



**HAL**  
open science

# Etude du dégagement d'hydrogène sur électrode verticale en acier 42CD4, par la méthode du bruit électrochimique : application à la fragilisation par l'hydrogène

Aïcha Benzaid

## ► To cite this version:

Aïcha 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. Chimie. Ecole Centrale de Paris, 1992. Français. NNT : 1992ECAP0234 . tel-04546888

**HAL Id: tel-04546888**

**<https://cnrs.hal.science/tel-04546888>**

Submitted on 15 Apr 2024

**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 - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



ECOLE CENTRALE PARIS

THESE

Présentée par

Aïcha BENZAID

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

FORMATION DOCTORALE : *Chimie Appliquée - Génie des Procédés*

SPECIALITE : *CORROSION*

LABORATOIRES D'ACCUEIL :

CORROSION-FRAGILISATION-HYDROGENE (E.C.P.)

PHYSIQUE DES LIQUIDES ET ELECTROCHIMIE (UPR 15 - CNRS)

SUJET : *ETUDE DU DEGAGEMENT D'HYDROGENE SUR ELECTRODE VERTICALE EN ACIER 42CD4, PAR LA METHODE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE. APPLICATION A LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE.*

soutenue le 12 juin 1992 devant la commission d'examen :

|             |    |            |
|-------------|----|------------|
| MM. GALLAND | J. | Président  |
| DESJARDINS  | D. | Rapporteur |
| OLTRA       | R. | Rapporteur |
| BAROUX      | B. | Examineur  |
| CELATI      | N. | Examineur  |
| HUET        | F. | Examineur  |
| JEROME      | M. | Examineur  |

## REMERCIEMENTS

*Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur GALLAND, directeur du laboratoire C.F.H. de l'Ecole Centrale Paris, qui m'a accueillie dans son laboratoire, m'a proposé le sujet de ce travail, l'a suivi jusqu'à son terme et a de plus accepté de présider le jury examinateur de thèse.*

*Que Monsieur DESJARDINS, professeur à l'Université Bordeaux I, accepte mes plus vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner mon travail, et d'en être rapporteur.*

*Monsieur OLTRA, directeur de recherches au CNRS à l'Université de Dijon, a également accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je tiens ici à l'en remercier, ainsi que pour les remarques scientifiques qu'il m'a prodiguées.*

*Monsieur HUET, chargé de recherches au CNRS à l'Université Paris VI, a assuré un suivi permanent de mes travaux ; ses réflexions scientifiques, la confiance qu'il m'a témoignée ont été pour moi une aide précieuse ; qu'il soit assuré de ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance.*

*Je tiens à exprimer ma plus haute estime et ma profonde reconnaissance à Monsieur JEROME, maître de conférences à l'Ecole Centrale Paris, qui a suivi mes travaux et contribué étroitement à la réalisation pratique de cette thèse. Qu'il reçoive également l'expression de ma reconnaissance et mon amitié pour le soutien moral qu'il m'a prodigué.*

*Je remercie vivement Monsieur CELATI, ingénieur à l'E.T.C.A., qui a accepté de juger ce travail et m'a fait part de ses judicieuses remarques.*

*Que Monsieur BAROUX, directeur de recherches à Ugine, trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

*Je remercie Monsieur DEPEYRE, professeur à l'Ecole Centrale Paris, qui m'a permis d'entreprendre cette étude en m'acceptant dans la formation doctorale qu'il dirige.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur WENGER, qui a été à l'origine de la collaboration entre les deux laboratoires qui m'ont accueillie, et a participé de près aux réflexions scientifiques et à la réalisation de mes travaux.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur FROMENT, Directeur du laboratoire "Physique des Liquides et Electrochimie" (UPR 15 du CNRS) à l'Université Paris VI, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, où j'ai pu travailler dans les meilleures conditions.*

*J'ai été particulièrement touchée par l'amabilité et la disponibilité de Monsieur GABRIELLI, directeur de recherches à l'Université Paris VI. Sa collaboration, ses conseils scientifiques furent pour moi une aide précieuse.*

*Je suis très heureuse de témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur KEDDAM, directeur de recherches à l'Université Paris VI, pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail, sa disponibilité et les améliorations qu'il a permis d'apporter à l'exploitation de mes travaux de recherche.*

*Je veux également exprimer toute ma reconnaissance aux responsables de la Direction de la Recherche de l'entreprise SIDER (Algérie), et plus particulièrement à Messieurs BENTAYEB et TOUATI qui m'ont proposé et financé cette formation doctorale. Que Monsieur TOUATI, qui m'a fait confiance et m'a aidée moralement, trouve également ici l'expression de ma plus haute considération.*

*Ce travail est la concrétisation d'une étroite collaboration entre le laboratoire C.F.H de l'Ecole Centrale Paris et le laboratoire UPR 15 du CNRS à l'Université Paris VI. Je tiens à exprimer toute ma sympathie aux équipes des deux laboratoires, chercheurs et techniciens, qui m'ont aidée à chaque instant, ont fait preuve de patience et de compréhension, permettant le bon déroulement de ce travail.*

*A ma mère,  
mes soeurs et frères*

*A la mémoire de mon père*

*A M<sup>me</sup> Jeannette GUEHRJA,  
en guise de reconnaissance  
pour son amitié et sa complicité...*

## TABLE DES MATIERES

|  | Page |
|--|------|
| INTRODUCTION   | 1    |
| <b>PREMIERE PARTIE :</b><br><b>BIBLIOGRAPHIE ET MOYENS D'ETUDE</b>   |      |
| <b>CHAPITRE I :</b><br><b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>  |      |
| I.1. GENERALITES SUR LE BRUIT ELECTROCHIMIQUE  | 4    |
| I.2. REVUE DES ETUDES SUIVIES PAR LE BRUIT<br>ELECTROCHIMIQUE  | 7    |
| I.2.1. Etude de couples redox  | 7    |
| I.2.2. Etude de corrosion  | 7    |
| I.2.3. Etude du dégagement gazeux  | 11   |
| I.3. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA FRAGILISATION<br>PAR L'HYDROGENE.   | 15   |
| I.3.1. Sources et mode de pénétration de l'hydrogène   | 16   |
| I.3.2. Modes de transport de l'hydrogène dans le matériau  | 16   |
| I.3.3. Mécanismes de la fragilisation par hydrogène  | 18   |
| 1.3.3.1. En l'absence de contraintes externes  | 18   |
| 1.3.3.2. En présence de contraintes et de fissures   | 18   |
| I.3.3.2.1. Interactions hydrogène / déformation plastique  | 18   |
| I.3.3.2.2. Formation et propagation des fissures   | 19   |
| I.4. TECHNIQUES PHYSIQUES ET ELECTROCHIMIQUES<br>UTILISEES POUR L'ETUDE ET LE SUIVI DE LA<br>FISSURATION D'UN MATERIAU | 20   |
| I.4.1. Essais mécaniques   | 20   |
| I.4.2. Méthodes électriques  | 20   |
| I.4.3. Méthodes vibratoires  | 21   |
| I.4.4. Méthodes électrochimiques   | 21   |

## CHAPITRE II :

## CONDITIONS EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE MESURE

|   |    |
|---|----|
| II.1. PRESENTATION DE L'ACIER 42CD4   | 23 |
| II.2. ELECTRODES ET CELLULES ELECTROCHIMIQUES   | 25 |
| II.2.1. Préparation des électrodes  | 25 |
| II.2.2. Cellules électrochimiques   | 26 |
| II.2.3. Dispositif d'application de la contrainte   | 28 |
| II.3. ANALYSE DU COMPORTEMENT MOYEN DE LA SURFACE   | 29 |
| II.3.1. Tracé des courbes intensite-potentiel   | 29 |
| II.3.2. Suivi de l'évolution du potentiel en fonction du temps                              | 30 |
| II.3.3. Mesure de l'impédance électrochimique   | 30 |
| II.4. ANALYSE DU COMPORTEMENT ALEATOIRE DE<br>L'ELECTRODE                                   | 36 |
| II.4.1. Grandeurs aléatoires mesurées   | 36 |
| II.4.2. Technique de mesure des fluctuations des<br>grandeurs aléatoires                    | 37 |
| II.4.2.1. Mesure des fluctuations de potentiel  | 37 |
| II.4.2.2. Mesure simultanée des fluctuations de potentiel<br>et de résistance d'électrolyte | 38 |
| II.4.3. Dispositif de mesure de la densité spectrale de puissance<br>d'un signal aléatoire  | 41 |
| II.4.3.1. Etage d'amplification   | 41 |
| II.4.3.2. Etage de filtrage   | 41 |
| II.4.3.3. L'Analyseur de FOURIER  | 42 |
| II.4.3.4. Procédure de mesure   | 43 |
| II.4.4. Calcul des d.s.p. de $R_e(t)$ , $IR_e(t)$ et $e(t)$                                 | 44 |

## DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

### CHAPITRE III :

#### COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE EN L'ABSENCE DE CONTRAINTE

|  |    |
|--|----|
| III.1. ETUDE DU COMPORTEMENT MOYEN DE<br>L'ELECTRODE D'ACIER 42CD4                 | 47 |
| III.1.1. Allure générale des courbes de polarisation cathodique                    | 47 |
| III.1.2. Influence de la vitesse de balayage                                       | 47 |
| III.1.3. Influence de l'oxygène dissous  | 50 |
| III.1.4. Influence de l'évolution de l'état de surface                             | 51 |
| III.1.5. Evolution du potentiel lors de maintiens intentiostatiques                | 52 |
| III.2. ETUDE DU COMPORTEMENT ALEATOIRE D'UNE<br>ELECTRODE VERTICALE EN ACIER 42CD4 | 54 |
| III.2.1. Les différentes sources de fluctuations                                   | 55 |
| III.2.1.1. Perturbations des lignes de courant                                     | 55 |
| III.2.1.2. Fluctuations de la surtension de concentration                          | 57 |
| III.2.1.3. Fluctuations de potentiel dues à l'interaction<br>métal-hydrogène       | 60 |
| III.2.1.4. Synthèse des sources de fluctuations                                    | 62 |
| III.2.2. Analyse des fluctuations de la résistance d'électrolyte                   | 63 |
| III.2.2.1. Modélisation des fluctuations de la résistance<br>d'électrolyte         | 63 |
| III.2.2.2. Analyse des d.s.p. $\psi_{Re}$ mesurées                                 | 72 |
| III.2.2.2.1. Influence de la taille d'électrode                                    | 72 |
| III.2.2.2.2. Influence de la densité de courant                                    | 76 |
| III.2.2.2.3. Influence du traitement thermique                                     | 79 |
| III.2.2.2.4. Influence de la concentration en oxygène dissous                      | 81 |
| III.2.2.2.5. Influence de la nature du matériau                                    | 81 |
| III.2.2.2.6. Influence de la pénétration de l'hydrogène dans le métal              | 83 |
| III.2.2.2.7. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode                    | 84 |



|   | Page    |
|---|---------|
| III.2.3. Analyse des fluctuations de potentiel ( $\Delta v$ , $\Delta e$ )  | 89      |
| III.2.3.1. Influence de la densité de courant   | 90      |
| III.2.3.2. Influence du traitement thermique  | 92      |
| III.2.3.3. Influence de la concentration en oxygène dissous   | 93      |
| III.2.3.4. Influence de la nature du métal  | 97      |
| III.2.3.5. Influence de la pénétration de l'hydrogène<br>dans le métal  | 99      |
| III.2.3.6. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode   | 100     |
| III.2.4. Conclusion   | 104     |
| <br>CHAPITRE IV :   |         |
| ETUDE DE LA RUPTURE DIFFEREE D'UNE ELECTRODE<br>EN ACIER 42CD4 PAR LA TECHNIQUE DE MESURE<br>DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE | 106     |
| IV.1. MISE AU POINT DES CONDITIONS EXPERIMENTALES   | 106     |
| IV.2. INFLUENCE DE LA CONTRAINTE SUR LES<br>FLUCTUATIONS DE POTENTIEL DE L'ELECTRODE.                                 | 109     |
| IV.2.1. Mise en parallèle d'éprouvettes contrainte et<br>non contrainte   | 109     |
| IV.2.2. Mise en évidence d'une interaction métal-hydrogène<br>pour une électrode sous contrainte                      | 110     |
| IV.3. EVOLUTION DES DIFFERENTES COMPOSANTES<br>DE BRUIT POUR UNE EPROUVETTE SOUS<br>CONTRAINTES STATIQUES             | 113     |
| IV.3.1. Identification des sources des fluctuations de potentiel  | 113     |
| IV.3.2. Evolution des spectres au cours du temps  | 115     |
| IV.4. CONCLUSION  | 119     |
| <br>CONCLUSION GENERALE   | <br>120 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES   | 123     |
| ANNEXES   | 130     |

## INTRODUCTION

L'étude des systèmes électrochimiques se fait le plus souvent par des techniques déterministes, c'est-à-dire des méthodes imposant une régulation au système électrochimique et permettant l'analyse de son comportement global. De telles méthodes permettent de comprendre les mécanismes réactionnels et d'accéder aux étapes les plus élémentaires des réactions électrochimiques : séparation des étapes mono-électroniques et caractérisation des espèces intermédiaires, adsorbées ou non adsorbées, et des phénomènes de transport dans l'électrolyte.

Néanmoins, depuis plusieurs années déjà, on s'intéresse à l'étude du comportement stochastique de l'interface métal-électrolyte par la technique de mesure de bruit électrochimique. Cette technique consiste à étudier les fluctuations aléatoires du potentiel (respectivement du courant) autour de la valeur stationnaire obtenue par régulation du courant (respectivement du potentiel). Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur les événements élémentaires, ce qui est impossible par les techniques déterministes. Plusieurs chercheurs ont essayé d'exploiter cette technique pour l'étude des phénomènes de corrosion localisée (corrosion par piqûres, corrosion sous contrainte).

Par ailleurs, les problèmes d'endommagement de matériaux sous l'effet conjugué de l'application d'une contrainte et de la présence d'un milieu agressif se posent dans des secteurs d'activité aussi divers que le génie civil, le bâtiment, les transports, les installations industrielles. Ils apparaissent assez souvent d'une manière imprévisible, causant des dégâts matériels coûteux ou mettant en jeu un grand nombre de vies humaines. De ce fait, il paraît important de déployer des efforts considérables afin d'éviter ce type de catastrophe et de déceler à temps les problèmes de fissuration. La fissuration d'un matériau peut être due à la corrosion sous contrainte (effet conjugué de la présence d'un milieu agressif et d'une contrainte), à la rupture différée (effet de l'hydrogène introduit lors de l'élaboration du matériau) ou à la fragilisation par l'hydrogène, dans le cas des structures en situation de surprotection cathodique par exemple. Avant d'utiliser le matériau dans ses conditions d'exploitation, des essais de suivi et de détection de fissuration du matériau doivent être effectués au niveau du laboratoire. Des techniques variées peuvent être utilisées pour ce type de caractérisation. Or la fissuration comportant des phénomènes discontinus (initiation, propagation par étapes des microfissures), le bruit électrochimique apparaît comme une technique prometteuse, pour accéder à ces processus à caractère localisé.

Le but de ce travail est dans un premier temps d'étudier le comportement stochastique d'une électrode cylindrique verticale, sous polarisation cathodique, en milieu acide, sur laquelle a lieu le dégagement d'hydrogène. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude des fluctuations de potentiel générées par les phénomènes physiques liés au dégagement gazeux : formation (germination, croissance) et départ des bulles, ce dernier phénomène résultant soit d'une taille critique des bulles, soit d'un effet d'entraînement par d'autres bulles, en raison de la géométrie de l'électrode (cylindre vertical).

Après cette analyse du dégagement gazeux, nous avons étudié comment celui-ci se trouvait modifié par l'application d'une contrainte, afin de déterminer dans quelle mesure l'analyse du bruit électrochimique permettait d'apporter des informations sur les processus de fissuration d'une électrode.

Nous présentons tout d'abord une revue bibliographique sur la technique du bruit, et les phénomènes que nous étudions (dégagement d'hydrogène et fragilisation par l'hydrogène). Nous exposons dans le détail au chapitre II les techniques expérimentales que nous avons utilisées.

Au chapitre III, nous analyserons les différentes sources de fluctuations de potentiel sur une électrode en acier de construction, en comparant avec une électrode en platine de même configuration géométrique, et nous nous efforcerons de caractériser d'une manière physique le dégagement d'hydrogène (détermination du rayon moyen de détachement des bulles, de la fréquence de libération des bulles et du rendement du dégagement gazeux).

Nous avons ensuite étudié comment était modifié ce bruit électrochimique en présence d'une contrainte de traction. En d'autres termes, nous avons tenté d'analyser à l'aide de la technique du bruit électrochimique le phénomène de fissuration par fragilisation par l'hydrogène. C'est l'objet du chapitre IV, qui présente le comportement stochastique d'une électrode en acier sous l'effet conjugué d'une polarisation cathodique en milieu sulfurique, et d'une contrainte statique de traction. Nous définirons les différentes composantes des fluctuations et suivrons leurs évolutions jusqu'à la rupture de l'électrode.

PREMIERE PARTIE :  
BIBLIOGRAPHIE ET MOYENS D'ETUDE

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I.1 . GENERALITES SUR LE BRUIT ELECTROCHIMIQUE

L'interface électrochimique est définie comme étant un système physico-chimique composé de deux phases , l'une solide correspondant au matériau étudié et jouant le rôle d'un conducteur électronique, l'autre liquide correspondant à l'électrolyte et jouant le rôle d'un conducteur ionique. Cette jonction peut être le siège d'un transfert de matière et d'énergie. Ces transferts peuvent évoluer à l'échelle microscopique et à l'échelle semi-macroscopique. L'étude du comportement de l'interface électrochimique est effectuée en imposant à ce système des contraintes extérieures essentiellement électriques (courant , potentiel) stationnaires ou non et en enregistrant la réponse déterministe du système physico-chimique au signal d'excitation.(selon le cas la réponse est soit en courant soit en potentiel). La partie stochastique (aléatoire) de la réponse du système est alors éliminée.

Plusieurs dispositifs électroniques de régulation sont utilisés.(intentiostatique, potentiostatique...). Les systèmes électrochimiques ont été ainsi étudiés par les méthodes classiques (courbes de polarisation, impédances électrochimiques, analyse transitoire, analyse stationnaire...). Ces techniques déterministes ont permis d'analyser les mécanismes et les cinétiques des réactions électrochimiques. Les techniques stationnaires, par exemple, ont permis d'accéder à la vitesse de l'étape la plus lente régissant le processus se déroulant à l'interface électrochimique. Grâce aux techniques non stationnaires (impédance par exemple) on a pu accéder aux vitesses des différentes étapes élémentaires de la réaction globale se déroulant à l'interface, aux propriétés diélectriques de ce dernier et au transfert de charge, ainsi qu'au nombre et à la nature des espèces intermédiaires de réaction adsorbées sur la surface de l'électrode, et même à la nature des espèces intermédiaires de réaction non adsorbées.

Néanmoins les électrochimistes ont été confrontés à plusieurs problèmes d'ordre expérimental comme la non-reproductibilité de la réponse de certains systèmes électrochimiques, ou la difficulté de mesure d'impédance pour d'autres. Tout cela a poussé plusieurs chercheurs à étudier l'influence des bruits de l'appareillage de mesure sur la réponse du système étudié [1]. Il a été constaté que si le système est sous une commande extérieure, sa réponse est composée du signal réponse au signal exciteur, et d'un autre signal , composé de fluctuations aléatoires, de faible amplitude, apparaissant

comme un bruit. Certaines fluctuations composant ce bruit sont propres au système électrochimique et dues à des fluctuations au niveau de l'interface électrochimique. Les grandeurs caractérisant l'interface électrochimique étant le potentiel et le courant, les fluctuations spontanées de ces deux variables, donc provenant purement de fluctuations à l'interface électrochimique (fluctuations de surface, de concentration, évolution locale de processus électrochimique ...) constituent un bruit aléatoire émanant du système. Ce bruit est alors appelé "**bruit électrochimique**".

Selon les processus physico-chimiques mis en jeu on est conduit à considérer différents types de bruit:

**Bruit Nyquist** : il est provoqué par le mouvement brownien des porteurs de charge [2] (bruit thermique). Pour une résistance pure c'est un bruit blanc d'amplitude dépendant de la valeur de la résistance. En hautes fréquences, l'impédance d'une interface métal-électrolyte se réduit à une résistance pure, la résistance d'électrolyte dont le bruit peut être assimilé à un bruit thermique provoqué par le mouvement des ions dû à l'agitation thermique.

**Bruit de grenaille (Schottky)** : Ce bruit est analogue à celui généré par une diode traversée par un courant [3]. Il est dû aux processus de transfert de charge à l'interface métal-électrolyte (origine corpusculaire du courant électrique). Ce bruit peut être représenté comme une séquence aléatoire d'impulsions de courant non corrélées. C'est un bruit en courant dont la puissance est proportionnelle à l'intensité moyenne du courant ainsi qu'à la charge élémentaire transférée à l'interface métal-électrolyte. La contribution de ce type de bruit d'amplitude très faible ne pourra donc être mesuré que pour les systèmes hors d'équilibre.

Les deux types de bruit présentés précédemment sont reliés à des phénomènes de nature microscopique. Les fluctuations qu'ils provoquent sont de faibles amplitude (de l'ordre du microvolt). De ce fait ce type de bruit n'est alors observable que pour un certain type de système électrochimique : réactions d'oxydo-réduction à l'équilibre ou hors équilibre. Néanmoins Baker [4] et Tyagai [5] ont montré que des fluctuations d'origine thermique dans la concentration des espèces adsorbées peuvent être à l'origine d'une composante du bruit électrochimique.

**Autres bruits** : dans plusieurs cas, l'interface électrochimique est le siège d'évènements semi-macroscopiques tels que la formation de piqûres, l'électrocristallisation, la formation et le départ de bulles gazeuses. Ces processus entraînent des fluctuations aléatoires d'amplitude nettement supérieures aux précédentes, de l'ordre du millivolt. Ce type de bruit compose alors le bruit électrochimique. En plus

des informations produites par les techniques déterministes, il est possible d'en obtenir sur les événements élémentaires à partir de ce type de bruit, ce qui est impossible par les techniques déterministes. Selon que le système est sous contrôle galvanostatique ou potentiostatique, le bruit mesuré est le bruit en tension ou le bruit en courant.

Le bruit électrochimique en tension  $v(t)$  représente les fluctuations de la tension  $V(t)=V_0+v(t)$ , entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (supposée sans bruit) et sans source de bruit parasite extérieure au système. L'électrode de travail est alimentée par un galvanostat idéal, le courant  $I(t)$  délivré par le galvanostat est identique au courant  $I_0$  entrant dans la cellule électrochimique, c'est à dire sans fluctuations parasites du courant imposé.

Lorsque la tension  $V_0$  entre l'électrode de référence (supposée sans bruit) et l'électrode de travail est délivrée par un potentiostat idéal  $V(t)=V_0$ , c'est à dire sans fluctuations parasites du potentiel imposé, le bruit électrochimique en courant  $i(t)$  représente les fluctuations du courant  $I(t) = I_0 + i(t)$ , traversant l'interface électrochimique.

Les fluctuations spontanées du courant ou du potentiel peuvent être étudiées dans le domaine temporel ou dans le domaine fréquentiel. Les analyses temporelles sont effectuées quand les événements élémentaires constituent des transitoires discernables, (cas de la corrosion du fer de haute pureté au potentiel d'abandon ou de la corrosion par piqûre par exemple). En revanche, si les transitoires ne sont pas discernables, l'analyse des fluctuations est alors effectuée dans le domaine de fréquences ; une manière de caractériser le signal est de calculer sa distribution en énergie en fonction de la fréquence, en l'exprimant en densité spectrale de puissance (d.s.p.).

Le bruit électrochimique permet d'accéder aux événements élémentaires des processus se déroulant à la surface du matériau, contrairement aux autres techniques qui ne rendent compte que du comportement moyen de la surface ; plusieurs électrochimistes se sont alors intéressés à l'application de cette nouvelle méthode d'investigation pour étudier des phénomènes électrochimiques, tels que le dégagement de bulles gazeuses (hydrogène, oxygène), la corrosion par piqûre ou la fissuration de certains matériaux sous contrainte.

## I.2. REVUE DES ETUDES SUIVIES PAR LE BRUIT ELECTROCHIMIQUE

### I.2.1. Etude de couples redox

En 1967, Tyagaï s'est intéressé à l'étude du bruit généré par les systèmes rédox du type  $I^-/I^{3-}$  et  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , sur des électrodes de platine, à l'équilibre et hors équilibre [6, 7] ; il a montré qu'un certain nombre de caractéristiques électrochimiques peuvent aussi être décelées par l'analyse du bruit électrochimique. Le nombre d'étapes des systèmes d'oxydo-réduction étudiés, le nombre d'électrons échangés dans les étapes lentes ont ainsi été déterminés. Tyagaï, en étudiant la réduction des iodures sur une surface en cadmium, a détecté également le bruit thermique produit par les espèces réagissantes chargées, et déduit ainsi l'influence de la diffusion sur le système analysé [8].

### I.2.2 Etude de corrosion

Le bruit électrochimique est un processus qui rend compte des évolutions locales au niveau de la surface à étudier, telles qu'une perturbation de la surface due à une évolution locale d'un transfert de matière (cas de l'électrocristallisation ou de la corrosion par piqûre), ou un blocage partiel de la surface (cas d'un dégagement gazeux).

Keddam et ses collaborateurs [9] ont travaillé sur des systèmes électrochimiques classiques (dissolution anodique du fer et réduction des ferricyanures et ferrocyanures sur le platine ; le bruit en courant étudié a été quantifié par sa fonction d'autocorrélation ; plus tard cette même équipe a effectué des mesures de bruit (cette fois-ci en potentiel) et d'impédance électrochimique [10]. Le bruit électrochimique en potentiel a été considéré comme provenant de processus aléatoires se déroulant à l'échelle microscopique à l'interface. La densité spectrale de puissance (d.s.p) a été reliée à l'impédance par la relation de Nyquist suivante :

$$\Psi(f) = 4kT \cdot \text{Ré}(Z(f)) \quad (I.1)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\text{Ré}$  est la partie réelle de l'impédance  $Z(f)$ .

La validité de cette relation s'est trouvée limitée étant donné que les niveaux de bruit obtenus expérimentalement sur le fer étaient très élevés en basses fréquences par rapport au niveau de bruit calculé à partir des mesures d'impédance en utilisant la relation de Nyquist (I.1). Le niveau du bruit aux basses fréquences diminuait quand on passait du potentiel de dissolution aux potentiels anodiques, l'écart par rapport aux prévisions de la



formule (I.1) a été attribué au processus semi-macroscopiques de formation et de départ de bulles d'hydrogène : une partie du bruit est donc générée par le dégagement gazeux d'hydrogène ; ce processus est lent et apparaît donc aux basses fréquences. D'autres études ont été effectuées sur l'électrocristallisation du zinc et du nickel [11]. L'évolution de la surface provoquée par la germination et la croissance du dépôt s'accompagnait de fluctuations de la surface active et générait donc des fluctuations de courant à potentiel imposé. A la lumière de ces résultats, Gabrielli [12], en 1978, a proposé un nouveau modèle de bruit électrochimique : les fluctuations aléatoires sont constituées par une suite d'évènements déterministes distribués stochastiquement dans le temps. La même approche a été proposée par Fleischmann et son équipe [13]. La forme des d.s.p du bruit en courant a été reliée à la morphologie du dépôt par l'intermédiaire de la forme des transitoires élémentaires.

Dans les années 80, les études par mesure de bruit électrochimique ont commencé à se multiplier. En effet, en 1981, Hladky et Dawson [14, 15] ont publié leurs premiers travaux sur la corrosion par piqûre des aciers fer-chrome, initialement par une caractérisation qualitative des transitoires temporels, puis par la mesure de d.s.p des fluctuations ; ils ont trouvé alors des évolutions en  $1/f$  de la d.s.p. Bertocci [16], en étudiant la piqûration des alliages fer-chrome par l'analyse du bruit en tension, obtient des spectres dans lesquels la d.s.p. évolue en  $1/f^\alpha$ ,  $\alpha$  étant un facteur (entre 1 et 2) dépendant de la nature du matériau étudié et des conditions de piqûration. Williams et ses collaborateurs [17] ont proposé un modèle théorique faisant intervenir une fréquence d'initiation de la piqûre, une probabilité de décès des piqûres instables, et un âge critique qui détermine la transition entre piqûre stable et piqûre instable. Ce modèle a été étudié dans deux cas de piqûration limites : piqûre stable et piqûre instable. En mode potentiostatique, ils considèrent alors les transitoires élémentaires comme étant constitués d'une loi de croissance linéaire du courant en fonction du temps, suivie ou non d'une repassivation suivant que la piqûre est instable ou stable. Ces auteurs ont abouti au fait que la piqûration instable produit des fluctuations aléatoires et stationnaires, donc caractérisables par l'analyse spectrale en mode potentiostatique. Dans ce type de piqûration instable, deux modèles de repassivation ont été élaborés [17]. Dans le premier, la repassivation est infiniment rapide. Dans le second, la repassivation s'accompagne d'une décroissance du courant, exponentielle en fonction du temps (repassivation "lente"). Les d.s.p. du bruit en courant calculées évoluent en  $1/f^2$ . En conclusion, Williams et ses collaborateurs constatent donc que, dans le type de piqûration instable, en partant de 2 transitoires élémentaires complètement différents ils obtenaient des spectres de d.s.p ayant les mêmes caractéristiques. Ceci indique que l'analyse spectrale est insuffisante car elle ne permet pas l'identification des processus à l'origine des évènements élémentaires. Néanmoins, ce modèle a été confirmé expérimentalement par la

même équipe [18] dans une étude sur les aciers inoxydables 304L et 316L. Ils ont ainsi caractérisé l'évolution de la piqûration sur les deux matériaux en déterminant la fréquence d'initiation des piqûres et la probabilité de décès de ces piqûres.

Bataillon [19] en 1980 a étudié la piqûration des alliages d'aluminium, en mode intentiostatique. Les fluctuations du potentiel présentent des d.s.p. qui évoluent en  $1/f^\alpha$  où  $\alpha$  est aussi un facteur dépendant de la nature du matériau et du niveau de localisation de la piqûration, c'est à dire de la densité, de la taille et de la forme des piqûres. Il définit en plus une nouvelle caractéristique du métal, la résistance à la piqûration par la relation :

$$R_{\text{piq}} = \frac{1}{J} \sqrt{\int_0^{+\infty} \text{d.s.p.}(f) df} \quad (\text{I.2})$$

où J est la densité de courant.

L'analyse du bruit électrochimique est donc de plus en plus utilisée pour étudier le déroulement local de certains processus électrochimiques sur une électrode. Elle permet en effet d'accéder aux évènements élémentaires correspondant à ces processus.

Après ces travaux effectués sur la corrosion par piqûre des aciers inoxydables et des alliages d'aluminium, nous allons à présent présenter les quelques travaux effectués sur la corrosion sous contrainte. Cottis et Loto [20] ont étudié les fluctuations du potentiel d'un alliage d'aluminium, sous contrainte fixe en milieu NaCl 3,5%. Les fluctuations du potentiel de corrosion ont été caractérisées par leurs d.s.p. et comparées aux résultats obtenus sur le même matériau mais sans application de contrainte. Cette étude qualitative a permis de comparer les niveaux de bruit en présence et en l'absence de contraintes et de suivre leur évolution jusqu'à rupture. Aucun modèle n'a été proposé pour expliquer la rupture des matériaux mais les auteurs ont fait une comparaison qualitative des spectres obtenus en absence et en présence d'une contrainte ; ils en déduisent une modification de la partie basses fréquences des spectres de d.s.p., sous l'influence de la contrainte et l'attribuent au processus de fissuration. Ils associent l'augmentation initiale de la d.s.p. à la réaction entre le métal et l'air conduisant à la formation du film d'oxyde. La diminution qui est ensuite observée peut être associée à la croissance du film passif (formation du film stable). L'augmentation ultérieurement observée est attribuée à la rupture du film passif (piqûration) de l'électrode sous contrainte. Le haut niveau de bruit basses fréquences mesuré par la suite est attribué à l'intervention de la fissuration. La technique semble donc assez prometteuse pour étudier ce type de système.

Plus tard, cette même équipe [21] a effectué le même type d'investigation sur un acier à haute résistance mécanique en milieu NaCl contenant  $\text{Na}_2\text{S}$ , en ajustant le pH à 2

avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le gaz  $\text{H}_2\text{S}$  est alors formé, et la mise sous contrainte de l'acier dans ces conditions expérimentales conduit à la fragilisation par l'hydrogène et à la rupture. Les fluctuations de courant observées dans ces conditions ont été quantifiées dans le domaine fréquentiel, et les spectres de d.s.p. correspondants présentent la même allure que ceux obtenus dans les mêmes conditions mais sans contraintes. Dans le domaine des moyennes fréquences le niveau des spectres dépend de la contrainte. Ceci a été attribué à l'intervention de phénomènes à caractère discontinu évoluant au sein du matériau sous contraintes ( propagation des fissures).

Williams et ses collaborateurs [22] ont effectué une étude de corrosion sous contraintes d'un acier 304 L dans une solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . En corrélant les mesures de fluctuations du courant et les mesures de potentiel d'une part, et les observations micrographiques d'autre part, ils attribuent ces évolutions au phénomène de propagation de fissures. Un sens physique a été donné au bruit électrochimique en calculant le volume de métal dissous en appliquant la loi de Faraday. Cependant les auteurs ne tiennent compte que de la quantité d'électricité correspondant à un seul transitoire, celui dont l'intensité est la plus élevée, considérant que c'est ce dernier qui traduit la propagation de la fissure.

Plus tard ces mêmes auteurs [23] ont repris cette étude en analysant les fluctuations du courant au potentiel de corrosion. A ce potentiel, les fluctuations font apparaître des transitoires élémentaires évoluant en fonction du temps. En effet, les enregistrements temporels présentent soit une augmentation de courant suivie d'une chute brutale du courant, soit une succession de pics suivie d'une chute de courant. Des examens micrographiques des échantillons ont révélé l'existence de plusieurs fissures intergranulaires. Ces transitoires ont été attribués à la propagation de la ou des fissures le long des joints de grains. Un modèle de fissuration intergranulaire en présence de contraintes a été alors proposé.

Récemment Newman a publié une synthèse des applications actuelles des techniques électrochimiques aux études de la corrosion sous contrainte et de la fatigue corrosion. Dans cet article il conclut qu'il est de grand intérêt d'exploiter les informations données par l'étude des fluctuations transitoires du potentiel et/ou du courant du système à étudier [24].

