couches d'oxyde.

Toutefois, il en ressort de ces mesures une évolution permanente du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion qui est directement liée à la couche d'oxyde de cuivre présente sur la surface des électrodes et qui évolue de façon continue soit dans le sens d'un renforcement et/ou de rupture localisée. On remarque également qu'à faible vitesse de rotation (100 tr/mn), les variations du potentiel de circuit ouvert sont plus molles (figure IV.17a) que celles qui ont été enregistrées dans le cas d'un régime d'écoulement fort (figure IV.17b), où l'on constate de nombreux incidents tout au long de la courbe.

L'augmentation de la vitesse de rotation de la cage engendre une intensification du transport de l'oxygène dissous vers la surface du métal, or nous avons montré (paragraphe IV.A.2) que sur un large domaine autour du potentiel de corrosion, la cinétique est indépendante du transport de matière, ce qui nous permet de supposer que ces incidents sont reliés à des effets purement mécaniques extrêmement localisés qui entraînent des points de rupture des films d'oxyde. Il apparaît aussi que le nombre de ces incidents est plus important sur l'électrode située à la mi-hauteur sur le coupon ( $X=20$  mm), ce qui laisserait penser à une dégradation plus prononcée des couches d'oxyde à cette position de l'électrode sur le coupon.

#### **A-4-2- Images MEB**

A la fin des essais, des visualisations par MEB ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons soumis aux deux types de régime d'écoulement.

A faible vitesse de rotation, l'aspect des surfaces d'électrodes est identique quelles que soient leurs positions sur le coupon. Nous avons représenté, à titre d'exemple, sur la figure IV.18 les images obtenues sur une électrode située au milieu du coupon pour deux échelles d'agrandissement, où l'on confirme que la couche d'oxyde reste intacte et homogène.

En revanche, sur les électrodes ayant été soumises à un régime d'écoulement fort, des dégradations dont l'intensité dépend de leurs positions ont été constatées (figure IV.19).

Sur les électrodes qui se trouvent aux extrémités du coupon (figure IV.19A et C), on observe un décollement suivi d'un arrachage partiel des couches d'oxyde superficielles, tandis que celle du milieu (Figure IV.19B) met en évidence la disparition quasi-totale de la couche superficielle.

Ces résultats sont en accord avec la cartographie des cisaillements réalisée dans notre laboratoire où les cisaillements les plus forts ont été enregistrés au centre du coupon.

**Écoulement faible**

**X= 20 mm**

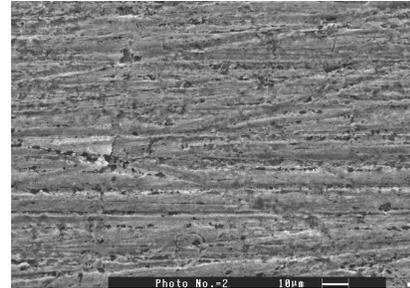
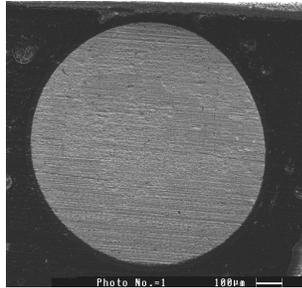
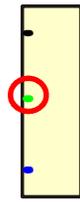
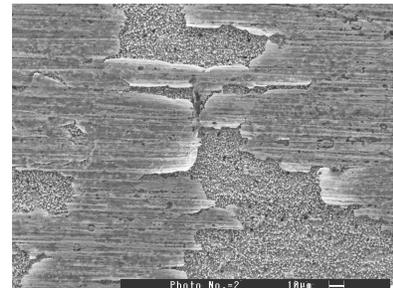
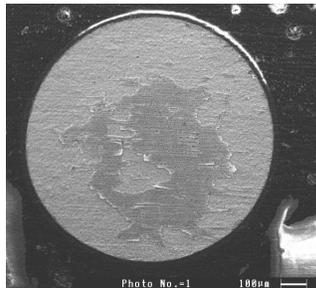
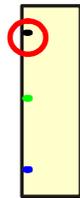


Figure IV.18 : Images MEB obtenues sur une électrode de cuivre, revêtue d'une couche d'oxyde préformée, localisée au milieu du coupon après un temps de séjour de 140 h dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M + NaCl 1 mM en écoulement faible.

**(A)**

**Écoulement fort**

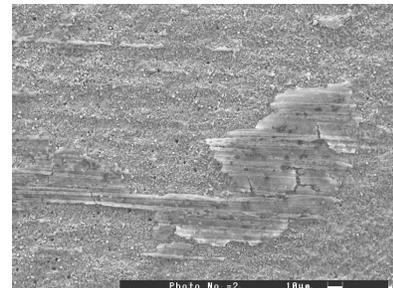
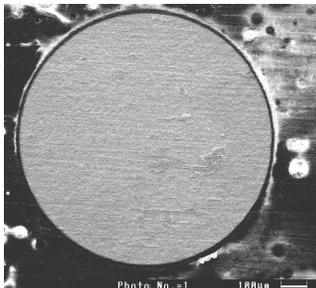
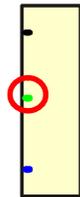
**X= 5 mm**



**(B)**

**Écoulement fort**

**X= 20 mm**



**(C)**

**Écoulement fort**

**X= 35 mm**

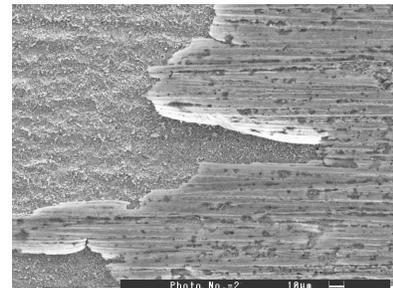
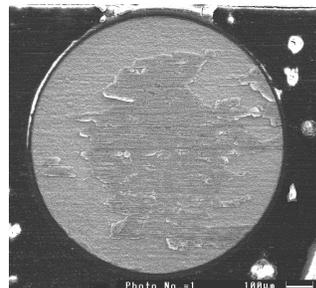
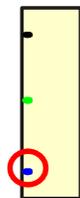


Figure IV.19 : Images MEB obtenues sur des électrodes de cuivre, revêtues de couches d'oxyde préformées, situées à différentes distances sur le coupon après un temps de séjour de 300 h dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M + NaCl 1 mM en écoulement fort.

(A) : X=5 mm, (B) : X=20 mm, (C) : X=35 mm

#### **A-4-3- Mesure de la résistance de polarisation**

Définir la résistance de polarisation, c'est analyser au voisinage du potentiel de repos du système, la courbe de polarisation ( $I=f(E)$ ) par extrapolation de la loi de Tafel ou de l'hypothèse de polarisation linéaire. C'est une des méthodes les plus utilisées pour estimer la vitesse de corrosion. Elle traduit de façon assez précise la vitesse de corrosion instantanée quand il s'agit d'un matériau qui se corrode à l'état actif [181]. Malheureusement dans notre cas, la détermination de ce paramètre est rendue impossible vu les faibles intensités de courant traversant les électrodes, et ce malgré nos tentatives d'essais.

#### **A-4-4- Mesures d'impédance électrochimique**

Une étude du mécanisme de corrosion du cuivre en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en présence de NaCl 1 mM a été réalisée par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique. A cet effet, nous avons relevé plusieurs tracés de diagrammes d'impédance relatifs aux sept électrodes connectées et suivi leur évolution au cours du temps. Toutefois, nous ne présenterons ici que les résultats obtenus sur l'électrode placée au milieu du coupon, là où le cisaillement est plus fort.

Les mesures d'impédances ont été réalisées au potentiel de corrosion dans un domaine de fréquence variant de 100 KHz à 10 mHz et les diagrammes sont donnés en représentation de Bode. L'acquisition des données en basse fréquence étant difficile à obtenir dans la plupart des cas, la représentation graphique a été volontairement limitée à la fréquence 0.1 Hz.

Il est important de signaler qu'il a été pratiquement impossible de faire des mesures d'impédance sérieuses lorsque la cage tourne, en raison du bruit engendré par les fluctuations du moteur durant la perturbation imposée sur les petites électrodes. Pour palier cette difficulté, la rotation de la cage est arrêtée pendant la durée des mesures de l'impédance.

La figure IV.20 présente l'évolution des diagrammes d'impédance d'une électrode de cuivre, recouverte du film d'oxyde préformé, localisée au centre du coupon pour différents temps d'immersion dans le milieu d'étude. Ces électrodes ont été abandonnées pendant plusieurs jours dans des conditions d'écoulement fort.

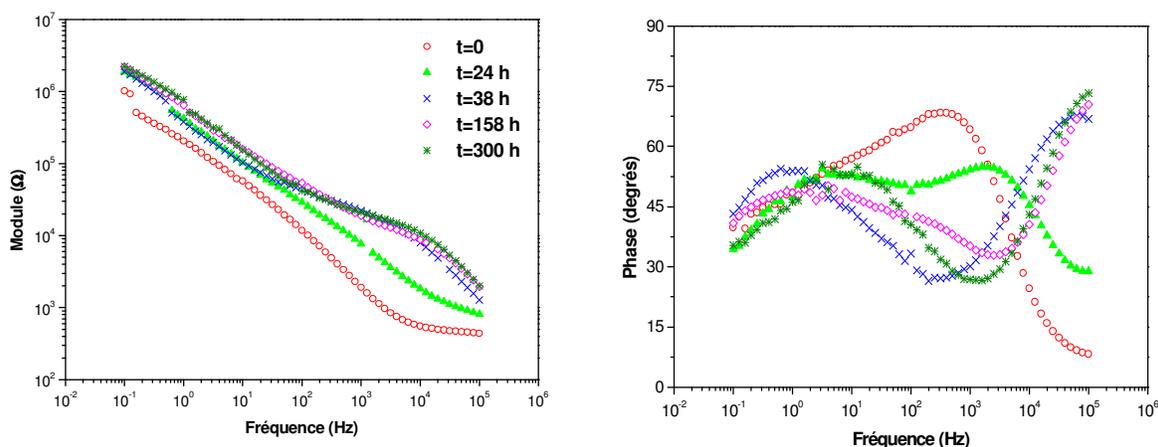


Figure IV.20 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre revêtue d'un film d'oxyde, immergée dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M et  $\text{NaCl}$  1mM pour différents temps d'immersion à 1200 tr/mn. L'électrode est placée au centre du coupon ( $X=20$  mm).

Les diagrammes obtenus présentent des formes relativement complexes qui laissent supposer la présence de deux boucles capacitatives dans le domaine de fréquence étudié. Ce résultat a déjà été observé par certains auteurs en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [168] ou  $\text{NaCl}$  [149,180,182-184]. En revanche, nous n'avons pas relevé dans la littérature d'étude effectuée dans nos conditions de travail.

L'examen de ces diagrammes montrent une évolution continue des couches d'oxyde formées au cours du temps.

## B- Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré en présence du tensioactif

Afin de lutter contre la corrosion localisée du cuivre provoquée par un écoulement fort, comme cela a été observé ci-dessus, de nombreux moyens, très différents et parfois complémentaires, peuvent être mis en œuvre.

L'utilisation des inhibiteurs est une des méthodes adaptées et pratiques pour protéger contre toute forme de dégradation du métal. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé par adsorption.

La recherche dans ce domaine a connu une très large expansion au cours des dernières années; elle s'oriente de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, non polluantes et stables.

L'idée d'introduire dans un milieu soumis à un écoulement turbulent des composés tensioactifs dans un double objectif à savoir réduire le frottement hydrodynamique d'une part et d'autre part la corrosion-érosion des métaux n'a été que récemment abordée dans les travaux de Zakin [185] et de Schmitt [22-25]. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants bien que les mécanismes d'action de ces composés n'aient pas été entièrement élucidés.

Nous nous proposons dans cette partie du travail d'étudier le rôle d'une solution de tensioactif réductrice de frottement hydrodynamique vis-à-vis du comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré soumis aux conditions de la cage tournante. Il ne sera présenté ici que les résultats obtenus avec le système NaSal 7.5 mM/ OTAC 5 mM. Le choix de ce milieu a été défini sur la base des considérations développées dans les chapitres II et III.

Des quantités adéquates correspondant à ces concentrations ont été ajoutées au milieu d'étude après formation des films d'oxyde de cuivre selon le protocole expérimental adopté ci-dessus. Contrairement au PCB, le NaSal est soluble dans cet électrolyte, ce qui a motivé notre choix pour ce système qui par ailleurs a fait l'objet de nombreuses études rhéologiques [59,60,65]. Pour notre part, nous nous sommes assurés dans un premier temps que le choix du milieu d'étude ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M + NaCl 1 mM) n'altérerait pas les propriétés viscoélastiques du système NaSal/OTAC. En effet, outre la nature visqueuse de la solution préparée qui peut être un indice concernant la caractéristique recherchée, les mesures de transport de matière obtenues à l'aide d'une EDT en or montrent des instabilités de courant dès les plus faibles vitesses de rotation ; ceci témoigne de la capacité de ce système à réduire le frottement hydrodynamique. En diminuant la concentration en tensioactif et en contre-ion par un facteur deux, on retrouve la transition de 1<sup>er</sup> ordre caractéristique d'un comportement viscoélastique de la solution.

L'évolution des couches d'oxyde de cuivre, préalablement formées, est suivie par des mesures du PCO et des diagrammes d'impédance en fonction du temps pour différents régimes d'écoulement en présence du CRF choisi. Nous avons également effectué des observations ex-situ des échantillons par le MEB. Quelques résultats obtenus dans ce nouveau milieu sont présentés dans ce qui suit.

### B-1- Suivi du potentiel de corrosion et images MEB

Une fois les films d'oxyde de cuivre formés, les électrodes ont été plongées dans la même solution électrolytique après ajout du couple tensioactif/contre-ion et le suivi de l'évolution du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps (figure IV.21a) a été enregistré de la même manière que décrit précédemment dans le paragraphe A-4-1.

Il est à noter que les électrodes ont d'abord été maintenues à faible vitesse de rotation (100 tr/mn) pendant 24 h de manière à atteindre un régime stationnaire qui se traduit par une valeur quasi-constante du potentiel, puis une augmentation de la vitesse de rotation (1200tr/mn) de la cage a été appliquée sur les électrodes afin de les soumettre à un régime d'écoulement fort.

A titre d'exemple, nous rappelons sur la figure IV.21b les courbes obtenues dans les mêmes conditions en absence du tensioactif (figure IV.17b).