Comme nous le constatons le nombre de publications se rapportant à ce sujet est restreint et malgré ces quelques tentatives d'études sur des systèmes assez différents (alliages d'aluminium et acier inoxydables) la quantification des résultats obtenus demeure assez délicate ; en revanche ces quelques études récentes semblent prometteuses et incitent à approfondir l'interprétation des mesures de bruit sur des systèmes où

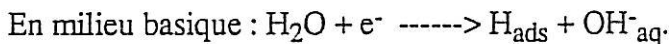
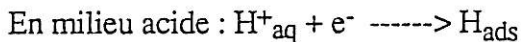
interviennent des phénomènes électrochimiques localisées (corrosion par piqûre, fissuration...).

### I.2.3. Etude du dégagement gazeux

Les mécanismes réactionnels mis en jeu pour la formation de gaz sous forme moléculaire ont fait l'objet de plusieurs études généralement menées par des mesures de la courbe courant-tension et par l'analyse de l'impédance électrochimique de l'interface(26). Nous présentons simplement ici les principaux mécanismes réactionnels généralement cités dans la littérature [25].

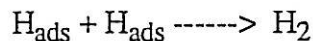
Selon Volmer, la réaction de formation d'hydrogène moléculaire se déroule en deux étapes :

Une première étape correspondant à la décharge de l'ion  $H^+$  et donnant lieu à la formation d'hydrogène atomique H adsorbé ( $H_{ads}$ ).



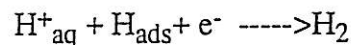
La deuxième étape correspond à la transformation des atomes d'hydrogène adsorbés en hydrogène moléculaire ( $H_2$ ), selon l'un des deux mécanismes suivants :

réaction de Tafel :

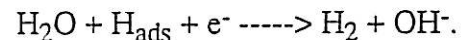


réaction de Heyrovsky :

en milieu acide.



en milieu basique



Le processus de dégagement gazeux est alors purement physique : cet hydrogène moléculaire produit est dissous dans la solution. La concentration en hydrogène dissous augmente en fonction du temps ; lorsque cette concentration atteint une valeur critique,

ceci donne lieu à une germination de bulles de gaz. Cette germination s'effectue en des sites actifs privilégiés de l'électrode (microcavités par exemple).

L'étape de germination est alors suivie d'une étape de croissance de la bulle, puis de son détachement. La formation des bulles représente en réalité une soupape qui permet d'évacuer le gaz dissous. En effet la formation d'une bulle (sa germination, sa croissance et son détachement), diminue d'une manière cyclique la sursaturation en gaz dissous [26, 27] mettant alors fin à la très forte augmentation de la concentration en hydrogène dissous au voisinage de l'électrode.

Le dégagement gazeux a été étudié par un grand nombre d'auteurs, mais surtout par le groupe de Tobias en ce qui concerne l'étude de la surtension électrochimique et de ses différentes composantes. Sides [28] a proposé une décomposition de la surtension totale due à la présence des bulles de gaz sur l'électrode (chute ohmique, surtension d'activation, surtension de concentration) et a effectué expérimentalement une estimation de ces différentes composantes. Dukovic [29] a effectué le calcul numérique de cette surtension totale, à partir d'un maillage de l'espace autour de l'électrode de travail et des équations de la cinétique électrochimique : il étudie ainsi l'influence de ces trois composantes de la surtension totale.

Par ailleurs, Gabrielli, Huet, Sahar [30, 31, 32] ont étudié le comportement stochastique d'une électrode polarisée galvanostatiquement en mesurant les fluctuations de potentiel générées par le dégagement de bulles d'hydrogène et d'oxygène sur une électrode horizontale (platine ou fer) dans des milieux acides ou basiques. En étudiant les transitoires de potentiel dus aux départs de bulles et les d.s.p. des fluctuations de potentiel, ils ont été conduits à proposer le modèle suivant pour caractériser un dégagement gazeux : les fluctuations de potentiel (figure I.1) présentent une augmentation linéaire (pente  $k$ ) du potentiel correspondant à la croissance de l'ensemble des bulles sur l'électrode, entrecoupée de sauts brutaux correspondant au départ des bulles ; l'amplitude " $a_i$ " du  $i$ ème saut est une grandeur aléatoire car elle est reliée à la taille de la bulle qui part.

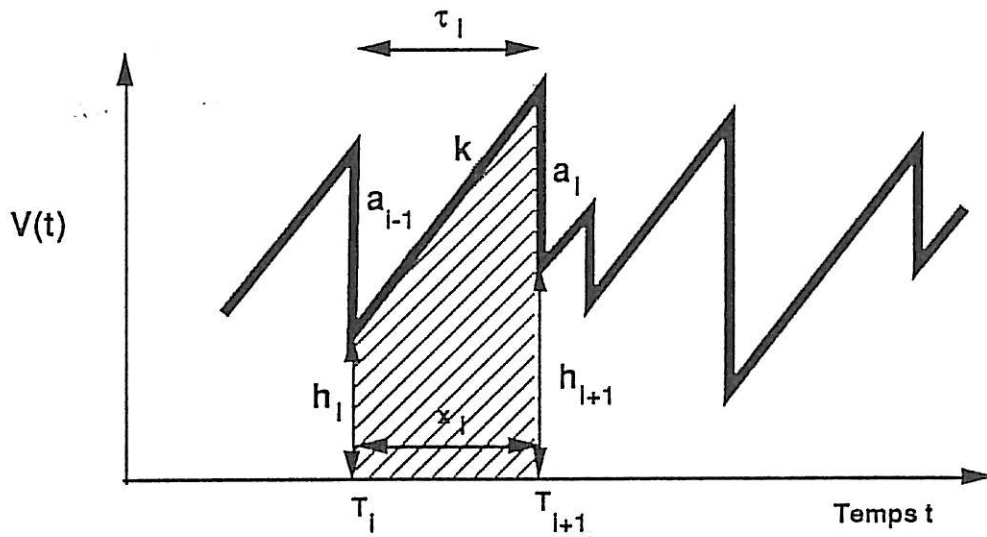


Fig I.1 : Fluctuations de tension caractéristiques d'un dégagement gazeux, (le transitoire élémentaire est hachuré).

Le calcul de la d.s.p. de ces fluctuations de potentiel a été effectué à l'aide des processus ponctuels de renouvellement (voir figure I.2).

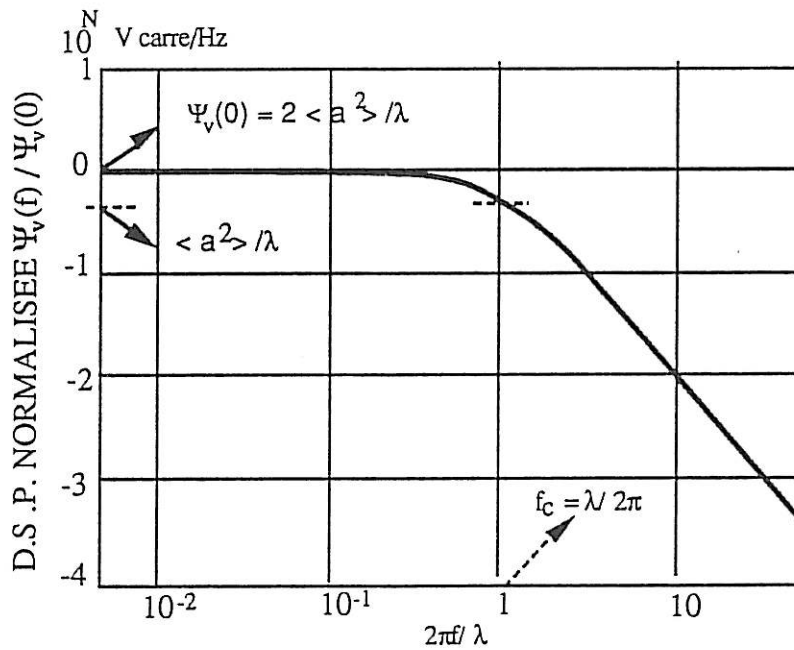


Fig I.2.: d.s.p. calculée pour les fluctuations représentées sur la figure (I.1) dans le cas d'une distribution \$u\_1(x)\$ exponentielle.

Si l'on suppose que les intervalles de temps entre deux départs de bulles ont une densité de probabilité exponentielle, ce qui traduit le fait que les intervalles courts sont plus nombreux que les intervalles longs, la d.s.p obtenue par ces auteurs a pour expression :

$$\psi_v = 2\lambda \frac{\langle a^2 \rangle}{\lambda^2 + 4\pi^2 f^2} \quad (\text{I.3})$$

où  $\lambda$  est le nombre de bulles se dégageant par unité de temps, et  $\langle a^2 \rangle$  la valeur moyenne du carré de l'amplitude des sauts de potentiel. Cette d.s.p présente (figure I.2) un plateau en basse fréquence  $\psi_v(0) = 2 \langle a^2 \rangle / \lambda$ , suivi, à partir de la fréquence de coupure  $f_c = \lambda/2\pi$ , d'une décroissance en  $1/f^2$ . Ce spectre permet donc de calculer, d'une part  $\lambda$  et d'autre part  $\langle a^2 \rangle$  qui donne, si les tailles des bulles se dégageant ne sont pas trop dispersées :

$$\langle a \rangle \equiv \langle a^2 \rangle^{1/2} = (\lambda/2 \psi_v(0))^{1/2} \quad (\text{I.4})$$

Les sauts de potentiel sont très rapides et correspondent donc à des sauts de chute ohmique  $\Delta ReI$  où  $I$  est le courant moyen d'électrolyse. Ainsi :

$$\langle \Delta Re \rangle \equiv I^{-1} (\lambda/2 \psi_v(0))^{1/2} \quad (\text{I.5})$$

En utilisant des billes de verre de différents diamètres posées sur une électrode à disque horizontale dont la surface est orientée vers le haut, les auteurs ont montré que la variation de résistance d'électrolyte provoquée par la présence de la bille s'écrit :

$$\Delta Re = \alpha_e (r_b/r_e)^2 . Re \quad (\text{I.6})$$

où  $r_b$  et  $r_e$  sont les rayons de la bille et de l'électrode,  $Re$  la résistance d'électrolyte moyenne et  $\alpha_e$  un coefficient de l'ordre de 0,4.

Les relations (I.4) et (I.5) permettent d'estimer le rayon de détachement des bulles et leur fréquence de dégagement à partir de la d.s.p mesurée :

$$\langle r_b \rangle = r_e \left( \frac{\lambda}{2} \psi_v(0) \right)^{1/4} (I Re \alpha_e)^{-1/2} \quad (\text{I.7})$$

$$\lambda = 2\pi f_c \quad (\text{I.8})$$

Ces deux quantités permettent alors de calculer le rendement du dégagement gazeux, c'est à dire la fraction de l'hydrogène produit sous forme moléculaire qui s'élimine sous forme de bulles gazeuses :

$$r = V_g/V_t \quad (I.9)$$

où  $V_g$  est le volume de gaz produit par unité de temps :  $V_g = \lambda \frac{4}{3} \pi \langle r_b \rangle^3$ .

et où  $V_t$  est le volume équivalent de gaz donné par la loi de Faraday :

$$V_t = I.V_0 / nF. \quad (I.10)$$

avec  $n = 2$ ,  $F = 96500$  C et le volume molaire du gaz  $V_0 = 24,05$  l (à 20°C).

$$\text{Ainsi} \quad e = \lambda \frac{4}{3} \frac{\pi \langle r_d \rangle^3}{I V_0} nF \quad (I.11)$$

Les auteurs ont calculé la taille moyenne des bulles et le rendement du dégagement pour différentes conditions expérimentales (surface de l'électrode, densité de courant, conductivité de l'électrolyte, vitesse de rotation de l'électrode) et obtenu des résultats en accord, du moins sur le plan qualitatif, avec les observations optiques.

### I.3. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE

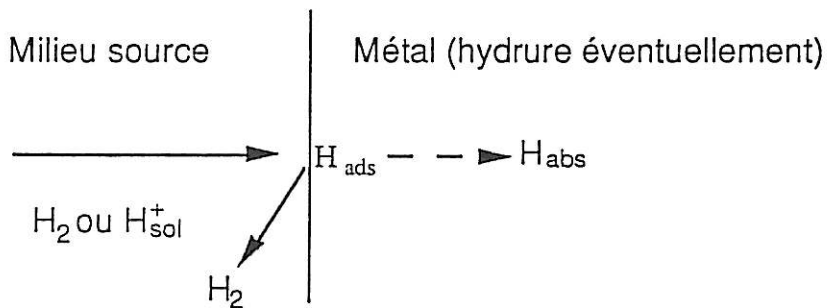
La présence de l'hydrogène dans un matériau peut dégrader ses propriétés mécaniques et provoquer dans certaines conditions la rupture brutale du matériau par fragilisation par l'hydrogène (F.P.H). Ce phénomène a été observé il y a plus d'un siècle par Johnson [33]. Depuis, de nombreuses études ont montré le rôle de l'hydrogène dans un grand nombre de ruptures fragiles et même ductiles [34]. Le nombre d'articles publiés au sujet de la F.P.H dépasse le millier, mais vu la complexité du phénomène, certaines études sont contradictoires si ce n'est parfois même opposées ; ceci est dû au fait que la F.P.H dépend étroitement de très nombreux paramètres, souvent non contrôlés, liés non seulement aux conditions environnantes ou expérimentales, mais aussi aux conditions d'élaboration du matériau. Ainsi, chaque étude est pratiquement un cas particulier. Néanmoins, nous allons essayer de présenter assez brièvement les mécanismes de la F.P.H proposés par la littérature, en distinguant les différentes étapes du phénomène : pénétration , transport et interactions de l'hydrogène avec le matériau.



### I.3.1. Sources et mode de pénétration de l'hydrogène

L'hydrogène susceptible d'être introduit dans le matériau peut se présenter sous deux états : l'état gazeux (seul ou faisant partie d'un mélange de gaz), ou l'état d'hydrogène combiné (HX) et par la suite libéré sous forme d'atomes ou de protons. Ceci peut s'effectuer par différents processus : chimique, (par réaction entre plusieurs corps à proximité du matériau, par thermolyse, ou par radiolyse d'un corps présent au niveau du métal) ; électrochimique (par réduction des ions  $H^+$  par dissociation électrolytique de  $H_2O$  produisant une forme adsorbée  $H_{ads}$ ), ou nucléaire (obtenue lors de bombardements du matériau par des protons).

Quelle que soit sa source de production l'hydrogène à la surface du métal réagit selon le schéma suivant [35] :



Pour pouvoir diffuser dans le métal, l'hydrogène passe par un intermédiaire adsorbé à la surface puis il est absorbé dans le matériau.

### I.3.2. Modes de transport de l'hydrogène dans le matériau

L'hydrogène peut être transporté par diffusion interstitielle dans le réseau métallique, sous l'influence de différents gradients de potentiel chimique : gradients de concentration, de température, de contraintes. Il peut également emprunter des "courts-circuits" de diffusion tels que les joints de grains (notamment dans une structure austénitique), les tunnels de dislocation ou être transporté par les dislocations mobiles.

Au coeur du matériau, les interactions hydrogène-matériau sont nombreuses et variées. L'état de l'hydrogène le plus dangereux est bien sûr l'état interstitiel dissous, comme nous le montrerons plus loin, mais il existe d'autres modes de liaison de l'hydrogène dans les matériaux ferreux ou non ferreux provoquant leur fragilisation.

La plupart de ces cas demeurent assez secondaires par rapport aux dégâts plus fréquents observés sur les aciers, et causés par l'activité de l'hydrogène absorbé.

- Combinaison de l'hydrogène avec les métalloïdes pour former un gaz :

l'hydrogène peut, dans le cas des aciers au carbone, exposés à l'hydrogène sous pression à haute température, se lier au carbone et provoquer la méthanisation des aciers au carbone selon la réaction :  $C + 4H \rightarrow CH_4$ .

- Combinaison de l'hydrogène aux oxydes :

sur des métaux non parfaitement désoxydés tels que Cu, Ag, Ni, suite aux réactions du type :  $2H + MO \rightarrow H_2O$  condensée + M,  $H_2O$  condensée  $\rightarrow$  vapeur d'eau sous pression, à température supérieure à la température critique de l'eau ; la vapeur d'eau sous pression résultante fragilise alors les métaux.

- Combinaison de l'hydrogène avec un élément d'alliage ou avec la matrice :

L'hydrogène peut se combiner aux métaux pouvant former des hydrures tels que Ti, Zr, U et leurs alliages.

-Combinaison de l'hydrogène avec lui même : en certains endroits (microcavités, interfaces, précipité-matrice.) il peut y avoir formation d'hydrogène moléculaire provoquant un cloquage du matériau dû aux pressions élevées que le gaz peut atteindre.

L'hydrogène non combiné peut être piégé dans des sites interstitiels ou par suite d'interactions avec les défauts physiques du réseau, (dislocations mobiles, joints de grains...). Le piégeage diminue la mobilité de l'hydrogène, donc sa nocivité. Cependant, un concours de circonstances (élévation de température, application d'une contrainte par exemple) peut redonner à l'hydrogène sa mobilité. Les différents types de pièges possibles sont nombreux, et la bibliographie à ce sujet est très abondante [36 à 40]. Selon Troiano [41], en présence de contraintes, l'hydrogène diffuse des zones les moins contraintes vers les zones à contraintes triaxiales élevées. AZOU et BASTIEN [42] ont montré que l'hydrogène peut être transporté par les dislocations, lors d'une déformation plastique.

### 1.3.3. Mécanismes de la fragilisation par l'hydrogène

#### 1.3.3.1. En l'absence de contraintes externes

Comme nous l'avons déjà évoqué ci-dessus, le cloquage est un premier type d'endommagement du matériau, et peut se manifester même en l'absence de contraintes.

La fissuration peut se produire en l'absence de contraintes lorsqu'un matériau absorbe de l'hydrogène dans des environnements conduisant à des activités élevées en hydrogène. Les fissures s'amorcent à partir de défauts internes (inclusions, carbures...). Ceci est basé sur la théorie de la pression interne [43] qui est l'un des premiers modèles énoncés pour expliquer le mécanisme de la fragilisation par hydrogène.

La formation d'hydrures est un autre mécanisme de fragilisation par l'hydrogène à l'état combiné. Ces hydrures constituent en général une phase fragile, durcissent le métal et diminuent sa ductilité par blocage partiel du glissement.

#### 1.3.3.2. En présence de contraintes et de fissures

Dans ces conditions le mécanisme peut être expliqué par les modèles basés sur la réduction des forces de cohésion par l'hydrogène dissous ; en effet la présence de l'hydrogène dans la zone de déformation plastique en tête de microfissure réduirait les forces interatomiques de cohésion. Ce modèle dérive du concept introduit par Troiano [41] et qui est à la base de la théorie d'Oriani [44]. Il repose sur les hypothèses suivantes:

- la rupture fragile intervient quand les contraintes locales dépassent les forces de liaison interatomiques ;
- la présence d'hydrogène soluble réduit ces forces de cohésion.

##### 1.3.3.2.1. Interactions hydrogène / déformation plastique

Comme l'ont proposé Bastien et Azou [42], l'hydrogène peut être transporté par les dislocations, et par ailleurs la déformation plastique peut conduire à des effets de piégeage. L'état de contrainte en pointe d'une fissure dépend de la taille de la zone

plastique, par conséquent, les caractéristiques de diffusion et de piégeage dépendront également de l'étendue de cette zone plastique.

### I.3.3.2.2. Formation et propagation des fissures

Le modèle de TROIANO [45] prévoit une évolution en 3 phases : incubation, germination et propagation des fissures.

\* Phase d'incubation : lors de cette phase, les protons d'hydrogène accompagnent les dislocations dans leur mouvement, quand la vitesse de diffusion thermique est supérieure à la vitesse de déplacement des dislocations ; ceci donne lieu à un afflux de protons apportés par les dislocations, et à une concentration plus élevée en hydrogène en tête de l'empilement.

\*\* Phase de germination: à ce stade on a coalescence des dislocations, ce qui conduit à la formation de microfissures là où se localise l'hydrogène. Au fond de l'entaille on a alors une zone plastique qui implique un développement de zone de haute triaxialité de contraintes ce qui favorise la diffusion de l'hydrogène vers cette zone.

\*\*\* Phase de propagation des microfissures : cette phase résulte soit de l'augmentation des contraintes au fond de l'entaille, soit de l'adsorption activée de l'hydrogène sur les parois de l'entaille. Ceci provoque une diminution de leur énergie superficielle ; une propagation discontinue des fissures peut résulter de la jonction de plusieurs microfissures.

Lorsque les microfissures ont une taille suffisante, une forme moléculaire de l'hydrogène peut être envisagée dans celles-ci.

Il existe d'autres variantes de modèles se basant sur l'interaction hydrogène-fissure : modèles de Stroh [46], de Beachem [47] et de Lynch [48].

Dans la réalité la rupture d'un matériau peut ne pas être régie par un seul mécanisme ; en effet elle peut se produire par combinaison de deux ou plusieurs mécanismes évoluant simultanément au sein du matériau. En revanche, on peut constater à la lumière des modèles cités ci-dessus que le phénomène de fragilisation par l'hydrogène est essentiellement provoqué par la mobilité de l'hydrogène et son piégeage sur les défauts de structure, par l'existence de zones de concentration de contraintes, et par les interactions hydrogène - déformation plastique.

La fragilisation par l'hydrogène est un phénomène important, complexe, qui nécessite encore d'être étudié sous ses différents aspects, mécaniques, métallurgiques et électrochimiques et dans chacune de ses étapes. Cela nous a confortés dans l'idée d'étudier par une même technique - le bruit électrochimique - d'une part la formation électrochimique et la pénétration de l'hydrogène, d'autre part la propagation et/ou l'amorçage des fissures, ce phénomène pouvant avoir une incidence sur le bruit électrochimique de l'éprouvette.

#### I.4 . TECHNIQUES PHYSIQUES ET ELECTROCHIMIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE ET LE SUIVI DE LA FISSURATION D'UN MATERIAU

Certaines techniques à caractère non destructif [49] sont utilisées essentiellement sur site pour le contrôle des pièces fissurées : la radiographie, le contrôle par ressuage, par ultrasons, par courants de Foucault, les méthodes optiques de contrôle, la spectroscopie RAMAN [50] et l'émission acoustique, basée sur l'analyse de l'émission d'ondes élastiques de fréquences sonores ou ultrasonores provoquées par la formation et la propagation de défauts à l'intérieur des matériaux. Les principes ainsi que les modes d'utilisation de ces méthodes ont été bien détaillés dans la bibliographie [51, 52].

Au niveau des tests de laboratoires nous distinguons trois catégories de mesures :

##### I.4.1. Essais mécaniques

*Suivi de l'allongement de l'éprouvette* : Cette technique est généralement utilisée pour les essais de traction. Elle consiste à estimer l'évolution de l'allongement de l'éprouvette sous contraintes. Lorsqu'une électrode est sous l'effet conjugué d'une contrainte statique de traction et d'un milieu agressif, l'apparition des fissures modifie la loi habituelle d'évolution de l'allongement.

*Mesure de déplacement ou compliance* : Cet essai utilisé essentiellement en mécanique de la rupture consiste à suivre l'évolution de la pente  $E$  de la courbe de traction pour des éprouvettes ayant des ouvertures de fissures variant de 0 à une valeur  $\Delta a$ . L'inverse de cette pente ( $1/E$ ) correspond alors à la compliance. En traçant l'évolution de la compliance en fonction de  $\Delta a$  (ouverture de la fissure), on peut estimer l'ouverture de la fissure d'une éprouvette sous contrainte par simple mesure de sa compliance et extrapolation à partir de la courbe d'étalonnage.

### I.4.2. Méthodes électriques

Le principe consiste à envoyer un courant alternatif, continu ou en créneau [53, 54], dans l'éprouvette préfissurée et à mesurer la différence de potentiel de part et d'autre de la fissure. Cette évolution dépend de la nature du matériau, de la longueur de la fissure et de sa résistance. Toute évolution de la fissure dans le matériau induit alors une évolution de sa résistance et donc une évolution de la d.d.p. mesurée.

### I.4.3. Méthodes vibratoires

*Détermination et suivi du module d'Young* : Cette méthode est fondée sur le fait que la présence de fissures au niveau d'un matériau diminue son module d'élasticité. Cette diminution est exprimée par l'expression trouvée par Bristow [55] qui calcule le module de Young lorsque le matériau se trouve en présence de fissures et traduisant alors la propagation et l'amorçage des fissures. La détermination expérimentale du module d'Young est basée sur la mesure de la fréquence de résonance d'ondes longitudinales se propageant dans l'éprouvette. La valeur du module de Young est alors calculée à partir de cette valeur [56].

### I.4.4. Méthodes électrochimiques

On accorde de plus en plus d'importance à ce type d'investigation pour l'étude des phénomènes de corrosion sous contrainte et de suivi de la fissuration. Les premières études électrochimiques utilisées pour la détection de la fissuration ont consisté en un suivi du potentiel électrochimique de l'électrode sous contrôle galvanostatique ou du courant sous contrôle potentiostatique. Le suivi du potentiel sous contrôle galvanostatique consiste à enregistrer l'évolution du potentiel de l'éprouvette par rapport à une électrode de référence. Une évolution du potentiel brusque ou différente de l'évolution initialement observée ou de celle observée en l'absence de contraintes est alors attribuée à la fissuration (amorçage, propagation). Les étapes de fissuration cependant ne peuvent être distinguées par un simple suivi du potentiel. L'évolution du potentiel peut être due uniquement à une perturbation quelconque de la surface, qui peut être autre que la fissuration (réduction d'impuretés se trouvant en solution par exemple, ou un artefact dû à la détérioration du système d'isolation de certaines parties de l'éprouvette). Nous retenons donc que l'interprétation des variations du potentiel est assez ambiguë.

Le suivi du courant est effectué quand l'électrode sous contrainte est sous contrôle potentiostatique et l'évolution du courant en fonction du temps est alors suivie jusqu'à la rupture de l'électrode. Une augmentation du courant pourrait correspondre à un développement de fissures mais il n'est guère évident que cette croissance corresponde à

l'amorçage de la fissure, pour les mêmes raisons que pour le suivi du potentiel. Cette méthode est assez peu précise pour la détection de la fissuration et souffre des mêmes ambiguïtés.

Depuis les années 70 la technique de mesure d'impédances a vu son domaine d'utilisation s'élargir, de la corrosion généralisée à la corrosion par piqûres, par Oltra [57], Dawson [58], Williams [18]. Cette technique a été étendue à l'étude de corrosion sous contraintes. Par cette méthode, Sone [59] et ses collaborateurs ont étudié l'influence de l'addition du cuivre sur le comportement de l'acier inoxydable 304L vis-à-vis de la corrosion sous contrainte en milieu chloruré. Une seconde application a été effectuée au laboratoire C.N.R.S. de l'Université de Bordeaux [50] sur deux nuances d'aciers inoxydables, les aciers 304L et 316L, dans une solution  $MgCl_2$  à 44% à l'ébullition ( $153^\circ C$ ). L'étude a consisté à suivre, outre l'évolution du potentiel électrochimique, celle de la phase et du module de l'impédance sous différentes charges jusqu'à la rupture de l'électrode. Ces essais ont été effectués dans des conditions expérimentales bien définies et en parallèle avec des mesures d'allongement de l'électrode. Une corrélation entre l'évolution de la phase de l'impédance et l'état de surface par microscopie a été trouvée et a été alors attribuée à l'initiation et la propagation de la fissure. Ces corrélations ne peuvent être observées qu'à certaines fréquences de mesure et sous des conditions de contrainte bien définies ; dans ces cas particuliers, il a été démontré que l'évolution de la phase de l'impédance est un critère de détection et de suivi de la fissuration qui, comparé aux études par suivi de l'allongement de l'électrode, semble plus précis, surtout en ce qui concerne la détermination du temps d'amorçage. En revanche, cette étude reste un cas particulier, étant donné que le critère de l'évolution de la phase n'est concluant que sous des conditions expérimentales et de mesure qu'il faut déterminer pour chaque matériau. Ce type d'investigation est à multiplier dans des conditions d'études aussi différentes que possible afin de savoir si ce critère de détection et de suivi de la fissuration, observé sur les aciers 304L et 316L, reste valable pour d'autres matériaux. Néanmoins les mesures d'impédance demeurent toujours une technique certes sensible aux variations de la surface, mais donnant essentiellement un comportement moyen de celle-ci.

Nous avons donc pensé à utiliser la technique de mesure du bruit électrochimique, relativement facile à mettre en oeuvre, et possédant le très grand avantage de donner accès aux phénomènes élémentaires se déroulant à la surface du matériau : elle est donc potentiellement suffisamment riche en information pour l'étude des phénomènes à caractère localisé tels que la piqûration ou la fissuration.

## CHAPITRE II

### CONDITIONS EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE MESURE

#### II.1. PRESENTATION DE L'ACIER 42CD4

L'acier 42CD4 (dénomination AFNOR) est utilisé dans les équipements de forage (à terre et en offshore). Cet acier est aussi utilisé, avec un traitement thermique spécifique, pour réaliser des pièces de moyenne et de grosse section soumises à des contraintes élevées. L'acier 42CD4 a fait l'objet de plusieurs études [60], essentiellement mécaniques au sein du laboratoire C.F.H. Il présente un grand intérêt du fait de son utilisation dans les milieux de forage pétroliers, et notamment en milieu marin où la maîtrise du comportement physique, chimique et électrochimique du matériau s'impose.

La composition chimique pondérale de cet acier figure dans le tableau II.1.

| C %   | Mn % | Si % | S %    | P %    | Cr % | Mo % | Fe %  |
|-------|------|------|--------|--------|------|------|-------|
| 0,436 | 0,67 | 0,31 | <0,003 | <0,009 | 0,94 | 0,24 | reste |

*TABLEAU II.1 : Composition chimique de l'acier 42CD4.*

L'acier 42CD4 nous est livré sous forme de barres de 1 mètre de longueur et de 12 mm de diamètre. L'état brut de livraison correspond à un état recuit obtenu après un laminage à chaud. L'acier a été utilisé sous deux états : brut de livraison (état 1) et après traitement thermique (état 2).

L'état 2 a été obtenu après le traitement thermique de référence AFNOR NF 320, à savoir : maintien 30 mn à 850°C+ trempe à l'huile puis 1h à 550°C+ trempe à l'huile. Ce traitement de référence lui confère les caractéristiques mécaniques suivantes (tableau II.2). Ce matériau présente une structure martensitique (voir micrographie n° 1)





*Micrographie 1 : microstructure martensitique de l'acier 42CD4 dans l'état 2 (G = 500, attaque au nital).*

| TRACTION |          |       | RESILIENCE               | DURETE |
|----------|----------|-------|--------------------------|--------|
| Re (MPa) | Rm (MPa) | A %   | KCV (J/cm <sup>2</sup> ) | HB     |
| 1100     | 1220     | 12,50 | 61                       | 363    |

*TABLERAU II.2 : Caractéristiques mécaniques de l'acier 42CD4 trempé à 850°C, puis revenu à 550°C.*

## II.2. ELECTRODES ET CELLULES ELECTROCHIMIQUES

### II.2.1. Préparation des électrodes

Lors de notre étude nous avons utilisé trois types d'électrodes. Le premier type (voir figure II.1) a été utilisé pour la caractérisation électrochimique de l'acier 42CD4. L'électrode a la forme d'un cylindre de 2 cm de longueur et de 4mm de diamètre, la surface utile est une portion de la surface latérale de 2.51 cm<sup>2</sup>, les extrémités ayant été isolées par un dépôt de résine électrocationique réalisé par cataphorèse, procédé qui consiste à déposer électrochimiquement dans des conditions bien déterminées une peinture sur une surface métallique (voir annexe I).

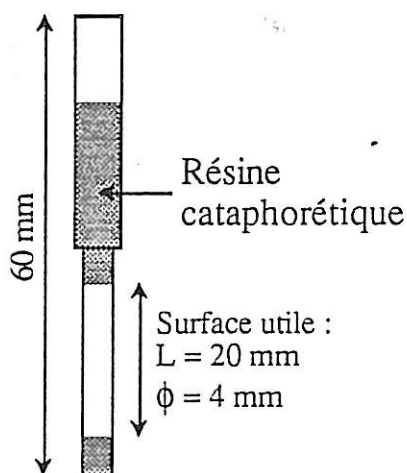
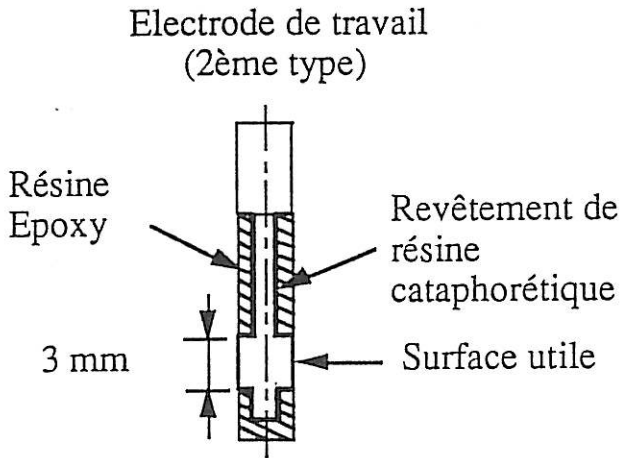


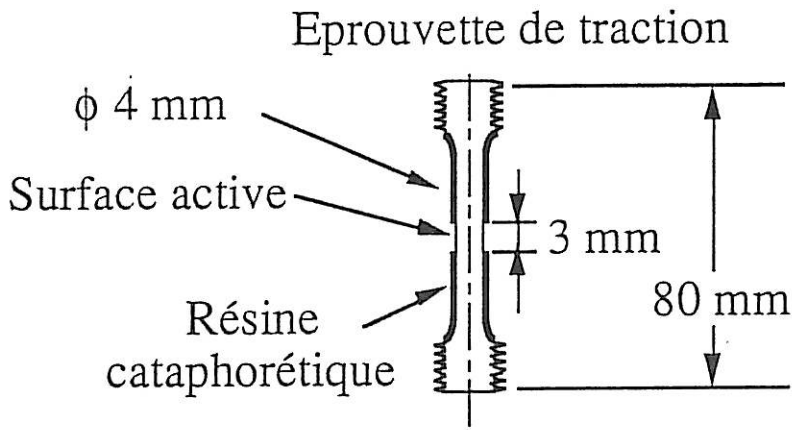
FIGURE II.1 : électrode (1<sup>er</sup> type) d'acier 42CD4 utilisée pour l'étude du comportement moyen de la surface active.

Afin d'avoir une meilleure définition de la surface active, nous avons amélioré le mode de préparation de nos éprouvettes pour les mesures de bruit électrochimique. Le schéma est représenté sur la figure II.2 ; l'électrode est composée d'une partie annulaire de 4mm de diamètre et de hauteur "h" variant de 0.2 à 20 mm suivant les éprouvettes; le reste des parois du barreau cylindrique est isolé à l'aide d'une résine déposée par cataphorèse, recouverte d'un enrobage de résine époxy. Chaque éprouvette est rincée à l'acétone pour enlever les traces de ruban adhésif utilisé pour isoler la surface utile pendant la cataphorèse ; juste avant expérience, elle est polie au papier (grade 1200) puis rincée à l'eau distillée.