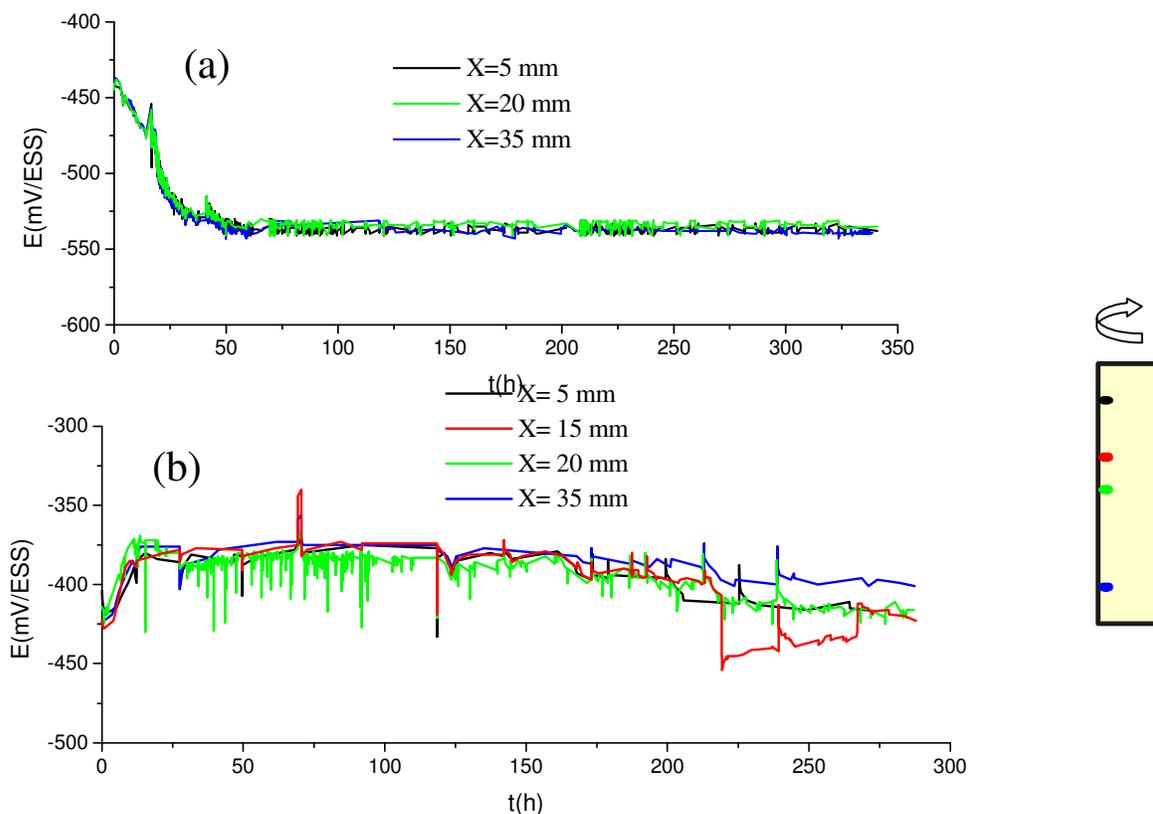


Figure IV.21 : Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion des électrodes de cuivre, revêtues de couches d'oxydes préformés, situées à différentes distances sur le coupon. Milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M + NaCl 1 mM. Ecoulement fort.

(a): en présence du couple NaSal 7.5 mM/ OTAC 5 mM

(b) en absence du couple NaSal/OTAC

Le couple NaSal/OTAC a donc été ajouté au temps  $t=0$ , où l'on enregistre dès immersion pour l'électrode du milieu, par exemple, un potentiel de  $-444$  mV/ESS obtenu à 100 tr/mn.

Au bout de 24 h, ce potentiel atteint des valeurs quasi-stables ( $-460$  mV/ESS), la vitesse de rotation de la cage a été alors augmentée à 1200 tr/mn et l'on constate dès les premières heures une évolution rapide du potentiel vers des valeurs plus négatives pendant une journée. Par la suite, les valeurs du potentiel tendent à se stabiliser autour de  $-530$  mV/ESS et ce, pendant plusieurs jours jusqu'à la fin de l'essai.

Par ailleurs, nous constatons que les incidents sur la courbe potentiels - temps sont beaucoup moins intenses que ceux enregistrés en absence du tensioactif, ce qui laisserait penser que dans ce cas, les cisaillements sont moins forts après ajout du tensioactif.

Ces résultats ont également été confirmés par les observations au MEB. L'aspect des électrodes est identique sur tous les échantillons analysés. Un exemple d'une des électrodes placées au milieu du coupon, là où le cisaillement est plus important est illustré sur la figure IV.22A. L'échantillon a séjourné pendant plusieurs jours dans le milieu contenant le tensioactif dans des conditions de vitesse élevée.

La comparaison avec les images obtenues en absence du tensioactif rappelées sur la figure IV.22 B montre clairement que la couche d'oxyde est maintenue accrochée à la surface.

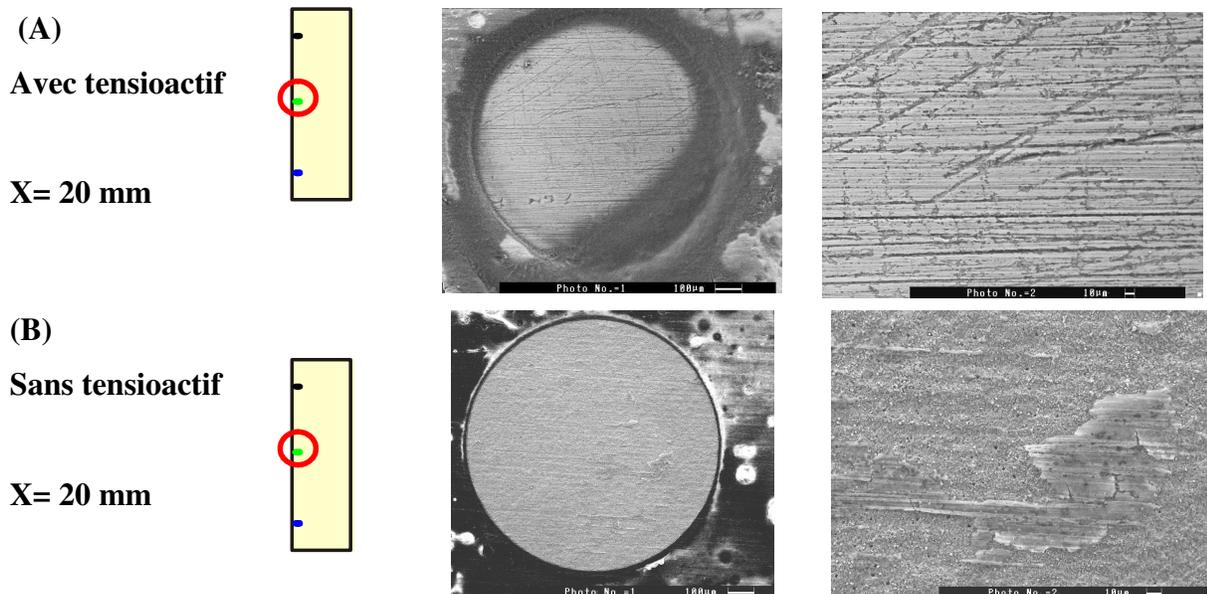


Figure IV.22 : Images MEB obtenues sur des électrodes de cuivre, revêtues de couches d'oxyde préformées, situées à la distance  $X=20$  mm sur le coupon après de longs temps de séjour dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M + NaCl 1 mM en absence et en présence du tensioactif. Ecoulement fort.

- (A)  $X=20$  mm en présence de NaSal 7.5 mM/ OTAC 5 mM
- (B)  $X=20$  mm en absence du système NaSal/OTAC

### B-2- Mesures d'impédance électrochimique

Des mesures de l'impédance électrochimique ont été réalisées au potentiel de circuit ouvert dans un domaine de fréquence variant de 100 KHz à 100 mHz en parallèle avec les mesures de chronopotentiométrie.

La figure IV.23 représente les diagrammes d'impédance d'une électrode de cuivre, revêtue d'un film d'oxyde préformé, située à la mi-hauteur du coupon dans l'électrolyte contenant le couple NaSal/OTAC à différents temps d'immersion.

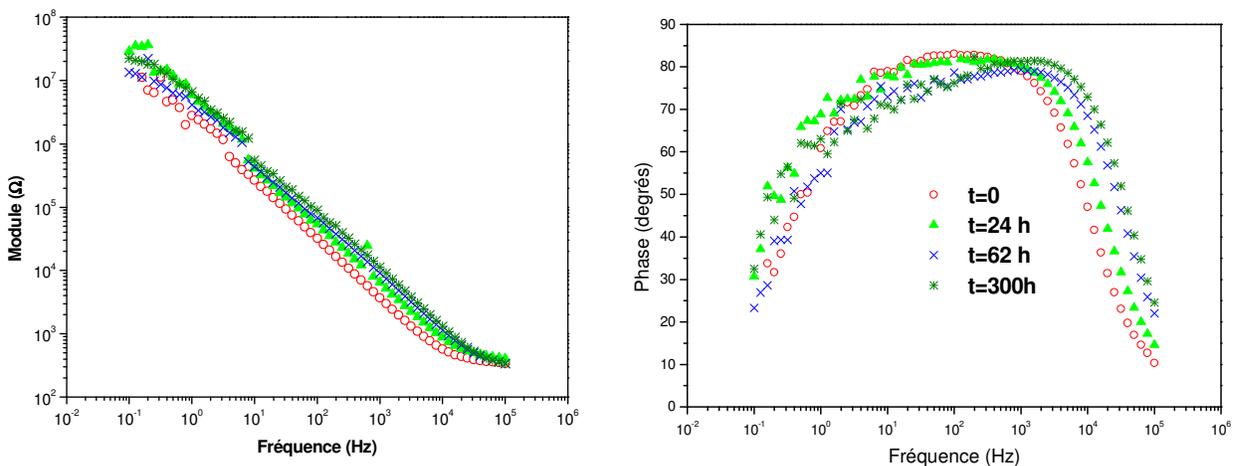


Figure IV.20 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre revêtue d'un film d'oxyde, immergée dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M et NaCl 1mM en présence de Nasal 7.5 mM/ OTAC 5 mM pour différents temps d'immersion à 1200 tr/mn. ( $X=20$  mm).

Les diagrammes d'impédance ne sont pas modifiés au cours de l'immersion des électrodes, contrairement à la situation en absence du tensioactif où l'on enregistre une évolution continue des diagrammes (figure IV.20).

Cette stabilité des spectres d'impédance au cours du temps traduit une bonne tenue à la corrosion du cuivre.

Sur la base des différentes observations, il est légitime de penser que l'ajout du tensioactif améliore la stabilité mécanique des couches d'oxydes de cuivre dans un écoulement fort.

### **C- Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré en présence du benzotriazole.**

Les composés de type azoles sont très largement utilisés pour l'inhibition de la corrosion du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole (BTA) est probablement la substance la plus connue et qui sert actuellement de modèle pour les systèmes cuivre/inhibiteur.

De très nombreuses études ont tenté d'expliquer son mécanisme d'action. Les connaissances se sont affinées à partir de l'accumulation des résultats souvent contradictoires mais surtout de la multiplication des techniques d'investigation.

Il est généralement admis pour les inhibiteurs organiques que l'adsorption sur le substrat métallique est la première étape du processus d'inhibition. C'est le cas du BTA dont l'effet inhibiteur sur le cuivre résulte de la chimisorption du groupement triazole sur la surface du métal, mettant en jeu des interactions fortes [186].

Pour certains auteurs, le BTA n'exerce une action inhibitrice de la corrosion du cuivre que si celui-ci a été préalablement oxydé. Plus précisément, une passivation préliminaire du cuivre sous forme  $\text{Cu}_2\text{O}$  [187,188] ou l'introduction d'oxygène en milieu neutre [189], favorise la formation de  $\text{Cu(I)Bta}$  et donc l'inhibition de la corrosion. Des structures multicouches  $\text{Cu/Cu}_2\text{O/Cu(I)Bta}$  ou bien  $\text{Cu/Cu}_2\text{O/Cu(I)Bta/Cu}_2\text{O}$  ont aussi été proposées [187,190].

L'épaisseur du film protecteur qui selon certains auteurs [191] est susceptible de se polymériser dépend de la quantité d'oxyde cuivreux préalablement développée à la surface.

Les ambiguïtés relevées dans les études du système cuivre/BTA sont probablement liées à la complexité des films d'oxydes dont les conditions de formation peuvent être très différentes.

Les concentrations de BTA efficaces varient de  $10^{-4}$  M à  $10^{-1}$  M. Peu d'études ont été réalisées en milieu sulfate contrairement au milieu chlorure et encore moins en milieu contenant ces deux ions. La concentration optimale relevée dans la bibliographie se situe autour de  $10^{-3}$  M.

Dans un but comparatif, nous avons réalisé les mêmes essais que ceux décrits auparavant avec la solution de tensioactif, en injectant cette fois-ci dans le milieu une quantité suffisante en BTA pour avoir une concentration de 1 mM.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

### C-1- Suivi du potentiel de corrosion et images MEB

Dés formation des films d'oxyde en milieu agressif ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M +  $\text{NaCl}$  1 mM), le BTA (1 mM) a été introduit dans la cellule électrochimique et le relevé du suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps est présenté sur la figure IV.24 pour trois différentes positions des électrodes sur le coupon.

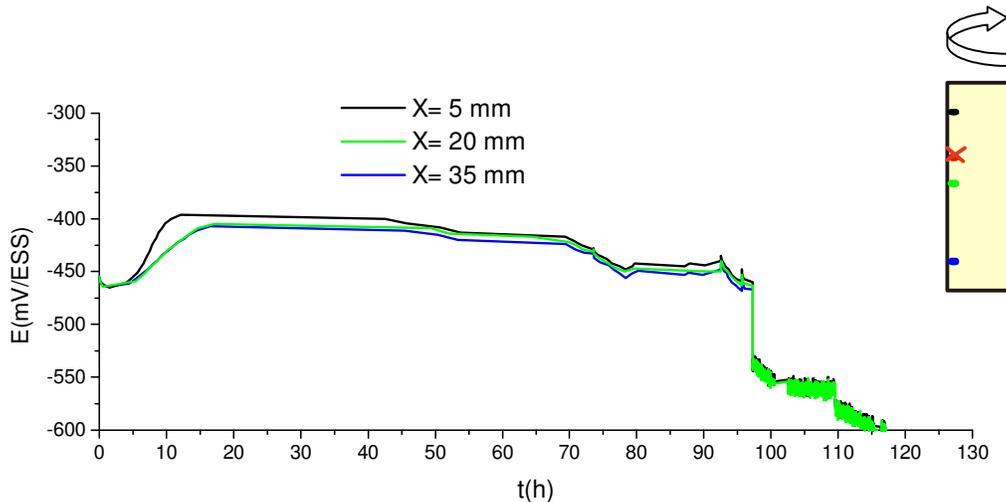


Figure IV.24 : Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion des électrodes de cuivre, revêtues de couches d'oxydes préformées, situées à différentes distances sur le coupon. Milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M +  $\text{NaCl}$  1 mM + BTA 1mM. Ecoulement fort.