*FIGURE II.2: électrode (2<sup>ème</sup> type) d'acier 42CD4 utilisée pour l'étude du comportement aléatoire de la surface active.*

Le troisième type d'électrodes utilisé correspond à des éprouvettes de traction élaborées selon la norme AFNOR (NF A 03-151). Les éprouvettes de traction utilisées dans les essais de fragilisation par l'hydrogène sont préparées dans l'état 2. La surface utile est un anneau cylindrique de 3 mm de hauteur et de 4 mm de diamètre, le reste de l'éprouvette étant isolé par un dépôt cataphorétique. Ce modèle est représenté dans la figure II.3.

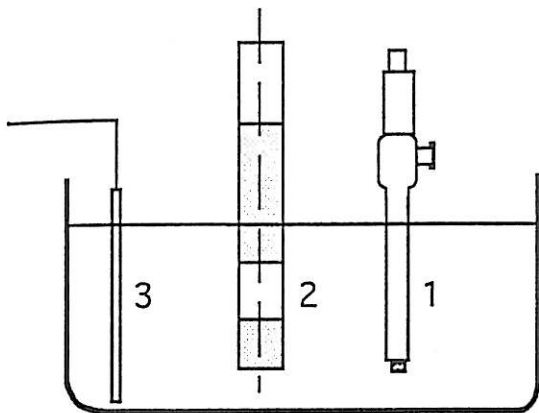


*FIGURE II.3: électrode (3<sup>ème</sup> type) d'acier 42CD4, utilisée pour les essais sous contrainte.*

### II.2.2. Cellules électrochimiques

La cellule électrochimique est soit une cellule à un seul compartiment en verre de forme cylindrique (figure II.4.a), soit, lorsque l'on désire travailler en milieu désaéré, une cellule à deux compartiments (un anodique, un cathodique), séparés par une membrane

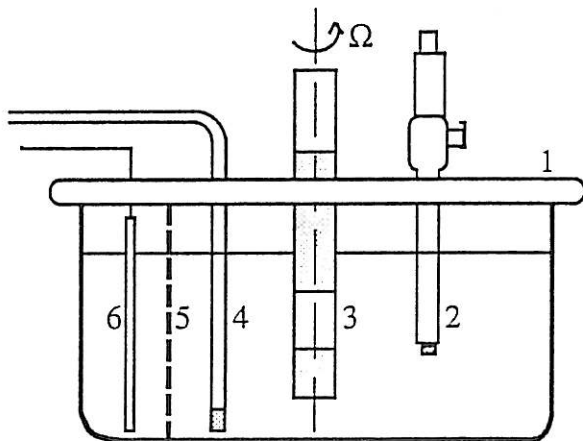
échangeuse d'ions empêchant l'oxygène formé à la contre-électrode de migrer vers le compartiment cathodique (figure II.4.b) ; la désaération est alors effectuée par un barbotage d'argon dans le compartiment cathodique qui contient l'éprouvette.



CELLULE A UN COMPARTIMENT

- 1 : électrode de référence
- 2 : électrode de travail tournante
- 3 : contre-électrode

FIGURE II.4.a : cellule électrochimique utilisée pour les études du comportement de l'acier 42CD4 , en milieu sulfurique 1N non désaéré.



CELLULE A DEUX COMPARTIMENTS

- 1 : couvercle
- 2 : électrode de référence
- 3 : électrode de travail tournante
- 4 : barbotage d'argon
- 5 : membrane échangeuse d'ions
- 6 : contre-électrode

FIGURE II.4.b : cellule électrochimique utilisée pour les études du comportement de l'acier 42CD4 , en milieu sulfurique 1N désaéré.

Les 2 types de cellule comportent une fenêtre plane permettant d'observer le dégagement gazeux à l'aide d'une loupe binoculaire grandissant jusqu'à 25 fois. Le milieu utilisé est une solution d'acide sulfurique 1N. Selon les essais, l'électrolyte est ou n'est pas désaéré par un barbotage d'argon.

Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurieux en solution saturée de sulfate de potassium. La contre-électrode est composée d'une grille de platine de grande surface.

Les essais de fragilisation par l'hydrogène, en milieu non désaéré, ont été effectués dans une cellule cylindrique (en verre et en plexyglass).

### II.2.3. Dispositif d'application de la contrainte

La contrainte de traction est appliquée à l'aide d'un anneau dynamométrique. La charge maximale pouvant être appliquée par ce dispositif est de 3 tonnes. La contrainte de travail est appliquée par serrage de l'anneau ; celui-ci est déformé élastiquement et l'intensité de la déformation est alors proportionnelle à la contrainte appliquée dans l'axe de l'éprouvette de traction. Cette déformation est évaluée à l'aide d'un comparateur en contact avec l'anneau, la relation entre le nombre de graduations à lire sur le comparateur et la charge appliquée étant déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage de l'anneau. Dans nos expériences la plus faible charge est appliquée avec une précision de l'ordre de 15% .

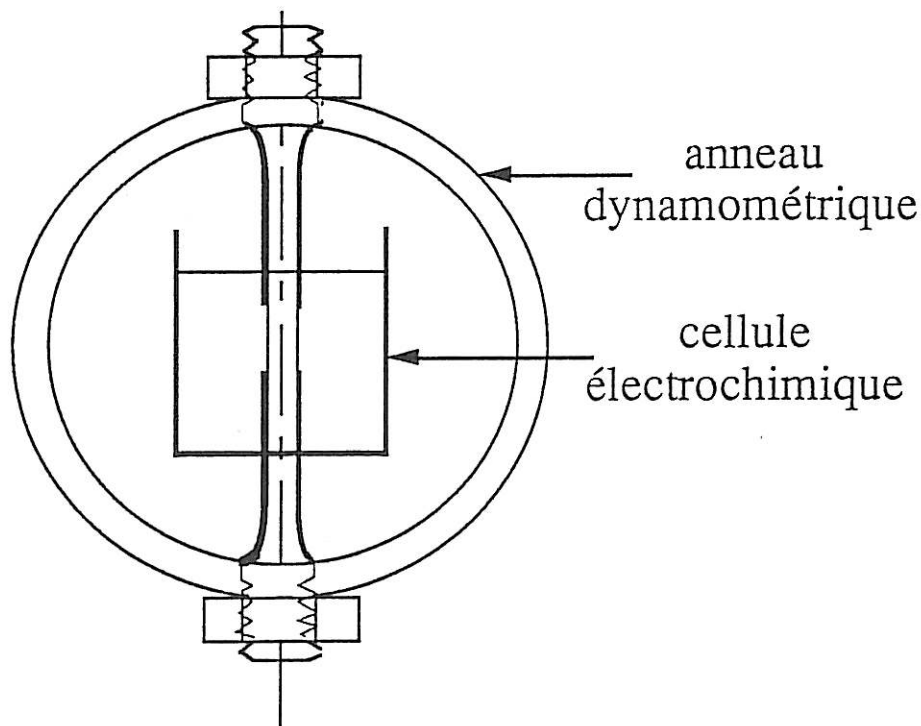


Figure II.5 : Dispositif d'application d'une charge fixe pour les essais sous contrainte.

Les électrodes sont du 3<sup>ème</sup> type (figure II.3). Notons que dans ce cas les cellules électrochimiques possèdent une configuration géométrique adaptée au dispositif de la mise sous contrainte.

## II.3. ANALYSE DU COMPORTEMENT MOYEN DE L'ELECTRODE

### II.3.1. Tracé des courbes intensite-potentiel

Les courbes de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier 42CD4 ont été tracées en régime potentiocinétique. Nous avons utilisé le montage expérimental classique représenté à la figure II.6.

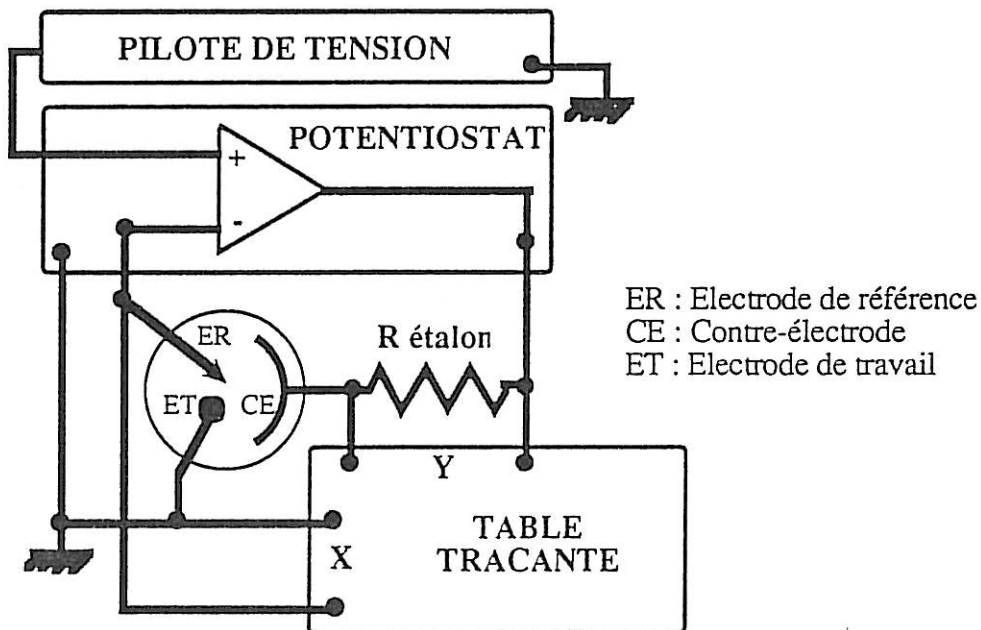


FIGURE II.6 : Montage expérimental pour le tracé des courbes intensité-potentiel.

La cellule électrochimique utilisée est l'une de celles décrites à la figure II.4. Les électrodes ont également été décrites précédemment (1<sup>er</sup> type)

### II.3.2. Suivi de l'évolution du potentiel en fonction du temps

Nous avons réalisé un montage potentiostatique à l'aide d'un potentiostat, conformément au schéma de la figure II.7.

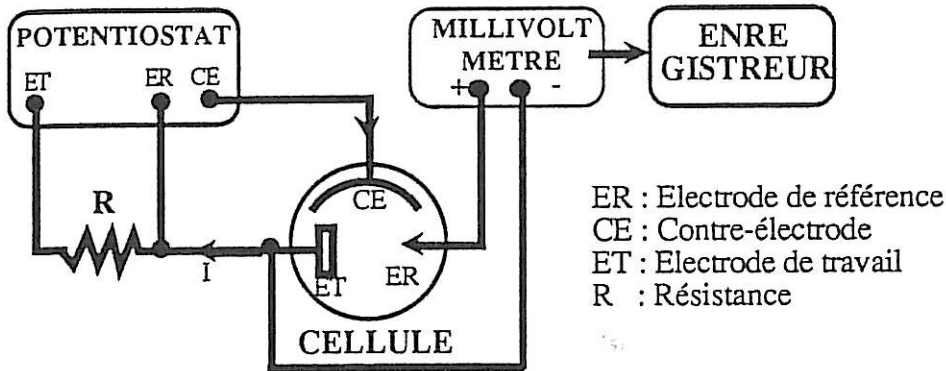


FIGURE II.7 : Dispositif expérimental utilisé pour les maintiens potentiostatiques.

Le potentiel de l'échantillon est lu sur un millivoltmètre TACUSSEL S8R comportant un filtre passe bas éliminant les fréquences supérieures à 50 Hz. Les fluctuations du potentiel sont prélevées sur la sortie enregistreur du millivoltmètre et enregistrées sur un servotrace SEFRAM.

### II.3.3. Mesure de l'impédance électrochimique

L'emploi des mesures d'impédance électrochimique pour l'étude d'une interface métal-électrolyte s'est développé d'une manière considérable depuis les années 70. Des progrès importants ont été accomplis, tant sur le plan instrumental (développement de nouvelles générations d'analyseurs) que sur le plan de la modélisation de l'interface électrochimique.

Cette méthode d'analyse est actuellement fréquemment utilisée aussi bien dans le domaine de la recherche fondamentale (modélisation des processus électrochimiques, mécanisme et cinétique de réactions) [61, 62, 63], que dans l'industrie, par exemple pour la détection de la corrosion par piqûres [64 à 67].

La bibliographie se rapportant à ce sujet est très abondante. Nous décrivons très brièvement le principe de cette méthode : la technique de mesure de l'impédance électrochimique consiste à appliquer à un système électrochimique, au point de polarisation stationnaire défini par le potentiel  $E_0$  et le courant  $I_0$ , une perturbation de faible amplitude en courant ou en potentiel et d'analyser la réponse dynamique, linéaire,

du système. Cette perturbation, provoquée par une source d'excitation extérieure, peut être un signal sinusoïdal (cas de l'analyse harmonique), ou un bruit caractérisé par une répartition en énergie indépendante de la fréquence, appelé bruit blanc (cas de l'analyse spectrale). Une étude comparative des deux méthodes a été effectuée par Gabrielli et col. [68].

Pour un système électrochimique, en particulier s'il fonctionne en régime galvanostatique, l'impédance électrochimique se définit lors d'une analyse harmonique par :

$$Z = \Delta V / \Delta I = R - jG \quad (j^2 = -1)$$

$\Delta I$  est la perturbation du courant imposée, d'amplitude  $\Delta I_0$  faible :

$$\Delta I = \Delta I_0 \sin(\omega t)$$

$\Delta V$  est la perturbation résultante de la tension  $V$  entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ; elle est sinusoïdale et de même fréquence que  $\Delta I$  si l'amplitude  $\Delta I_0$  est suffisamment faible :

$$\Delta V = \Delta V_0 \sin(\omega t + \theta)$$

Lorsque la mesure se fait à l'aide d'un bruit blanc (en courant ou en tension) l'impédance est définie par :

$$Z(f) = V(f) / I(f)$$

où  $V(f)$  et  $I(f)$  sont les transformées de Fourier des bruits en tension et en courant. Quelle que soit la source d'excitation, l'impédance totale mesurée peut être représentée généralement par le circuit équivalent suivant (figure II.8) :

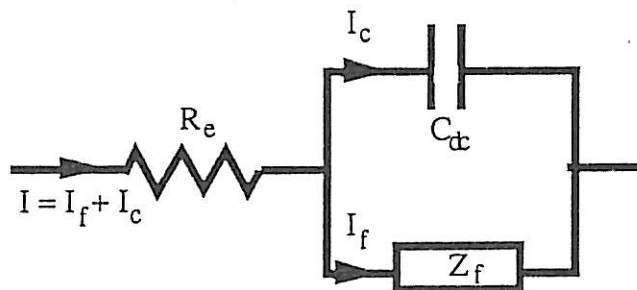


Figure II.8 : Circuit équivalent de l'impédance totale d'un système électrochimique.



$R_e$  est la résistance de l'électrolyte, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.  $C_{dc}$  est la capacité de double couche, qui modélise l'influence de la distribution de charge de part et d'autre de l'interface.  $Z_f$  est l'impédance faradique qui traduit l'influence de tous les processus électrochimiques se déroulant à l'interface.  $I_f$  est le courant faradique, dû aux réactions électrochimiques.

Le courant faradique  $I_f$  dépend du potentiel électrochimique  $E$  aux bornes de l'interface, des taux de recouvrement  $\theta_i$  des différentes espèces intermédiaires adsorbées sur l'électrode, et des concentrations  $C_j$  des espèces intermédiaires de réaction en solution (au voisinage de la surface, non adsorbées) :

$$I_f = f(E, \theta_i, C_j)$$

L'impédance faradique  $Z_f$  est alors obtenue à partir de l'admittance faradique par :

$$1/Z_f = \delta I_f / \delta E + \sum (\delta I_f / \delta E) \cdot (\Delta \theta_i / \Delta E) + \sum (\delta I_f / \delta C_j) \cdot (\Delta C_j / \Delta E).$$

Le terme  $\delta I_f / \delta E$  est réel et correspond à l'inverse de la résistance de transfert  $R_t$ .

Les termes  $\Delta \theta_i$  et  $\Delta C_j$  provoqués par la variation temporelle du signal de mesure sont les perturbations sinusoïdales des  $\theta_i$  et  $C_j$  de même fréquence. Les  $\Delta C_j$  et  $\Delta \theta_i$  sont en général déphasés par rapport à  $\Delta E$ . On appelle les termes en  $\Delta \theta_i / \Delta E$  et  $\Delta C_j / \Delta E$  respectivement termes de relaxation de recouvrement et de relaxation de concentration. Ils sont à l'origine des termes complexes de  $Z_f$ .

Aux fréquences relativement élevées,  $\Delta \theta_i$  et  $\Delta C_j$  sont voisins de 0 car la variation de  $\Delta E$  est trop rapide pour provoquer des variations sensibles des  $\theta_i$  et  $C_j$ .  $Z_f$  se réduit donc à  $R_t$  en haute fréquence.

Si on diminue la fréquence, l'impédance du système représenté par la figure (II.8) va évoluer. En effet, aux fréquences très élevées, l'impédance se limite à une résistance pure, la résistance d'électrolyte  $R_e$ , car l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche. Aux fréquences élevées, l'impédance faradique  $Z_f$  se réduisant à la résistance de transfert  $R_t$ , on observe une boucle capacitive dans le plan de Nyquist ( $R = \text{Ré}(Z)$ ,  $G = -\text{Im}(Z)$ ) due à la mise en parallèle de cette résistance de transfert et de la capacité de double couche. Aux fréquences plus basses apparaissent dans l'impédance faradique les termes complexes correspondant aux relaxations de recouvrement et de concentration. Il apparaît alors sur le diagramme des boucles capacitives ou inductives qui

traduisent la relaxation des taux de recouvrement des adsorbats et des concentrations des espèces en surface. Aux fréquences suffisamment basses, toutes les réactions sont stationnaires et l'impédance  $Z_f$  se réduit alors à une résistance pure, la résistance de polarisation  $R_p$ . L'impédance totale  $Z$  est alors la somme de  $R_p$  et de la résistance d'électrolyte  $R_e$ .

Dans une première série d'expériences, nous avons mesuré  $R_e$  (limite de l'impédance de l'électrode en haute fréquence) et suivi son évolution en fonction du temps et de la densité de courant, pour une électrode en acier sous polarisation cathodique, en milieu sulfurique 1N. La valeur de  $R_e$  étant connue, il est alors possible de tracer la courbe intensité-potentiel (I-E), le potentiel E de l'électrode étant corrigé de la chute ohmique  $R_e I$ :

$$E = V - R_e I$$

où V est la tension mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Cette première série de mesures a été réalisée en utilisant le montage expérimental schématisé par la figure (II.9).

L'analyseur de fonction de transfert SOLARTRON 1170 (gamme de fréquence :  $10^{-4}$  à  $10^4$  Hz) délivre une tension sinusoïdale de fréquence f. Cette tension est convertie par le galvanostat en courant sinusoïdal  $\Delta I$  de faible amplitude (pour que la réponse du système soit linéaire).  $\Delta I$  est superposé au courant de polarisation  $I_0$ . Le courant total imposé ( $I_0 + \Delta I$ ) et la réponse en potentiel ( $V_0 + \Delta V$ ) du système électrochimique sont amplifiés après avoir été débarrassés des composantes continues ( $V_0, I_0$ ) ; les signaux ( $\Delta I, \Delta V$ ) sont envoyés dans l'analyseur de fonction de transfert qui calcule par une technique de corrélation l'impédance complexe  $Z(f)$  à la fréquence f. Le montage expérimental a été présenté par ailleurs [69, 70].

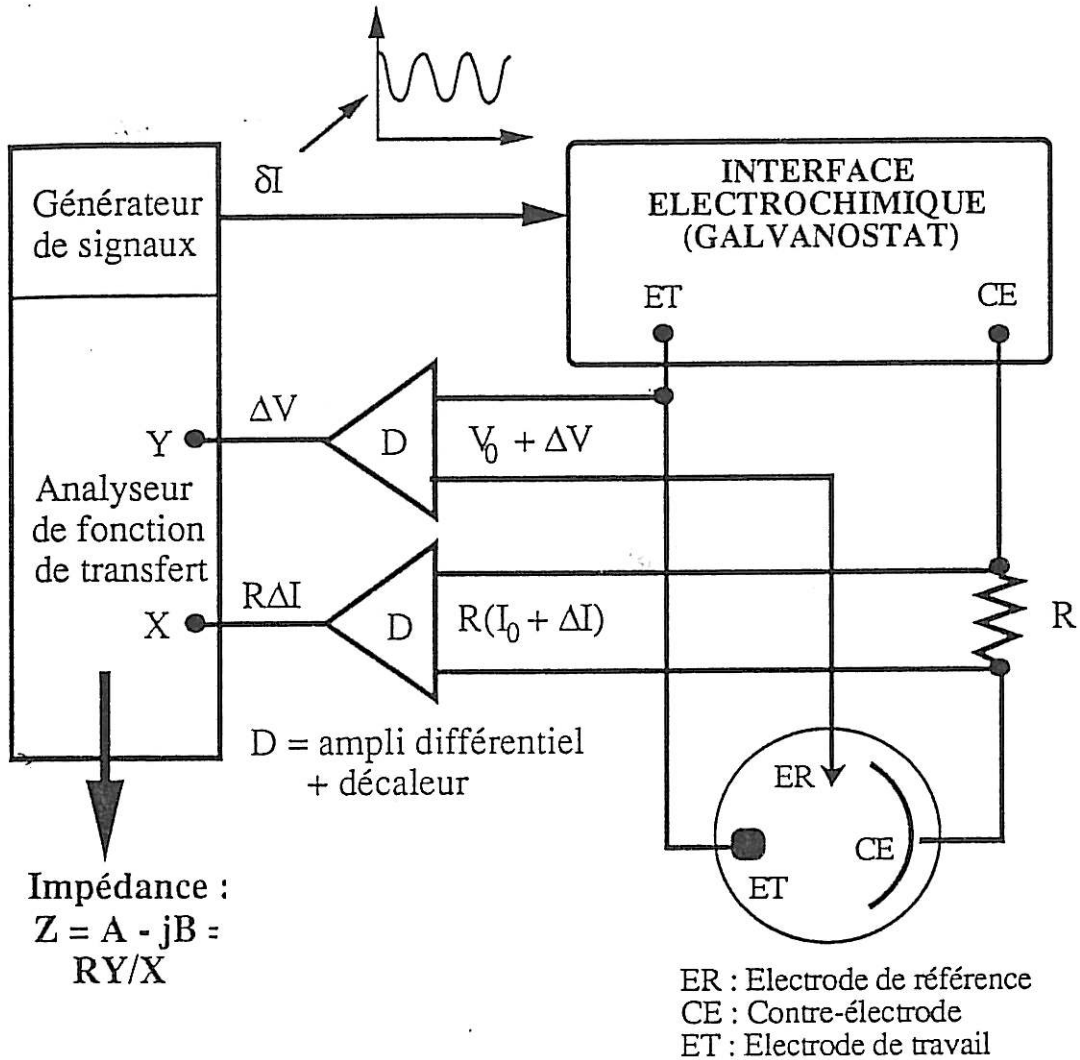


Figure II.9 : Montage expérimental pour la mesure d'impédance électrochimique par analyse harmonique.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons mesuré l'impédance de notre système électrochimique, à savoir une électrode en acier sous polarisation cathodique, en présence ou non d'une contrainte mécanique afin d'acquérir des informations sur l'évolution au cours du temps de la résistance d'électrolyte  $R_e$  et de la résistance de transfert de charge  $R_t$  de l'électrode. Cette résistance  $R_t$  traduit la facilité avec laquelle les électrons sont échangés entre le métal et les ions de l'électrolyte au cours de la réaction électrochimique globale de production de l'hydrogène :  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ . Dans cette série d'expériences, nous avons effectué les mesures d'impédances par analyse spectrale en utilisant le montage de la figure (II.10).

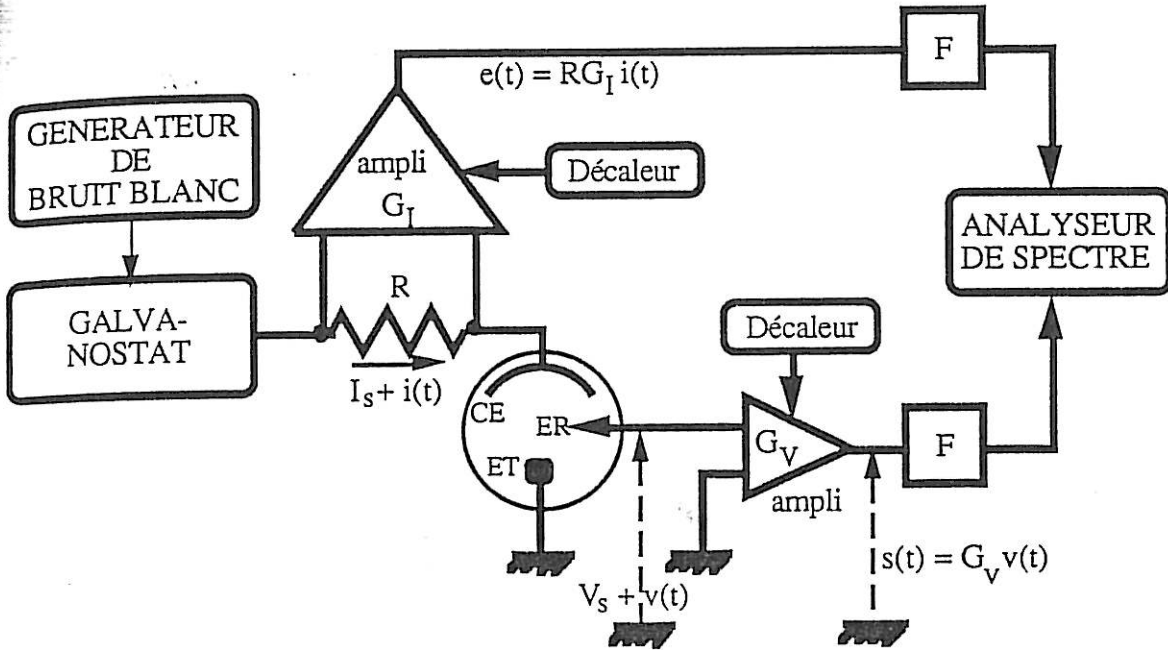


Figure II.10 : Montage expérimental pour les mesures d'impédance par analyse spectrale en mode galvanostatique.

$R$  : résistance de mesure du courant ;  $G_I, G_V$  : gains des amplificateurs ;  $F$  : filtre anti-repliement ; les décaleurs permettent de compenser la composante continue du signal ;  $E.T.$  : électrode de travail ;  $C.E.$  : contre-électrode ;  $E.R.$  : électrode de référence.

Le système électrochimique polarisé en régime galvanostatique est excité par un bruit en courant  $i(t)$  obtenu à partir d'un générateur de signal pseudo-aléatoire (JM 1861 SOLARTRON). Le courant  $I_0+i(t)$  est mesuré par la tension qu'il crée aux bornes d'une résistance  $R$ . Le signal d'excitation ainsi obtenu  $I_0+i(t)$  et le signal de sortie  $V_0+v(t)$ , réponse du système électrochimique, sont mesurés, débarrassés de leurs composantes continues et amplifiés respectivement avec un gain  $G_I$  et  $G_V$ . Les signaux obtenus  $e(t)$  et  $s(t)$  sont alors :

$$e(t) = R.G_I.i(t) \quad \text{et} \quad s(t) = G_V.v(t).$$

Ils sont ensuite injectés dans l'analyseur de Fourier qui calcule leurs transformées de Fourier  $E(f)$  et  $S(f)$  :

$$E(f) = R.G_I I(f) \quad \text{et} \quad S(f) = G_V V(f)$$

où  $I(f)$  et  $V(f)$  sont les transformées de Fourier de  $i(t)$  et  $v(t)$ . L'impédance  $Z(f)$  est définie par le rapport  $V(f)/I(f)$  mais elle est calculée par une relation qui donne des résultats plus précis (Bendat-Piersol) :

$$Z(f) = (RG_I/G_V) \cdot (\Psi_{es}(f)/\Psi_e(f)).$$

ou  $\Psi_{es}(f)$  et  $\Psi_e(f)$  sont respectivement l'interspectre des signaux d'entrée  $e(t)$  et de sortie  $s(t)$  et l'autospectre du signal  $e(t)$ . Ces grandeurs sont définies et calculées en annexe III.

## II.4. ANALYSE DU COMPORTEMENT ALEATOIRE DE L'ELECTRODE

### II.4.1. Grandeurs aléatoires mesurées

En régime galvanostatique, les événements se déroulant sur l'électrode (comme le départ des bulles d'hydrogène par exemple) provoquent des fluctuations du potentiel de l'électrode, mesurées par les fluctuations  $\Delta V(t)$  de la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce bruit en tension est la somme d'une composante ohmique et d'une composante non ohmique :

$$\Delta V(t) = \Delta R_e(t) I_o + \Delta e(t) \quad (\text{II.1})$$

La composante ohmique  $\Delta R_e(t) I_o$  provient des fluctuations  $\Delta R_e(t)$  de la résistance d'électrolyte provoquées par exemple par les bulles d'hydrogène dont la croissance et le départ vont faire fluctuer la surface active de l'électrode de travail.

Les fluctuations du potentiel faradique  $\Delta e(t)$  de l'électrode sont dues essentiellement aux fluctuations de concentration des réactifs au voisinage et sur la surface, et aux fluctuations de la surface active de l'électrode ; lorsque l'électrode de travail est mise sous contrainte, ces fluctuations peuvent être provoquées par la fissuration (initiation ou propagation de fissures).

Nous allons voir par la suite qu'il est possible de mesurer simultanément les fluctuations de la résistance d'électrolyte  $\Delta R_e(t)$  et celles du potentiel  $\Delta v(t)$ . Nous obtenons simplement les fluctuations de l'électrode  $\Delta e(t)$  par la relation (II.7) (voir plus

loin, § II.4.4). 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 de puissance.

## II.4.2. Technique de mesure des fluctuations des grandeurs aléatoires

### II.4.2.1. Mesure des fluctuations de potentiel

Pour la mesure des fluctuations globales du potentiel  $\Delta v(t)$ , lorsque celles-ci sont de faibles amplitudes, on utilise en général un montage à deux chaînes de mesure identiques et indépendantes afin d'éliminer le bruit parasite des éléments composant la chaîne de mesure [71]. Ce montage est représenté à la figure II.10.

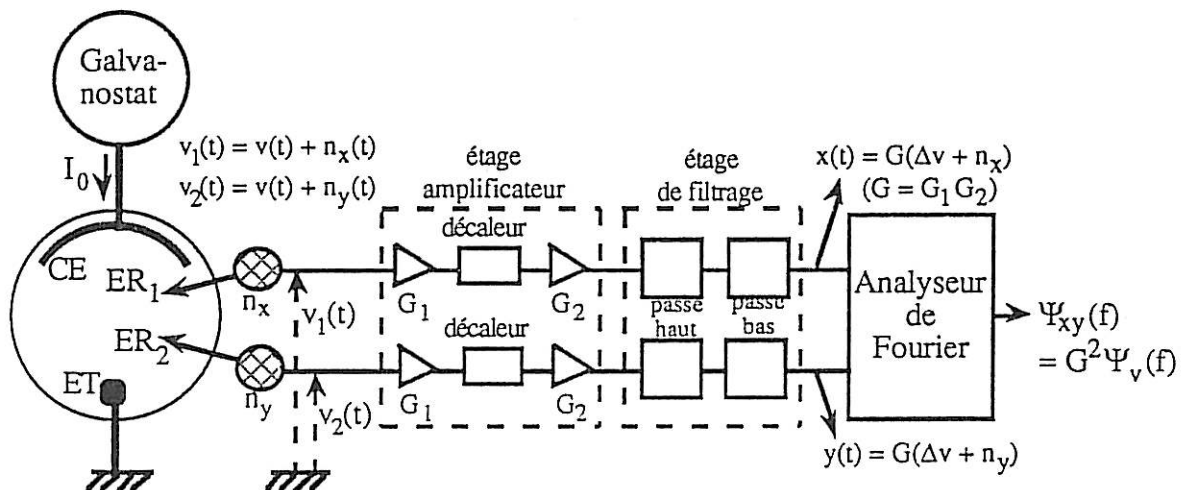


FIGURE II.10 : Dispositif de mesure de d.s.p.  $\Psi_v(f)$  en tension, à deux chaînes de mesures identiques et parallèles.

Le système est polarisé par un galvanostat supposé idéal.  $n_x$  et  $n_y$  sont les bruits en tension générés par les deux chaînes de mesure. Une polarisation est imposée à l'électrode de travail à l'aide d'un galvanostat. Les bruits en tension  $\Delta v_1(t) = \Delta v(t) + n_x(t)$  et  $\Delta v_2(t) = \Delta v(t) + n_y(t)$ , mesurés entre chaque électrode de référence et l'électrode de travail sont amplifiés par les deux voies de mesure, puis analysés par l'analyseur de Fourier. Les signaux à la sortie de la première et de la deuxième chaîne de mesure sont  $x(t) = G[\Delta v(t) + n_x(t)]$  et  $y(t) = G[\Delta v(t) + n_y(t)]$ ,  $n_x(t)$  et  $n_y(t)$  représentant les bruits parasites de chacune des deux chaînes, et  $G$  le gain des chaînes. Ces bruits  $n_x(t)$  et  $n_y(t)$  proviennent

essentiellement du bruit des électrodes de référence et des préamplificateurs et ne sont donc pas corrélés. Les transformées de Fourier de  $x(t)$  et de  $y(t)$  sont alors :

$$X(f) = G[V(f) + N_x(f)]$$

$$Y(f) = G[V(f) + N_y(f)]$$

Les signaux  $n_x(t)$  et  $n_y(t)$  étant indépendants du signal  $\Delta v(t)$ , non corrélés entre eux et à moyenne nulle, la d.s.p. croisée  $\Psi_{xy}$  se réduit alors à :  $\Psi_{xy}(f) = G^2 \Psi_v(f)$ .

Les bruits des voies de mesure étant éliminés, la d.s.p.  $\Psi_{xy}(f)/G^2$  est la d.s.p. du bruit électrochimique en tension  $\Psi_v(f)$ . En réalité ceci suppose que le bruit d'origine électronique généré par le galvanostat est faible. La d.s.p. de ce bruit a été calculée et mesurée : sa valeur est de l'ordre de  $10^{-15}$  V<sup>2</sup>/Hz, et s'avère la plupart du temps inférieure à celle de  $\Psi_v$ , surtout dans la gamme de fréquences qui s'étend du continu à 5 kHz.

#### II.4.2.2. Mesure simultanée des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte

En pratique, la résistance d'électrolyte fluctue au cours du temps. On peut l'exprimer de la manière suivante :

$$R_e(t) = R_e + \Delta R_e(t).$$

où  $R_e$  est la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte et  $\Delta R_e$  représente les fluctuations autour de cette valeur moyenne.

Le principe de la technique consiste à superposer au courant  $I_0$  traversant l'électrode une composante sinusoïdale :  $i(t) = i_0 \sin 2\pi ft$ , la fréquence  $f$  étant fixée à 100 kHz. Pour cette valeur élevée de la fréquence, et pour des valeurs de  $i_0$  suffisamment faibles, l'impédance du système électrochimique se réduit à la résistance d'électrolyte  $R_e(t)$ , et la réponse  $v(t)$  du système (perturbation de tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) est linéaire :

$$v(t) = R_e(t) i_0 \sin 2\pi ft.$$

Le signal  $v(t)$  est modulé en amplitude par les fluctuations de  $R_e$ . Dans ces conditions la tension  $V(t)$  entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est donnée par l'expression suivante :

$$V(t) = V_0 + R_e(t) i_0 \sin 2\pi ft + \Delta V(t)$$

où  $V_0$  est la valeur moyenne du potentiel de l'électrode et  $\Delta V(t)$  représente les fluctuations aléatoires de potentiel autour de cette valeur moyenne. La valeur de  $i_0$  est choisie de sorte que l'amplitude moyenne crête-crête du signal à 100 kHz soit de l'ordre de 50 mV.

Le convertisseur réalisé au laboratoire Physique des Liquides et Electrochimie (LP15 du C.N.R.S) est représenté à la figure (II.11). Il permet d'extraire du signal en tension mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence les composantes  $\Delta R_e(t)$  et  $\Delta V(t)$ .

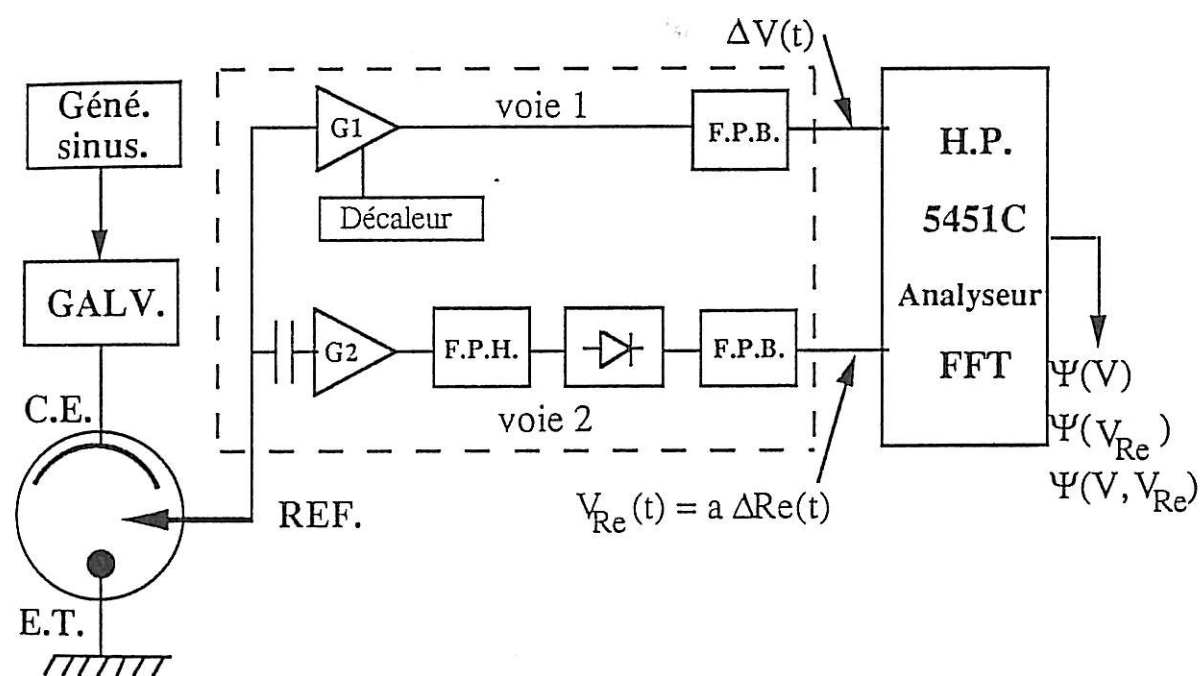


FIGURE II.11.: Dispositif expérimental pour la mesure simultanée des fluctuations de la résistance d'électrolyte et du potentiel, en régime galvanostatique.

A l'entrée du convertisseur, le signal est dirigé vers deux voies de traitement du signal. Dans la voie 1, le signal est d'abord amplifié par un facteur  $G_1$  et un décaleur de tension permet d'éliminer la composante continue  $V_0$ , puis un filtre passe bas (fréquence de coupure : 10 kHz) élimine la composante à 100 kHz. Les fluctuations de potentiel  $G_1 \Delta V(t)$  sont alors mesurées à la sortie 1. Dans la voie 2, la composante  $V_0$  est éliminée par un premier filtre passe haut puis le signal est amplifié par un facteur  $G_2 = 70$  et subit un nouveau filtrage "passe haut" (fréquence de coupure = 20 kHz) qui élimine les fluctuations de potentiel  $\Delta V(t)$ . Le signal qui correspond essentiellement à la sinusoïde



d'amplitude crête-crête  $2G_2R_e(t)i_0$ , est alors redressé par une diode et filtré par un filtre passe-bas de fréquence de coupure 10 kHz. On obtient alors à la sortie 2 un signal  $v_{Re}(t)$  lié à résistance d'électrolyte  $R_e$  par la relation :

$$v_{Re}(t) = a R_e(t) + b \quad (\text{II.2})$$

La mesure de  $v_{Re}$  pour différentes résistances pures (de 1 à 10 ohms) mises à la place de la cellule électrochimique permet de tracer la courbe d'étalonnage (figure II.12) et de calculer les coefficients a et b.

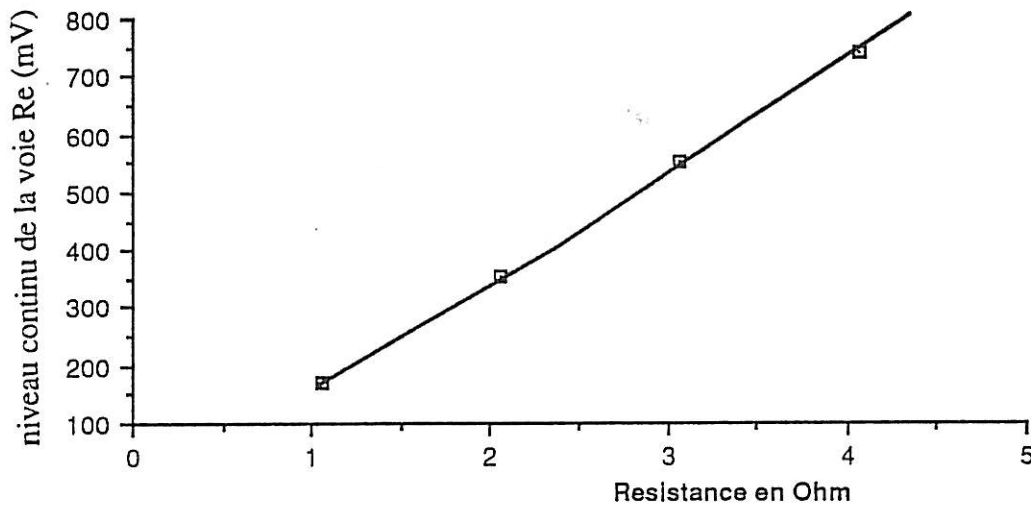


Figure II.12.: Courbe d'étalonnage du détecteur  
 amplitude crête-crête = 50mV sur une résistance  $R = 3$  ohms  
 pente "a" du détecteur = 192 mV/Ω.

Dans le cas où l'amplitude du signal à 100 kHz est modulée par les fluctuations de la résistance d'électrolyte, le signal  $v_{Re}(t)$  fluctue autour de sa valeur moyenne  $v_{Re}$  :

$$v_{Re}(t) = v_{Re} + \Delta v_{Re}(t) \quad (\text{II.3})$$

D'après la relation (II.2), les fluctuations  $\Delta v_{Re}(t)$  sont proportionnelles aux fluctuations  $\Delta R_e(t)$  de la résistance d'électrolyte :  $\Delta v_{Re}(t) = a\Delta R_e(t)$ . Le coefficient de proportionnalité a est déterminé par étalonnage. Les signaux des sorties 1,  $G_1 \Delta V(t)$ , et 2,  $\Delta v_{Re}(t)$  sont envoyés après un dernier étage d'amplification sur les entrées de l'analyseur de Fourier.

### II.4.3. Dispositif de mesure de la densité spectrale de puissance d'un signal aléatoire

Le dispositif utilisé pour les mesures de d.s.p. a été mis au point au laboratoire afin de minimiser l'influence des problèmes expérimentaux dus essentiellement :

\* au faible niveau du bruit électrochimique devant le bruit de mesure (chaîne de mesure),

\* à la faible stationnarité des systèmes électrochimiques se traduisant par une dérive temporelle du signal, ce qui perturbe la mesure. de la d.s.p. .

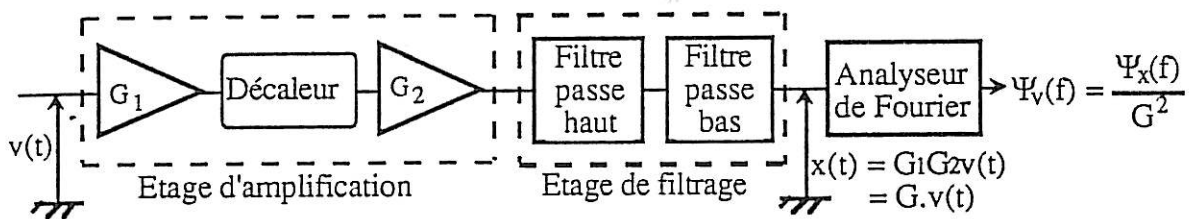


Fig II.13. : Schéma de la chaîne de mesure de la d.s.p. d'un signal  $v(t)$  .

#### II.4.3.1. Etage d'amplification

L'étage d'amplification se trouve déjà dans les figures II.10 et II.11. Comme indiqué par la figure ci-dessus, l'amplification s'effectue en trois temps. Le signal est d'abord préamplifié puis débarrassé de sa composante continue à l'aide d'un décaleur, et enfin amplifié à l'aide d'un deuxième amplificateur. Si à la sortie du deuxième amplificateur le niveau du signal est encore faible, il peut être amplifié d'un gain de 10 à l'aide des amplificateurs situés au niveau des filtres.

#### II.4.3.2. Etage de filtrage

Le signal amplifié passe successivement par deux filtres, l'un passe haut et l'autre passe bas.

\* filtre passe-haut : il permet de s'affranchir d'une dérive se superposant au signal aléatoire (dérive du potentiel par exemple) surtout si celui-ci a une faible amplitude. Dans le cas d'une dérive linéaire  $Z(t) = \alpha t + \beta$ , la composante  $Z(t)$  va se superposer au signal

$v(t)$ . La d.s.p. du signal mesuré  $X(t) = v(t) + Z(t)$  est donnée par la relation suivante :  $\Psi_x(f) = \Psi_v(f) + T a^2 / 2\pi^2 f^2$  où  $T$  est le temps d'acquisition du signal. Les spectres mesurés feront apparaître une décroissance de  $\Psi_x(f)$  en  $1/f^2$  si la dérive n'est pas éliminée.

\* filtre passe-bas : il permet d'éviter les phénomènes de repliement de spectre en éliminant toutes les fréquences supérieures à la fréquence maximale  $F_{\max}$  que l'on veut analyser, ceci avant l'échantillonnage des signaux analogiques conformément au théorème de Shannon [72]. L'atténuation des filtres étant forte au delà de la fréquence de coupure,  $f_c$ , on choisira la valeur de  $f_c = 0,8 F_{\max}$ .

### II.4.3.3. L'Analyseur de FOURIER

Le signal  $x(t)$  sortant de la chaîne de mesure est échantillonné par un convertisseur analogique numérique (12 bits) de l'analyseur de Fourier (4 voies d'entrée), à la fréquence d'échantillonnage  $F_e$  de valeur comprise entre 0,2 et 100 kHz et en fonction de la fréquence maximale d'analyse pendant un temps d'acquisition  $T$ . Les échantillons sont placés dans des blocs de mémoire de taille  $M=2048$  points. L'analyseur calcule alors la transformée de Fourier discrète de  $x(t)$  :

$$X_{T(m\Delta f)} = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) \exp(-2\pi j \cdot m\Delta f \cdot n\Delta t)$$

$$0 < m < M/2$$

$\Delta t$  est l'intervalle de temps entre deux échantillons :  $\Delta t = T/M$ .

et  $\Delta f$  la résolution en fréquence :  $\Delta f = F_e/M$ .

La d.s.p. élémentaire du signal  $X(t)$  est simplement :

$$\Psi_x(m\Delta f) = \frac{2}{T} |x_{T,i}(m\Delta f)|^2$$

où le facteur 2 sert à prendre en compte l'influence des fréquences négatives, mais en réalité la d.s.p. de  $x$  est calculée en moyennant  $N$  d.s.p. élémentaires:

$$\Psi_x(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_{T,i}(m\Delta f)|^2 \quad (\text{II.4})$$

Cette d.s.p. est définie par  $M/2$  fréquences allant de  $\Delta f = F_e/M$  à la fréquence maximum  $F_{\max} = F_e/2$ , mais n'est obtenue à cause du filtrage antirepliement que dans la gamme  $(F_{\max}/N/2, 0,8 F_{\max})$ .

En pratique, deux voies de mesure de sortie  $x(t)$ ,  $y(t)$  sont utilisées (par exemple pour mesurer les fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte). Dans ce cas l'analyseur calcule les d.s.p. des signaux  $x$  et  $y$  selon la relation (II.4) et l'interspectre des 2 voies selon:

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

où le signe \* désigne la quantité complexe conjuguée.

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

$$\mathcal{E} = 1/N.$$

où  $N$  est le nombre de d.s.p. élémentaires moyennées, si l'on suppose que les bruits des voies de mesure sont négligeables.

#### II.4.3.4. Procédure de mesure

L'analyseur de Fourier travaillant la plupart du temps avec des blocs d'acquisition de 2048 points calcule les d.s.p. pour  $M/2$  fréquences dans la gamme de  $F_{\max}/1024$  à  $F_{\max}$ .

La mesure de d.s.p. est effectuée dans le domaine de fréquences allant de 5 mHz à 50 kHz (fréquence maximale imposée par le constructeur), en analysant successivement quatre bandes de fréquences ayant successivement comme fréquence maximale  $F_{\max} = 50$  kHz, 5 kHz, 500 Hz, 50 Hz.

Pour nos essais nous avons choisi un nombre de moyennes  $N = 20$  pour toutes les gammes de fréquence étudiées, sauf pour la gamme la plus basse ( $F_{\max} = 50$  Hz), la durée de mesure devenant prohibitive ; on obtient alors une précision de 22% sur les d.s.p. mesurées.

Le temps de mesure pour chacune des bandes d'analyse figure dans le tableau II.3 ci-dessous.

|                         |      |      |      |       |
|-------------------------|------|------|------|-------|
| $F_{MAX}$ (kHz)         | 50   | 5    | 0,5  | 0,05  |
| N                       | 20   | 20   | 20   | 10    |
| Temps d'acquisition (s) | 0,41 | 4,1  | 40,9 | 204   |
| Temps de calcul (s)     | 8,8  | 8,8  | 8,8  | 4,4   |
| Temps total (s)         | 9,21 | 12,9 | 49,7 | 209,2 |
| Précision (%)           | 22   | 22   | 22   | 32    |

Tableau II.3 : Temps de mesure et précision de mesure pour les différents domaines de fréquence.

#### II.4.4. Calcul des d.s.p. de $R_e(t)$ , $IR_e(t)$ et $e(t)$

Le montage de la figure (II.11) permet d'enregistrer d'une part les enregistrements temporels des fluctuations  $\Delta v(t)$  et  $\Delta v_{Re}(t)$ , et d'autre part de mesurer les d.s.p. de ces grandeurs et leur interspectre.

Il est alors aisé de remonter aux enregistrements temporels des fluctuations :

d'abord de la résistance d'électrolyte :

$$\Delta R_e(t) = 1/a \Delta v_{Re}(t) \quad (\text{II.5})$$

ensuite de la chute ohmique :

$$I \Delta R_e(t) = I/a \Delta v_{Re}(t) \quad (\text{II.6})$$

et enfin du potentiel faradique de l'électrode :

$$\Delta e(t) = \Delta v(t) - I/a \Delta v_{Re}(t) \quad (\text{II.7})$$

Par ailleurs il est également possible d'accéder aux d.s.p. de ces différentes grandeurs ; d'après les relations (II.5) et (II.6) :

$$\Psi_{R_e}(f) = 1/a^2 \Psi_{V_{R_e}}(f)$$

$$\text{et } \Psi_{R_e I}(f) = I^2/a^2 \Psi_{V_{R_e}}(f) \quad (\text{II.8})$$

Le calcul de la d.s.p. de  $\Delta e(t)$  est plus complexe : la transformée de Fourier de la relation II.7 donne :

$$\Delta E(f) = \Delta V(f) - I/a \Delta V_{R_e}(f) \quad (\text{II.9})$$

où  $\Delta E(f)$ ,  $\Delta V(f)$  et  $\Delta V_{R_e}(f)$  sont respectivement les transformées de Fourier de  $\Delta e(t)$ ,  $\Delta v(t)$  et  $\Delta v_{R_e}(t)$ .

Ainsi :

$$\Delta E(f) \Delta E^*(f) = \Delta V(f) \Delta V^*(f) + I^2/a^2 \Delta V_{R_e}(f) \Delta V_{R_e}^*(f) - 2I/a \text{Ré}(\Delta V(f) \Delta V_{R_e}^*(f))$$

$$\text{soit : } \Psi_e(f) = \Psi_v(f) + I^2/a^2 \Psi_{v_{R_e}}(f) - 2I/a \text{Ré}(\Psi_{v, v_{R_e}}(f)) \quad (\text{II.10})$$

où la notation Ré désigne la partie réelle.

## DEUXIEME PARTIE :

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de mener à bien l'étude du comportement d'une électrode fragilisée par l'hydrogène et mise sous contrainte, par la technique du bruit électrochimique, nous avons opté pour l'acier 42CD4. Comme nous l'avons déjà signalé (§ II.1), il s'agit d'un acier qui a déjà fait l'objet d'études au laboratoire C.F.H. de l'Ecole Centrale : il est fragilisable par l'hydrogène et son comportement mécanique est bien connu.

Nous allons dans une première partie de nos travaux expérimentaux (chapitre III.1) déterminer les conditions électrochimiques pour lesquelles le système est dans un état stationnaire, ou suffisamment stable, et génère un bruit électrochimique mesurable. Les résultats que nous exposerons permettront de bien connaître le comportement du système électrochimique : allure générale des courbes de polarisation cathodiques, étude de l'influence des paramètres expérimentaux (oxygène dissous, état de surface), et étude de la dérive dans le temps du potentiel lors de différents maintiens intensostatiques. Cette étude est faite dans le but de caractériser qualitativement le système électrochimique.

Dans une deuxième partie, nous étudierons le comportement aléatoire d'une électrode verticale sur laquelle se dégagent des bulles d'hydrogène ; nous nous efforcerons de comprendre l'origine des fluctuations de potentiel dues à la présence des bulles d'hydrogène sur l'électrode en l'absence (chapitre III.2), et en présence d'une contrainte statique de traction (chapitre IV).

## CHAPITRE III

### COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE EN L'ABSENCE DE CONTRAINTE

#### III.1. ETUDE DU COMPORTEMENT MOYEN DE L'ELECTRODE D'ACIER 42CD4

Cette partie de l'étude a pour objet de déterminer les conditions expérimentales pour lesquelles le dégagement d'hydrogène est dans un état stationnaire, ou suffisamment stable et donnant lieu à un bruit électrochimique mesurable. Les résultats que nous exposerons permettront de bien connaître le comportement du système électrochimique : allure générale des courbes de polarisation cathodiques, étude de l'influence des paramètres expérimentaux (oxygène dissous, état de surface, vitesse de balayage) et étude de la dérive dans le temps du potentiel lors de différents maintiens potentiostatiques.

##### III.1.1. Allure générale des courbes de polarisation cathodique

Les courbes de polarisation cathodiques ont été tracées dans  $H_2SO_4$  1N par balayage de - 1500 mV/E.S.S. vers le potentiel de corrosion et retour. Le potentiel de corrosion de l'acier se situe vers - 910 mV/E.S.S. La courbe obtenue dépend de manière très sensible des conditions de tracé (aération, vitesse de balayage...). La figure III.1 donne le tracé obtenu à 50 mV/mn, dans  $H_2SO_4$  1N non désaéré. Le tracé a été corrigé de la chute ohmique due à la résistance d'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par la méthode décrite au chapitre II. Le potentiel corrigé  $E$  est déduit de la tension imposée  $V$ , pour toutes les valeurs du courant  $I$ , par la formule:  $E = V - R_e.I$ .

Les valeurs de la résistance d'électrolyte  $R_e$  figurent sur le tableau III.1. Ces valeurs sont constantes dans le temps. En revanche,  $R_e$  évolue légèrement le long de la courbe de réduction.

##### III.1.2. Influence de la vitesse de balayage

Nous avons réalisé successivement 3 cycles "aller-retour" de balayage cathodique, un premier cycle à 50 mV/mn, puis sans sortir l'échantillon, un cycle à 10mV/mn, suivi d'un cycle à 100 mV/mn. L'état de surface se modifie entre les trajets "aller et "retour".



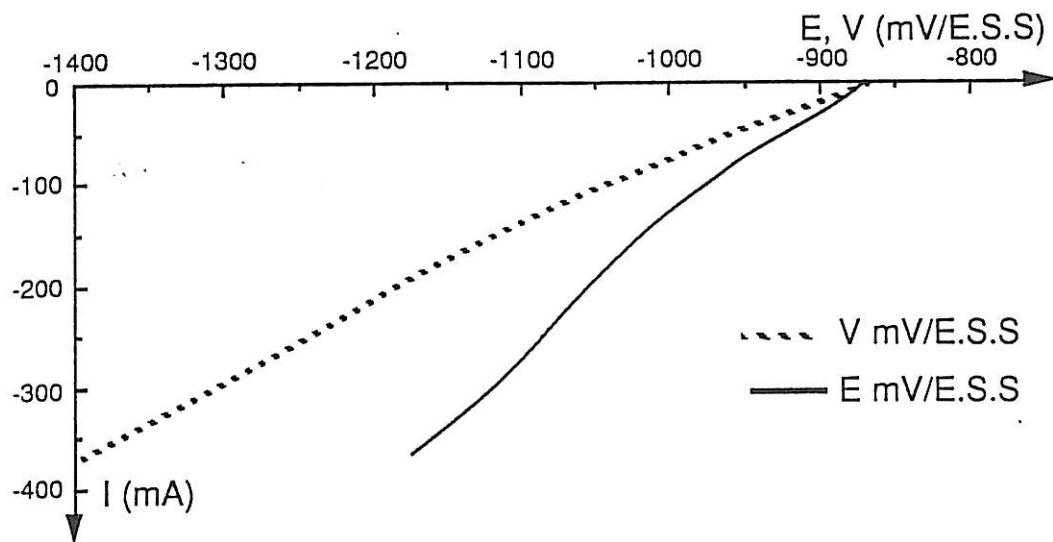


FIGURE III.1 : Courbes de polarisation cathodiques,  $I(V)$  et  $I(E)$  de l'acier 42CD4 recuit ;  $H_2SO_4$  1N non désaéré ;  $S = 2,51cm^2$ ,  $V_b = 50 mV/mn$  .

| temps (heures). | densité de courant $i$<br>( $mA.cm^{-2}$ ) | Résistance d'électrolyte<br>(Ohm) |
|-----------------|--|-----------------------------------|
| 1/4             | 80   | 0.66                              |
| 1/2             | 80   | 0.65                              |
|                 | 20   | 0.62                              |
|                 | 400  | 0.72                              |
| 3               | 20   | 0.62                              |
|                 | 80   | 0.65                              |
|                 | 160  | 0.65                              |
|                 | 400  | 0.72                              |
| 5               | 20   | 0.62                              |
|                 | 80   | 0.63                              |
|                 | 160  | 0.64                              |
|                 | 400  | 0.70                              |
| 24              | 20   | 0.66                              |
|                 | 80   | 0.66                              |
|                 | 160  | 0.66                              |
|                 | 400  | 0.72                              |

TABEAU III.1 : Evolution de la résistance d'électrolyte  $R_e$ , en fonction de la densité de courant et du temps de maintien de l'électrode ;  $H_2SO_4$  1N non désaérée ;  $R_e$  déterminée par mesure d'impédance électrochimique.

D'une part, on constate (figure III.2) un décalage des courbes vers des courants plus faibles quand la vitesse de balayage augmente. On conclut alors que la courbe stationnaire, si elle existe, ne peut être obtenue qu'aux vitesses dont la valeur est inférieure ou égale à 10 mV/mn. D'autre part, en comparant les cycles "aller" et "retour" pour chacune des trois vitesses (voir à titre d'exemple les figures III.3 et III.4), on constate également une évolution du courant vers des valeurs plus grandes au cycle retour

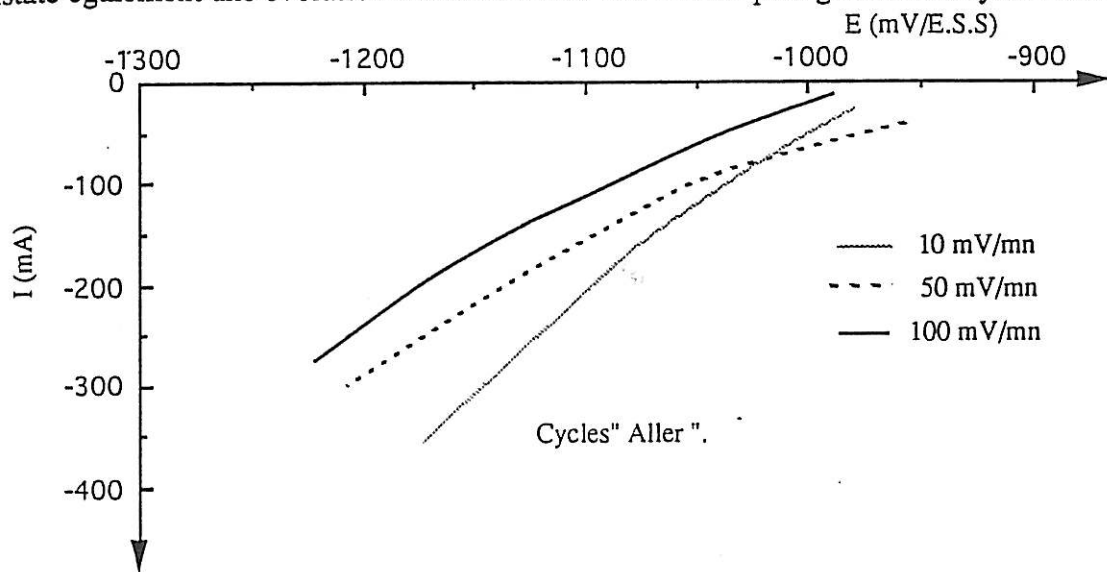


FIGURE III.2: Influence de la vitesse de balayage  $v_b$ ; acier 42CD4 recuit;  $H_2SO_4$  1N non désaéré, cycle "aller",  $S=2,51 \text{ cm}^2$ .

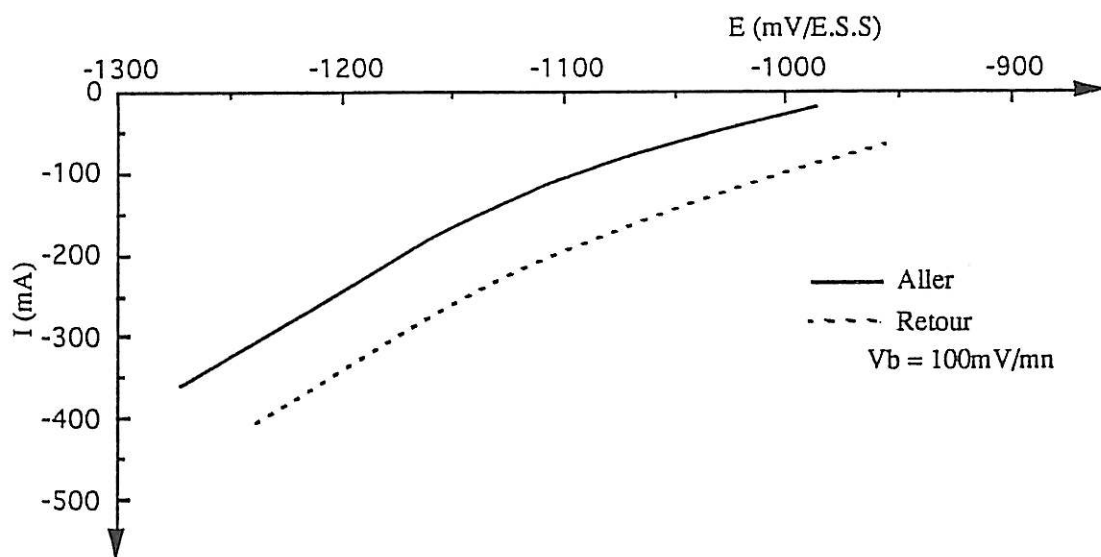


FIGURE III.3 : Comparaison des cycles "aller" et "retour"; acier 42CD4 recuit;  $H_2SO_4$  1N non désaéré;  $S = 2,51 \text{ cm}^2$ ;  $v_b = 100 \text{ mV/mn}$ .

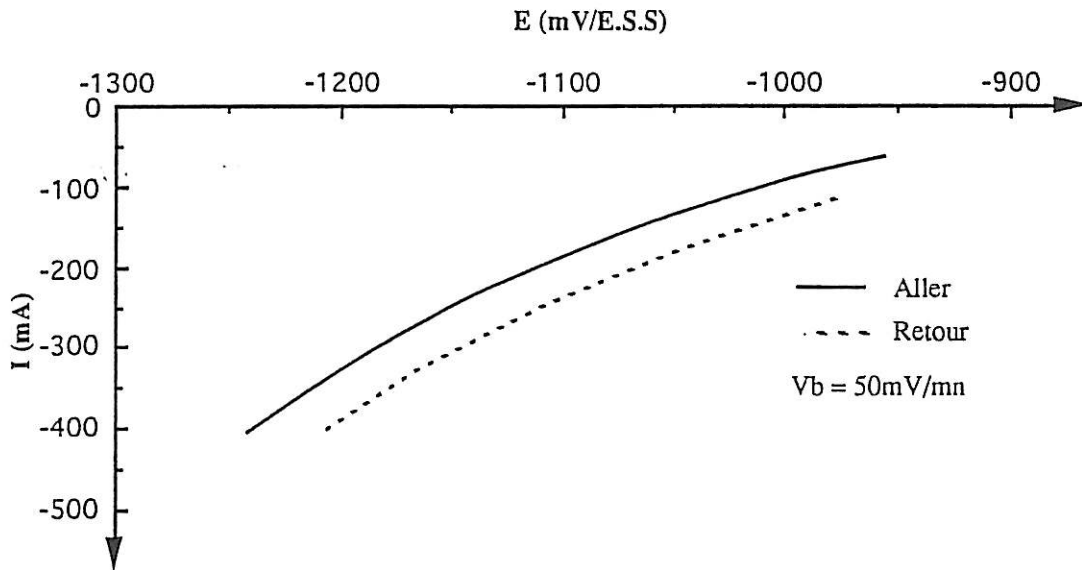


FIGURE III.4 : Comparaison des cycles "aller" et "retour" ; acier 42CD4 recuit ;  $H_2SO_4$  1N non désaéré ;  $S = 2,51cm^2$  ;  $v_b = 50 mV/mn$ .

et que l'influence de la vitesse de balayage l'emporte sur l'influence éventuelle de l'évolution de l'état de surface examinée au § III.1.4.

### III.1.3. Influence de l'oxygène dissous

Nous avons comparé les résultats obtenus dans l'acide sulfurique 1N, soit non désaéré, soit désaéré à l'argon U pendant 15 mn avant l'essai et durant toute l'expérience. La vitesse de balayage choisie est 50 mV/mn, valeur intermédiaire choisie précédemment.

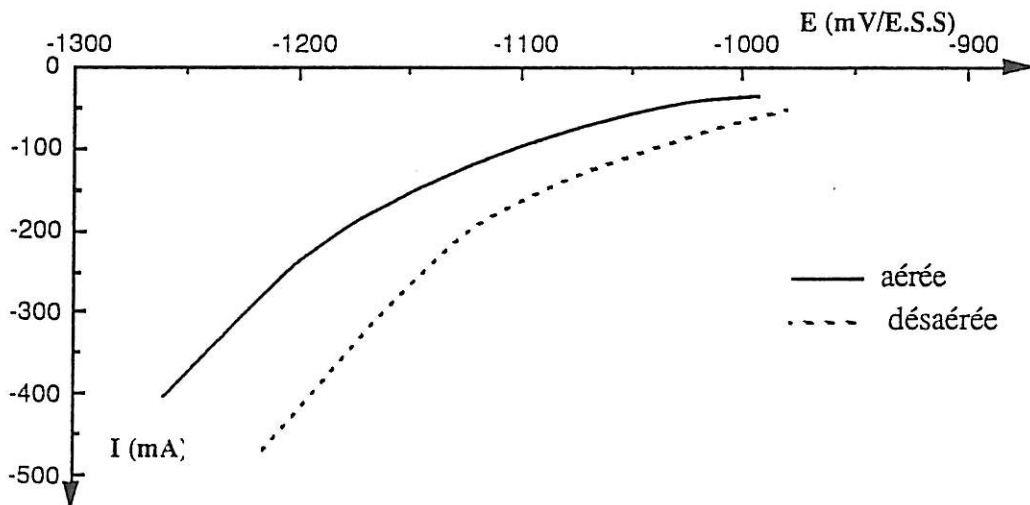


FIGURE III.5 : Influence de l'oxygène dissous ; acier 42CD4 recuit,  $S=2,51cm^2$ ,  $v_b = 50 mV/mn$ ,  $H_2SO_4$  1N.

Sur la figure III.5, on constate une grande influence de l'oxygène dissous sur la courbe de dégagement d'hydrogène. En effet, pour un même potentiel, l'intensité de courant de réduction d'hydrogène est plus élevée en milieu désaéré qu'en milieu non désaéré. Ceci signifie que l'oxygène "inhibe" dans une certaine mesure le dégagement d'hydrogène. Le rapport des intensités  $I_1/I_2$  (en milieu désaéré  $I_1$ , et en milieu aéré  $I_2$ ) est voisin de 2 dans tout le domaine de potentiel.

#### III.1.4. Influence de l'évolution de l'état de surface

Les courbes de polarisation représentées aux figures III.6 et III.7 corrigées de la chute ohmique ont été obtenues en régime potentiocinétique en imposant des cycles de potentiel, linéaires en fonction du temps, à la vitesse de 50 mV/mn. L'essai commence en imposant une tension  $V = -1500$  mV/E.S.S, et le balayage à 50 mV/mn vers le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (cycle "aller") s'effectue immédiatement.