Lors du maintien des électrodes à faible vitesse de rotation ( $0 < t < 24$  h), on note une augmentation du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives contrairement à ce qui a été observé avec le CRF. Au-delà de 24 h et bien que les électrodes soient soumises à un écoulement fort, les valeurs de potentiel restent sensiblement constantes pendant quelques jours puis diminuent au bout de 96 h avec apparitions d'instabilités mais d'intensités beaucoup plus faibles que celles enregistrées en absence d'inhibiteur.

En fait, ce temps correspond à un arrêt de la cage pour pouvoir effectuer les mesures d'impédance électrochimique. Un incident a pu se produire qui explique le fait que l'on ne retrouve pas par la suite le potentiel atteint avant l'arrêt de la cage, ce qui nous a incité à interrompre cet essai au bout de 140h de maintien au potentiel de corrosion.

Cependant, faute de temps, nous n'avons pas pu reprendre de longs essais d'autant plus que nous avons été souvent confrontés à de fréquents problèmes liés aux infiltrations. Pour pallier cette

difficulté, un second revêtement par cataphorèse des électrodes insérées sur le coupon, une fois la soudure faite, a été effectué.

La figure IV.25 représente l'aspect de quelques électrodes de cuivre situées à différents endroits sur le coupon ayant été maintenues pendant quelques jours à grande vitesse de rotation dans le milieu contenant le BTA. Ces images reflètent de manière représentative les observations effectuées sur des électrodes disposées sur différents coupons

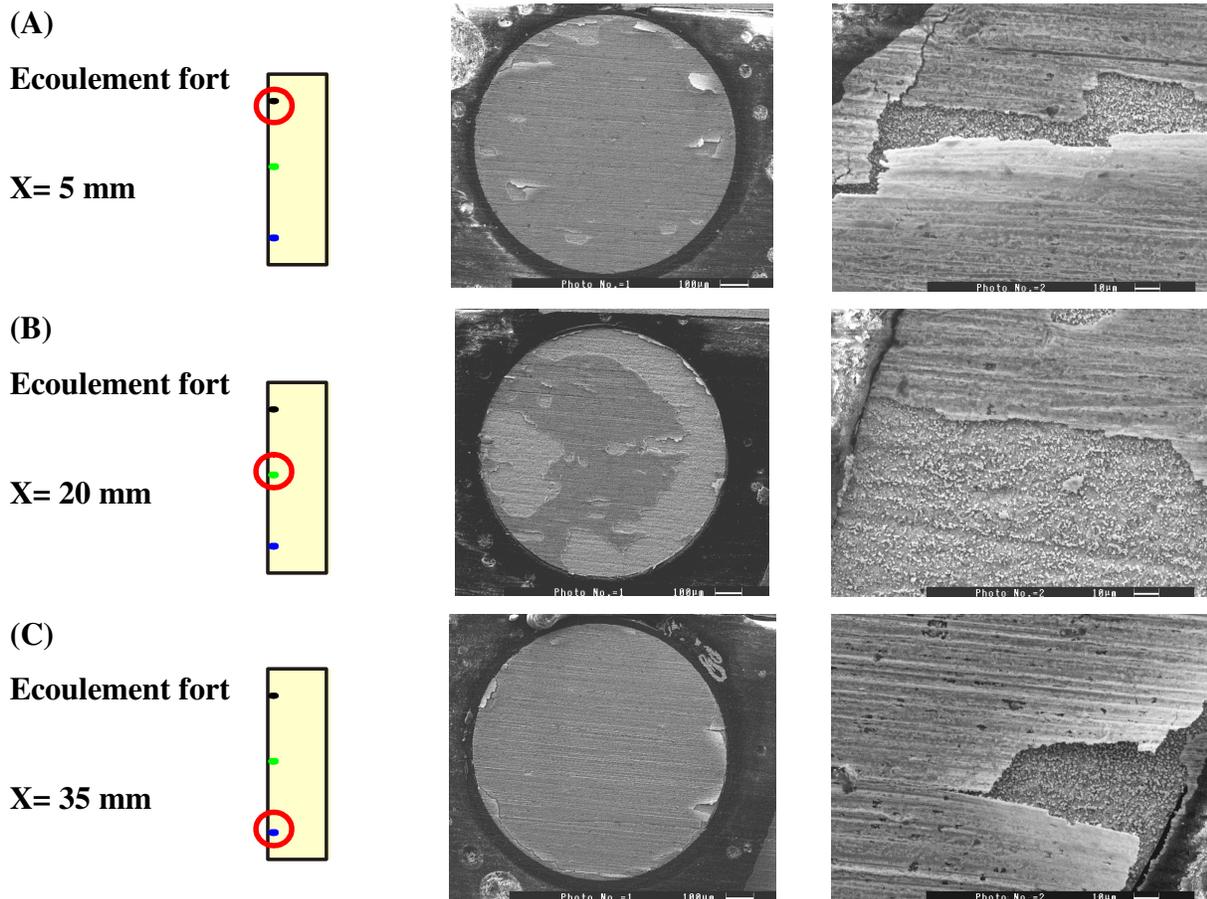


Figure IV.25 : Images MEB obtenues sur des électrodes de cuivre, revêtues de couches d'oxydes préformées, situées à différentes distances sur le coupon après un temps de séjour de 140 h dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M + NaCl 1 mM + BTA 1 mM.

Conditions d'écoulement fort.

(A) : X=5 mm, (B) : X=20 mm, X=35 mm

Il apparaît par l'examen de ces images un décollement plus ou moins important de la couche d'oxyde superficielle suivant la position de l'électrode. Ce décollement se manifeste de façon beaucoup plus nette sur l'échantillon localisé au milieu du coupon, là où le cisaillement est le plus fort, comme nous l'avons déjà montré en absence d'inhibiteur.

### C-2- Mesures d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre située au milieu du coupon dans le milieu contenant le BTA et ce, à différents temps d'immersion sont présentés sur la figure IV. 26.

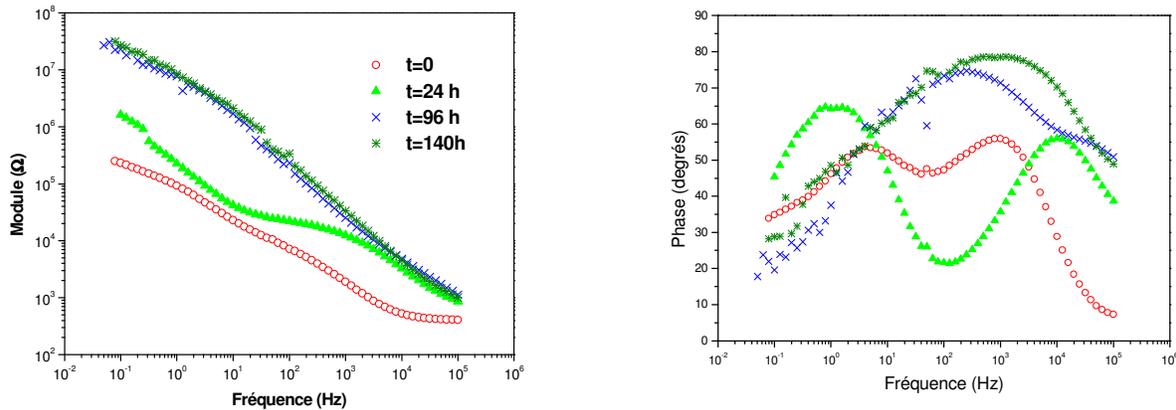


Figure IV.26 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion du cuivre immergé dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M + NaCl 1mM en présence de BTA 1 mM pour différents temps d'immersion à 1200 tr/mn

Ces mesures montrent un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine de fréquence examiné. L'évolution du film d'oxyde est modifiée dès 24h, ce qui correspond à l'augmentation de la vitesse de rotation et à l'application d'un régime d'écoulement fort. Cette évolution continue à se faire dans le temps comme nous pouvons le constater sur le diagramme de phase.

Le Benzotriazole n'évite donc pas à lui seul les dégradations mécaniques. Il agit par adsorption mais n'a aucun effet sur l'écoulement contrairement au composé tensioactif.

### *Quelques réflexions concernant les mesures d'impédance électrochimique*

La connaissance de la vitesse de corrosion est fondamentale pour appréhender la détérioration d'un métal et pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion utilisés. Il s'agit non seulement d'évaluer une durée de vie mais aussi de comprendre les mécanismes qui régissent cette vitesse.

Dans notre cas, la méthode de l'impédance électrochimique est certainement la plus adaptée pour quantifier la vitesse de corrosion.

Malheureusement, l'exploitation des diagrammes obtenus ne sera pas présentée ici bien qu'une exploitation manuelle de ces diagrammes et des ajustements avec des circuits équivalents RC aient été faits mais dont les résultats peuvent être erronés.

En effet, il est plus prudent de prendre le temps qu'il faut pour effectuer une étude rigoureuse dans les conditions de notre travail qui aboutirait à une proposition d'un modèle plus approprié à notre milieu puisque peu de comparaison sont possible entre nos résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie : s'il existe de très nombreux travaux sur le comportement du cuivre en milieu NaCl (Kear [192] a présenté récemment une revue critique sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu chlorure basée sur les nombreux travaux de la littérature existants sur le sujet depuis les 50 dernières années), peu de ces travaux ont été effectués en milieu sulfate et encore moins dans milieu de notre étude.

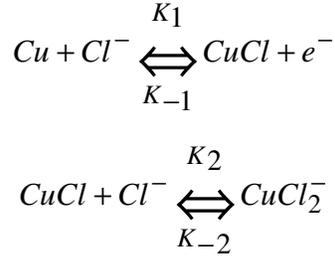
Une étude spécifique sur le mécanisme de corrosion dans ce milieu devrait être conduite. Nous n'avons pu le faire faute de temps.

Nous avons envisagé au départ d'adapter le modèle proposé par Deslouis et coll [193] qui décrit le mieux les résultats observés sur le comportement du cuivre en milieu chlorure concentré et aux faibles surtensions anodiques ou au potentiel de corrosion.

Selon la référence [193] l'expression de l'impédance électrochimique s'écrit :

$$Z = \frac{R_t}{F} \left\{ 1 + \frac{K_{-1} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right)}{j\omega + K_2 [Cl^-]} \left( 1 + \frac{K_{-2} \delta\left(\frac{-I}{\theta_0}\right)}{D} \right) \right\} \quad (IV.13)$$

où  $K_{-1}$ ,  $K_2$  et  $K_{-2}$  sont les constantes cinétiques définies par :



$D$  est le coefficient de diffusion de  $CuCl_2^-$

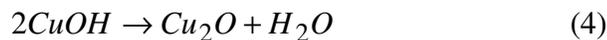
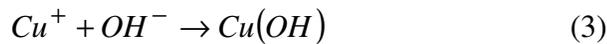
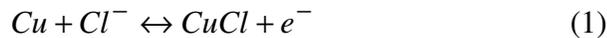
$l/\theta'(0)$  est un terme adimensionnel lié à l'impédance de Warburg convective et calculable à partir des données de la référence [125].

Les diagrammes d'impédance sont caractérisés par la présence de trois boucles capacitives :

- la première est liée au transfert de charge.
- La seconde est due à la formation de la couche  $CuCl$
- La troisième est due à la diffusion de l'espèce  $CuCl_2^-$  à travers la couche poreuse de  $Cu_2O$ .

Cependant, si la présence de  $CuCl$  a pu être mise en évidence par la diffraction des rayons X, la formation de  $CuCl_2^-$  est peu probable dans le milieu de notre étude car la concentration en chlorure est trop faible (1 mM).

Eliminer la troisième boucle attribuée à la diffusion de l'espèce  $CuCl_2^-$  conforterait d'une certaine manière nos résultats expérimentaux caractérisés par la présence de deux constantes de temps, néanmoins le terme  $K_2$  dans le second terme de l'impédance ne conviendrait pas. Une étude cinétique dans ce milieu s'impose et nous suggérons un mécanisme pouvant s'effectuer en plusieurs étapes qui pourrait éventuellement mieux convenir:



### IV-3- Comparaison entre les valeurs des cisaillements pour différents écoulements et le cisaillement dans la cage tournante

Dans la dernière partie de ce travail, nous présentons les résultats obtenus concernant une étude quantitative effectuée sur la cage tournante qui a permis de déterminer les contraintes de cisaillement atteints et de proposer des cartographies de répartition de ces contraintes dans notre milieu d'étude en l'absence et en présence d'un CRF.

L'objectif est double :

- d'une part, déterminer l'efficacité de réduction de frottement.
- D'autre part, comparer les valeurs du cisaillement pour les différents écoulements et valider l'efficacité de l'écoulement dans la cage tournante par rapport aux autres écoulements.

Pour ce faire, nous présentons dans ce qui suit, les différentes expressions établies dans la littérature pour le calcul des contraintes de cisaillement relatifs aux différents écoulements envisagés.

#### **IV-3-1- Expressions des contraintes de cisaillement pour différents écoulements**

Nous ne considérons ici que *les écoulements turbulents*, puisqu'aux vitesses où les effets de l'érosion-corrosion ont été observés avec la cage tournante, (i.e.  $\Omega \geq 1000$  tr/mn) l'écoulement est turbulent.

Nous avons comparé les valeurs du cisaillement pour le tuyau cylindrique lisse, le coude, le disque tournant, le cylindre tournant, le jet noyé et la cage tournante.

Dans les différents cas, nous avons choisi la distribution de vitesse correspondant à la formule de Blasius, ultérieurement justifiée par la description approchée de Prandtl [194], plutôt que sa description universelle de vitesses [195].

Dans les deux cas, la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , s'exprime comme suit :

$$\tau = \frac{1}{8} \xi \rho \bar{u}^2 \quad (\text{IV.14})$$

où,  $\xi$  est le coefficient de résistance sans dimension,  $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ ) et  $\bar{u}$  la vitesse débitante (vitesse moyenne).

##### **IV-3-1-1- Cisaillement dans un tuyau cylindrique.**

En écoulement turbulent, la formule de Blasius,

$$\xi = 0.3164 \left( \frac{\bar{u}d}{\nu} \right)^{-1/4} \quad (\text{IV.15})$$

conduit à la relation pour le cisaillement :

$$\tau = 0.03325 \rho \bar{u}^{7/4} \nu^{1/4} R^{-1/4} \quad (\text{IV.16})$$

où  $R$  est le rayon de la conduite\*.