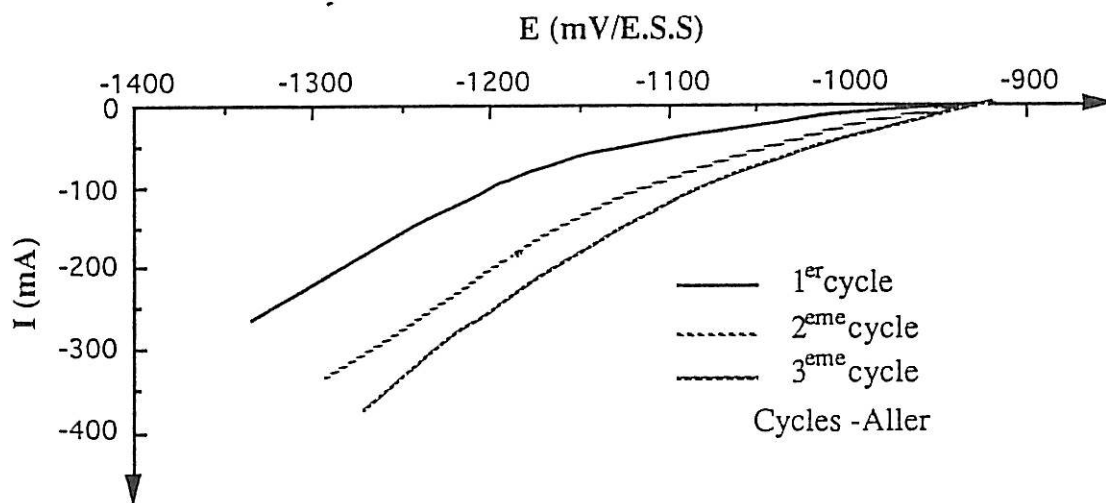


FIGURE III.6: Influence de l'état de surface ; acier 42CD4 recuit,  $S = 2,51 \text{ cm}^2$ , cycles "aller",  $v_b = 50 \text{ mV/mn}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N non désaéré.

Les 3 courbes représentées à la figure III.7 correspondent aux 3 tracés successifs du potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$ , vers le potentiel  $V = -1500$  mV/E.S.S. (cycles "retour").

Dans les deux cas les trois tracés ont la même allure globale, mais se trouvent décalés vers des intensités supérieures au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Par exemple, à potentiel identique (-1267 mV/E.S.S), voir figure III.6, le courant global vaut -172 mA au premier passage, puis -288 mA au deuxième passage et -354 mA au troisième passage. Il y a donc une augmentation de l'activité de la surface.

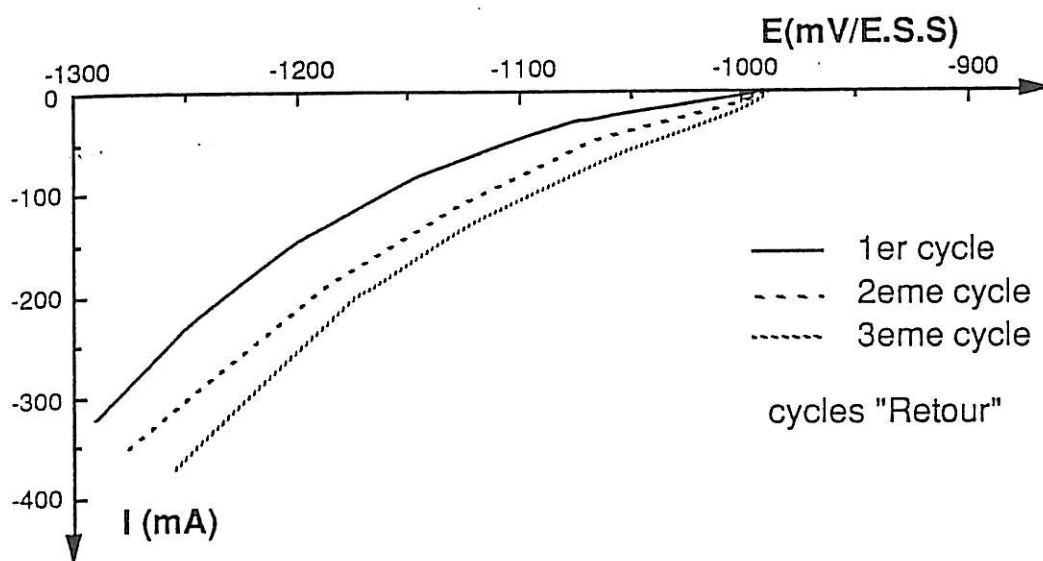


FIGURE III.7 : Influence de l'état de surface ; acier 42CD4 recuit,  $S = 2,51 \text{ cm}^2$ , cycles "retour",  $v_b = 50 \text{ mV/mn}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1N}$  non désaéré..

Aux alentours du potentiel de corrosion, à  $V = -1000 \text{ mV/E.S.S.}$ , le courant global passe de  $-18 \text{ mA}$  au premier cycle de balayage à une valeur de  $-36 \text{ mA}$  au deuxième cycle et à  $-50 \text{ mA}$  au troisième cycle. L'augmentation de l'activité de la surface entre deux cycles successifs est donc plus importante à  $-1000 \text{ mV/E.S.S.}$ , si l'on compare les rapports des courants à  $-1000 \text{ mV/E.S.S.}$  et à  $-1267 \text{ mV/E.S.S.}$ .

Si l'influence de l'état de surface et de sa modification au cours des cycles successifs était prépondérante, on aurait observé une évolution monotone du courant cathodique au cours des cycles "aller-retour". L'évolution observée (figure III.2) montre que c'est l'influence de la vitesse de balayage qui est déterminante sur la position relative des courbes. La réaction de réduction d'hydrogène n'est donc pas stationnaire, à des vitesses de balayage supérieures à  $10 \text{ mV/min}$ .

### III.1.5. Evolution du potentiel lors de maintiens intensostatiques

On constate sur la figure III.8 qui représente l'évolution du potentiel  $V$  au cours du temps, une dérive importante durant les deux premières heures vers des potentiels plus anodiques.

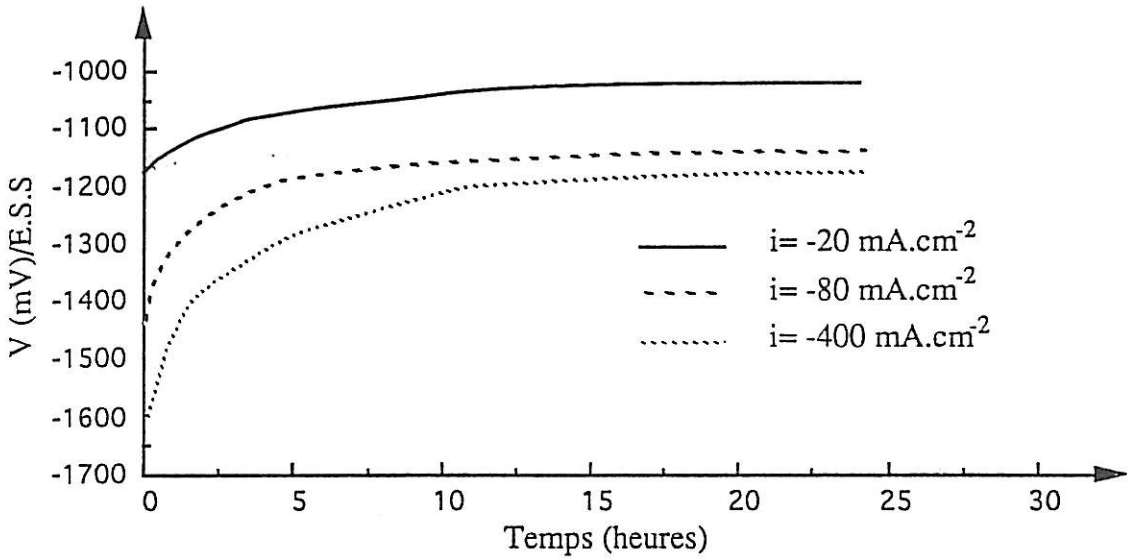


FIGURE III.8 : Evolution du potentiel moyen  $V$ , sous maintien intensitostatique ; acier 42CD4 recuit ;  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $S = 2,51 \text{ cm}^2$ .

L'allure générale de la dérive est la même quelle que soit la densité de courant imposée. Cette dérive (vers des surtensions plus faibles) est cohérente avec les résultats de balayage successifs et correspond bien à une augmentation de l'activité superficielle.

La vitesse de dérive du potentiel initial paraît croître quand la densité de courant imposé  $i$  croît. En revanche, et indépendamment de la valeur de  $i$ , la vitesse de la dérive diminue de moitié au bout de deux heures et tend au bout de cinq heures vers des valeurs de l'ordre de 0.1, 0.2, 0.6 mV/mn, pour ,respectivement :  $i = - 20$ ,  $- 80$  et  $- 400 \text{ mA./cm}^2$ .

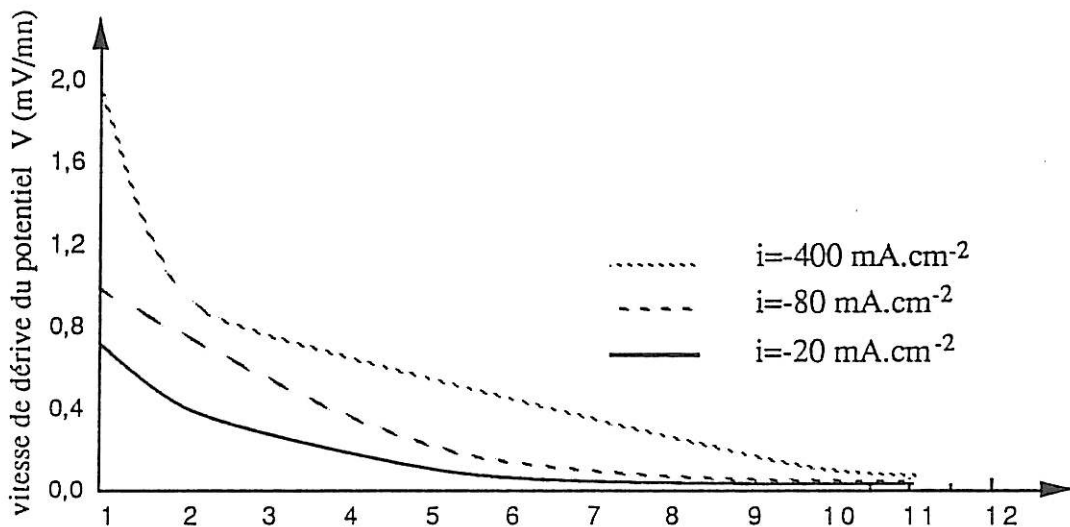


FIGURE III.9 : Vitesse de dérive du potentiel  $V$ , sous maintien intensitostatique ; acier 42CD4 recuit ;  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $S = 2,51 \text{ cm}^2$ .

Le système électrochimique continue toujours à dériver à vitesse constante (de l'ordre de 0.2mV/mn), laquelle est atteinte plus au moins rapidement suivant le courant imposé: 10 heures pour  $i = - 400 \text{ mA/cm}^2$ , 7 heures pour  $i = - 80 \text{ mA/cm}^2$  et 5 heures pour  $i = - 20 \text{ mA/cm}^2$ .

En milieu désaéré, à long terme, à l'opposé de ce qui se passe en milieu non désaéré, la surtension tend à augmenter au cours du temps à courant imposé. L'activité de la surface tend donc à décroître au cours du temps, contrairement à l'évolution observée en milieu non désaéré.

Le potentiel atteint de faibles vitesses de dérive à des temps plus courts qu'en milieu non désaéré. Par exemple, à une densité de courant de  $- 80 \text{ mA/cm}^2$ , ce temps est de 5 heures en milieu désaéré, alors qu'il est de 7 à 8 heures en milieu non désaéré.

### III.2. ETUDE DU COMPORTEMENT ALEATOIRE D'UNE ELECTRODE VERTICALE EN ACIER 42CD4

Le potentiel mesuré entre une électrode de travail "productrice d'hydrogène", polarisée en régime galvanostatique, et une électrode de référence :  $V = V_{E.T} - V_{REF} = V_0 + \Delta v$ , comporte une composante continue  $V_0$  et une composante fluctuante  $\Delta v$ . Cette dernière composante est due à la modification continuelle de la configuration des bulles à la surface de l'électrode de travail (acier 42CD4 sous polarisation cathodique).

Au cours de cette partie, nous nous efforcerons de préciser l'origine de ces fluctuations de potentiel en l'absence de toute contrainte mécanique sur l'électrode : nous serons alors à même au chapitre IV d'étudier l'influence d'une contrainte sur les fluctuations de potentiel et donc sur le dégagement des bulles d'hydrogène.

Pour cela nous préciserons dans un premier temps les différentes origines des fluctuations de potentiel. Ensuite nous analyserons les fluctuations d'origine ohmique par l'intermédiaire des d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte mesurées pour diverses conditions expérimentales. Dans la dernière partie nous étudierons les fluctuations de potentiel d'origine non ohmique, pour les mêmes conditions expérimentales ; nous serons alors capables de quantifier l'importance des contributions ohmiques et non ohmiques dans les fluctuations de potentiel  $\Delta v$  mesurées.

### III.2.1. LES DIFFERENTES SOURCES DE FLUCTUATIONS

Lorsque le courant d'électrolyse  $I$  est imposé, les fluctuations de potentiel se décomposent, comme il a été indiqué au chapitre II, en deux termes selon la relation

$$\Delta v = \Delta R_e I + \Delta e. \quad (\text{III.1})$$

le premier terme représentant les fluctuations de chute ohmique, et le second les fluctuations du potentiel faradique.

Pour les conditions expérimentales dans lesquelles ont été étudiés les dégagements de bulles d'hydrogène sur une électrode verticale (en particulier une température constante) l'origine des fluctuations de potentiel provoquées par la formation et le départ des bulles peut se résumer à des perturbations des lignes de courant qui prennent en compte des effets ohmiques, des effets de concentration et des effets d'interaction entre le métal et l'hydrogène.

#### III.2.1.1. Perturbations des lignes de courant

En l'absence de bulles les lignes de courant atteignent la surface active de l'électrode perpendiculairement à celle-ci : l'électrode est dite uniformément accessible. La présence de bulles sur la surface rompt cette uniformité car elle modifie les distributions primaire, secondaire et tertiaire des lignes de courant.

##### *Distribution primaire des lignes de courant*

La distribution de la densité de courant locale autour et au dessous d'une bulle de gaz à la surface du matériau, qui correspond au champ primaire a été calculée par Dukovic [29] et est représentée dans la figure III.10. La surface écrantée par la bulle se trouve alors à une densité de courant non uniforme. Ceci se traduit par la présence d'une surtension ohmique  $\Delta R_e I$ .

Pour simplifier le problème, on assimile cette distribution à une distribution uniforme en dehors d'une surface  $\Delta S_e$  sous la bulle où la densité de courant est nulle.



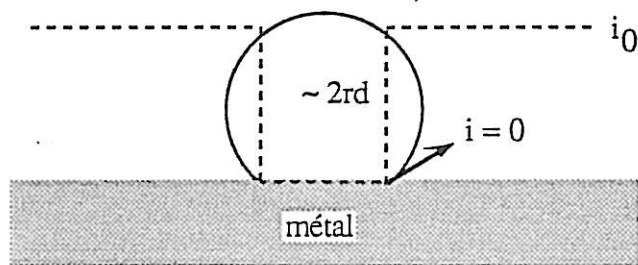


Figure III.10 : Distribution des lignes du courant autour et au dessous d'une bulle.

Notons bien que cette surface équivalente  $\Delta S_e$  n'a pas de réalité physique : elle traduit simplement la perturbation des lignes de courant par une diminution de la surface active de l'électrode. A cette variation de surface  $\Delta S_e$  correspond une augmentation de la résistance d'électrolyte  $\Delta R_e$  qui induit une augmentation de la surtension ohmique  $\Delta R_e I$ .

Dans sa thèse [32], Sahar a mesuré l'augmentation de résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille de verre (de rayon  $r_b$ ) sur une électrode à disque horizontale dont la surface est orientée vers le haut ; il montre que  $\Delta R_e$  est proportionnelle à la surface projetée de la bille. C'est à dire que l'effet d'écrantage de la bille se traduit par une diminution de la surface active de l'électrode d'une quantité  $\Delta S_e$  de l'ordre de 60 % de la surface projetée de la bille  $\pi r_b^2$ .

Précisons enfin que les fluctuations de résistance d'électrolyte provoquées par la formation, la croissance et le départ des bulles sur une électrode, qui correspondent donc aux perturbations des lignes de courant primaire, ne dépendent pas des réactions électrochimiques se déroulant à la surface de l'électrode, mais uniquement de la modification continue de la "géométrie" de l'ensemble électrode + bulles, que par la suite on assimilera, pour simplifier, à des fluctuations de surface active de l'électrode.

### *Distributions secondaire et tertiaire des lignes de courant*

Les bulles perturbent également les distributions secondaire et tertiaire des lignes de courant, qui prennent en compte la cinétique des réactions électrochimiques sur la surface et le transport de matière.

La distribution non uniforme des lignes de courant sous une bulle peut être prise en compte, en premier lieu, par un effet d'écrantage de la surface, c'est à dire, comme au paragraphe précédent, par une diminution de la surface active de l'électrode. D'autre part une densité de courant plus faible sous la bulle conduit à l'établissement d'un potentiel plus anodique, et donc à une modification locale du comportement électrochimique de

l'acier. Après le départ de la bulle les lignes de courant se redistribuent à l'endroit quitté par la bulle, ce qui conduit à une variation du potentiel faradique  $\Delta e(t)$ , présentée en détail dans le paragraphe intitulé "fluctuations du potentiel dues à l'interaction métal-hydrogène". Enfin, l'agitation de l'électrolyte due au mouvement des bulles provoque des fluctuations de la concentration en hydrogène dissous près de l'électrode, à l'origine des fluctuations de la surtension de concentration en hydrogène, présentées dans le paragraphe suivant..

### III.2.1.2. Fluctuations de la surtension de concentration

Les fluctuations de surtension de concentration du gaz dissous  $\Delta \eta_c$  sont dues au changement permanent de la distribution de la concentration en hydrogène dissous à la surface de l'électrode, provoqué par le départ des bulles. Ces fluctuations de concentration locale induisent des fluctuations de la résistance de transfert,  $\Delta R_t$ , et donc des fluctuations du potentiel faradique  $\Delta e$ . Par contre elles n'ont aucune influence sur la résistance d'électrolyte qui dépend de la géométrie de l'ensemble électrode + bulles . Notons que dans ce travail on négligera l'influence des variations de concentration des protons car leur concentration est élevée dans l'électrolyte utilisé ( $H_2SO_4$  1N).

Nous présentons ici un modèle qui permet d'obtenir une expression approchée de la variation de la surtension de concentration  $\Delta \eta_c$  correspondant au départ d'une bulle. Ce modèle peut paraître quelque peu simpliste, mais il a pour but essentiellement de montrer quels sont les paramètres dont dépend  $\Delta \eta_c$ , et pas d'estimer quantitativement ces paramètres. Dans ce modèle, nous avons modélisé le profil de la concentration  $C_g$  du gaz sur l'électrode près d'une bulle par un créneau (figure III.11). La largeur de ce créneau sera prise égale au diamètre de la bulle  $2r_d$ .

$C_1$  représente ici une concentration moyenne en gaz dissous sous la bulle alors que  $C_2$  représente la concentration en gaz dissous sur l'électrode à des endroits proches de la bulle : cette concentration  $C_2$  est donc en pratique la concentration de sursaturation ; par ailleurs, en tout point de la bulle s'opère le changement de phase liquide/gaz, la concentration est donc la concentration de saturation  $C_{g \text{ sat}}$ .

Après le départ de la bulle, la concentration en gaz dissous augmente dans la région libérée par la bulle jusqu'à atteindre la concentration de sursaturation  $C_2$ .

La surtension locale  $\eta_c$  étant donnée par la loi de Nernst, la surtension moyenne vue par l'électrode de référence avant le départ de la bulle s'obtient en moyennant  $\eta_c$  sur la surface de l'électrode :

$$\overline{\eta_{c \text{ av.}}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{g \text{ av.}}}{c_{g \text{ sat}}} = -\frac{RT}{2F} [\overline{\ln(c_{g \text{ av.}})} - \ln(c_{g \text{ sat}})] \quad (\text{III.2})$$

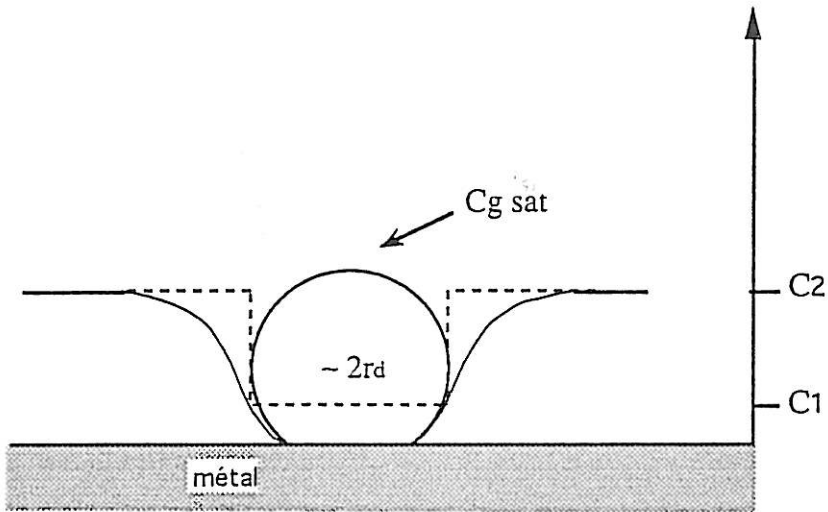


FIGURE III.11 : Distribution de la concentration locale en gaz dissous sur la surface (trait plein : profil réel, trait pointillé : profil approché).

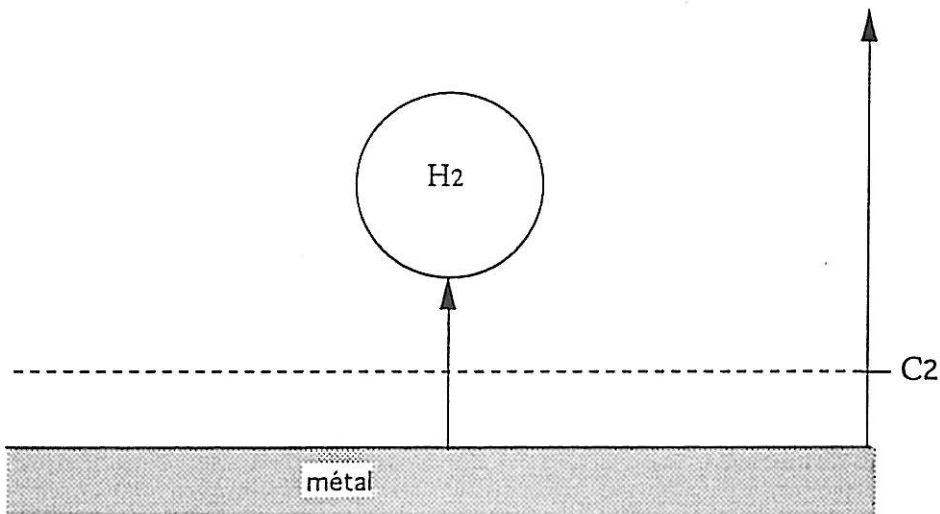


FIGURE III.12 : Distribution uniforme de la concentration locale en gaz dissous sur la surface, après le départ de la bulle.

Dans le cas d'une électrode de surface  $S$ , considérons une bulle de rayon  $r_d$  (figure III.13) avant son départ, et notons  $C_3$  la concentration moyenne en gaz dissous sur la surface de l'électrode non écartée par la bulle (rappelons que la concentration moyenne sous la bulle est prise égale à  $C_1$ ) :

$$\overline{\eta}_{c_{av.}} = -\frac{RT}{2F} \left[ \frac{\pi r_d^2 \ln c_1 + (S - \pi r_d^2) \ln c_3}{S} - \ln c_{gsat} \right] \quad (\text{III.3})$$

Après le départ de la bulle (figure III.13), la surtension moyenne vue par l'électrode de référence s'écrit alors :

$$\overline{\eta}_{c_{ap}} = -\frac{RT}{2F} [\overline{\ln(c_{g_{ap}})} - \ln(c_{g_{sat}})] \quad (\text{III.4})$$

avec

$$\overline{\ln(c_{g_{ap}})} = \frac{\pi r_d^2 \ln c_2 + (S - \pi r_d^2) \ln c_3}{S} \quad (\text{III.5})$$

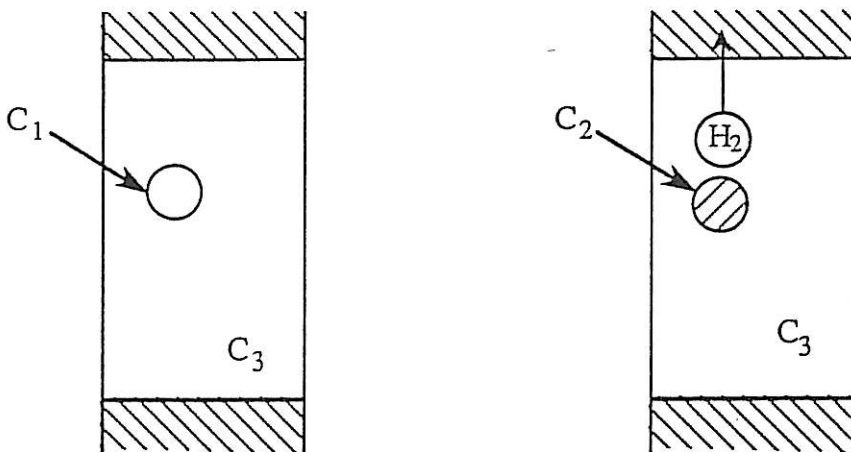


Figure III.13 : Distribution des concentrations locales en gaz dissous sur l'électrode avant et après le départ de la bulle de rayon  $r_d$ .

La variation de la surtension moyenne (vue par l'électrode de référence) due au départ de la bulle s'écrit :

$$\overline{\Delta\eta_c} = \overline{\eta_{c\text{ ap.}}} - \overline{\eta_{c\text{ av.}}} = -\frac{RT}{2F} (\overline{\ln(c_{g\text{ ap.}})} - \overline{\ln(c_{g\text{ av.}})}) \quad (\text{III.6})$$

$$= -\frac{RT}{2F} \left[ \frac{\pi r_d^2 \ln c_2 + (S - \pi r_d^2) \ln c_3 - \pi r_d^2 \ln c_1 - (S - \pi r_d^2) \ln c_3}{S} \right] \quad (\text{III.7})$$

$$\text{Soit : } \quad \overline{\Delta\eta_c} = -\frac{RT}{2F} \frac{\pi r_d^2}{S} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{III.8})$$

Ce calcul de la variation de la surtension moyenne de concentration en gaz dissous, due au départ de la bulle, suppose en particulier que le transport de matière en hydrogène est instantané après le départ de la bulle. Comme il a été précisé plus haut, la formule que nous proposons ici n'est pas à prendre à la lettre, mais elle nous permet quand même d'obtenir les informations suivantes :

- les variations  $\Delta\eta_c$  de concentration sont de signe "négatif" (déplacement du potentiel vers un potentiel plus cathodique), contrairement au terme de chute ohmique  $\Delta R_e I$  qui présente un signe positif : en effet lorsque la bulle quitte la surface, la variation de résistance d'électrolyte est négative mais le courant de dégagement d'hydrogène est lui aussi négatif. Retenons que les fluctuations de surface active et de concentration jouent en sens contraire sur le potentiel global mesuré.

- la variation  $\Delta\eta_c$  est proportionnelle au carré du rayon de la bulle ; cette variation peut alors être importante lorsque de grosses bulles de gaz quittent l'électrode.

- enfin, l'effet de la concentration en gaz dissous intervient dans  $\Delta\eta_c$  par le logarithme du rapport  $C_2/C_1$  entre la concentration de sursaturation et la concentration moyenne sous la bulle avant son départ.

### III.2.1.3. Fluctuations de potentiel dues à l'interaction métal-hydrogène

L'acier 42CD4 est un matériau fragilisable, c'est à dire que ses propriétés mécaniques sont modifiées par la présence de l'hydrogène au sein de son réseau. Lorsque le matériau est sous polarisation cathodique, une partie de l'hydrogène formé par

réduction cathodique des protons  $H^+$ , se dégage sous forme de gaz, une autre partie reste sous forme dissoute et une dernière partie diffuse à l'intérieur du matériau.

Si l'on considère une bulle au cours de sa croissance, la densité de courant sous la bulle tend vers zéro au pied de la bulle et le potentiel à cet endroit se rapproche du potentiel de corrosion et devient donc plus anodique que le potentiel appliqué : ceci provoque une dissolution des premières couches du matériau, les plus chargées en hydrogène. Sans vouloir anticiper sur les résultats expérimentaux, on peut noter dans certaines conditions l'apparition d'une couche noire sur l'électrode traduisant une légère dissolution y compris à forte protection cathodique (densité de courant - 80 mA.cm<sup>-2</sup>).

Par ailleurs, la dissolution des premières couches du métal est précédée d'un appauvrissement de ces couches en hydrogène qui est désorbé dans l'électrolyte : Beaunier a montré en effet [73], en travaillant sur un matériau biphasé, une phase étant chargée en hydrogène et l'autre non, qu'il y avait une dissolution préférentielle de la phase qui n'est pas chargée en hydrogène, la présence de l'hydrogène dans l'autre phase rendant celle-ci plus noble. Enfin, à l'interface métal-gaz dans la bulle on peut penser qu'une partie de l'hydrogène atomique se désorbe directement en hydrogène dans la bulle.

Ces phénomènes conduisent donc à un appauvrissement en hydrogène dans le métal sous la bulle. Après le départ de la bulle, la densité de courant augmente fortement à l'endroit quitté par la bulle, où la surtension est plus faible, ce qui contribue à recharger en hydrogène les premières couches du matériau, et cette zone retrouve le potentiel cathodique de polarisation (à moins qu'une bulle ne réapparaisse aussitôt à cet endroit) ; Sous l'effet continu de la formation et du départ de nouvelles bulles, le matériau voit donc sa concentration en hydrogène dans les premières couches fluctuer continuellement. Les fluctuations de potentiel provoquées par ce phénomène seront notées  $\Delta e_{IMH}$  (IMH : interaction métal-hydrogène) : elles constituent une des composantes des fluctuations de potentiel  $\Delta e$  d'origine faradique.

Comme dans le paragraphe précédent, on peut effectuer un calcul très approximatif de la variation de potentiel  $\Delta e_{IMH}$  provoquée par le départ d'une bulle de rayon  $r_d$ . Si l'on désigne par  $V_1$  le potentiel moyen sous la bulle,  $V_3$  le potentiel moyen sur le reste de l'électrode de surface  $S$ , et  $V_0$  le potentiel de polarisation (supposé atteint à l'endroit quitté par la bulle dès son départ), la variation du potentiel moyen vu par l'électrode de référence s'écrit :

$$\Delta e = \overline{e_{ap}} - \overline{e_{av}} = \frac{v_3 \left( s - \pi r_d^2 \right) + v_0 \pi r_d^2}{s} - \frac{v_3 \left( s - \pi r_d^2 \right) + v_1 \pi r_d^2}{s}$$

$$\Delta e = (v_0 - v_1) \frac{\pi r_d^2}{s} \quad (\text{III.9})$$

On peut donc remarquer que le signe de cette variation de potentiel  $\Delta e_{IMH}$  est négatif, puisque le potentiel  $V_1$  est plus anodique que  $V_0$  ; par ailleurs,  $\Delta e_{IMH}$  étant proportionnelle à  $r_d^2$ , les fluctuations de potentiel dues à l'interaction métal-hydrogène sont d'autant plus importantes que les bulles sont grosses.

#### III.2.1.4. Synthèse des sources de fluctuations

Les fluctuations du potentiel global  $\Delta v(t)$  se composent des fluctuations de chute ohmique  $\Delta Re(t)I$  et des fluctuations de potentiel  $\Delta e(t)$  d'origine non ohmique, selon la relation :

$$\Delta v(t) = \Delta Re(t) I + \Delta e(t) \quad (\text{III.1})$$

Les enregistrements temporels et les d.s.p. de ces différentes grandeurs pouvant être déterminés expérimentalement (voir chapitre II).

Les fluctuations de chute ohmique proviennent de l'effet d'écrantage des bulles qui perturbent les lignes de courant, ces perturbations pouvant être assimilées à des fluctuations de la surface active de l'électrode. Les fluctuations de potentiel faradique  $\Delta e(t)$  résultent de la combinaison des trois effets suivants :

- l'écrantage des bulles, qui se traduit par des fluctuations de la surface active ; en polarisation cathodique, le départ des bulles provoque une variation de potentiel positive (effet polarisant) ;

- la concentration en hydrogène dissous sur la surface de l'électrode, qui fluctue et induit des fluctuations de la surtension de concentration : le départ d'une bulle provoque une variation de potentiel  $\Delta \eta_c$  négative (effet dépolarisant) ;

- l'interaction entre le métal et l'hydrogène, c'est à dire l'appauvrissement des premières couches de métal en hydrogène dû à la présence de la bulle. Le départ d'une bulle donne un effet dépolarisant ( $\Delta e_{\text{IMH}} < 0$ ).

Il faut préciser qu'il est impossible de dire, à l'heure actuelle, comment les trois composantes de fluctuations de potentiel  $\Delta e$  dues à ces trois effets se combinent et en particulier si elles sont additives.

Pour terminer, remarquons que ces trois effets conduisent à des fluctuations  $\Delta R_t$  de la résistance de transfert de l'électrode car celle-ci dépend de la surface active de l'électrode, de la concentration des espèces à la surface et de la réactivité de l'électrode qui n'est pas uniforme sous les bulles. Mais il n'est pas encore démontré que les fluctuations de potentiel faradique  $\Delta e$  se réduisent au terme  $\Delta R_t I$  en régime galvanostatique. Dans l'avenir, la mise au point de la mesure simultanée des trois grandeurs  $\Delta v(t)$ ,  $\Delta R_e(t)$ ,  $\Delta R_t(t)$ , qui est réalisable au moins dans la gamme des basses fréquences, permettra de répondre à la question.

### III.2.2. Analyse des fluctuations de la résistance d'électrolyte

#### III.2.2.1. Modélisation des fluctuations de la résistance d'électrolyte.

Pour modéliser les fluctuations de résistance d'électrolyte, il faut considérer les deux cas de figure suivants :

- dans le premier cas, la bulle de gaz, après son détachement de la surface de l'électrode, n'a plus d'influence sur la résistance d'électrolyte. Ceci est vrai dans le cas des électrodes cylindriques verticales dont la hauteur est faible, par exemple de l'ordre de la taille des bulles.

- dans le deuxième cas, la bulle d'hydrogène continue à avoir de l'influence sur la résistance d'électrolyte, ce qui se passe effectivement sur des électrodes cylindriques de hauteur grande devant la taille des bulles. Dans ces conditions la bulle, après s'être détachée de la surface de l'électrode, longe l'électrode avant de la quitter dans sa partie supérieure.



### a. Modélisation pour une petite électrode

La modélisation des fluctuations de résistance d'électrolyte dans le cas où la bulle après son détachement n'a plus d'influence sur  $R_e$  est proche de celle effectuée dans la thèse de Sahar [32] (voir chapitre I). Dans cette modélisation, le signal aléatoire représentant la résistance d'électrolyte est composé d'une montée linéaire correspondant à la croissance de l'ensemble des bulles sur l'électrode, entrecoupée de chutes raides, chacune correspondant au départ d'une bulle. La d.s.p. correspondant à ce signal est constituée d'un plateau basse fréquence suivi d'une décroissance en  $1/f^2$ .

$$\psi_{R_e}(f) = \frac{2 \lambda \langle \Delta R_e^2 \rangle}{\lambda^2 + 4 \pi^2 f^2} \quad (\text{III.10})$$

Le niveau basse fréquence  $\psi_{R_e}(0) = 2/\lambda \langle \Delta R_e^2 \rangle$  est relié à la taille des bulles par la valeur moyenne du carré de l'amplitude des sauts  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  ; la fréquence de coupure permet d'estimer la fréquence de libération des bulles  $\lambda$  (nombre de bulles se dégageant par unité de temps), par la relation :

$$\lambda = 2\pi f_c. \quad (\text{III.11})$$

En exploitant le spectre on peut remonter à la taille moyenne des bulles lorsqu'elles se dégagent et au rendement du dégagement gazeux. En effet, ayant déterminé  $\lambda$  et  $\psi_{R_e}(0)$ , nous pouvons déduire la valeur de  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  à partir de la formule :

$$\langle \Delta R_e^2 \rangle = \lambda/2 \cdot \psi_{R_e}(0) = \pi f_c \psi_{R_e}(0) \quad (\text{III.12})$$

Par ailleurs, on considère que la variation de résistance d'électrolyte  $\Delta R_e$  due à la présence de la bulle traduit une variation  $\Delta S$  de la surface active (cette idée a été développée au paragraphe III.2.1.1), et que ces variations sont liées par

$$\Delta R_e/R_e = \Delta S/S \quad (\text{III.13})$$

où  $R_e$  et  $S$  sont les valeurs moyennes de la résistance d'électrolyte et de la surface. En posant des billes de verre sur une électrode à disque horizontale, Sahar a montré [31, 32] que la variation de surface  $\Delta S$  due à l'écrantage de la bille est proportionnelle à la surface de la bille :

$$\Delta S = \alpha_e \pi r_b^2 \quad (\text{III.14})$$

où le coefficient de proportionnalité  $\alpha_e$  est de l'ordre de 80%.

Ainsi le rayon de la bulle qui, se détachant de l'électrode, provoque la variation  $\Delta R_e$  de résistance d'électrolyte s'écrit :

$$r_d = \sqrt{\Delta R_e} \left( \frac{S}{R_e \alpha_e \pi} \right)^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

Le calcul du rayon moyen de détachement des bulles  $\langle r_d \rangle$  suppose donc la connaissance de la quantité  $\langle \Delta R_e \rangle$ , alors que seule la quantité  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  peut être estimée à partir des spectres. On est donc conduit à effectuer l'approximation suivante :

$$\langle \sqrt{\Delta R_e} \rangle \equiv \langle \Delta R_e^2 \rangle^{1/4} \quad (\text{III.16})$$

L'erreur commise dans ce cas s'écrit :

$$\varepsilon = \left| \frac{\langle \Delta R_e^2 \rangle^{1/4} - \langle \sqrt{\Delta R_e} \rangle}{\sqrt{\Delta R_e}} \right| \quad (\text{III.17})$$

Elle peut être estimée facilement dans deux situations opposées, lorsque la densité de probabilité de l'amplitude  $\Delta R_e$  des sauts est :

- uniforme (autant de petites bulles que de grosses) :

$$\varepsilon = \frac{3^{3/4}}{2} - 1 = 14\%$$

- exponentielle (beaucoup plus de petites bulles que de grosses) :

$$\varepsilon = \frac{2^{5/4}}{\sqrt{\pi}} - 1 = 34\%$$

De plus lorsque les tailles des bulles sont très voisines, l'erreur est alors beaucoup plus faible. Ce calcul d'erreur montre que l'estimation de la taille moyenne des bulles à partir des spectres par l'expression suivante (relations III.12 et III.15) :

$$\langle r_d \rangle = \left( \frac{S}{R_e \alpha_e \pi} \right)^{1/2} \left( \pi f_c \Psi_{R_e}(0) \right)^{1/4} \quad (\text{III.18})$$

est effectuée avec une précision de l'ordre de 20 à 30%.

Connaissant le rayon moyen de détachement de la bulle  $\langle r_d \rangle$  et la fréquence de libération des bulles  $\lambda$  nous pouvons alors calculer le volume d'hydrogène dégagé sous forme de bulles par unité de temps selon la relation suivante :

$$V_g = \lambda \frac{4}{3} \pi \langle r_d \rangle^3 \quad (\text{III.19})$$

qui suppose une approximation du même type que pour la relation III.16 :

$$\langle r_d^3 \rangle = \langle r_d \rangle^3.$$

Le rendement du dégagement, c'est à dire la part de l'hydrogène produit dégagé sous forme gazeuse, s'écrit donc :

$$r = V_g/V_t = \frac{4}{3} \lambda \pi nF / IV_0 \langle r_d \rangle^3 \quad (\text{III.20})$$

$V_t$  étant le volume équivalent de gaz produit par unité de temps, donné par la loi de Faraday :  $V_t = IV_0/nF$

avec :  $F$  : constante de Faraday = 96500 C

$n$  : nombre d'électrons échangés lors de la réaction globale de production de gaz :

$$n = 2$$

$I$  : courant global d'électrolyse

$V_0$  : volume molaire du gaz = 24,5 l à 1 atm et à température ambiante (on suppose la pression dans les bulles proche d'une atmosphère au moment où elles se détachent).

La modélisation dans ce premier cas permet de caractériser le dégagement gazeux sans trop de difficultés. Cependant, dans le cas où la bulle continue à perturber les lignes de courant même après s'être détachée de l'électrode, la modélisation est beaucoup plus complexe.

### b. Modélisation pour une grande électrode

En effet au cours de son ascension le long de l'électrode, la bulle écrante encore celle-ci, mais de façon moindre que lorsqu'elle est attachée ; de plus, la bulle percute d'autres bulles en train de croître sur la surface. Le transitoire de résistance d'électrolyte correspondant au départ d'une bulle est vraisemblablement compliqué. De plus dans nos

conditions expérimentales, y compris à courant faible, un grand nombre de bulles se dégagent par unité de temps, et il est impossible d'observer la forme du transitoire élémentaire même sur des électrodes verticales, rectangulaires de faible largeur ( $550 \mu\text{m}$ ) et de hauteur  $1,3 \text{ mm}$  car leur taille reste grande devant la taille moyenne des bulles. Néanmoins sur cette petite électrode, nous avons pu enregistrer un transitoire correspondant au départ d'une très grosse bulle (diamètre  $600 \mu\text{m}$ ) qui se dégageait de façon répétitive sans doute sur un défaut situé sur le bas de l'électrode (figure III.14).

Nous observons sur cet enregistrement temporel une première portion (AB) pendant laquelle la bulle croît sur la surface ; l'écrantage de la bulle est alors maximal. Au point B la bulle se détache ; la portion BC (durée  $15 \text{ ms}$ ) correspond à l'ascension de la bulle le long de la surface : la bulle n'étant plus attachée sur l'électrode, les lignes de courant peuvent se refermer sur toute la surface et l'écrantage est moins important. La portion CD correspond au franchissement de la limite supérieure de l'électrode (voir les positions de la bulle aux points C et D dans la figure (III.14) : sa durée de  $5 \text{ ms}$  et le diamètre de la bulle  $600 \mu\text{m}$  permet d'estimer la vitesse d'ascension de la bulle à  $12 \text{ cm/s}$ . Sur la portion DE, la bulle n'écrante plus la surface de l'électrode.

Cet enregistrement temporel a alors été utilisé pour modéliser le dégagement d'hydrogène dans ces conditions. Cette modélisation est basée sur le transitoire théorique suivant (voir figures III.15 a et b). Ce transitoire montrant l'évolution de  $\Delta R_e$  en fonction du temps se décompose en trois périodes :

- la portion OB correspond au temps pendant lequel la bulle grossit tranquillement et écrante alors une portion de la surface active ; cette surface diminuant, nous avons alors une augmentation de la résistance d'électrolyte. D'après les relations (III.13 et III.14), la variation  $\Delta R_e$  est proportionnelle au carré du rayon de la bulle. Or lorsque la croissance de la bulle est limitée par l'apport par diffusion du gaz dissous, Scriven [74] a montré que le rayon de la bulle augmente en  $\sqrt{t}$ . On modélisera donc le transitoire de résistance d'électrolyte dans la portion OB par une montée linéaire.

- la portion BC correspond à l'écartement latéral de la bulle après son détachement, pendant le temps où la bulle longe l'électrode, avant d'atteindre sa partie supérieure ; la variation  $\Delta R_e$  est supposée linéaire puisque la variation de  $R_e$  dans l'enregistrement temporel de la figure III.14 l'est également. La durée de cette portion BC dépend de la distance entre la limite supérieure de l'électrode et l'endroit de germination de la bulle.

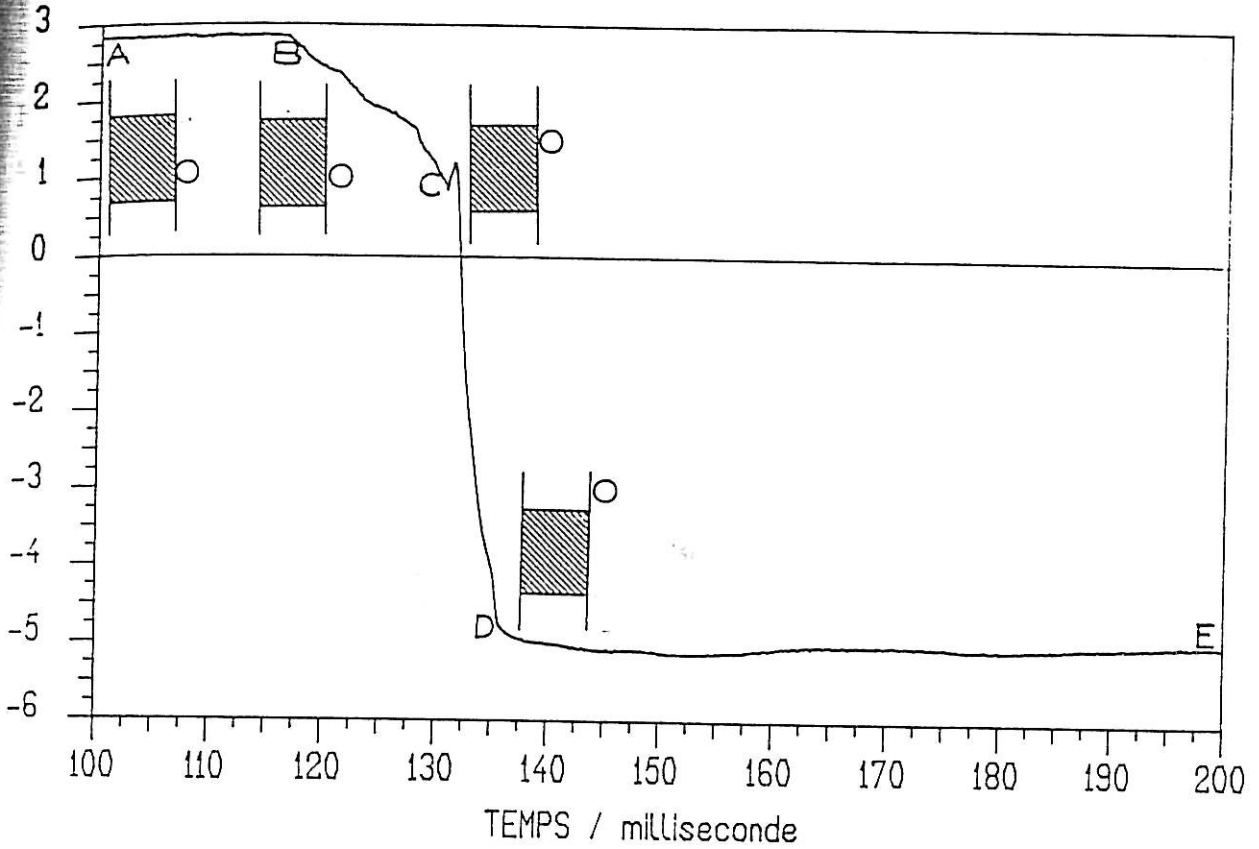


FIGURE III.14 : Enregistrement temporel des fluctuations de la résistance d'électrolyte due au dégagement d'hydrogène ; acier 42CD4 (état 1),  $h = 1,3 \text{ mm}$ , largeur =  $550 \mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1N}$  non désaéré,  $i = 15,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

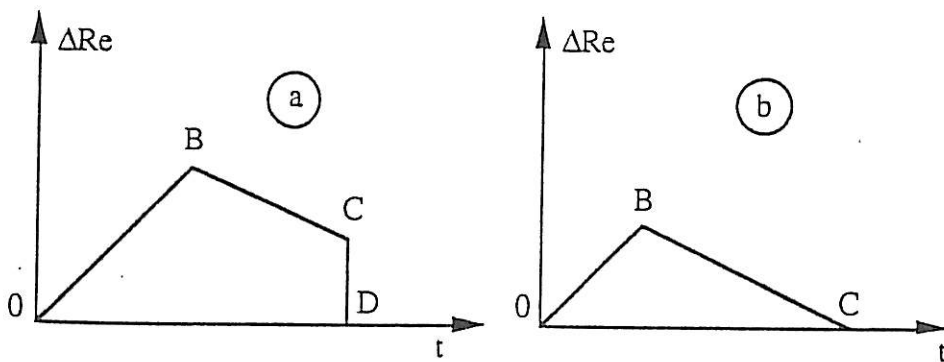


FIGURE III.15 : Transitoire temporel théorique de la résistance d'électrolyte caractéristique d'un dégagement gazeux.

*a* : grosse bulle

*b* : petite bulle

- la portion CD (figure III.15 a) correspond au franchissement rapide de la limite supérieure de l'électrode qui met fin à l'influence de la bulle sur la résistance d'électrolyte. En réalité cet effet n'est observé que pour les grosses bulles, car une petite bulle, après s'être écartée de l'électrode, peut très bien ne plus influencer la résistance d'électrolyte (figure III.15 b).

Notons bien que ces transitoires prennent en compte l'effet d'écrantage de la bulle au cours de son ascension le long de l'électrode, mais ignorent complètement le phénomène de décrochement des bulles attachées sur l'électrode, par les bulles mobiles.

Le calcul de la d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte à partir des transitoires  $R_e(t)$  modèles de la figure III.15 est présenté en annexe IV, avec les hypothèses concernant la modélisation du dégagement gazeux. L'expression fort complexe de  $\Psi_{Re}$  résultant de ce calcul a été simulée sur ordinateur. Afin de comparer ces simulations à un spectre expérimental précis, nous avons mesuré la d.s.p.  $\Psi_{Re}$  générée par le dégagement d'hydrogène sur une électrode d'acier 42CD4 de hauteur 3 mm, en milieu non désaéré, à une densité de courant de  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  en moyennant un grand nombre  $N$  de d.s.p. élémentaires ( $N = 500$  pour  $F_{\text{max}} = 500 \text{ Hz}$  et  $5 \text{ kHz}$  et  $N = 250$  pour  $F_{\text{max}} = 50 \text{ Hz}$ ). Le spectre obtenu (figure III.16) montre d'abord que la stationnarité du signal est excellente pendant la mesure qui a duré 2 heures puisque l'on obtient un recouplement excellent des d.s.p. obtenues dans des gammes de fréquence différentes. Ce spectre présente un plateau en basse fréquence, suivi d'une décroissance en  $1/f^{5/3}$  sur une gamme de fréquence très courte, puis une décroissance en  $1/f^3$  bien marquée et enfin d'une décroissance en  $1/f^2$  avant de présenter le plateau haute fréquence dû au bruit parasite de l'instrumentation de mesure. Il faut préciser que la notion de décroissance en  $1/f^\alpha$  (on parle aussi de pente  $-\alpha$ ) est pratique à utiliser pour décrire un spectre, mais est quelque peu contestable dans la mesure où on n'observe ces décroissances que sur des gammes de fréquence étroites.

La figure III.17 montre les d.s.p. normalisées simulées pour les valeurs suivantes des paramètres : hauteur d'électrode  $h = 3 \text{ mm}$ , vitesse d'ascension des bulles :  $w = 3 \text{ cm.s}^{-1}$ , pentes du transitoire  $R_e(t)$   $k_1 = k_2 = 1 \text{ ohm.s}^{-1}$ , fréquence de germination des bulles  $\mu = 1 \text{ s}^{-1}$  et fréquence de libération des bulles  $\lambda$  variant de 1 à  $1000 \text{ s}^{-1}$ . On observe que lorsque  $\lambda$  augmente, les d.s.p. présentent des décroissances de plus en plus fortes, variant de  $1/f^2$  à  $1/f^{3,5}$  : pour  $\lambda = 1 \text{ s}^{-1}$ , la durée de vie moyenne d'une bulle est longue (1 s), le transitoire  $R_e(t)$  le plus fréquent correspond à celui provoqué par une

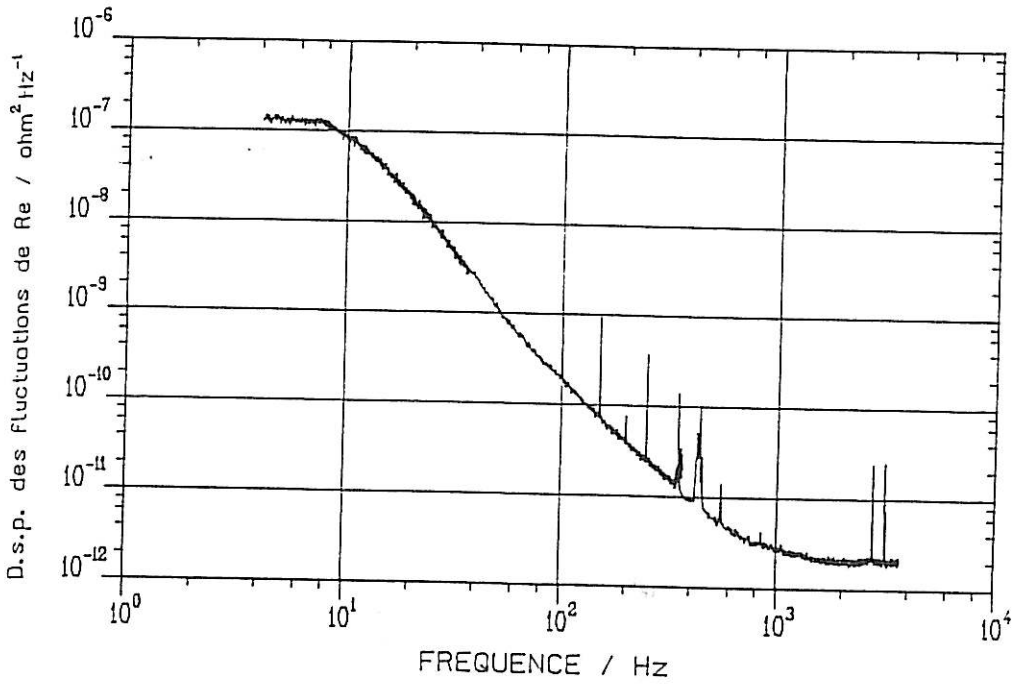


FIGURE III.16 : D.s.p. des fluctuations de la résistance d'électrolyte due au dégagement d'hydrogène ; acier 42CD4 (état 1),  $h = 3 \text{ mm}$ ,  $d_e = 4 \text{ mm}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1N}$  non désaéré,  $i = 100 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

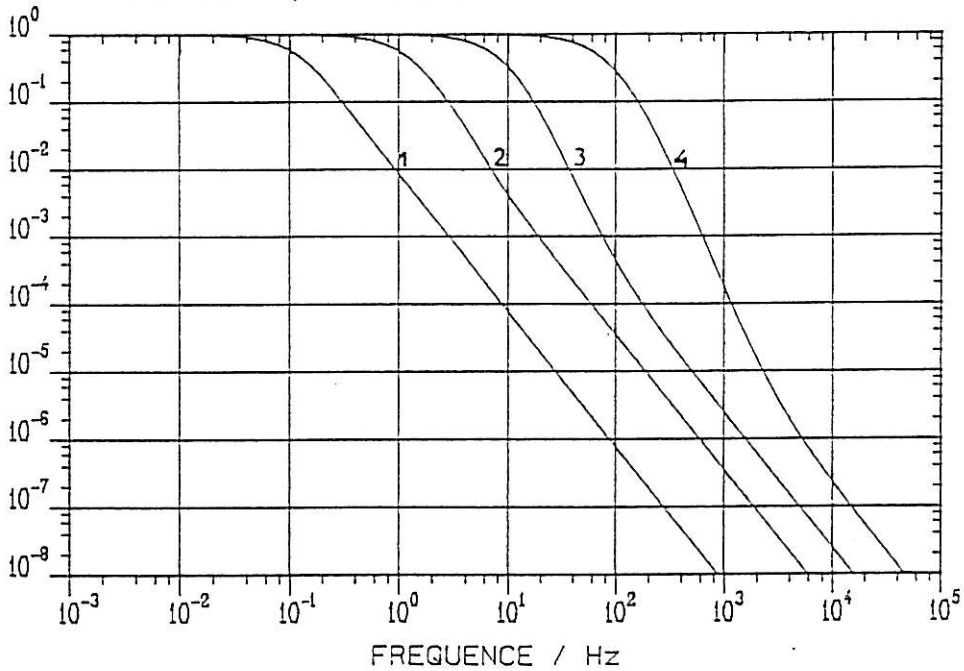


FIGURE III.17 : D.s.p. normalisée simulée des fluctuations de la résistance d'électrolyte représentées figure III.15 ;  $h = 3 \text{ mm}$ ,  $w = 3 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $k_1 = k_2 = 1 \text{ } \Omega.\text{s}^{-1}$ .  
 $n^{\circ 1} : \lambda = 1$      $n^{\circ 2} : \lambda = 10$      $n^{\circ 3} : \lambda = 100$      $n^{\circ 4} : \lambda = 1000$ .

grosse bulle (figure III.15 a) et la chute brutale du transitoire est à l'origine de la décroissance en  $1/f^2$  observée sur la d.s.p. ; au contraire pour  $\lambda = 1000 \text{ s}^{-1}$ , la durée de vie moyenne d'une bulle est très courte (1 ms), le transitoire  $R_e(t)$  le plus fréquent correspond à celui provoqué par les petites bulles (figure III.15 b) et l'absence de chute brutale à la fin du transitoire explique la très forte pente (- 3,5) observée sur la d.s.p.

Pour  $\lambda = 100 \text{ s}^{-1}$  on obtient une d.s.p.  $\psi_{Re}$  proche, dans sa forme, de la d.s.p. mesurée  $\psi_{Re}$  de la figure III.16 : on observe en effet la décroissance en  $1/f^3$  suivie de celle en  $1/f^2$ . Malheureusement il n'est pas possible de déterminer des valeurs des paramètres  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\mu$  et  $\lambda$  raisonnables (en particulier  $\lambda > 1000 \text{ s}^{-1}$ ) permettant d'obtenir une d.s.p. simulée proche de la d.s.p. mesurée (en particulier avec une fréquence de coupure  $f_c$  de l'ordre de 10 Hz).

Il faut en conclure que la modélisation du dégagement gazeux présentée dans ce travail n'est pas suffisamment réaliste ; deux points sont à revoir en priorité :

- le modèle doit absolument prendre en compte le phénomène de décrochement des bulles attachées sur l'électrode par les bulles montantes, qui imposent en grande partie la taille moyenne des bulles qui se dégagent (voir l'influence de la rotation de l'électrode au § III.2.2.2.7 ). Ceci nécessite de supprimer l'hypothèse d'indépendance (voir l'annexe IV) entre la position de la bulle sur l'électrode et sa durée de vie sur l'électrode, et peut être de modifier la forme des transitoires  $R_e(t)$  pour inclure l'effet sur la résistance d'électrolyte de la percussion de deux bulles.

- l'hypothèse selon laquelle la vitesse d'ascension des bulles est indépendante de leur taille. La figure suivante (figure III.18) montre une relation pratiquement linéaire entre cette vitesse et le diamètre de la bulle.

Cette courbe a été obtenue à partir d'observations photographiques particulières où deux macrophotos sont prises à des intervalles de temps très court (25  $\mu\text{s}$ ). Le point correspondant à un diamètre de 600  $\mu\text{m}$  provient de l'exploitation de l'enregistrement temporel  $R_e(t)$  de la figure III.14.



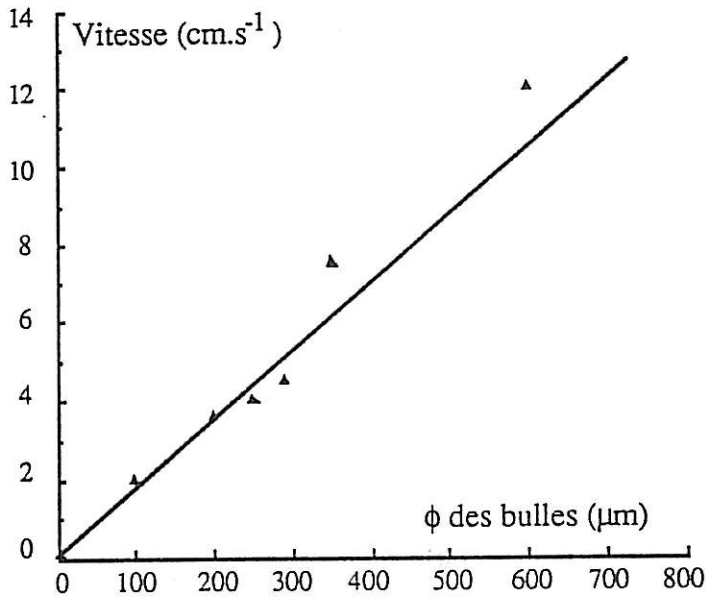


FIGURE III.18 : Vitesse de montée des bulles en fonction de leur diamètre.

### III.2.2.2. Analyse des d.s.p. $\psi_{Re}$ mesurées.

Sauf indication contraire, nous avons effectué les mesures sur des électrodes d'acier 42CD4 à l'état 1, en milieu  $H_2SO_4$  1N non désaéré, à différentes densités de courant. Nous avons utilisé des électrodes cylindriques de type 1 (voir chapitre II), de 4 mm de diamètre et de hauteur  $h$  variable ( $h = 0.2, 0.5, 1.0, 3.0$  mm). Avant toute mesure de bruit, afin d'avoir un dégagement gazeux homogène, les électrodes ont été maintenues pendant une nuit sous une densité de courant de  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

#### III.2.2.2.1. Influence de la taille d'électrode

En comparant les spectres  $\psi_{Re}$  mesurés sur des électrodes de différentes hauteurs, à  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$  (figure III.19), nous constatons qu'après le plateau basse fréquence (peu marqué sur l'électrode de hauteur 0.5 mm à cause de grosses bulles "parasites" croissant sur le bord de l'électrode) les spectres décroissent en  $1/f^{5/2}$  pour une électrode de taille 0.2 mm et en  $1/f^3$  pour les électrodes plus grandes (0.5, 1 et 3 mm). Pour les petites électrodes (0.2 et 0.5 mm) ces spectres montrent également, en haute fréquence, une amorce de plateau suivie d'une décroissance différente ( $1/f^{3/2}$  pour  $h = 0.2$  mm, et  $1/f^2$  pour  $h = 0.5$  mm). Enfin sur la grande électrode (3mm) une "bosse" apparaît sur le

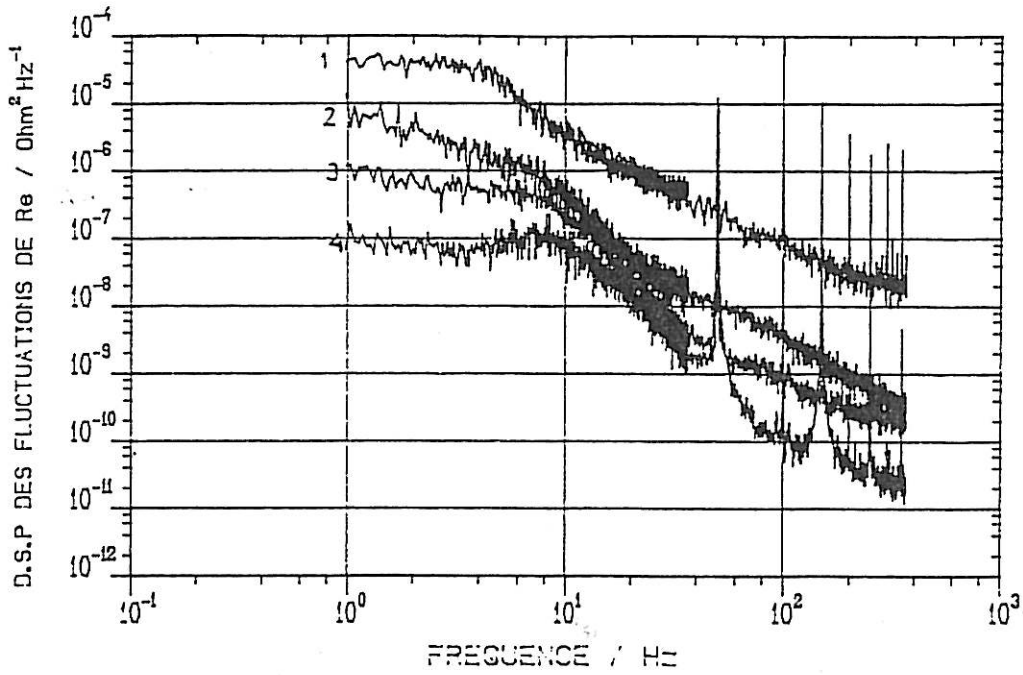


FIGURE III.19 : D.s.p.  $\Psi_{Re}$  pour différentes hauteurs  $h$  de l'électrode ; acier 42CD4 (état 1),  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

n° 1 :  $h = 0,2 \text{ mm}$

n° 2 :  $h = 0,5 \text{ mm}$

n° 3 :  $h = 1,0 \text{ mm}$

n° 4 :  $h = 3,0 \text{ mm}$

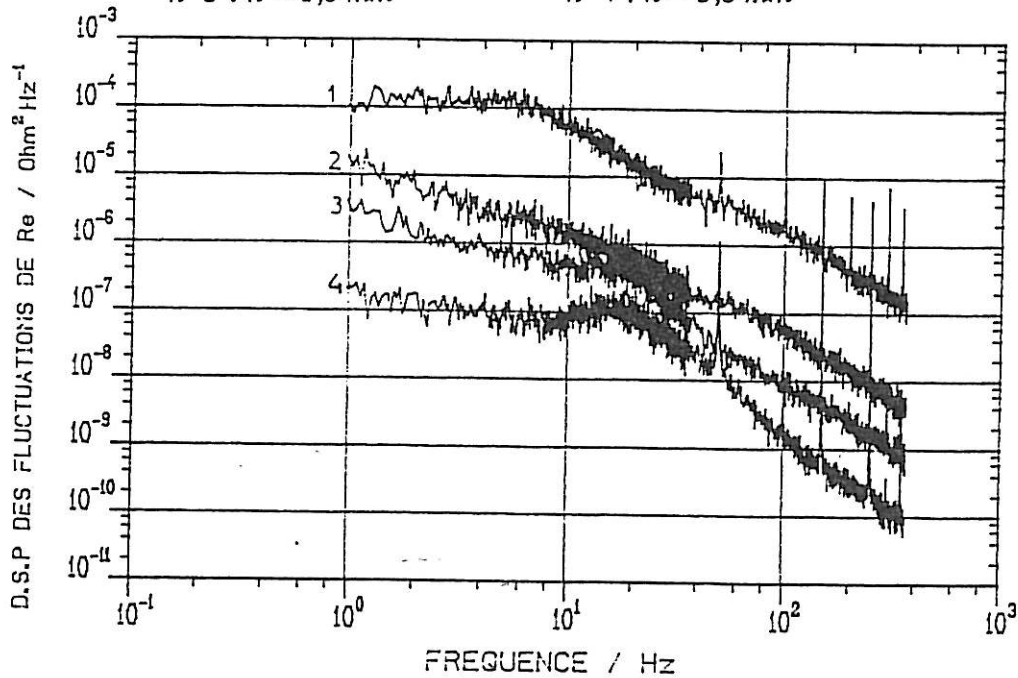


FIGURE III.20 : D.s.p.  $\Psi_{Re}$  pour différentes hauteurs  $h$  de l'électrode ; acier 42CD4 (état 1),  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $i = -400 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

n° 1 :  $h = 0,2 \text{ mm}$

n° 2 :  $h = 0,5 \text{ mm}$

n° 3 :  $h = 1,0 \text{ mm}$

n° 4 :  $h = 3,0 \text{ mm}$

plateau basse fréquence. Si l'on compare maintenant le niveau de ces 4 spectres on constate que celui-ci diminue lorsque la taille de l'électrode augmente.

A fort courant ( $-400 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), voir figure III.20, on retrouve ces mêmes caractéristiques excepté les décroissances, après le plateau basse fréquence, qui sont en  $1/f^2$  pour les petites électrodes (0.2 et 0.5 mm),  $1/f^{5/2}$  pour l'électrode de 1 mm et  $1/f^{5/2}$  puis  $1/f^3$  pour l'électrode de 3 mm. Par ailleurs, le phénomène haute fréquence décelé à faible courant est ici marqué et apparaît même sur l'électrode de 1 mm.