\*L'application de la loi universelle de vitesses :

$$\frac{1}{\sqrt{\xi}} = 2 \log \left( \frac{\bar{u}d}{\nu} \sqrt{\xi} \right) - 0.8 \text{ conduirait à une expression implicite du cisaillement}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{8\tau}{\rho \bar{u}^2}}} = 2 \log \left( \frac{\bar{u}d}{\nu} \sqrt{\frac{8\tau}{\rho \bar{u}^2}} \right) - 0.8$$

*Pour cette géométrie, le cisaillement est uniforme sur la paroi de la conduite.*

#### **IV-3-1-2- Cisaillement dans un coude cylindrique.**

La relation établie pour le tuyau cylindrique s'applique en remplaçant le coefficient  $\xi$  par un coefficient modifié  $\xi_{mod}$  tel que [196] :

$$\frac{\xi_{mod}}{\xi} = 0.37 D_e^{0.36} \quad (\text{IV.17})$$

où  $D_e$  le nombre de Dean vaut :

$$D_e = \frac{1}{2} \text{Re} \sqrt{\frac{R}{r_c}} \quad \text{Re est le nombre de Reynolds du tuyau cylindrique et } r_c \text{ le rayon de}$$

courbure du coude.

La relation ci-dessus s'applique correctement jusqu'à  $D_e = 10^3$

L'expression de la contrainte de cisaillement est par conséquent :

$$\tau = 0.01225 \rho \nu^{-0.11} \bar{u}^{2.11} R^{0.29} r_c^{-0.18} \quad (\text{IV.18})$$

#### **IV-3-1-3- Cisaillement sur un disque tournant.**

L'extension de la formule de Blasius au disque tournant donne [197]:

$$\tau = 0.027\rho v^{1/5} R^{8/5} \omega^{9/5} \quad (IV.19)$$

Pour cette géométrie, le cisaillement dépend de la position radiale sur le disque (exposant 8/5 !)

Comme précédemment, l'utilisation de la distribution universelle de vitesse donne une expression implicite plus précise [198].

#### IV-3-1-4- Cisaillement sur un cylindre tournant.

Le cisaillement sur un cylindre tournant a été calculé par Silverman [196] à partir des résultats de Theodorsen et Regier [199] :

$$\tau = 0.0791\rho v^{0.3} \omega^{1.7} R^{1.4} \quad (IV.20)$$

Ici aussi la contrainte sur le cylindre est uniforme.

#### IV-3-1-5- Cisaillement pour un jet noyé.

La description de l'écoulement, tirée de la référence [200] est représentée sur la figure IV.27. La seule région d'intérêt du point de vue pratique est la zone de transition turbulente (B sur la figure) dans laquelle le cisaillement est maximum. Dans la région laminaire (zone de stagnation A) et dans la zone d'écoulement de paroi (région C) le cisaillement est plus faible.

L'équation théorique proposée par Giralt et Trass [201,202] permet de donner une expression de la contrainte de cisaillement dans cette région :

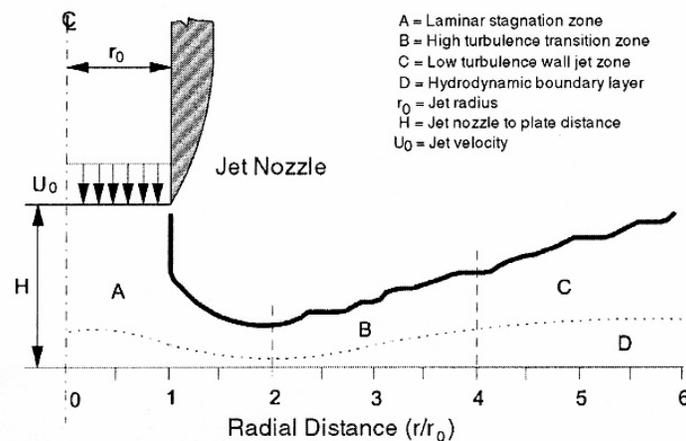


Figure IV.27 : Caractéristique hydrodynamique d'un jet noyé sur une plaque horizontale présentant les quatre régions caractéristiques de l'écoulement

$$\tau = 0.179\rho U_0^2 \text{Re}^{-0.182} \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^{-2} \quad (\text{IV.21})$$

Cette contrainte est maximale au début de la zone B, C. et D pour  $r_1 \sim 2r_0$ .

Le nombre de Reynolds, Re, est ici défini par rapport aux caractéristiques de l'écoulement en sortie de buse :

$$\text{Re} = \frac{2r_0 U_0}{\nu}$$

où  $U_0$  est la vitesse débitante en sortie de buse.

Si l'on veut comparer de façon plus réaliste les valeurs du cisaillement pour cet écoulement avec les précédents, il vaut mieux faire intervenir de façon explicite la vitesse débitante plutôt que le nombre de Reynolds. On trouve alors :

$$\tau = 0.1578\rho\nu^{0.182} \frac{U_0^{1.818}}{r_0^{0.182}} \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^{-2} \quad (\text{IV.22})$$

#### IV-3-1-6- Cisaillement dans la cage tournante

Dans le chapitre II, nous avons présenté le principe de la méthode de la cage tournante et établi l'expression de la contrainte de cisaillement correspondant à ce système (éq. II.16) à partir d'une analogie flux-frottement réalisée au moyen de la méthode polarographique.

Cependant, dans un souci de comparaison nous nous proposons dans cette partie de présenter l'expression du cisaillement sous une forme plus compatible avec celles données pour les autres types d'écoulement.

En effet, de la relation de L'évêque établie pour une microélectrode :

$$I = 0.677 z F c_\infty D^{2/3} \gamma^{1/3} d^{5/3} \quad (\text{IV.23})$$

où  $I$  désigne le courant (A),  $F$  la constante de Faraday (96480 C/mole),  $z$  le nombre d'électrons échangés,  $D$  le coefficient de diffusion moléculaire ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\gamma$  la vitesse de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ ) et  $d$  le diamètre de la microélectrode (m), on peut en déduire le frottement local :

$$\tau = \eta \times \gamma \quad (\text{IV.24})$$

La mesure de  $I$  fournit  $\gamma$  et l'on connaît la viscosité dynamique  $\eta$  (Pa.s).

Les relations (IV.23) et (IV.24) peuvent être mises sous une autre forme en faisant apparaître des nombres adimensionnels :

Le courant  $I$  peut être représenté par le nombre de Sherwood ( $Sh$ ) tel que :

$$Sh = \frac{k_m d}{D} \quad (IV.25)$$

où  $k_d$  est le coefficient de transfert de matière, avec :

$$k_m = \frac{I}{zFS c_\infty} \quad (IV.26)$$

on en déduit :

$$\gamma = 1.5614 \times Sh^3 \times \frac{D}{d^2} \quad (IV.27)$$

et :

$$\tau = 1.5614 \times Sh^3 \times \frac{D \times \eta}{d^2} \quad (IV.28)$$

$$\tau = 1.5614 \times Sh^3 \times \frac{\rho \times D \times \nu}{d^2} \quad (IV.29)$$

Où  $\nu$  est la viscosité cinématique ( $m^2 \times s^{-1}$ ). Le produit  $\nu D$  est une constante et l'intérêt est de faire apparaître la masse volumique  $\rho$  ( $Kg \times m^{-3}$ ) comme dans les formules précédentes pour les autres écoulements.

#### IV-3-2- Présentation des résultats expérimentaux et discussion

Les résultats présentés dans la référence [18] ont été obtenus en grande majorité en absence des baffles, alors que leur utilisation permet de réaliser des contraintes de cisaillements plus grandes avec un meilleur contrôle de l'hydrodynamique (absence de vortex). Par ailleurs, les cartographies de cisaillement n'avaient pas été faites dans nos conditions de travail.

Par conséquent, nous avons repris cette étude avec des microélectrodes d'or en présence des baffles par réduction du dication méthyle viologène en milieu aqueux en absence et en présence du tensioactif.

Les microélectrodes d'or ont été insérées dans des coupons en PVC identiques à ceux utilisés pour l'étude de la corrosion-érosion à différentes positions (sur les tranches, en bord d'attaque, sur les plats intérieurs et à différentes positions verticales).

La mesure du courant limite de réduction du méthyle viologène, en fonction de la vitesse de rotation a permis l'utilisation de l'équation IV.26 et la détermination des valeurs des contraintes de cisaillement.

Le potentiel imposé est de  $-900\text{mV/ECS}$ , ce qui correspond aux conditions du palier de diffusion pour la réduction du méthyle viologène en radical cation en milieu neutre.

La concentration en traceur électrochimique est égale à  $5\text{ mM}$  et celle de l'électrolyte support,  $\text{KCl}$  est  $0.1\text{ M}$ .

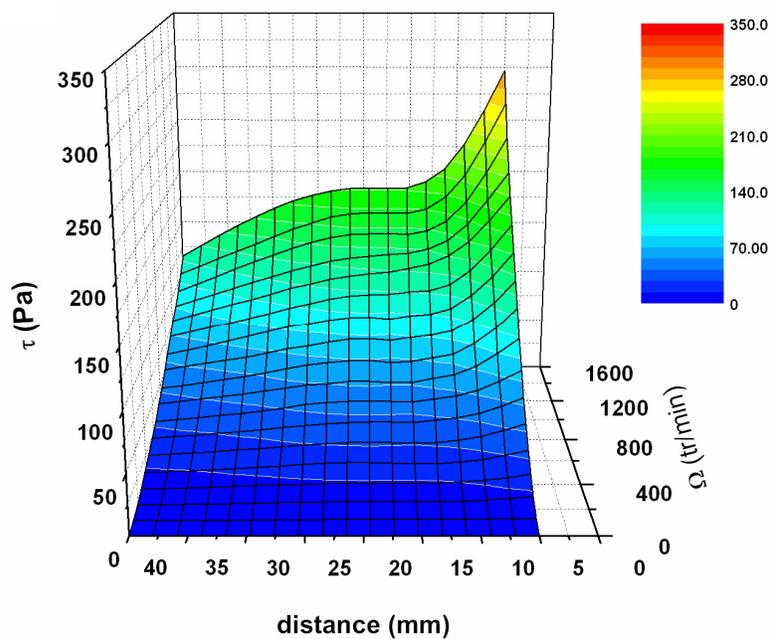
Cette étude a été réalisée avec le système  $\text{NaSal } 7.5\text{ mM}/\text{OTAC } 5\text{ mM}$  qui a fait l'objet de l'étude du processus d'érosion-corrosion du cuivre présentée dans le paragraphe précédent.

Sur les figures III.28 (A) et (B) sont illustrées les cartographies de la répartition des cisaillements correspondants à la configuration des microélectrodes choisies en absence et en présence du tensioactif.

Pour effectuer le calcul, les valeurs numériques suivantes ont été adoptées :

$z= 1$ ,  $F= 96490\text{ C/mole}$ ,  $S= 3.14 \cdot 10^{-8}\text{ m}^2$ ,  $\rho= 10^3\text{ kg/m}^3$ ,  $\nu = 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\eta= 1\text{ mPa.s}$ ,  
 $D= 8.1 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ ,  $d= 2 \cdot 10^{-4}\text{ m}$ ,  $c_{\infty}= 5\text{ mol/m}^3$ .

(A)



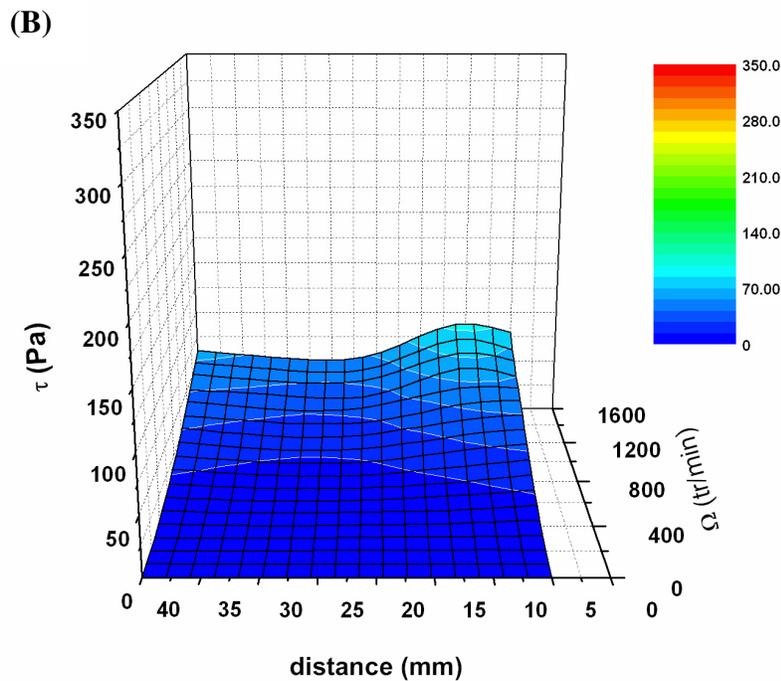


Figure IV.22 : Cartographies de la répartition des cisaillements obtenus sur les microélectrodes localisées sur la tranche, côté interne et en bord d'attaque pour différents milieux :

(A) :  $MV^{2+}$  5 mM / KCl 0.1 M

(B) :  $MV^{2+}$  5 mM / KCl 0.1 M / NaSal 7.5 mM / OTAC 5 mM

On constate que contrairement à la localisation des dégradations observées au MEB, la contrainte maximale se positionne près du sommet du coupon. Il s'avère également qu'il existe un maximum secondaire au voisinage du milieu du coupon. Ceci est en contradiction partielle avec les conclusions de la référence [18]. Ces mesures ont été effectuées avec un seul jeu de microélectrodes pour lesquelles il est connu que les valeurs absolues des courants mesurés peuvent assez largement dépendre de leur surface active. Rappelons que ces microélectrodes ont des diamètres de 200  $\mu\text{m}$  environ et que cette erreur peut être assez importante. La valeur calculée de la contrainte locale (le courant est élevé au cube !) peut être alors affectée d'une erreur élevée. Seule une étude systématique sur plusieurs électrodes placées dans des conditions similaires permettrait d'affiner ces résultats. En revanche la comparaison pour une électrode

donnée des courants mesurés avec et sans tensioactif a un sens et permet de calculer la valeur de la réduction de frottement.