On observe donc des décroissances en  $1/f^2$  après le plateau basse fréquence uniquement sur les petites électrodes (surtout pour  $h = 0.2 \text{ mm}$ ) où le diamètre des bulles est proche de la hauteur de l'électrode : dans ce cas, dès son départ la bulle n'a plus d'influence sur l'électrode, comme pour les électrodes horizontales dont la surface est orientée vers le haut. Pour cette électrode on pourra utiliser le premier modèle présenté au paragraphe III.2.2.1 pour calculer le rayon de détachement des bulles, leur fréquence de libération et le rendement du dégagement gazeux (relations III.11, III.18 et III.20) : les résultats sont reportés dans le paragraphe suivant. Pour les grandes électrodes, les bulles qui se détachent écrantent toujours l'électrode, ce modèle donne des résultats en contradiction totale avec les photographies du dégagement gazeux : par exemple la figure III.21 permet de mesurer une taille moyenne des bulles libérées (au-dessus de l'électrode) de l'ordre de  $150 \mu\text{m}$  alors que le calcul à partir du spectre  $\psi_{Re}$  donne une valeur de  $75 \mu\text{m}$ . De même, en comptant le nombre  $N$  de bulles dans une zone de hauteur  $h$  au dessus de l'électrode, et en considérant une vitesse d'ascension moyenne  $w = 3 \text{ cm.s}^{-1}$  pour une bulle de diamètre  $150 \mu\text{m}$  (d'après la figure III.18), on peut estimer la fréquence de libération des bulles à  $Nw/h = 2800 \text{ s}^{-1}$ , alors que la valeur obtenue à partir du spectre est de l'ordre de  $70 \text{ s}^{-1}$ . Ceci provient du fait que sur les grosses électrodes, les bulles qui se détachent écrantent toujours l'électrode au cours de leur montée et entraînent également des bulles en cours de croissance. Ces effets donnent des spectres présentant une décroissance supérieure à  $1/f^2$  qui ressemblent aux spectres simulés au paragraphe III.2.2.1. Malheureusement, la modélisation utilisée ne prend pas en compte l'effet d'entraînement des bulles et il n'est pas encore possible à l'heure actuelle de calculer le rayon de détachement des bulles et leur fréquence de libération à partir des spectres  $\psi_{Re}$  mesurés.

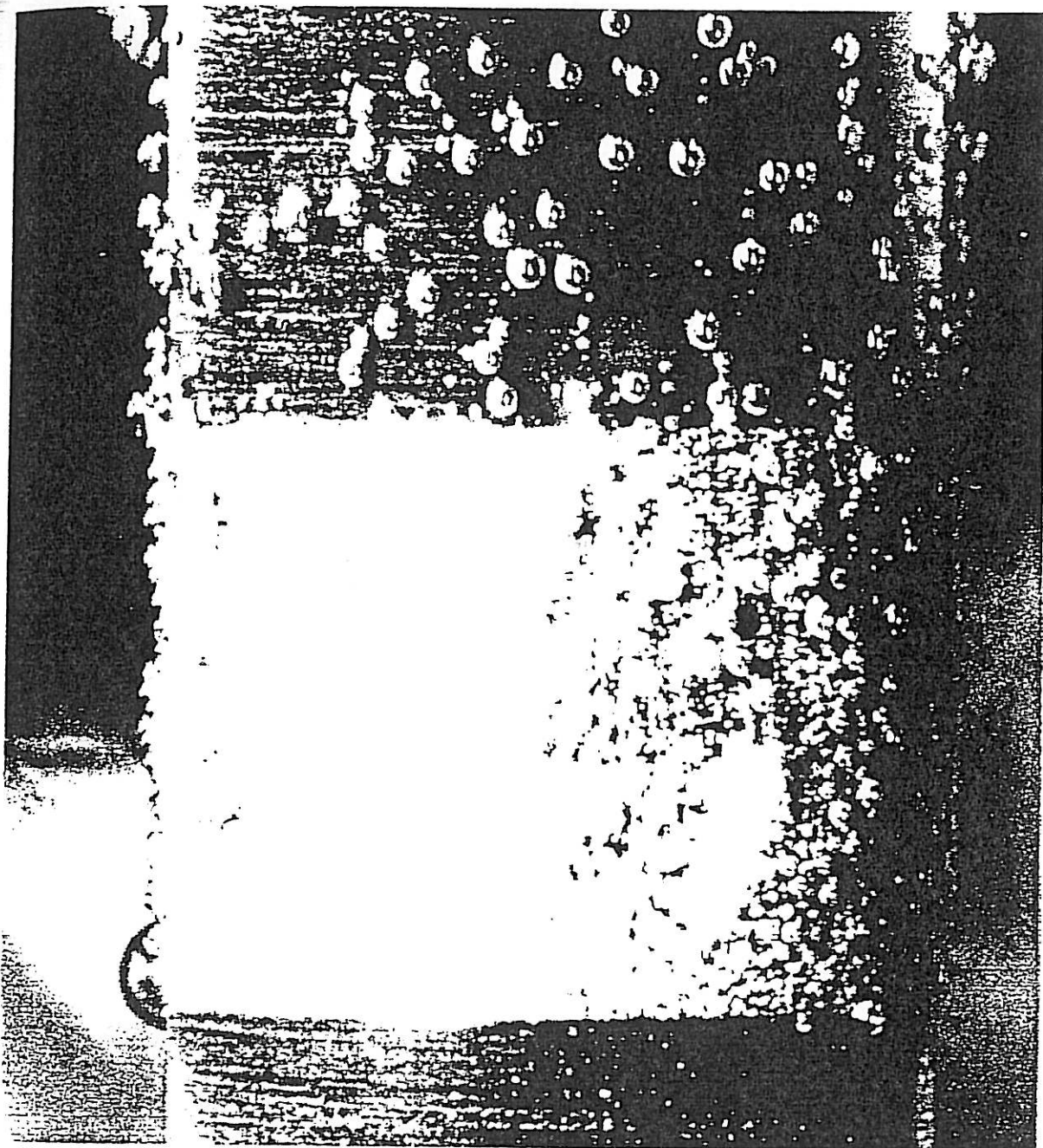


FIGURE III.21 : Photographie du dégagement gazeux (hydrogène) évoluant à la surface d'une électrode en acier 42CD4 (état 1) ;  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $h = 3 \text{ mm}$ ,  $d_e = 4 \text{ mm}$ .

La "bosse" sur le plateau basse fréquence observée uniquement sur la grande électrode à faible et forte densité de courant est vraisemblablement liée à une homogénéisation du diamètre de détachement des bulles provoqué par l'entraînement des bulles qui se sont détachées en bas de l'électrode : en effet cette "bosse" n'est observable que sur les électrodes de grande hauteur, et disparaît dès que l'on élimine cet effet d'entraînement en faisant tourner

l'électrode. Dans un travail ultérieur, on pourra prendre en compte cette homogénéisation du diamètre de détachement des bulles, en introduisant une densité de probabilité de la durée de vie des bulles non plus exponentielle, ce qui privilégie beaucoup les petites bulles, mais plutôt gaussienne.

Par ailleurs, le phénomène haute fréquence observé sur les petites électrodes et très marqué à fort courant d'électrolyse est probablement lié à la coalescence des bulles sur l'électrode qui est un phénomène rapide et que l'on a pu observer avec une binoculaire à faible courant. Cet effet a déjà été obtenu sur des électrodes horizontales de petite dimension (disque de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre) [32] : il provient du fait que sur de petites électrodes la croissance des bulles par diffusion de l'hydrogène dissous n'est pas suffisamment rapide pour évacuer le gaz produit, et est donc accélérée par la coalescence des bulles sur l'électrode.

Le niveau des spectres diminue dans toute la gamme de fréquences lorsque la taille de l'électrode augmente : ceci s'explique naturellement par le fait que l'influence d'une bulle de diamètre donné est plus importante sur une petite électrode ; si l'on reprend l'expression (III.13) donnant la variation de résistance d'électrolyte  $\Delta R_e$  produit par l'écrantage de la surface active  $\Delta S$  par une bulle :  $\Delta R_e = \Delta S/S \cdot R_e$ , on observe que si la surface  $S$  de l'électrode augmente, la résistance d'électrolyte moyenne  $R_e$  diminue. Par voie de conséquence les fluctuations  $\Delta R_e(t)$  diminuent et le niveau des spectres  $\psi_{R_e}$  également.

#### III.2.2.2.2. Influence de la densité de courant

Les d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte mesurées sur la petite électrode ( $h = 0.2 \text{ mm}$ ), à différentes densités de courant, sont reportées sur la figure III.22. On observe que le niveau basse fréquence des spectres  $\psi_{R_e}$  augmente lorsque la densité de courant augmente et que leur fréquence de coupure se trouve décalée vers la droite, c'est-à-dire vers une valeur plus élevée. La fréquence de coupure étant proportionnelle au nombre de bulles se dégageant par unité de temps, son augmentation indique un dégagement plus fort. La décroissance du spectre  $\psi_{R_e}$  après le plateau basse fréquence est en  $1/f^3$  puis très rapidement en  $1/f^2$  à  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , et en  $1/f^2$  aux plus fortes densités de courant ( $-200, -400$  et  $-800 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Pour cette électrode, dont le comportement se rapproche des électrodes horizontales dont la surface est orientée vers le haut, nous pouvons utiliser les relations (III.15 , III.11) et ( III.20) pour calculer la taille des bulles d'hydrogène (rayon des bulles  $r_b$ ), la fréquence de libération des bulles ( $\lambda$ ), et le rendement du dégagement d'hydrogène ( $r$ ), et analyser leurs évolutions en fonction de la densité de courant. Dans la relation (III.14), le paramètre  $\alpha_e$  a été pris égal à 40 %, c'est à dire que la surface écrantée par une bulle représente 40 % de la surface projetée de cette bulle, de façon à obtenir à  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$  une taille de bulle correspondant à celle mesurée à l'aide de la binoculaire. Les résultats figurent sur le tableau suivant :

| Densité de courant $i$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) | Fréquence de coupure $f_c$ (Hz) | $\lambda$ (Hz) | $\langle \Delta R_e \rangle$ (milliohm) | $r_b$ ( $\mu\text{m}$ ) | Rendement $r$ (%) |
|--|---------------------------------|----------------|---|-------------------------|-------------------|
| -100   | 5,2                             | 33             | 25                                      | 80                      | 30,7              |
| -200   | 8                               | 50             | 38                                      | 98                      | 34                |
| -400   | 8,5                             | 53             | 57                                      | 116                     | 30                |

Tableau III.2 : Caractéristiques du dégagement d'hydrogène sur l'électrode de hauteur 0.2 mm.

Ce tableau montre que les tailles des bulles se détachant (diamètre d'environ 200  $\mu\text{m}$ ) sont de l'ordre de la hauteur de l'électrode, ce que nos observations avec une loupe binoculaire ont confirmé. Lorsque le courant augmente, la taille des bulles augmente également ; mais le rendement du dégagement, c'est à dire la part de l'hydrogène produit qui est évacué sous forme gazeuse, est toujours de l'ordre de 30%. Il faut remarquer que sur cette petite électrode, le rendement est mesuré au niveau même de l'électrode et ne prend pas en compte le grossissement des bulles au cours de leur ascension, dû à la forte concentration en hydrogène dissous près de l'électrode.

Les électrodes de hauteur 0,5, 1,0, et 3mm présentent un comportement similaire : seules les d.s.p.  $\psi_{R_e}$  mesurées sur l'électrode de 3 mm sont reportées sur la figure III.23. Nous observons que le niveau basse fréquence  $\psi_{R_e}(0)$  n'évolue pas avec le courant. En revanche, la fréquence de coupure augmente quand la densité de courant croît. La décroissance des spectres est variable selon la hauteur de l'électrode. Pour une hauteur de 0,5 mm, elle est en  $1/f^{7/2}$  à  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , et en  $1/f^3$  aux plus fortes densités de courant.

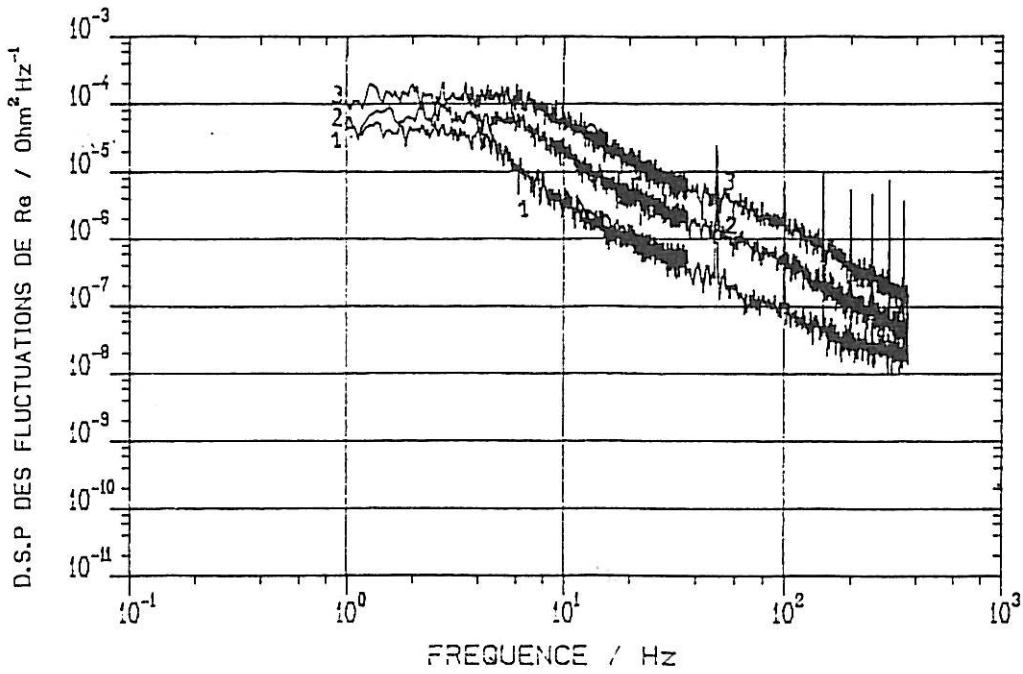


FIGURE III.22 : D.s.p.  $\Psi_{Re}$  en fonction de la densité de courant ; acier 42CD4 (état 1),  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $h = 0,2$  mm,  $d_e = 4$  mm  
 n° 1 :  $i = -80$  mA.cm<sup>-2</sup>. ; n° 2 :  $i = -200$  mA.cm<sup>-2</sup> ; n° 3 :  $i = -400$  mA.cm<sup>-2</sup>

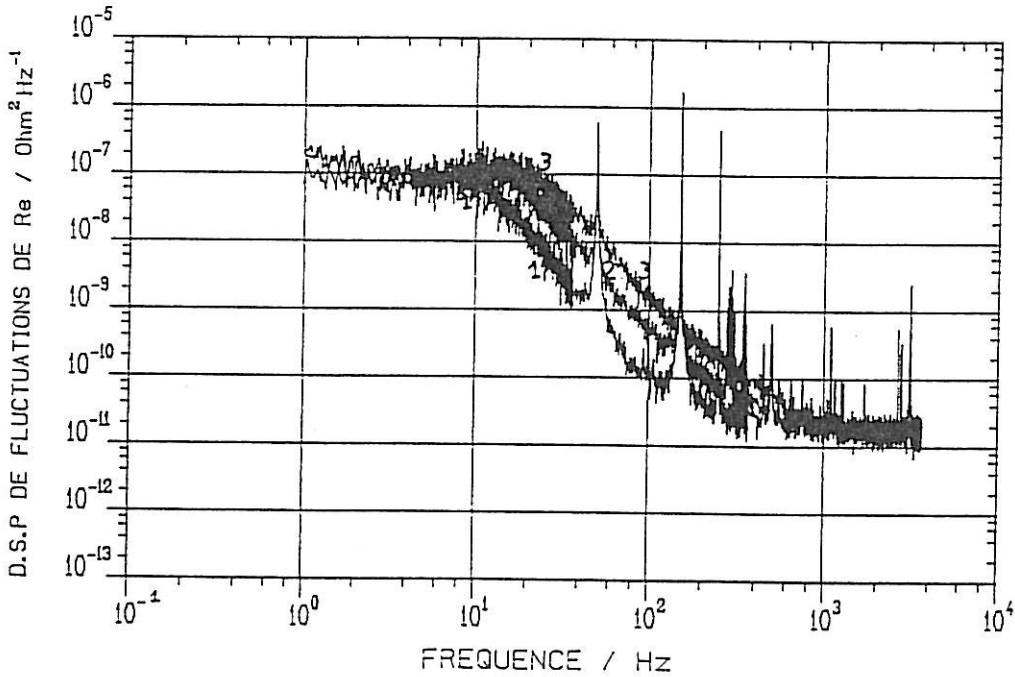


FIGURE III.23 : D.s.p.  $\Psi_{Re}$  en fonction de la densité de courant ; acier 42CD4 (état 1),  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $h = 3$  mm,  $d_e = 4$  mm  
 n° 1 :  $i = -80$  mA.cm<sup>-2</sup>. ; n° 2 :  $i = -200$  mA.cm<sup>-2</sup> ; n° 3 :  $i = -400$  mA.cm<sup>-2</sup>

Pour les hauteurs de 1 et 3 mm nous avons respectivement des décroissances en  $1/f^{7/2}$  et en  $1/f^3$ , et ceci quelle que soit la densité de courant.

Comme il a été indiqué précédemment, les décroissances en  $1/f^\alpha$  avec  $\alpha$  variant entre 3 et 3,5, traduisant les effets d'écrantage des bulles au cours de leur ascension le long de l'électrode, et d'entraînement des bulles en cours de croissance par celles-ci. Si l'on reprend la modélisation développée au paragraphe III.2.2.1, qui donne bien dans certaines conditions une décroissance du spectre de l'ordre de  $1/f^3$ , on peut remarquer que la fréquence de coupure  $f_c$  du spectre est proportionnelle à la fréquence de libération  $\lambda$  des bulles (relation III.11), ce qui montre que le décalage des spectres  $\psi_{Re}$  vers la droite lorsque le courant croît traduit une augmentation de la fréquence de libération des bulles. Malheureusement les effets d'entraînement n'ont pas pu être pris en compte dans ce modèle, et il est impossible à l'heure actuelle d'estimer les paramètres du dégagement gazeux, et d'expliquer pourquoi le niveau du plateau basse fréquence  $\psi_{Re}(0)$  ne dépend pas du courant.

Nous observons par ailleurs que pour ces grandes électrodes, le rendement du dégagement, calculé à partir des bulles situées au dessus de l'électrode (voir paragraphe précédent), est de l'ordre de 100%. En effet la relation (III.20) donne, avec les paramètres estimés à partir de la photographie, à savoir :  $\langle r_d \rangle = 75 \mu\text{m}$ ,  $w = 3 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $\lambda = 2800 \text{ s}^{-1}$ ,  $i = -30 \text{ mA}$ , un rendement de 130%, valeur proche de 100% compte tenu des approximations provenant de l'hypothèse d'uniformité des tailles de bulles. Ce rendement est mesuré au dessus de l'électrode et cette valeur de 100% s'explique sans doute par le fait que les bulles grossissent au cours de leur ascension dans l'électrolyte saturé en hydrogène dissous, et qu'ainsi une quantité faible d'hydrogène dissous reste piégée dans l'électrolyte.

### III.2.2.2.3. Influence du traitement thermique

Nous avons mené cette étude sur une électrode cylindrique de 4 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur d'acier 42CD4 sous deux états métallurgiques différents (états 1 et 2). Rappelons que l'état 1 correspond à l'état recuit et que l'état 2 correspond à l'état trempé à 850°C puis revenu à 550°C. Les mesures ont été effectuées sous différentes densités de courant, de  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$  (figure III.24) à  $-400 \text{ mA.cm}^{-2}$ . En comparant les d.s.p.  $\psi_{Re}$  obtenues sur les deux types d'acier nous observons, qu'à  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$  le



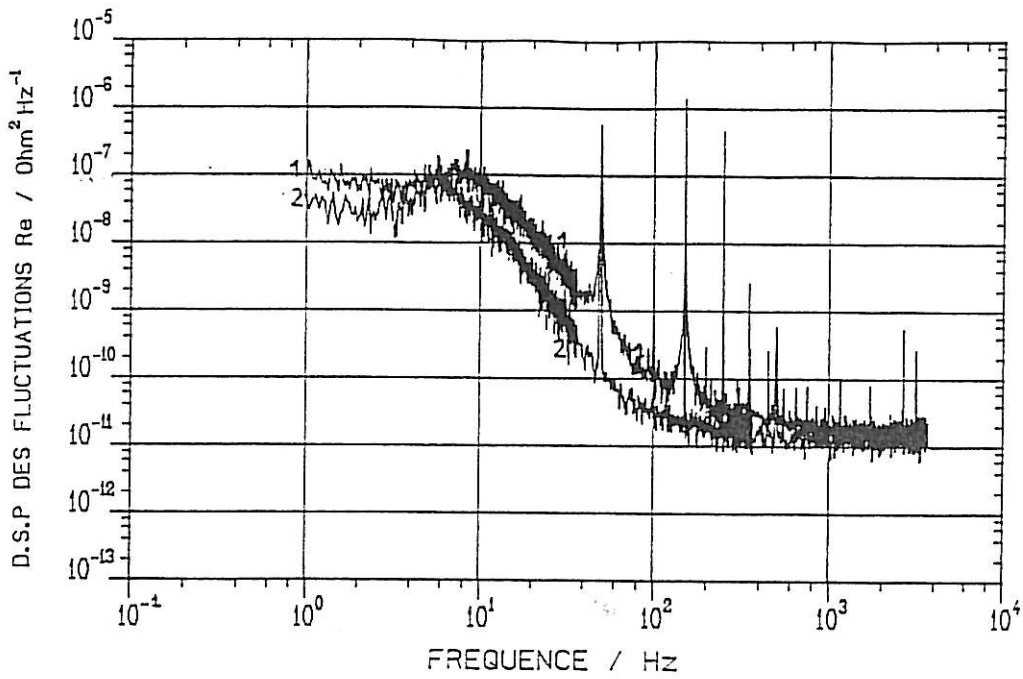


FIGURE III.24 : Influence du traitement thermique sur les d.s.p.  $\Psi_{Re}$  ;  $H_2SO_4$  1N désaéré,  
 $h = 3 \text{ mm}$  ,  $d_e = 4 \text{ mm}$  ,  $i = - 80 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  
 n° 1 : acier 42CD4 recuit (état 1) ; n° 2 : acier 42CD4 trempé revenu (état 2)

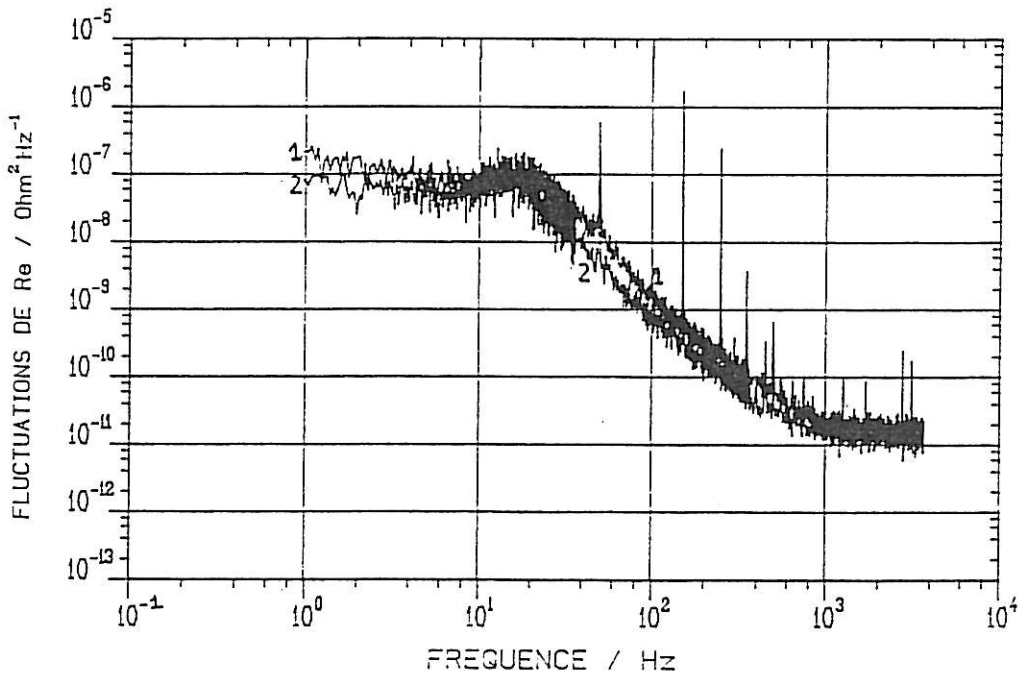


FIGURE III.25 : Influence du traitement thermique sur les d.s.p.  $\Psi_{Re}$  ;  $H_2SO_4$  1N désaéré,  
 $h = 3 \text{ mm}$  ,  $d_e = 4 \text{ mm}$  ,  $i = - 400 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  
 n° 1 : acier 42CD4 recuit (état 1) ; n° 2 : acier 42CD4 trempé revenu (état 2)

spectre est plus élevé dans toute la gamme de fréquence sur l'acier à l'état 1. Ceci implique que la puissance  $\langle \Delta R_e^2 \rangle$  des transitoires  $R_e(t)$  (intégrale du spectre) est plus forte pour l'électrode à l'état 1 et comme les événements "départ d'une bulle" sont aussi nombreux pour les deux électrodes (fréquences de coupure voisines), la variation  $\Delta R_e$  liée au départ d'une bulle est plus forte pour l'électrode à l'état 1. On en conclut donc que les bulles sont plus grosses sur l'électrode à l'état recuit que sur celle à l'état trempé puis revenu.

Aux fortes densités de courant nous observons les mêmes caractéristiques, excepté le fait que l'écart entre les deux spectres correspondant respectivement à l'état 1 et 2 est plus faible (figure III.25). L'influence du traitement thermique semble donc plus importante aux faibles densités de courant.

#### III.2.2.2.4. Influence de la concentration en oxygène dissous

Pour étudier l'influence de la concentration en oxygène dissous dans l'électrolyte, nous avons utilisé une électrode de hauteur  $h = 3$  mm. Nous avons effectué les mesures dans l'acide sulfurique 1N non désaéré, puis désaéré à l'argon. En comparant les spectres obtenus (voir figure III.26) dans ces conditions, nous observons qu'à faible et fort courant d'électrolyse, les d.s.p.  $\psi_{R_e}$  sont identiques sauf au niveau du plateau basse fréquence, qui se trouve légèrement plus élevé en milieu désaéré. Cette légère différence s'explique par le fait qu'en milieu désaéré une bulle se dégageait périodiquement sur le bord de l'électrode ; cette bulle parasite très régulière provoque sur le spectre des pics (fondamental + harmoniques) qui masquent le plateau basse fréquence. La très bonne superposition par ailleurs des deux spectres mesurés montre que les dégagements gazeux sont identiques dans les deux cas : la présence d'oxygène dissous près de l'électrode n'influence pas la taille et le nombre des bulles qui se dégagent.

#### III.2.2.2.5. Influence de la nature du matériau

Nous avons utilisé deux types d'électrodes l'une en acier 42CD4 à l'état 1 et l'autre en platine, dans l'acide sulfurique 1N désaéré à l'argon. Les électrodes ont un diamètre de

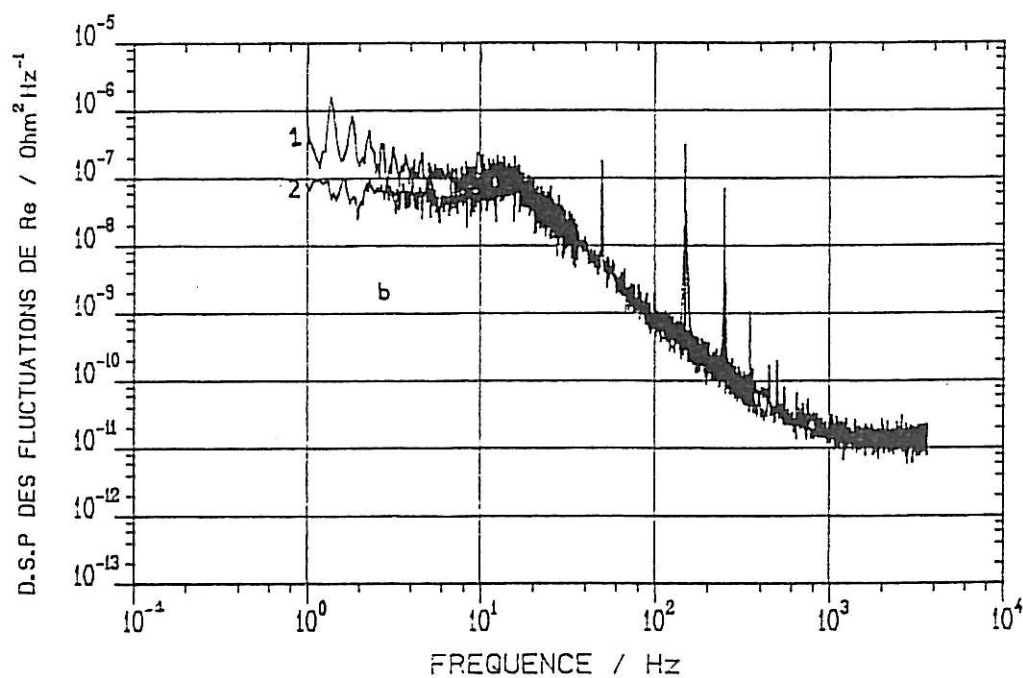
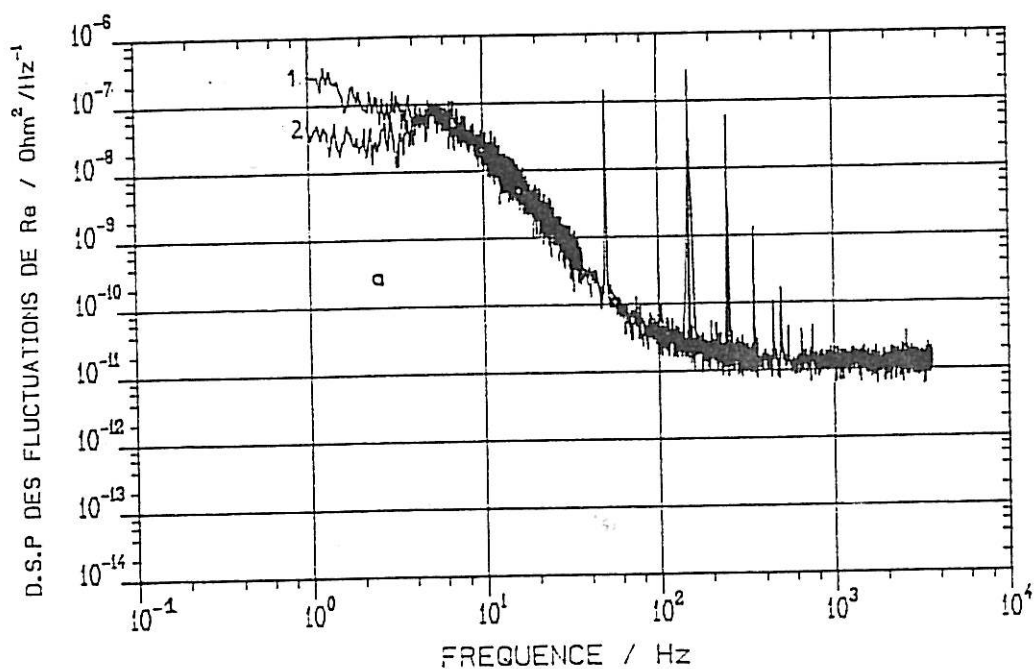


FIGURE III.26 : Influence de l'oxygène dissous sur les d.s.p.  $\Psi_{Re}$  ; acier 42CD4 recuit (état 1),  $H_2SO_4$  1N.

n°1 : désaéré à l'argon      n°2 : non désaéré  
 a :  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$       b :  $i = -400 \text{ mA.cm}^{-2}$

10 mm et une hauteur  $h$  de 3 mm. Les essais ont été menés pour une densité de courant de  $-50 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

En comparant les d.s.p.  $\Psi_{Re}$  (figure III.27), nous constatons que la fréquence de coupure  $f_c$  est légèrement plus élevée pour l'acier, ce qui traduit, comme nous l'avons vu, un dégagement un peu plus intense sur l'acier. Par ailleurs, sur toute la gamme de fréquence étudiée, le niveau du spectre est plus élevé pour l'acier que pour le platine. Comme au paragraphe III.2.2.2.3 nous en concluons que la taille des bulles est légèrement plus grande sur l'acier que sur le platine, ce que nos observations à la binoculaire confirment.

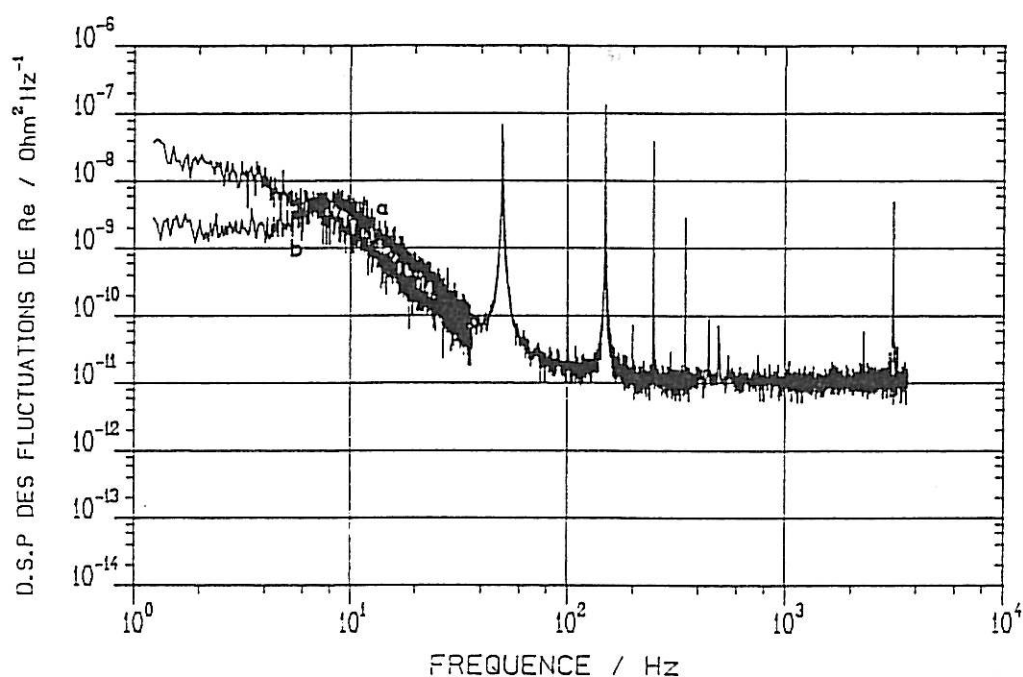


FIGURE III.27 : Influence de la nature du métal sur les d.s.p.  $\Psi_{Re}$  ;  $H_2SO_4$  1N désaéré,  $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $h = 3 \text{ mm}$ ,  $d_e = 10 \text{ mm}$ .  
a : acier 42CD4 (état 1)      b : platine

#### III.2.2.2.6. Influence de la pénétration de l'hydrogène dans le métal

Ces essais ont été effectués sur une électrode d'acier 42CD4 à l'état 1 de 10 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur, dans l'acide sulfurique 1N désaéré à l'argon sous une densité de courant de  $-150 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Nous avons effectué les mesures de d.s.p.  $\Psi_{Re}$  à

différents temps de maintien, et nous avons observé que les spectres étaient identiques entre 4 h et 24 h de maintien, c'est à dire tout au long du chargement en hydrogène de l'électrode (le potentiel a évolué de 100 mV du côté cathodique pendant ce même temps). Puis nous avons interrompu le courant d'électrolyse pendant quelques secondes, ce qui a eu pour effet de "décharger" l'électrode en hydrogène, son potentiel chutant brusquement de 200 mV vers les potentiels anodiques, et enfin nous sommes revenus à la densité de courant de  $-150 \text{ mA.cm}^{-2}$  où nous avons repris les mesures de d.s.p.. Nous avons alors constaté que les spectres  $\psi_{Re}$  étaient identiques, avant et après la coupure de courant alors que les d.s.p. de fluctuations de potentiel  $\psi_V$  et les  $\psi_e$  évoluaient fortement (voir le paragraphe III.2.3.5). Nous concluons donc que les caractéristiques des bulles d'hydrogène qui se dégagent à la surface de l'électrode (taille et nombre) sont indépendantes de la quantité d'hydrogène qui pénètre à l'intérieur du métal. Cet effet a été observé également en présence d'une contrainte sur l'électrode (voir le chapitre IV).