Le pourcentage de réduction de frottement peut être déterminé par application de la relation suivante :

$$RF\% = \frac{\tau_s - \tau_a}{\tau_s} \times 100 \quad (IV.30)$$

$\tau_s$  et  $\tau_a$  sont les contraintes de cisaillement obtenues en absence et en présence du tensioactif respectivement.

La figure IV.29 représente l'efficacité de réduction obtenue avec le système NaSal 7.5 mM / OTAC 5 mM à différentes vitesses de rotation. Cette efficacité atteint dans certains cas 75 % et confirme ainsi les résultats issus des études rhéologiques [59,60].

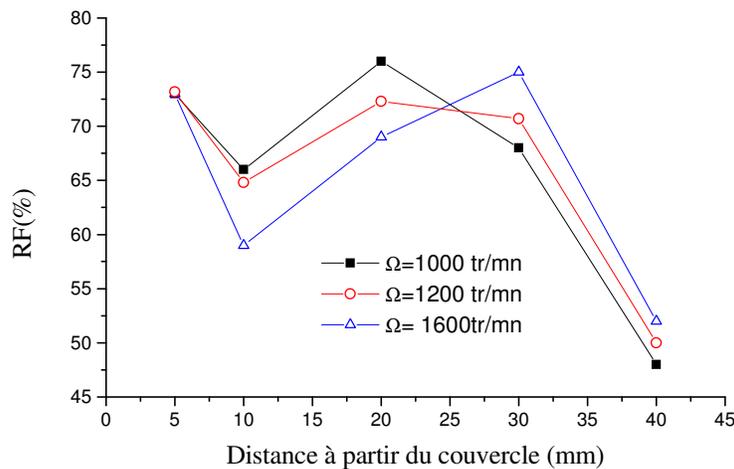


Figure IV.29 : Pourcentages de réduction de frottement obtenus en écoulements forts sur les microélectrodes localisées sur la tranche des coupons pour différentes vitesses de rotation de la cage. Electrolyte :  $MV^{2+}$  5 mM / KCl 0.1 M / NaSal 7.5 mM / OTAC 5 mM

Compte tenu de la marge d'incertitude mentionnée ci-dessus, la connaissance de l'ordre de grandeur des valeurs de cisaillement jusqu'alors inconnues en absence de baffles nous permet de proposer une comparaison entre les différents écoulements.

Le calcul a été effectué pour une valeur de contrainte de cisaillement  $\tau=175$  Pa en milieu de coupon correspondant à une vitesse de rotation de la cage  $\Omega=1300$  tr/mn. L'application des équations établies plus haut pour les contraintes de cisaillement nécessite la connaissance de certains paramètres spécifiques à chaque type d'écoulement. Dans le cas du disque et du cylindre

tournants, leurs rayons respectifs ont été pris identiques à celui de la cage (43 mm). Quant aux autres types d'écoulement, le calcul a été fait sur la base d'un rayon de conduite égal à 10 cm.

Les valeurs correspondant à la vitesse du fluide et dans certains cas appropriés, à celles de la vitesse de rotation sont consignées sur le tableau IV.2 où nous précisons par ailleurs les valeurs des caractéristiques considérées pour chaque type d'écoulement.

Rappelons que les valeurs numériques communes concernent la densité de fluide ( $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ ), la viscosité cinématique ( $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) et la contrainte de cisaillement ( $\tau = 175 \text{ Pa}$ ).

La relation entre la vitesse de rotation et celle du fluide est comme suit :

$$u = \omega.R \Rightarrow u = \frac{2\pi}{60} \Omega.R \quad (\text{IV.31})$$

où  $u$  est la vitesse du fluide (m/s),  $\omega$  la vitesse angulaire (rad/s),  $\Omega$  la vitesse de rotation (tr/mn) et  $R$  est le rayon (m).

Type d'écoulement	Vitesse du fluide (m/s)	Vitesse de rotation (tr/mn)	Caractéristiques
Tuyau cylindrique	13.4	-	Rayon du cylindre $R = 10 \text{ cm}$
Coude cylindrique	2.35	-	Rayon du cylindre $R = 10 \text{ cm}$ Rayon de courbure du coude $r = 1 \text{ m}$
Disque tournant	9.2	2054	Rayon du disque $R = 43 \text{ mm}$
Cylindre tournant	10.7	2368	Rayon du cylindre $R = 43 \text{ mm}$
Jet noyé	7.2	-	Rayon du jet $r_0 = 10 \text{ cm}$ . Distance $r = 20 \text{ cm}$
Cage tournante	5.8	1300	Rayon de la cage : $43 \text{ mm}$

Tableau IV.2 : Comparaison entre les valeurs de vitesses de fluide correspondant à une valeur de contrainte de cisaillement identique pour différents types écoulements

L'examen de ces résultats montre clairement l'efficacité de l'écoulement dans la cage tournante par rapport aux autres écoulements qui pour la même contrainte de cisaillement nécessiteraient des vitesses plus élevées hormis pour l'écoulement dans le coude cylindrique. Cependant, y compris pour ce dernier cas où la vitesse du fluide est plus faible, le choix de la méthode de la cage tournante, et plus particulièrement dans les conditions du laboratoire, s'impose par rapport à la simplicité des composants du dispositif en question.

#### IV-4- Conclusion

La corrosion-érosion du cuivre est un phénomène connu pour être responsable de nombreuses dégradations sur différentes installations industrielles. Il conduit à des pertes d'épaisseur pouvant atteindre une dizaine de  $\mu\text{m}/\text{an}$  et, à terme à la rupture des composants en service.

L'étude réalisée sur le comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré en absence et en présence d'inhibiteurs n'a pas été aisée. Il aurait été souhaitable d'examiner le rôle des ions chlorure et celui des ions sulfate séparément avant d'entreprendre une étude plus complexe mettant en jeu un effet de synergie entre ces deux ions. Bien que des essais en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aient été entrepris au départ, les résultats obtenus sont insuffisants pour élucider les mécanismes de corrosion impliqués. En revanche, l'effet catalyseur apporté par l'ion chlorure a bien été observé du à une augmentation de l'agressivité du milieu.

Par ailleurs, on s'est heurté au cours de ces expériences à un problème de répétabilité fréquent dans les études de corrosion.

Il ressort des résultats obtenus dans ce chapitre que :

- la caractérisation des films développés anodiquement sur le cuivre en milieu sulfate chloruré a mis en évidence la présence de l'oxyde de cuivre (I),  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- Un effet de synergie net est apporté par le système NaSal 7.5 mM/ OTAC 5 mM sur la réduction de frottement et l'inhibition de la corrosion du cuivre dans le milieu considéré.
- Le BTA en présence d'écoulement fort ne résiste pas aux contraintes de cisaillement appliquées et perd son efficacité de protection contre la corrosion du cuivre
- Compte tenu des faibles variations des potentiels de corrosion avec l'ajout du BTA, ceux-ci doivent influencer à la fois sur le potentiel d'oxydation du cuivre et sur celui de la réduction de l'oxydant, produisant une inhibition mixte. Concernant le CRF, des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer la nature de cet inhibiteur.
- Les visualisations au MEB couplées aux mesures électrochimiques effectuées ont été un outil considérable dans ce travail puisqu'elles apportent des preuves sur le comportement du cuivre en milieu neutre avec et sans inhibiteurs.
- Un caractère quantitatif de cette étude aurait été possible par exploitation des diagrammes d'impédance. Cependant faute de temps, nous n'avons pas pu la mener jusqu'au bout. L'évaluation de la vitesse de corrosion par une autre méthode telle que par la réduction

électrochimique des films formés avec et sans inhibiteurs aurait été trop approximative et délicate à réaliser.

- L'écoulement dans la cage tournante est plus efficace que ceux qui peuvent être envisagés dans les conditions du laboratoire.

Au terme de ce travail, on peut conclure qu'il existe de nombreuses perspectives d'études possibles au moyen de la cage tournante et qu'elle se présente bien comme un outil approprié pour tester l'efficacité inhibitrice des composés contre la corrosion des métaux.

***CONCLUSION  
GENERALE***

## ***CONCLUSION GENERALE***

L'écoulement des fluides en conduites, notamment en présence d'écoulement turbulent, est à l'origine de certaines formes de corrosion localisée parmi lesquelles l'érosion-corrosion. Cette forme est particulièrement nocive et conduit à des attaques très rapides des matériaux métalliques.

Pour remédier à ce problème, on peut agir traditionnellement par le choix judicieux de matériaux ou alors par l'adjonction d'inhibiteurs de corrosion dans le fluide. Récemment, il a été proposé d'agir également de façon directe sur l'écoulement via l'introduction en faible quantité de composés réducteurs de frottement hydrodynamique au fluide de manière à limiter le processus d'arrachage de films d'oxydes et/ou d'inhibiteurs adsorbés à la surface des métaux. Les polymères à longue chaîne linéaire sont connus de longue date pour produire un tel effet mais leur fragilité mécanique qui conduit à leur rupture irréversible dans le temps avec perte de l'effet de réduction de frottement hydrodynamique est un obstacle rédhibitoire au développement d'une application dans ce domaine.

Il existe, en revanche certains composés tensioactifs qui même en très faibles concentrations agissent également sur la turbulence en réduisant le frottement entre le fluide et la surface du matériau à protéger, avec une efficacité qui peut être supérieure à celle des polymères. Par rapport à ces derniers, ils présentent surtout l'énorme avantage d'agir avec possibilité de reconstitution en cas de dégradation éventuelle. En effet leur caractère amphiphile est à l'origine de formation de micelles de type filamentaire dont l'action est fortement invoquée dans le processus de réduction de frottement hydrodynamique. La structure filamentaire de ces composés après fragmentation éventuelle en présence de turbulence peut être retrouvée avec une cinétique relativement rapide.

La bibliographie dans ce domaine est certes riche du fait de l'intérêt que les communautés scientifiques et industrielles portent à ce sujet mais les résultats actuels, orientés essentiellement vers des aspects rhéologiques, ne semblent pas suffisants pour élucider clairement ce phénomène. Notre contribution a porté essentiellement sur la caractérisation du phénomène de réduction de frottement hydrodynamique en présence d'un composé tensioactif par des techniques

électrochimiques puis à tester l'aptitude de ce composé à réduire le processus d'érosion corrosion sur un système particulier.

Notre choix s'est porté sur un ammonium quaternaire avec une chaîne linéaire alkyle (comportant 18 atomes de carbone) déjà réputé pour produire l'effet de réduction de frottement hydrodynamique. Ce composé a été également choisi en raison de sa capacité d'adsorption pour renforcer le processus d'inhibition recherché.

Ce composé adopte en milieux aqueux une structure micellaire de type cylindrique grâce à l'adjonction dans le milieu de contre-ions adéquats, en particulier, ceux comportant une partie hydrophobe, sachant que seule la forme filamentaire des micelles peut induire le phénomène de réduction de frottement hydrodynamique.

Les principaux résultats de ce travail se déclinent comme suit :

- Le caractère viscoélastique de ces solutions a pu être mis en évidence par des mesures électrochimiques. Il se traduit par l'existence d'une transition du 1<sup>er</sup> ordre, caractérisée par l'apparition d'instabilités du flux de matière et d'un cycle d'hystérésis de façon analogue à ce qui a été observé dans le cas des solutions de polymères. Ce comportement a été attribué à l'alignement des micelles cylindriques suivant les lignes de courant de l'écoulement. L'utilisation du microscope à force atomique a permis de visualiser les structures micellaires et de confirmer ainsi les hypothèses émises sur le type de micelles formées.

- L'analyse des fluctuations du flux de matière et de la résistance de l'électrolyte en régime d'instabilités a été ensuite conduite par une technique appropriée qui est celle du bruit électrochimique. Les résultats obtenus montrent une bonne corrélation entre ces deux types de fluctuations qui trouvent leur origine commune dans les fluctuations de vitesse du fluide au voisinage de la paroi. Les DSP des fluctuations de flux de matière ont été converties en DSP des fluctuations de gradient de vitesse. Bien entendu, ceci a nécessité la connaissance du nombre de Schmidt ( $Sc$ ) du fluide dans les mêmes conditions physico-chimiques, c'est-à-dire en régime d'instabilités. Pour accéder à cette donnée, nous avons effectué dans les conditions d'instabilités une étude comparative au moyen de la méthode d'impédance électrochimique et extrait la valeur de  $Sc$  de l'analyse des diagrammes d'impédance mesurés. Les valeurs élevées trouvées pour ce paramètre suggèrent un accroissement de la viscosité du fluide et permettent d'en déduire que les instabilités observées sont de nature hydrodynamique.

- La présence des fluctuations de la résistance de l'électrolyte, jamais observées auparavant dans un fluide monophasique, a été expliquée par la dégradation mécanique des micelles en monomères et oligomères sous l'effet des gradients élongationnels de vitesse.

Nous avons également analysé les spectres obtenus avec des solutions de polymères de haut poids moléculaire (Polyoxyde d'éthylène WSR 301) et dans ce cas les spectres contiennent uniquement un fond continu sans fréquences caractéristiques significatives, autres que celles dues à la vitesse de rotation moyenne du disque.

- Dans le second volet du travail, nous nous sommes attachés à mettre en évidence le phénomène de corrosion-érosion susceptible de se produire sur des surfaces métalliques en cuivre revêtues de couches d'oxydes préformées en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en présence de faibles quantités de chlorure (1 mM). Nous avons ensuite montré que l'adjonction dans le milieu d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique est un remède efficace pour lutter contre cette forme de dégradation.

L'étude a été menée dans les conditions de la cage tournante qui offre l'avantage d'atteindre des cisaillements forts, caractéristiques d'un régime turbulent, dans les conditions du laboratoire.

- Dans cette partie de mon travail, j'ai adapté le montage de la cage tournante en insérant sur plusieurs coupons de PVC des fils de cuivre de diamètre 1mm à différentes positions critiques du point de vue du cisaillement local sur chaque coupon.

Grâce à cette méthode, sept électrodes ont pu être connectées et mesurées de façon simultanée. Cette étude a été réalisée par des techniques de mesures électrochimiques stationnaires et transitoires complétées par des analyses de surface.

Les films d'oxyde de cuivre ont été formés d'abord sur les surfaces métalliques, par polarisation anodique et en maintenant la cage à faible vitesse de rotation. Les électrodes ont par la suite été laissées durant plusieurs jours dans le milieu d'étude au potentiel de corrosion, sous deux types de régime d'écoulement.

Le suivi au cours du temps de l'évolution du potentiel à circuit ouvert a montré des incidents sur la courbe qui n'apparaissent pas aux faibles vitesses d'écoulement, et qui sont dus à des effets mécaniques extrêmement localisés entraînant des points de rupture du film d'oxyde. Ce résultat a été confirmé par l'observation des états de surfaces au microscope électronique à balayage.

- Sur les électrodes soumises à un régime laminaire, les couches d'oxydes sont restées intactes alors que celles maintenues en écoulement turbulent ont subi des dégradations dont l'intensité dépend de la position des électrodes : sur celles qui se trouvent aux extrémités du coupon, on observe un décollement des couches superficielles de l'oxyde et un arrachage partiel des couches, tandis que sur celle du milieu on constate la disparition quasi-totale de la couche superficielle. Le cisaillement le plus fort est donc localisé au centre du coupon, ce qui est en accord avec la cartographie des cisaillements déjà réalisée à l'UPR 15.

- Les premiers résultats obtenus avec le composé réducteur de frottement hydrodynamique injecté dans le milieu d'étude juste après formation des couches d'oxyde sont très encourageants.

En effet, nous avons constaté que les incidents sur la courbe potentiels - temps sont beaucoup moins intenses que ceux enregistrés en absence du tensioactif. Ceci suggère que les cisaillements sont moins forts après ajout du tensioactif.

Par ailleurs, les spectres d'impédance ne sont pas modifiés au cours de l'immersion des électrodes, contrairement à ceux qui ont été enregistrés en absence du tensioactif, où l'on observe une évolution continue des diagrammes.

L'ajout du tensioactif améliore donc la stabilité mécanique des couches d'oxyde de cuivre, résultat aussi confirmé par les observations au MEB.

A titre de comparaison, nous avons voulu tester la tenue à la corrosion du cuivre en présence du benzotriazole réputé pour être l'un des inhibiteurs de corrosion de ce métal parmi les plus efficaces. Il s'est avéré que celui-ci n'évite pas à lui seul les dégradations mécaniques puisqu'il agit par adsorption et qu'il n'a aucun effet sur l'écoulement.

Certaines pistes ont été ouvertes par les résultats obtenus au cours de ce travail et elles devraient déboucher sur des recherches ultérieures.

En effet, cette étude ne représente qu'une première approche dans les phénomènes croisés de réduction de frottement hydrodynamique et de corrosion-érosion. Les tests électrochimiques et d'analyses de surface utilisés pour analyser ces phénomènes se sont révélés prometteurs. L'utilisation du dispositif de la cage tournante développé au laboratoire s'est avérée comme un moyen puissant pour atteindre des valeurs de cisaillement élevées et la cartographie électrochimique des contraintes de cisaillement en fait un outil de choix pour l'étude de l'érosion corrosion.

Ce travail a apporté des éléments de réponse qualitatifs, mais seuls une étude cinétique électrochimique approfondie et un développement du modèle physicochimique reliant quantitativement les effets de l'écoulement à l'érosion-corrosion seront en mesure d'expliquer les observations.

Un prolongement possible de cette étude serait également de procéder à des essais de corrosion-érosion à température élevée et sous pression en construisant une cellule adéquate pour de telles mesures plus proches des conditions industrielles.

Il serait également souhaitable de déterminer les propriétés mécaniques des films étudiés (oxydes, inhibiteurs) car on manque actuellement de données sur la corrélation entre les contraintes de cisaillement critiques et la résistance mécanique des films.

Il existe par ailleurs, un domaine d'application de ces composés tensioactifs dont les retombées attendues peuvent être très importantes. Il s'agit des applications stratégiques aux milieux pétroliers. La proposition de formulations tensioactives efficaces du point de vue de la réduction de frottement et compatibles avec le milieu alcane constitue à cet égard une perspective intéressante.

# *REFERENCES*

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux » dans « Traité des Matériaux », édition Lavoisier, 1993.
- [2] C. Duret-Thual, R. Oltra et J.C. Bosson, « érosion-corrosion, cavitation-corrosion et corrosion localisée », dans « Corrosion localisée », Ed. de Physique, 1994.
- [3] R. Comolet «Mécanique expérimentales des fluides», Tome II, «Dynamique des fluides réels turbomachines», Ed. Masson, p 320,1963.
- [4] G. Schmitt, “Hydrodynamic limitations of corrosion inhibitor performance”, Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors (8 SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, suppl. N. 10, 1995.
- [5] C. Deslouis, Etude par une méthode électrochimique du transport de matière dans un liquide en écoulement turbulent. Application à la réduction de la traînée hydrodynamique, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 1975.
- [6] C. Deslouis, I. Epelboin, B. Tribollet, L. Viet, « Etude par méthodes électrochimiques de la réduction de frottement hydrodynamique en régime turbulent », Colloques Internationaux du C.N.R.S, N° 233 – Polymères et Lubrification – 1974.
- [7] B. A. Toms, “Some observations on the flow of linear solutions through straight tubes at large Reynolds numbers”, Proceed. 1<sup>st</sup> Intern. Rheological Congress (Netherlands, 1948), North-Holland Publish Co., Amsterdam, II, Part 2, 135, 1949.
- [8] M. Poreh, J.L. Zakin, M. Warshavsky, “Drag reducing in hydraulic transport of solids”, Proc. Am. Soc. Civ. Eng., Hydr. Div., April 1970.
- [9] P.G. deGennes, “ Quelques reflexions sur la dynamique des chaînes flexibles », J. de Chimie Physique, 76, 9, 763-766, 1979.
- [10] W. Bewersdorff, D. Ohlendorf, Colloid and Polymer Sci., 266, 1988, 941.
- [11] J. Myska, V. Milk, “Application of a drag reducing surfactant in the heating circuit”, Energy and Buildings, 35, 813-819, 2003.
- [12] J.W. Hoyt, Second International Conference on drag reduction, Combridge 1977.
- [13] C. Deslouis, «La réduction de traînée hydrodynamique» dans « Pour la science », 7, 54-65, Mai 1978.
- [14] D.H. Fruman, « Injection pariétale de solutions de polymères – Réduction de frottement et phénomènes associés », Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1981.

- [15] Y. Qi, J.L. Zakin, "Chemical and rheological characterization of drag-reducing cationic surfactant systems", *Ind Eng. Chem. Res.*, 41, 6326-6336, 2002
- [16] P.A. Hassan, J.V. Yakhmi, Langmuir, "Growth of cationic micelles in the presence of organic additives", 16, 7187-7191, 2000
- [17] R. Makhoulfi, E. Hirsch, S.J. Candau, W. Binana-Limbele, R. Zana, *J. Phys. Chem*, 94, 387, 1990.
- [18] C. Deslouis, A. Belghazi, Y.T. Al-Janabi, P. Plagemann, G. Schmitt, "Quantifying local wall shear stresses in the rotated cage" *Corrosion 2004*, Nace International, Las Vegas/Nevada, 2004.
- [19] G. Schmitt, W. Bruckhoff, *Corrosion* 88, paper 357, NACE International, Houston/Texas, 1988.
- [20] R. H. Hausler, D. W. Stegmann, C.I. Cruz, D. Tjandroso, H. Sutano, *Corrosion* 90, paper 5, NACE International, Las Vegas/Nevada, 1990.
- [21] S. Papavinasam, A. Doiron, R.W. Revie, "Effect of rotating cage geometry on flow pattern and corrosion rate", *Corrosion 2003*, paper 03333, NACE International, Houston/Texas, 2003.
- [22] G. Schmitt, W. Bruckhoff, K. Faessler, G. Blummel, "Flow loop versus rotating probes – Correlation between experimental results and service applications", *Corrosion* 90, NACE International, Las Vegas/Nevada, 1990.
- [23] G. Schmitt, T. Gudde, E. Strobel-Effertz, "Fracture mechanical properties of CO<sub>2</sub> corrosion product scales and their relation to localised corrosion", *Corrosion* 96, paper 9, NACE International, Houston, TX, 1996.
- [24] G. Schmitt, C. Bosch, M. Muller, "Modelling the probability of flow induced localized corrosion from critical hydrodynamic data and fracture mechanics data of scales from CO<sub>2</sub> corrosion of steel", European Federation of Corrosion, Publication N° EFC 26, "Advances in Corrosion Control and Materials in Oil and Gas Production", The Institute of Materials, London, chapter 2, 24-51, 1999.
- [25] G. Schmitt, "Drag reduction by corrosion inhibitors – A neglected option for mitigation of flow induced localized corrosion", *Materials and Corrosion*, 52, 329-343, 2001.
- [26] C. Deslouis, "Microscopic aspects of surfactants action on flow induced corrosion", *Electrochem. Acta*, 48, 3279- 3288, 2003.
- [27] J.T. Davies, "Eddy transfer near solid surfaces. Turbulence phenomena", Academic Press, New York, 121-143, 1972.
- [28] G.R. Often, S.J. Kline, "A proposed model of the bursting process in turbulent boundary layers", *J. Fluid. Mech.*, 70, 209-228, 1975.

- [29] A.K. Praturi, R.S. Brodkey, "A stereoscopic visual study of coherent structures in turbulent shear flow", *J. Fluid. Mech.*, 89, 251-228, 1978.
- [30] D.J. Tritton, "Some new correlation measurements in a turbulent boundary layer", *J. Fluid Mech.*, 28, 439, 1967.
- [31] S.L. Lyons, C. Nikolaidis, T.J. Hanratty, "The size of turbulent eddies close to a wall", *AIChE J.*, 34, 938-945, 1988.
- [32] R.B. Dean, *Trans. ASME, J. Fluids Eng.* 100, 215-223, 1978.
- [33] B. Herzhaft, "Additifs réducteurs de perte de charge en écoulement », *Oil & Gas Science and Technologie*, rev. IFP, vol. 55, N° 5, 501-509, 2000.
- [34] P. Flory, Cornell University Press, Ithaca, 1971 (1ère édition 1953).
- [35] P.G. deGennes, "Coil-stretch transition of diluted flexible polymers under ultrahigh velocity gradients", *J. Chem. Phys.*, 60, 5030, 1974.
- [36] C.S. Wells, J.G. Spangler, *Phys. Fluids*, 10, 1890, 1967.
- [37] P.S. Virk, " Drag reduction fundamentals", *AIChE J.*, 21, 4, 625-657, 1975.
- [38] B.U. Achia, D. W. Thompson, *J. Fluid Mech.*, 81, 439-464, 1977.
- [39] C. Deslouis, B. Tribollet, Etude du transport de matière dans des solutions concentrées de à l'aide d'une électrode à disque tournant, *J. de Chimie Physique*, 2, 224, 1975.
- [40] J.L. Lumley, *J. Polymer Science*, 7, 263, 1973.
- [41] D.F. James, J.H. Saringer, *J. Fluid Mech.*, 97, 655-671, 1980.
- [42] K. Oldaker, W.G. Tiederman, *Phys. Fluids*, 20, 133, 1977.
- [43] A. Schmid, Third International Conference on Drag Reduction, Proceedings edited by R.H. Sellin, R.T. Moses, University of Bristol, paper B.12.1, 1984.
- [44] G.L. Donohue, W.G. Tiederman, M.M. Reischman, *J. Fluid Mech.*, 56, 559, 1972.
- [45] F. Forrest, G.A.H. Grierson, *Paper Trade J.*, 298, 1931.
- [46] D.D. Kale, A.B. Metzner, *AIChE J.*, 22, 4, 669-674, 1976.
- [47] J.L. Zakin, M. Poreh, A. Brosh, M. Warshavsky, *Chem. Eng. Prog. Symposium Series*, 67, 85, 1971.

- [48] H.W. Bewersdorff, D. Ohlendorf, *Colloid and Polymer Sci.*, 266, 941, 1988.
- [49] G.D. Rose, K.L. Foster, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 31, 59, 1989.
- [50] J. Yang, “Viscoelastic wormlike micelles and their applications”, *Current Opinion in Colloid and interface science*, 7, 1-6, 2002.
- [51] M.E. Cates, S.J. Candau, “Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles”, *J. Pys. Condens. Mater*, 2, 6869, 1990.
- [52] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 72, 1525, 1976.
- [53] K.L. Mittal, P. Mukerjee, «The wide world of micelles» dans «Micellization, Solubilization and Microemulsions», vol 1, Edited by K.L. Mittal, 1977.
- [54] J.C. Erikson, S. Ljunggren, U.J. Heiksson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.2*, 81, 833, 1985.
- [55] D. Ohrlenderf, W. Interthal, H. Hoffman, *Rheol. Acta*, 25, 468, 1986.
- [56] H. W. Bewersdorff, H. Thiel, *Appl. Sci. Res.*, 50, 347, 1993.
- [57] B. Lu, X. Li, L.E. Scriven, H.T. Davis, Y. Talmon, J.L. Zakin, Effect of chemical structure on viscoelasticity and extensional viscosity of drag-reducing cationic surfactant solutions, *Langmuir*, 14, N°1, 8, 1998.
- [58] R. Oda, J. Narayanan, P.A. Hassan, C. Manohar, R.A. Salkar, F. Kern, S.J. Candau., “ Effect of the lipophilicity of the counterion on the viscoelasticity of micellar solutions of cationic surfactants”, *Langmuir*, 14, 4364, 1998.
- [59] Z. Lin, Y. Zheng, H.T. Davis, L.E. Scriven, Y. Talmon, J.L. Zakin, “ Unusual effects of counterion to surfactant concentration ratio on viscoelasticity of a cationic surfactant drag reducer”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 93, 363-373, 2000.
- [60] J. Myska, Z. Lin, P. Stepanek, J.L. Zakin,” Influence of salts on dynamic properties of drag reducing surfactants”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 97, 251-266, 2001.
- [61] T. Shikata, H. Hirata, H.T. Kotaka, *Langmuir*, 4, 354, 1988.
- [62] Y. Geng, L.S. Romsted, S. Froehner, D. Zunette, L.J. Magid, I.M. Cuccovia, H. Chaimovich, *Langmuir*, “Origin of the sphere-to rod transition in cationic micelles with aromatic counterions : Specific ion hydration in the interfacial regions matters”, 21, 562-568, 2005.
- [63] P.G. deGennes, “Towards a scaling theory of drag reduction” vol.140, Northe Holland Physics Publishing Division, Amsterdam, 1986.

- [64] M.E. Cates. «Reptation of living polymers : Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions », *Macromolecules* 29, 2289, 1987.
- [65] B. Lu , X. Li., J.L. Zakin, Y. Talmon, “A non-viscoelastic drag reducing cationic surfactant system”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 71,59, 1997.
- [66] Z. Chara, J.L. Zakin, M. Severa, J. Myska, *Exp. Fluids* 16, 36, 1993.
- [67] A. M. Wunderlich, P.O. Brunn, “The complex rheological behavior of an aqueous cationic surfactant solution investigated in a Couette-type viscometer”, *Colloid Polym. Sci.*, 267, 627, 1989.
- [68] L. Chu-Heng, D.J. Pine, “Shear-induced gelation and fracture in micellar solutions, *Phys. Rev. Letters*, 77, N°10, 2121, 1996.
- [69] J. Myska, J.L Zakin., Differences in the flow behaviors of polymeric and cationic surfactant drag-reducing additives, *Ind & Eng. Chem. Res.*, 36, N°12, 548, 1997.
- [70] Y. Hu, E. F. Matthys, “Rheological and rheo-optical characterization of shear-induced structure formation in a nonionic drag-reducing surfactant solution”, *J. Rheolog.*, 41, 1, 151, 1997.
- [71] P.M.S. Monk, N.M Hodgkinson, “ Pulsed electrolysis enhancement of electrochromism in viologen systems : influence of comproportionation reactions”, *Electrochimica Acta*, vol 43, 3-4, 245-255, 1998.
- [72] V.G. Levich, Editor, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- [73] C. Deslouis, B. Tribollet, M. Duprat, F. Moran, *J. Electrochem. Soc.* 134, 2496–2501, 1987.
- [74] A.J. Bard, L. R. Faulker, Paris, editions Masson, 1983.
- [75] H. Schlichting "Boundary-layer theory", McGraw-Hill series in mechanical engineering, 6<sup>th</sup> edition, New York, 93, 1968.
- [76] S. Papavinasam, M. Attard, R.W. Revie, “Rotating cage - A compact laboratory methodology for simultaneously evaluating corrosion inhibition and drag reducing properties of chemicals”, *Corrosion 2002*, paper 02271, NACE International, Houston/Texas, 2003.
- [77] T.J. Hanratty and J.A. Campbell, "measurement of wall shear stress". In *Fluid Mechanics Measurements*, Ed. by R.J. Goldstein, Hemisphere Publishing Company, Washington, 1983.
- [78] C.S. Lin, E.B. Benton, H.S. Gaskill, G.L. Putnam, *Ind Eng. Chem.*, 43, 2136, 1951.
- [79] E. Dumont, « Caractérisation des écoulements et des frottements pariétaux dans un échangeur de chaleur à surface raclée », thèse de doctorat, Université de Nantes, 1999.

- [80] S.C. Ling, Trans. Am. Soc. Mech. Eng., Series C, J. Heat Mass Transfer, 85, 230, 1963.
- [81] M.A. Levêque, Ann, Mines, 13, 283, 1928.
- [82] L.P. Reiss, T.J. Hanratty, AIChE J., 8, 2, 154-160, 1963.
- [83] H.H. Uhlig. The corrosion Handbook, John Wiley and Sons, New York, 1966.
- [84] G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, 147, 1970.
- [85] J. Newman, J. Electrochem. Soc. 113, 501, 1966
- [86] F. Mansfeld, Corrosion, 32, 143, 1976.
- [87] C. Gabrielli, M. Ksouri, R. Wiart, Electrochem. Acta, 22, 255-260, 1977.
- [88] B. Tribollet, C. Deslouis, B. Roberstson, J. Electrochem. Soc., 135, 2279, 1988.
- [89] I. Epelboin, M. Keddou, H. Takenouti, Proc. 5ème Cong. Int. sur la corrosion métallique, Tokyo, 90, 1972.
- [90] M. Keddou Formation permanente, « Mesures d'impédance appliquées à l'électrochimie », Université Paris 6, 2001.
- [91] D. Shumann, Compt. Rend. Acad. Sci., 262, 624, 1966.
- [92] W. Warburg, Wieder Ann., 67, 483 (1899); Ann. Physik, 6, 1110, 1901.
- [93] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, A. Marinovic, J. Electrochem. Soc., 145, 4045, 1998.
- [94] W.P. Iverson, J. Electrochem. Soc., 115, 617, 1968.
- [95] C. Gabrielli, M. Keddou, Corrosion, 78, 10, 794-811, 1992.
- [96] A. Benzaid, «Etude du dégagement d'hydrogène sur électrode verticale en acier 42CD4, par la méthode du bruit électrochimique. Application à la fragilisation par l'hydrogène», thèse de doctorat, université Paris 6, 1992.
- [97] V. Bouet, J. Fransaer, F. Huet, G. Maurin, J.P. Celis, « Electrochemical resistance noise during composite plating», J. Electrochem. Soc., 145, 436-446, 1998.
- [98] H. Bouazaze, «Etude du comportement stochastique de systèmes diphasiques par analyse couplée du bruit électrochimique et d'images vidéo», thèse de doctorat, université Paris 6, 2005.
- [99] C.V. Raman, Indian J. Phys., 2, 387, 1928.
- [100] D. David, R. Caplain, H. Hugot Le Goff, Ed. Eyrolles, 1998.

- [101] K. Siegbahn, "ESCA, Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy", Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis serie IV, 1967.
- [102] B. Tribollet, Applications des méthodes électrochimiques à l'étude des solutions de polymère en écoulement, Thèse de doctorat, 1978.
- [103] A. Ambari, Application des méthodes électrochimiques à l'étude de l'interaction entre l'hydrodynamique et la dynamique des polymères en écoulement élongationnel. Interaction hydrodynamique entre particules solides en régime de Stokes. Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 1986.
- [104] G. Couarraze et J. L. Grossiord, Initiation à la rhéologie, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1983.
- [105] N. Midoux, Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Technique et documentation, Lavoisier, 2<sup>ème</sup> édition, 1988.
- [106] B.C. Smith, L.C. Chou, B. Lu, J.L. Zakin J.L., Structures and Flow in Surfactant Solutions, ACS Symposium series 578; Herb C.A., Prudhomme R.K., Eds.; American Chemical Society; Washington DC, Chapter 26, 370, 1994.
- [107] C. Deslouis, O. Gil, B. Tribollet, G. Vlachos, «Oxygen as a tracer for measurements of stady and turbulent flows», J. Appl. Electrochm., 22, 835, 1992.
- [108] N. Winograd, T. Kuwana, "Evaluation of fast homogeneous electron-exchange reaction rates using electrochemistry and reflection spectroscopy", J. Am. Chem. Soc., 92, 224, 1970.
- [109] R.D. Webster, R.A.W. Dryfe, J.C. Eklund, C.W. Lee, R.G. Compton, "In situ electrochemical ESR studies of reactive radicals: the reductions of bromo-anthraquinone and methyl viologen", J. Electroanal. Chem., 402, 167, 1996.
- [110] G.S. Hansford, M. Litt, "Mass transport from a rotating disk into power lower liquids", Chem. Eng. Science, 23, 849-864, 1968.
- [111] R.G. Reif, J.A. Paterson, "Mass transfer to a rotating disk in a non-newtonian fluid", The Physics of Fluids, vol 16, n°11, 1816-1817, 1973.
- [112] M. Daguene, D. Badiot, A. Grandjen, « Application des molécules électrochimiques à l'étude du transfert de masse dans un fluide d'Ostwald, I. Etude théorique des flux limites », Electroanal. Chem. And Interf. Electrochem., vol 56, 91-99, 1974.
- [113] E. Bilgen, «On the orifice flow of dilute polymer solutions», J. de Mécanique 12 3, 375–391, 1973.
- [114] A. Ambari, «Ecoulement des solutions aqueuses diluées de polyoxyéthylène dans une fente rectangulaire très allongée en mince paroi», C.R. Acad. Sci., Paris, 1, 289, 1979.

- [115] A. Ouibrahim, «Ecoulement laminaire de solutions de polymère dans les tubes capillaires», Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Paris 6, 1976.
- [116] M. S. Boutoudj, A. Ouibrahim, C. Deslouis, “Mass transfer in a laminar elongational flow of a drag-reducing surfactant”, *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 103, N°2-3, 141, 2002.
- [117] J. Dong, G. Mao, R.M. Hill, “AFM study of trisiloxane surfactant aggregate structures at the solid/liquid interface”, *siloxane Mao ACS*, 1-22, 2003.
- [118] M. Jaschke, H.J. Butt, H.E. Gaub, S. Manne, “Surfactant Aggregates at a metal surface”, *Langmuir*, 13, 1381-1384, 1997.
- [119] V. Srinivasan, D. Blankschtein, “Effect of counterion binding on micellar solution behaviour : 2. Prediction of micellar solution properties of ionic surfactant-Electrolyte systems”, *Langmuir*, 19, 9946-9961, 2003
- [120] H. N. Patrick, G.G. Warr, S. Manne, I.A. Aksay, “Surface Micellization Patterns of Quaternary Ammonium Surfactants on Mica”, *Langmuir*, 15, 1685-1692, 1999.
- [121] C. Deslouis, R. Nogueira, B. Tribollet, “Spectral analysis of fluctuations of the mass transfer rate and of the local shear stress in surfactant solutions in laminar elongational flow. Comparison with drag reducing polymer solutions”, 1er meeting COST F2, Florence 7-9 novembre 2001, Proceedings COST.
- [122] 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, 3981, 2003.
- [123] C. Gabrielli, F. Huet, R.P. Nogueira, “Electrochemical noise measurements of coalescence and gas-oscillator phenomena on gas evolving electrodes”, *J. Electrochem. Soc.* 149, 3, 71-77, 2002.
- [124] C. Deslouis, O. Gil, B. Tribollet, “Frequency response of electrochemical sensors to hydrodynamic fluctuations”, *J. Fluid Mech.*, 215, 85, 1990.
- [125] B. Tribollet, J. Newman, “The modulated flow at a rotating disk electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 2016, 1983.
- [126] E.M. Sparrow, J.L. Gregg, “Flow about unsteady rotating disk”, *J. Aerospace Sc.*, 27, 252, 1960.
- [127] V.P. Sharma, “Flow and Heat transfer due to small torsional oscillations of a disk about a constant mean”, *Acta Mechanica*, 32, 19, 1979.
- [128] C. Deslouis, F. Huet, S. Robin and B. Tribollet, “Spectral analysis of wall turbulence with photolithography devised electrochemical probes”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol 36, n°3, 823, 1993.

- [129] C. Deslouis, B. Tribollet, "Flow modulation techniques in electrochemistry VCH series", Ed. G. Tobias, *Advance in Electrochemical Science and Engineering*, .2, 205, 1991.
- [130] L. Chaal, M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, B. Saidani, R.P Nogueira, C. Deslouis, "Mass transfer rate and conductivity instabilities in surfactant solutions submitted to a laminar elongational flow", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 121, 143-155, 2004.
- [131] P.G. deGennes, "Scaling concepts in Polymers Physics" part A, Cornell University Press, Ithaca and London, 1979.
- [132] Ambari A., Deslouis C. and Tribollet B., "Coil-stretch transition of dilute polymer solutions in elongational laminar flows", *Physicochemical Hydrodynamics*, 6, N° 5/6, 815, 1985.
- [133] C.S. Yih, "Instability due to viscosity stratification", *J. F. M.*, 27,337, 1967.
- [134] K. Gasljevic and E.F. Matthys, "Hydrodynamic and thermal field development in the pipe entry region for turbulent flow of drag-reducing surfactant solutions, in: *Developments in Non-Newtonian Flows*", FED-Vol 206/AMD-Vol 191, 51-61. ASME Pub, New York, 1994.
- [135] Y. Hu and E.F. Matthys, "The effects of salts on the rheological characteristics of a drag-reducing cationic surfactant solution with shear-induced micellar structures", *Rheologica Acta*, 35, N°5,470, 1996.
- [136] S. Hofmann, A. Rauscher H. Hoffmann, "Shear-induced micellar structures", *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 95,153, 1991.
- [137] W.G. Cochran, The flow due to a rotating disk, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 30, 365, 1934.
- [138] M.E. Cates, "Nonlinear viscoelasticity of wormlike micelles (and other reversible breakable polymers)", *J. Phys. Chem.* 94, 371, 1990.
- [139] A. Neville, X. Lu, "Assessment of electrochemical response from high alloy stainless steels during slurry impingement and single impacts to improve understanding of erosion-corrosion", *British Corrosion Journal*, 37,1,43-47,2002.
- [140] A. Neville, C. Wang, "Erosion-Corrosion mitigation using chemicals", *Corrosion 2003*, paper 03319, NACE International, Houston/Texas, 2003.
- [141] D. Lopez, J.P. Congote, J.R. Cano, A. Toro, A.P. Tshiptschin, "Effect of particle velocity and impact angle on the corrosion-erosion of AISI 304 and AISI 420 stainless steels", *Wear*, 259, 118-124, 2005.
- [142] Y.I. Oka, K. Okamura, T. Yoshid, "Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact. Part 1 : Effects of impact parameters on a predictive equation", *Wear*, 259, 95-101, 2005.

- [143] G.H. Sedahmed, H.A. Farag, A.M. Kayar, I.M. El-Nashar, "Mass transfer at the impellers of agitated vessels in relation to their flow-induced corrosion", Chem. Eng. J. 71, 57-65, 1998.
- [144] J. M. Gras, « Exemples de méthodologie d'expertise. B : cas rencontrés dans les centrales nucléaires », dans dans «Corrosion localisée» édition de Physique, 1994.
- [145] L. Colombier, J. Hochmann, " Aciers inoxydables – Aciers réfractaires" Dunod Paris, 1965.
- [146] J. Tousek, «Theoretical aspects of the localized corrosion of metals», Trans. Tech. Publications, 151, 1985.
- [147] K. D. Eford, Corrosion, 33, 1, 3, 1977.
- [148] G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza, Corrosion, 34, 11, 397, 1978.
- [149] R. J. K. Wood, S. P. Hutton, D. J. Schiffrin, "Mass transfer effects of non cavitating seawater on the corrosion of Cu and 70 Cu–30 Ni", Corrosion Science, 30, 12, 1177-1201, 1990.
- [150] M. Duprat, M. C. Lafont, F. Dabosi, F. Moran, "Study of the corrosion and inhibition processes of a carbon steel in a low conductivity medium by electrochemical methods", Electrochem. Acta, 30, 3, 353-365, 1985.
- [151] L. CHAAL, «Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique dans un milieu NaCl 3 %», Mémoire de Magister, Université A-Mira, Bejaia, 2001.
- [152] E.M.M. Sutter, T.T.M. Tran, C. Fiaud, "Erosion-corrosion of copper in cooling water systems at 60°C using an impinging liquid jet and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", EUROCORR 2004, 12 - 16 September 2004, Nice, FRANCE.
- [153] U. Bertocci, "Encyclopedie of electrochemistry of the elements", A.J. Bard Ed., M. Dekker, New York 2, 383, 1974.
- [154] P. Pascal, «Nouveau traité de chimie minérale», tome III, Ed. Masson, 1957.
- [155] M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques », Editions Gautiers-Villars, 1963.
- [156] U. Collisi, H.H. Strehblow, J. Electroanal. Chem. 210, 213, 1986.
- [157] H. P. Leckie, "The anodic polarisation behavior of copper", J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science, 117, 12, 1478-1483, 1970.
- [158] M. M. Laz, R. M. Sauto, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, "The formation of anodic layers on annealed copper surfaces in phosphate containing solutions at different pH", Electrochem. Acta, 37, 4, 655-663, 1992.

- [159] G. Bianchi, P. Longhi, *Corrosion Science*, 13, 853, 1973.
- [160] A. M. Shams El Din, F. M. abd El Wahab, *Electrochem. Acta*, 9, 113, 1964.
- [161] J. L. Ord, D. J. Desmet, Z. Q. Huang, *J. Electrochem. Soc.* 134, 826, 1987.
- [162] H. D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H. H. Strehblow, *Ber. Bunsenger, Phys. Chem.*, 89, 392, 1985.
- [163] N. Bellakhal, K. Draou, J. L. Brisset, *J. App. Electrochem.*, 27, 414, 1997.
- [164] M.R.G. De Chialvo, S. L. Marchiano, A.J. Arvia, *J. App. Electrochem.* , 14,165, 1984.
- [165] A. Moreau, *Electrochim. Acta*, 26, 1609, 1981.
- [166] W. D. Bjorndahl, K. Nobe, *Corrosion*, 40, 82, 1984.
- [167] C. Fiaud, *Corrosion Science*, 14, 261, 1974.
- [168] A. Le Gal La salle- Molin, *Corrosion, passivation et protection du cuivre en solution aqueuses*, thèse de doctorat, université Paris 6, 1991.
- [169] R. M. Sauto, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, “Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing dilute NaOH aqueous solution”, *Electrochem. Acta*, 39, 17, 2619-2628, 1994.
- [170] H. H. Strehbow, B. Titze, “The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solution and the examination of the passive film by ESCA and ISS”, *Electrochem. Acta*, 25, 839-850, 1979.
- [171] I. I. E. Fonseca, A. C. S. Martin, A. C. Sa, “The effect of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on the electrochemical behaviour of Cu in neutral medium”, *Electrochem. Acta*, 37, 13, 2541-2548, 1992.
- [172] J. Gomez Beccera, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, “The influence of slow Cu(OH)<sub>2</sub> phase formation on the electrochemical behavior of copper in alkaline solution”, *Electrochem. Acta*, 33, 613, 1988.
- [173] G. Niaura, *Electrochem. Acta*, 45, 3507, 2000.
- [174] R. L. Frost, “Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion”, *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 1195-1204, 2003.
- [175] *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Ed. Perkin-Elmer Corporation ,1979.
- [176] D. Person, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3163, 1990.
- [177] D. Briggs, M. P. Seah, “Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy”, Wiley, New york, 1983.

- [178] B. Millet, «Etude électrochimique et photoélectrochimique de couches d'oxydes de cuivre semi- conductrices. Rôle d'un inhibiteur de corrosion du cuivre », thèse de doctorat, Université Paris VI, 1991.
- [179] B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen, E. M.M. Sutter, «A correlation between electrochemical behaviour, composition and semiconducting properties of naturally grown oxide films on copper», Corrosion Science, 37, 12, 1903-1918, 1995.
- [180] E. M. M. Sutter, B. Millet, C. Fiaud, D. Lincot, « Some new photoelectrochemical insights in the corrosion-passivation processes of copper in aqueous chloride solution under open circuit conditions », J. of Electroanal. Chem. 386, 101-109, 1995.
- [181] G. A. Gehring, M.H. Peterson, Corrosion, 37, 4, 232, 1981.
- [182] F. Ammeloot, «Etude des conditions de formation et de croissance de films minces à la surface du cuivre, de l'étain et d'un alliage Cu – 13- Sn, en présence de molécules inhibitrices de la corrosion», thèse de doctorat, Université Paris VI, 1997.
- [183] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli et M. M. Musiani, "Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I Steady state Investigation, J. Appl. Electrochem 18, 374-383, 1988.
- [184] B. Trachli, «Etude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0.5 M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films de polymères obtenus par electropolymérisation», thèse de doctorat en co-tutelle, Université Paris VI et Université Ibn Tofail - Maroc, 2001.
- [185] B. C. Smith, J. L. Zakin. B. E. Wilde, "The effect of drag reducing surfactants on corrosion inhibition in district heating systems", Proc. 81th Conference of the International District Heating and Cooling Association, 357-382, 1990.
- [186] R. Walker, Corrosion, 29, 290, 1973.
- [187] D. Tromans, R. H Sun, "Anodic polarization behaviour of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions", J. Electrochem. Soc., 138, 11, 3235-3244, 1991.
- [188] D. Chardwick, T. Hasheli, Corrosion Sci. 18, 39, 1978.
- [189] R. J. Chin, D. Altura, K. Nobe, Corrosion, 29, 185, 1973.
- [190] J. C. Rubim, I.G.R. Gutz, O. Sala, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem, 190, 55, 1985.
- [191] J. B. Cotton, Proc. on the 2nd International Congress on Metallic Corrosion, New York, 590, 1963.

- [192] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-a critical review", *Corrosion Science*, 46, 109-135, 2004.
- [193] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli et M. M. Musiani,"Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation, *J. Appl. Electrochem* 18, 384-393, 1988.
- [194] L. Prandtl, "Über den Reibungswiderstand strömender Luft",*Ergebnisse AVA Göttingen*, IIIrd series, 1-5, 1927.
- [195] L. Prandtl, "The mechanics of viscous fluids", in W.F. Durand, *Aerodynamic Theory*, III, 142, 1935.
- [196] D.C. Silverman, *Corrosion* 40, 5, 220-226, 1984.
- [197] Th. V. Karman, "Über laminare und turbulente Reibung", *ZAMM* 1, 233-252 ,1921.
- [198] S. Goldstein, "On the resistance to the rotation of a disk immersed in a fluid". *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 31, Part 2, 232, 1935.
- [199] T. Theodorsen and A. Regier, "Experiments on drag of revolving disks", NACA, report N° 793. Washington DC: US Government Printing Office, 1945.
- [200] K.D. Efid, E.J. Wright, J.A. Boros and T.G. Hailey "Correlation of steel corrosion in pipeflow with jet impingement and rotating cylinder tests". *Corrosion*, 49, N°12, 992-1003, 1993.
- [201] F. Giralt and D. Trass, *Can. J. Chem. Eng.*, 53, 505-511, 1975.
- [202] F. Giralt and D. Trass, *Can. J. Chem. Eng.*, 54, 148-155, 1976.

*ANNEXE*

# ANNEXE

## *Microscopie à Force Atomique (AFM)*

Inventé en 1985 par G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986) dans le sillage du microscope à effet tunnel, le microscope à force atomique (AFM) a connu un essor fulgurant et s'est imposé comme un outil incontournable de caractérisation des surfaces. Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles à l'échelle nanométrique (voire atomique) indépendamment de la nature des échantillons (organiques, minérales, biologiques).

### Principe de fonctionnement

La surface de l'échantillon est balayée par une sonde décrivant des lignes parallèles. Cette sonde détecte et mesure une interaction locale dans la région champ-proche et enregistre sa valeur pour chaque nouvelle position. En AFM, cette interaction correspond aux forces de surface existant entre les atomes de surface de l'échantillon et ceux de l'extrémité de la pointe AFM balayant cette surface.

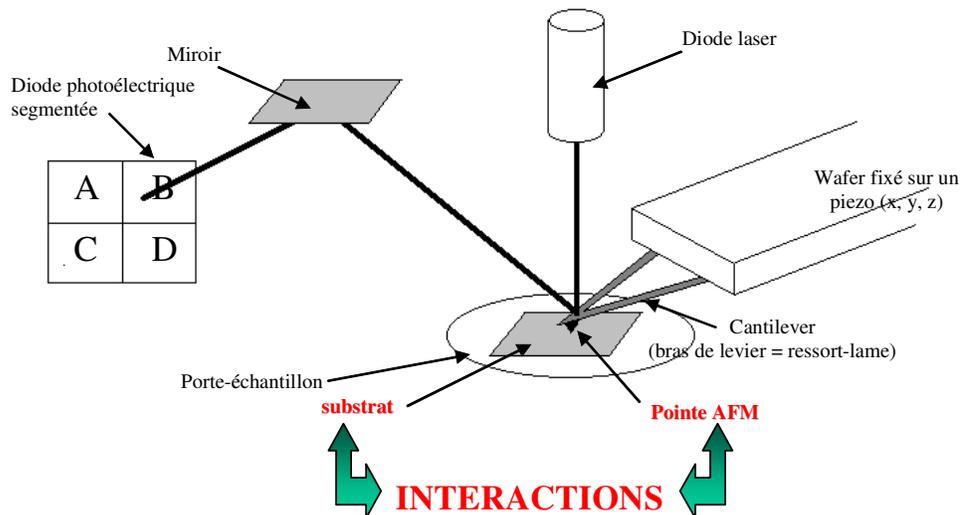


Figure 1 : Schéma du principe de l'AFM

Le microscope est équipé d'une pointe adaptée au mode de fonctionnement qui est portée par un cantilever extrêmement flexible assurant la transduction du signal. Ce cantilever peut être de forme lamellaire ou triangulaire. Toute interaction entre la pointe et l'échantillon conduit à une inclinaison ou courbure du cantilever. Si l'inclinaison n'est pas excessive, elle sera proportionnelle à la force d'interaction pointe-surface.

Le cantilever est lui-même porté par un support piezoélectrique (ou scanner piezo) qui, en plus de permettre le balayage en  $x$  et  $y$  grâce au déplacement de la pointe, contrôle également son mouvement selon l'axe  $z$ .

La pointe balaye la surface de l'échantillon selon le plan  $(x, y)$  et suit son profil selon  $z$ . Pendant ce balayage un faisceau laser incident vient frapper le dos du cantilever et est ainsi dévié sur une diode photoélectrique segmentée. Ceci génère un signal électrique qui fournit après un traitement informatique la coordonnée  $z$  en fonction de la position  $(x, y)$  de la pointe.

L'équipement AFM commercial (Molecular Imaging, PicoScan 2100) utilisé au laboratoire comprend notamment un contrôleur (PicoSPM I) qui permet la gestion du scanner ainsi que l'acquisition des données recueillies notamment à l'aide du photodétecteur, un scanner large zone ( $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ ) ainsi qu'une base supportant le scanner et son photodétecteur et équipée d'un dispositif de micropositionnement en  $x, y$  de l'échantillon (PicoLE) grâce à l'utilisation de vis micrométriques. Il faut préciser que cet équipement est complété d'un système de visualisation optique du cantilever grâce à un zoom optique complété par une caméra gérée par ordinateur qui permet la numérisation, l'exploitation et la sauvegarde des images observées. L'ensemble zoom/caméra est situé à la verticale du système cantilever/pointe et permet ainsi un prépositionnement indispensable de la pointe sur une zone prédéterminée de l'échantillon avec une précision de l'ordre du micromètre. Cet équipement AFM permet de travailler en mode contact, en mode acoustique résonnant (mode tapping) ou encore en mode contact avec mesure de conductivité (mode current sensing).

➤ **mode contact :**

Le balayage est obtenu par un mouvement de la pointe (ou de l'échantillon). La pointe est montée sur un support piezoélectrique (ou scanner piezo) qui, en plus de permettre le balayage en  $xy$  grâce au déplacement de la pointe, contrôle également son mouvement selon l'axe  $z$ . Ce type

d'élément subit une altération de ses dimensions de l'ordre de approximativement  $0.1 \text{ nm.V}^{-1}$  de potentiel électrique appliqué. En conséquence, quand la pointe arrive au contact d'une bosse ou d'un creux, il y a variation de la force d'interaction et donc de la déflexion du cantilever. Grâce à une boucle d'asservissement sur la déflexion, ce changement conduit à une approche ou à un éloignement de la pointe par rapport à l'échantillon de façon à maintenir cette force d'interaction, et donc la déflexion, constante et égale à la valeur fixée initialement par l'expérimentateur, associant ainsi une valeur  $z$  à chaque paire  $xy$ . Les données sont enregistrées par l'ordinateur puis utilisées pour la reconstitution d'une pseudo-image tri-dimensionnelle de la surface de l'échantillon.

➤ **mode tapping :**

Ce mode utilise une excitation acoustique de la pointe avec une fréquence et une amplitude qui sont pré-définies. Les altérations de ces paramètres dues à une interaction de la pointe avec l'échantillon sont une fonction de la topographie de ce dernier. Grâce à une boucle d'asservissement opérant cette fois sur l'amplitude d'oscillation du cantilever, un élément topographique quelconque conduit à un réajustement de la coordonnée  $z$  de la position de la pointe destiné à maintenir constante l'amplitude mesurée à l'engagement. De la même façon que pour le mode contact, les données ainsi réunies sont utilisées par l'ordinateur pour générer une pseudo-image tri-dimensionnelle de la surface de l'échantillon. En dépit de la détermination délicate de certains paramètres expérimentaux tels par exemple que l'amplitude d'oscillation (jusqu'à 20 nm) et la fréquence de résonance (normalement comprise entre 10 et 40 kHz pour des mesures en solution aqueuse, mais s'étendant jusqu'à 650 kHz), le mode tapping mène dans la plupart des cas à une meilleure résolution en minimisant de surcroît les dommages occasionnés aux échantillons mous. Les déplacements de phase de l'oscillation de la pointe par rapport au signal de contrôle, induits par l'interaction de la pointe avec un échantillon hétérogène peuvent aussi être utilisés pour obtenir une cartographie supplémentaire de sa surface.

En plus de l'imagerie de la topographie de surface (et d'une grande variété de propriétés de surfaces, qu'elles soient électriques, chimiques, physiques ou même magnétiques) et des mesures de forces de surface à l'air ou sous vide poussé, l'AFM offre la possibilité de travailler en phase liquide (aqueuse ou organique). Ceci est extrêmement important pour de nombreuses expériences

et applications, qu'il s'agisse par exemple d'imager et de caractériser des échantillons in-situ en solution électrolytique.

Rappelons que dans le cadre de ce travail, les images AFM des micelles ont été obtenues par mode tapping à l'air. Les caractéristiques des pointes utilisées sont données dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Valeurs
Hauteur de la pointe / $\mu\text{m}$	$\approx 15$
Épaisseur du cantilever / $\mu\text{m}$	$\approx 4.66$
Rayon de courbure / nm	$\approx 20$
$\frac{1}{2}$ angle au sommet / $^\circ$	$\approx 23$
Constante de raideur / $\text{N.m}^{-1}$	21-78
Fréquence de résonance / kHz	290-320
Matériau	Si