#### III.2.2.2.7. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

Nous avons effectué les mesures sur une électrode de 10 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur en acier 42CD4 à l'état 1, dans l'électrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N désaéré et sous deux densités de courant différentes :  $-50$  et  $-150 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Nous avons fait varier la vitesse de rotation  $\Omega$  de l'électrode 0 à 3000  $\text{tr/mn}$ . Les d.s.p. mesurées à la densité de courant de  $-50 \text{ mA.cm}^{-2}$  sont reportées dans la figure III.28.

A cette faible densité de courant nous observons que pour les faibles vitesses de rotation ( $\Omega = 0$  et  $\Omega = 250 \text{ tr/mn}$ ) les spectres  $\psi_{Re}$  présentent une bosse sur le plateau basse fréquence suivie d'une décroissance en  $1/f^\alpha$  ( $5/2 < \alpha < 3$ ). La "bosse", comme nous l'avons expliqué antérieurement (paragraphe III.2.2.2.1) est reliée à l'effet d'entraînement des bulles attachées sur l'électrode par les bulles montantes. Cette "bosse" disparaissant entre 250 et 500  $\text{tr/mn}$ , nous pensons qu'à ces vitesses de rotation cet effet d'entraînement disparaît car les bulles sont éjectées par effet de cisaillement, et cela juste après leur détachement de la surface de l'électrode. A  $\Omega = 500 \text{ tr/mn}$  les pentes sont plutôt en  $1/f^{7/2}$ . A des vitesses de rotation plus élevées (entre 1000 et 3000  $\text{tr/mn}$ ) les pentes sont en  $1/f^2$ . Ceci s'explique car dès leur éjection, rapide à ces vitesses de rotation, les bulles perdent brutalement toute influence sur la résistance d'électrolyte : les transitoires  $Re(t)$  sont alors plutôt du type observé sur l'électrode de hauteur 0,2 mm (figure III.15b) et leur chute brutale est à l'origine des décroissances en  $1/f^2$  de la d.s.p.  $\psi_{Re}$ .

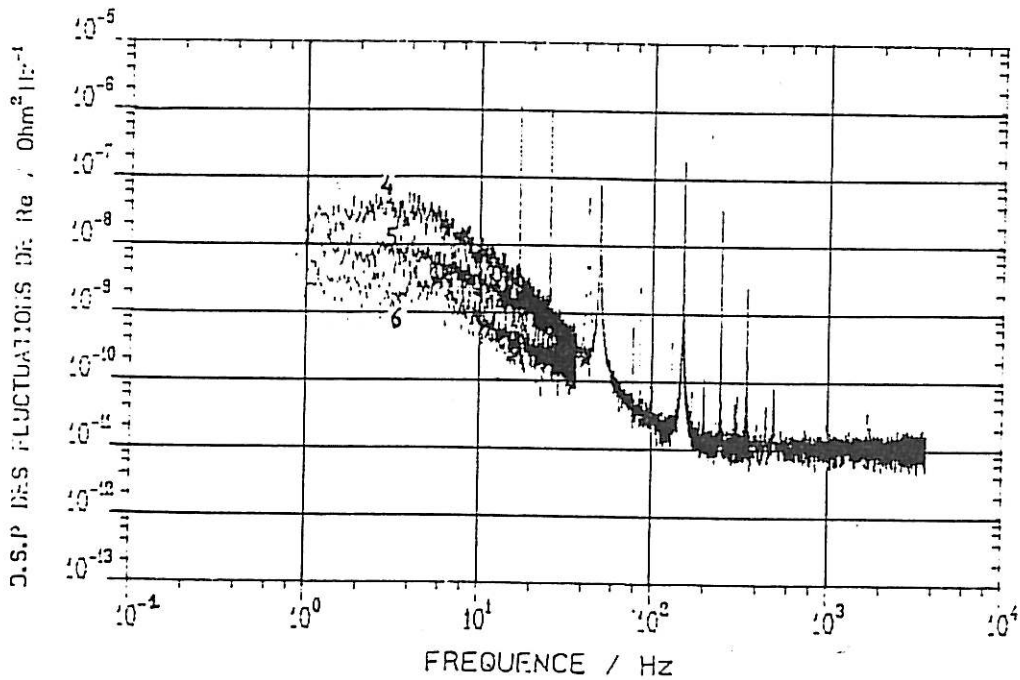
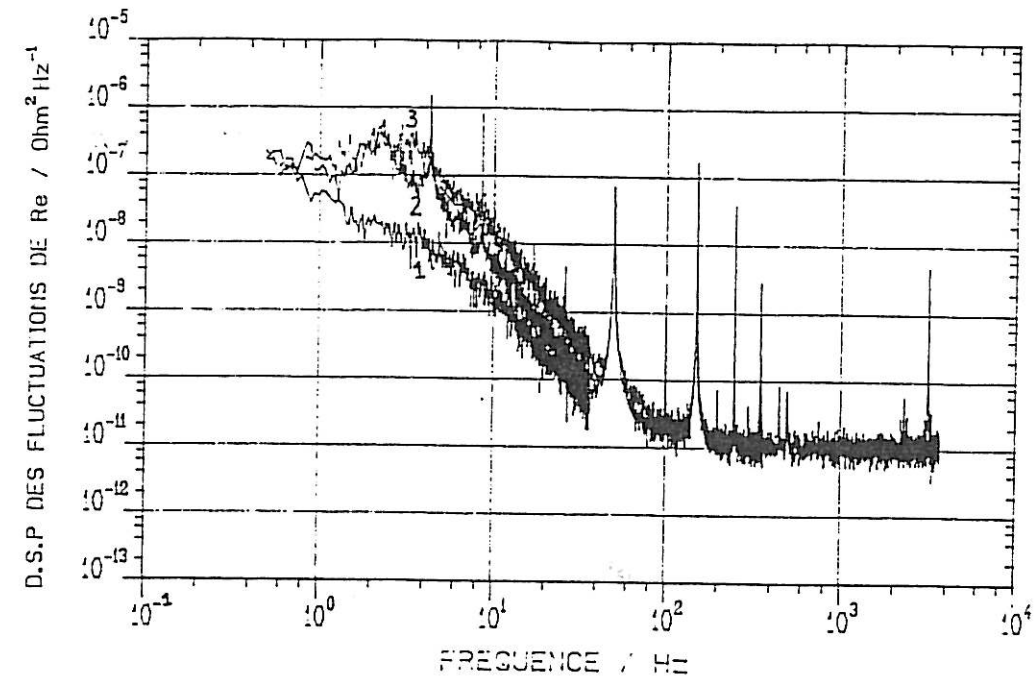


FIGURE III.28 : Influence de la vitesse de rotation sur la d.s.p.  $\Psi_{Re}$  ; acier 42CD4 (état 1),  $h = 3 \text{ mm}$ ,  $d_e = 10 \text{ mm}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1N}$  désaéré,  $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

$n^{\circ 1} : \omega = 0 \text{ tr/mn}$        $n^{\circ 2} : \omega = 250 \text{ tr/mn}$        $n^{\circ 3} : \omega = 500 \text{ tr/mn}$   
 $n^{\circ 4} : \omega = 1000 \text{ tr/mn}$        $n^{\circ 5} : \omega = 1500 \text{ tr/mn}$        $n^{\circ 6} : \omega = 2000 \text{ tr/mn}$

En comparant les niveaux des spectres  $\psi_{Re}$ , pour les différentes vitesses de rotation, nous observons d'une manière générale que le niveau des spectres  $\psi_{Re}$  augmente dès les faibles vitesses de rotation jusqu'à une vitesse de rotation  $\Omega_0$  de l'ordre de 500 tr/mn puis commence à décroître. Nous attribuons cette évolution des  $\psi_{Re}$  à une modification du dégagement gazeux :

- pour  $\Omega < \Omega_0$ , les bulles d'hydrogène s'échappent latéralement : elles n'ont plus d'effet d'entraînement, ce qui permet alors aux bulles sur la surface de grossir : à ces vitesses de rotation la taille des bulles augmente donnant alors, après leur détachement de la surface de l'électrode, des fluctuations de la résistance d'électrolyte de grande amplitude.

- pour  $\Omega > \Omega_0$ , les bulles sont plus petites car à ces vitesses de rotation, les forces de cisaillement qui arrachent les bulles sont importantes ; les bulles n'ont alors pas le temps de grossir et les fluctuations de résistance d'électrolyte sont de faible amplitude.

Nous pouvons exploiter le fait qu'à partir d'une vitesse de rotation  $\Omega$  de 1000 tr/mn les spectres  $\psi_{Re}$  ne présentent plus de "bosse" en basse fréquence, et décroissent en  $1/f^2$ , pour calculer le rayon moyen de détachement des bulles  $r_d$ , leur fréquence de libération,  $\lambda$ , le rendement du dégagement  $r$ , l'épaisseur de la couche hydrodynamique  $\delta_v$  et le rapport  $2\langle r_d \rangle / \delta_v$ . Les résultats sont reportés dans le tableau (III.3).

L'épaisseur de la couche limite hydrodynamique a été calculée en fonction de la vitesse de rotation  $\Omega$  à partir de l'expression suivante [75] qui caractérise un cylindre tournant à des vitesses variables dans un liquide monophasique :

$$\delta_v = (\nu/D)^{0,677} \cdot D^{0,7} \cdot 2 / 0,0791 \cdot 1 / r_i^{0,4} \cdot 1 / 0,7 \cdot \Omega^{-0,7}$$

$\nu$  est la viscosité cinématique de l'électrolyte, l'acide sulfurique 1N, et vaut  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , valeur assez proche de celle de l'eau.  $\Omega$  est la vitesse de rotation de l'électrode,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'hydrogène (de l'ordre de  $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), et  $r_i$  le rayon de l'électrode.

| Métal | Densité de courant $i$ (mA cm <sup>-2</sup> ) | $\Omega$ (tr/mn)                         | 1000 | 2000 | 3000  |
|-------|---|--|------|------|-------|
| Acier | 50  | $\delta_v$ ( $\mu\text{m}$ )             | 2510 | 1520 | 1120  |
|       |   | $\lambda$ (s <sup>-1</sup> )             | 49   | 62   | 59    |
|       |   | $\langle Re \rangle$ ( $\mu\text{ohm}$ ) | 760  | 300  | 280   |
|       |   | $\langle r_d \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )  | 24,4 | 15,3 | 14,9  |
|       |   | $2\langle r_d \rangle / \delta_v$        | 0,02 | 0,02 | 0,026 |
|       |   | $r$ (%)                                  | 52   | 16   | 14    |

Tableau III.3 : Caractéristiques du dégagement gazeux d'une électrode tournante en acier 42CD4 ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N désaéré à l'argon ;  $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Le coefficient multiplicatif est vraisemblablement surestimé pour cet électrolyte contenant des bulles gazeuses, mais l'important n'est pas ici la valeur numérique mais la dépendance en fonction de la vitesse de rotation.

En examinant les résultats obtenus nous constatons que le diamètre des bulles d'hydrogène se détachant de l'électrode diminue quand la vitesse de rotation augmente ; ce diamètre est de 49  $\mu\text{m}$  à 1000 tr/mn et 30  $\mu\text{m}$  à 3000 tr/mn. L'amplitude  $\langle \Delta Re \rangle$  des fluctuations de résistance d'électrolyte diminue en conséquence. En revanche, le rapport entre le diamètre des bulles et l'épaisseur de la couche hydrodynamique est indépendant de la vitesse de rotation à la précision des mesures près, ce qui montre bien que le rayon moyen de dégagement des bulles est gouverné par les forces de cisaillement dues à la rotation de l'électrode. Nous obtenons une valeur de l'ordre de 0,02, très inférieure à la valeur de 0,7 obtenue par Sahar [32] pour une électrode à disque de rayon  $r_e = 2,5 \text{ mm}$  ; ceci s'explique car la vitesse de cisaillement  $r_e \Omega$  pour l'électrode à disque est faible au centre du disque, et à son extrémité ne vaut que la moitié de la vitesse de cisaillement en tout point de la surface du cylindre. De plus la surface de l'électrode à disque était orientée vers le bas, et à cause de la poussée d'Archimède, les bulles avaient tendance à rester coincées sous l'électrode.



Le rendement du dégagement diminue fortement entre 1000 et 3000  $\tau/\text{mn}$ , ce rendement passe de 52 % à 1000  $\tau/\text{mn}$  à 14 % à 3000  $\tau/\text{mn}$ . En effet la taille des bulles diminue fortement et donc le volume de gaz dégagé également. L'hydrogène moléculaire produit à la surface reste en grande partie dissous dans l'électrolyte, il est projeté par la rotation vers le sein de la solution.

A une forte densité de courant ( $-150 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) les spectres  $\psi_{Re}$  présentent les mêmes évolutions qu'aux faibles densités de courant. En effet, le niveau des spectres commence par augmenter aux faibles vitesses de rotation pour atteindre un maximum entre 500 et 1000  $\tau/\text{mn}$ , puis commence à décroître à partir de 1000  $\tau/\text{mn}$  et enfin les niveaux se stabilisent à partir de 2000  $\tau/\text{mn}$ .

Nous avons effectué les mêmes calculs (caractérisation du dégagement) qu'à faible densité de courant, pour des valeurs de vitesse de rotation allant de 1000  $\tau/\text{mn}$  à 3000  $\tau/\text{mn}$ , car dans ces conditions les pentes des spectres  $\psi_{Re}$  présentent des décroissances en  $1/f^2$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| Métal | Densité de courant $i$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) | $\Omega$ ( $\tau/\text{mn}$ )            | 1500  | 2000 | 3000  |
|-------|--|--|-------|------|-------|
| Acier | 150  | $\delta_v$ ( $\mu\text{m}$ )             | 1920  | 1520 | 1120  |
|       |  | $\lambda$ ( $\text{s}^{-1}$ )            | 63    | 75   | 63    |
|       |  | $\langle Re \rangle$ ( $\mu\text{ohm}$ ) | 970   | 750  | 480   |
|       |  | $\langle r_d \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )  | 28    | 24,4 | 19,4  |
|       |  | $2\langle r_d \rangle / \delta_v$        | 0,028 | 0,03 | 0,034 |
|       |  | $r$ (%)                                  | 34    | 28   | 12    |

Tableau III.4 : Caractéristiques du dégagement gazeux d'une électrode tournante en acier 42CD4 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N désaéré à l'argon sous une densité de courant de  $-140 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Comme aux faibles densités de courant, nous observons une diminution du diamètre de détachement des bulles au fur et à mesure que la vitesse de rotation de l'électrode croît. Ces diamètres passent respectivement de  $55 \mu\text{m}$  à  $38 \mu\text{m}$  quand la

vitesse de rotation passe de 1500 à 3000  $\text{tr}/\text{mn}$ . L'amplitude des fluctuations de  $R_e$  diminue par conséquent, et le rendement du dégagement diminue aussi. Le rapport entre le diamètre de détachement des bulles et l'épaisseur de la couche hydrodynamique, est comme dans le cas des faibles courants indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode.

En comparant les résultats obtenus aux deux densités de courant ( $-50$  et  $-150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), nous constatons, qu'à une vitesse de rotation donnée, le diamètre de détachement des bulles est plus grand aux fortes densités de courant, résultat déjà observé avec une binoculaire sur une électrode fixe. Le rapport entre le diamètre de détachement des bulles et l'épaisseur de la couche hydrodynamique est dans les deux cas indépendant de la vitesse de rotation, mais est plus élevé à forte densité de courant du fait de la plus grosse taille des bulles à cette densité (les fréquences de libération  $\lambda$  sont voisines aux deux courants étudiés) :  $0,14 \mu\text{m}$  à  $-50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $0,2 \mu\text{m}$  à  $-150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Ceci s'explique par le fait que les forces qui maintiennent les bulles attachées dépendent fortement de la surface (énergie de surface, tension superficielle), qui elles-mêmes sont contrôlées par le potentiel, et donc par la densité de courant imposée. On conclut de ces résultats qu'un courant plus fort, donc un potentiel plus cathodique augmente l'adhésion des bulles sur la surface.

### III.2.3. Analyse des fluctuations de potentiel ( $\Delta v$ , $\Delta e$ )

Au cours de cette partie, nous analyserons les fluctuations de potentiel global  $\Delta v$  et les fluctuations de potentiel faradique  $\Delta e$  générées par le dégagement d'hydrogène dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire sauf indication contraire, sur une électrode cylindrique d'acier 42CD4 à l'état recuit (état 1) de diamètre 4 mm et de hauteur 3 mm ( $S = 0,38 \text{ cm}^2$ ) en milieu sulfurique 1N non désaéré.

Dans le paragraphe III.2.2.2.3 nous avons étudié les d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte qui proviennent des fluctuations de la surface active de l'électrode dues à l'effet d'écrantage des bulles. Il s'agit maintenant de compléter les résultats obtenus en déterminant l'origine des fluctuations de potentiel qui proviennent, rappelons-le, des fluctuations de la surface active de l'électrode, des fluctuations de concentration de l'hydrogène dissous et des effets d'interaction entre les premières couches du métal et l'hydrogène. Cette analyse s'effectue en comparant, pour chaque condition expérimentale, le niveau des d.s.p. des fluctuations de chute ohmique  $\psi_{ReI}$  et des

fluctuations de potentiel  $\psi_e$  et  $\psi_v$ . De plus, si les spectres  $\psi_{ReI}$  et  $\psi_e$  sont parallèles on peut conclure que les fluctuations de potentiel faradique  $\Delta e$  ont la même origine que les fluctuations de chute ohmique, c'est-à-dire proviennent des fluctuations de la surface active de l'électrode.

### III.2.3.1. Influence de la densité de courant

Quelle que soit la densité de courant les d.s.p. présentent toujours un plateau basse fréquence suivi d'une décroissance en moyenne et haute fréquence, de pente variable, selon les conditions expérimentales, puis d'un plateau en très haute fréquence correspondant au bruit de l'électronique de mesure.

Nous avons mesuré les fluctuations de potentiel à différentes densités de courant allant de  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $-400 \text{ mA.cm}^{-2}$  mais ne présentons les résultats qu'à ces deux densités de courant extrêmes.

A faible densité de courant,  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$  (figure III.29), nous observons que le niveau du spectre  $\psi_{ReI}$  est supérieur à celui du spectre  $\psi_v$ , ceci dans toute la gamme de fréquences ce qui semble paradoxal ; la relation (III.1) donnant les fluctuations de potentiel global :

$$\Delta v = \Delta R_e I + \Delta e$$

montre que ceci ne peut s'expliquer que si les fluctuations  $\Delta R_e I$  et  $\Delta e$  sont en opposition de phase : par exemple le départ d'une bulle provoque en régime cathodique un effet ohmique polarisant ( $\Delta R_e I > 0$ ) et une variation du potentiel faradique  $\Delta e$  dépolarisante ( $\Delta e < 0$ ). La contribution principale dans les fluctuations  $\Delta e$  provient donc soit des variations de concentration en hydrogène dissous, soit des effets d'interaction entre l'acier et l'hydrogène. On verra dans les paragraphes suivants que lorsque les effets d'interaction acier-hydrogène sont importants, le spectre  $\psi_e$  présente en haute fréquence un niveau élevé (voir par exemple la figure III.32) qui n'apparaît pas sur la figure III.29. On en conclut donc qu'à faible densité de courant les fluctuations de potentiel global  $\Delta v$  proviennent des effets ohmiques et des effets de la concentration en hydrogène dissous, ces deux effets donnant des contributions en potentiel  $\Delta R_e I$  et  $\Delta e$  du même ordre de grandeur. Par ailleurs nous observons sur les spectres  $\psi_{ReI}$  et  $\psi_e$ , à la limite du plateau basse fréquence la "bosse" caractéristique de l'effet d'entraînement des bulles : en effet sur une électrode verticale, les bulles qui se détachent vers le bas de l'électrode entraînent

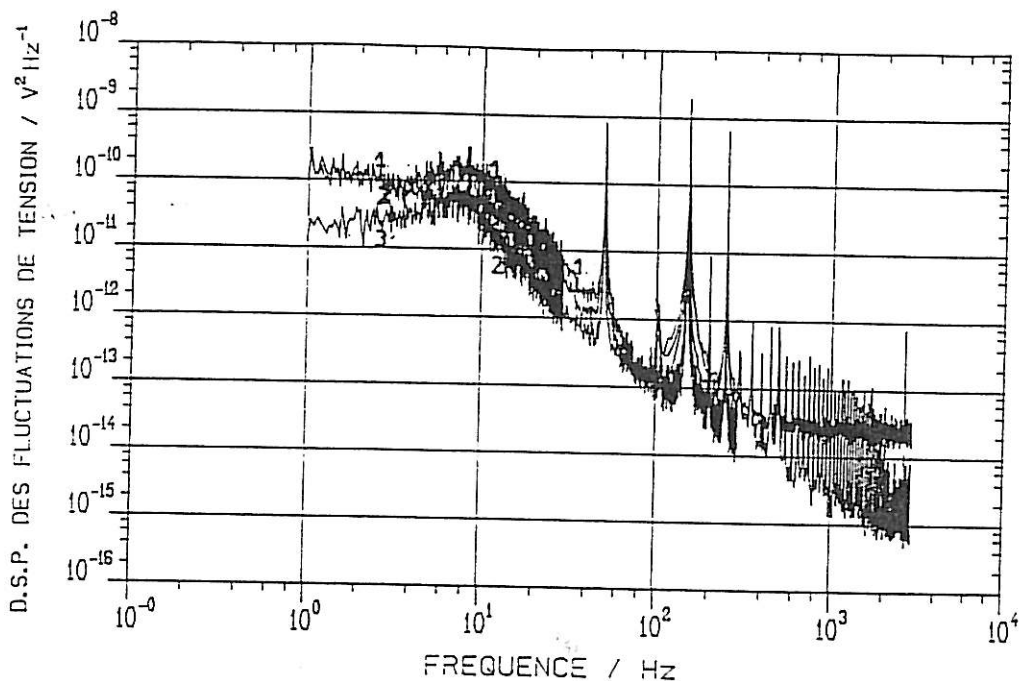


FIGURE III.29 : D.s.p. des fluctuations  $\Psi_v$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  ; acier 42CD4 (état 1),  $h = 3$  mm,  $d_e = 4$  mm,  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $i = -100$  mA.cm<sup>-2</sup>.  
 n°1 :  $\Psi_v$       n°2 :  $\Psi_{Rel}$       n°3 :  $\Psi_e$

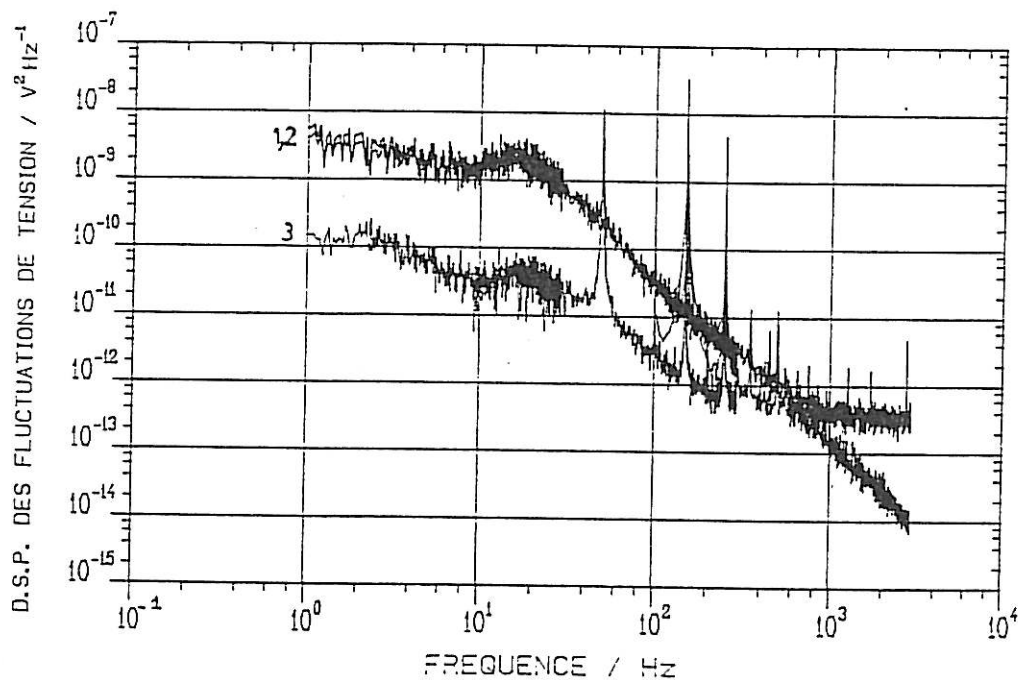


FIGURE III.30 : D.s.p. des fluctuations  $\Psi_v$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  ; acier 42CD4 (état 1),  $h = 3$  mm,  $d_e = 4$  mm,  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $i = -400$  mA.cm<sup>-2</sup>.  
 n°1 :  $\Psi_v$       n°2 :  $\Psi_{Rel}$       n°3 :  $\Psi_e$

dans leurs trajectoire d'autres bulles dont les sites de germination sont situés à un niveau plus haut sur l'électrode.

A forte densité de courant,  $-400 \text{ mA.cm}^{-2}$ , les d.s.p.  $\psi_v$  et  $\psi_{ReI}$  sont confondues dans toute la gamme de fréquence (figure III.30) : les fluctuations de potentiel global  $\Delta v$  proviennent donc exclusivement des effets ohmiques. Les fluctuations de concentration en hydrogène dissous sont évidemment toujours présentes, mais donnent une contribution sur la d.s.p.  $\psi_e$  du même ordre qu'à faible densité de courant, tout au moins en basse fréquence : le niveau de  $\psi_e$  est alors très faible (1/100) devant celui de  $\psi_{ReI}$ . En haute fréquence (100 Hz) le niveau de  $\psi_e$  a fortement augmenté, et l'on commence sans doute à voir la contribution des interactions métal-hydrogène.

### III.2.3.2. Influence du traitement thermique

Ce paramètre a été étudié sur une électrode d'acier 42CD4 pour deux états métallurgiques, à l'état recuit (état 1) et à l'état trempé à  $850^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes puis revenu à  $550^\circ\text{C}$  pendant 1 heure (état 2), en milieu sulfurique 1N non désaéré et à différentes densités de courant. Comme l'analyse des d.s.p.  $\psi_{ReI}$  (§ III.2.2.2.3) a montré que l'influence du traitement thermique était surtout sensible à faible courant, nous ne présentons ici que les résultats obtenus à une densité de  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Les d.s.p.  $\psi_v$ ,  $\psi_e$ ,  $\psi_{ReI}$  mesurées sur l'électrode à l'état 2 sont reportées dans la figure III.31, celles pour l'électrode à l'état 1 ayant déjà été présentées dans la figure III.29.

En comparant les spectres obtenus à une densité de courant de  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$ , sur l'acier à l'état 2, nous remarquons qu'en basse fréquence les fluctuations de potentiel  $\Delta v$  sont essentiellement des fluctuations de chute ohmique  $\Delta ReI$ , surtout dans la gamme de fréquence 0,6 Hz - 40 Hz, alors qu'en haute fréquence, le phénomène s'inverse : au dessus de 200 Hz les spectres  $\psi_v$  et  $\psi_e$  sont confondus. On observe sur ces d.s.p.  $\psi_v$ ,  $\psi_e$  un épaulement au dessus de 40 Hz qui n'était pas présent sur l'acier à l'état 1. L'analyse des d.s.p. a permis de conclure que sur l'acier trempé puis revenu les bulles étaient légèrement plus petites que sur l'acier recuit. On constate que le spectre  $\psi_e$  suit cette évolution, c'est-à-dire a un niveau plus faible pour l'acier trempé puis revenu (d'un facteur 5 à 10 Hz). Comme pour l'acier à l'état recuit, on attribue donc cette partie basse fréquence du spectre  $\psi_e$  aux fluctuations de la surface active  $\Delta S$  et de la concentration en hydrogène dissous  $\Delta c_{H_2}$  qui dépendent fortement de la taille des bulles. En revanche, le

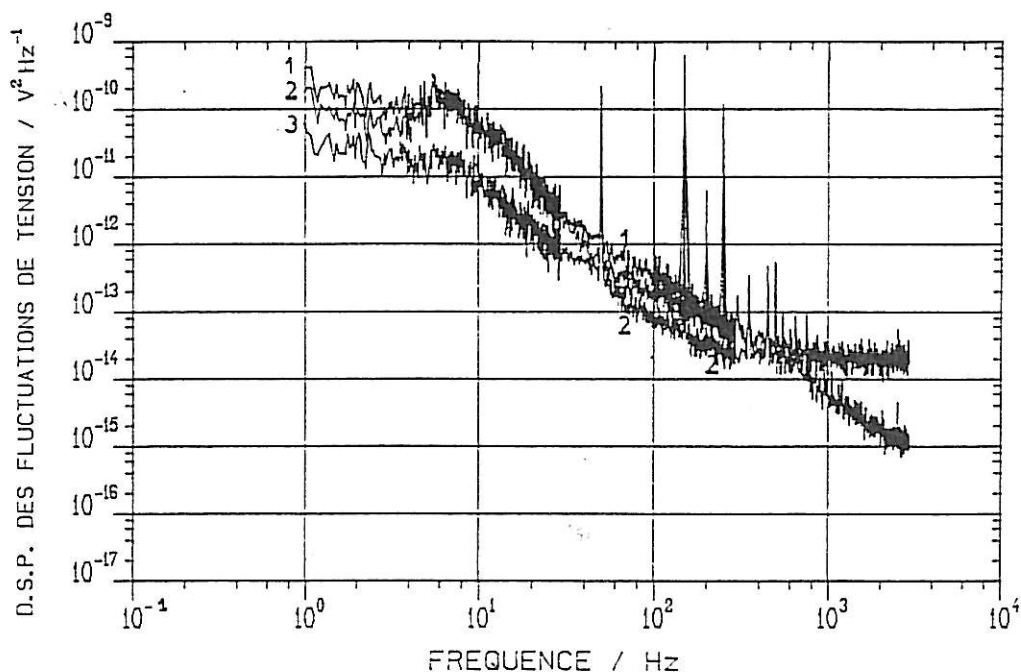


FIGURE III.31 : D.s.p. des fluctuations  $\Psi_v$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  ; Acier 42CD4 (état 2),  $h = 3$  mm,  $d_e = 4$  mm,  $H_2SO_4$  1N non désaéré,  $i = -100$  mA.cm<sup>-2</sup>.

n°1 :  $\Psi_v$  n°2 :  $\Psi_{Rel}$  n°3 :  $\Psi_e$

niveau du spectre  $\psi_e$  est plus important pour l'acier trempé puis revenu en haute fréquence (facteur 4 à 100 Hz), malgré des tailles de bulles plus faibles. Cette partie haute fréquence du spectre provient donc d'une autre source, qui, peut être attribuée aux interactions métal-hydrogène, c'est-à-dire à l'effet d'appauvrissement en hydrogène des premières couches atomiques du métal sous les bulles. On conclut donc que cet effet d'appauvrissement est plus marqué sur l'acier trempé puis revenu, ce que l'on ne peut interpréter que par une pénétration plus importante de l'hydrogène dans les premières couches atomiques dans cet acier que dans l'acier à l'état recuit.

### III.2.3.3. Influence de la concentration en oxygène dissous

Cette étude a été effectuée avec une électrode d'acier 42CD4 à l'état 2 (trempé puis revenu) en milieu sulfurique 1N, non désaéré puis désaéré à l'argon, à différentes densités de courant. Rappelons que l'analyse des d.s.p.  $\Psi_{Rel}$  a montré que la taille des bulles ne dépendait pas de la concentration en oxygène dissous près de l'électrode.

A faible densité de courant ( $- 80 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) les d.s.p.  $\psi_v$ ,  $\psi_e$ ,  $\psi_{ReI}$  sont reportées dans les figures III.32 pour les milieux respectivement non désaéré et désaéré. Pour l'électrolyte non désaéré on retrouve les résultats du paragraphe précédent, à savoir que la partie basse fréquence des spectres s'explique par les fluctuations de surface active et de concentration en hydrogène dissous très liées à la taille des bulles, alors qu'en haute fréquence les fluctuations de potentiel  $\Delta v = \Delta e$  provenaient des interactions métal-hydrogène. Pour le milieu désaéré, les résultats sont très différents : les niveaux des d.s.p.  $\psi_v$  et  $\psi_e$  sont identiques et très largement supérieurs au niveau de  $\psi_{ReI}$ , bien que la taille des bulles n'ait pas évolué. Ceci s'explique par le fait que la désaération du milieu a éliminé une partie de l'oxygène dissous près de l'électrode et libéré des sites sur la surface sur lesquels l'hydrogène peut s'adsorber : ceci augmente fortement la pénétration de l'hydrogène dans les premières couches atomiques du métal et l'on peut noter un déplacement du potentiel moyen de 200 mV vers les potentiels cathodiques en milieu désaéré. L'appauvrissement en hydrogène dans les premières couches du métal est alors beaucoup plus marqué en milieu désaéré ; les fluctuations de potentiel  $\Delta v$  s'expliquent pratiquement dans toute la gamme de fréquence par les fluctuations  $\Delta e_{IMH}$ , qui se caractérisent par un spectre en  $1/f^{3/2}$ . On peut noter un niveau de  $\psi_e$  à 100 Hz de  $10^{-11} \text{ V}^2/\text{Hz}$  qui servira de référence par la suite.

A forte densité de courant ( $-400 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), les d.s.p.  $\psi_v$ ,  $\psi_e$ ,  $\psi_{ReI}$  sont données pour les milieux non désaéré et désaéré dans les figures III.33. On observe des spectres de niveau comparable dans les deux milieux, car l'influence de la réduction de l'oxygène dissous est moins importante aux potentiels plus cathodiques. En basse fréquence les fluctuations de potentiel  $\Delta v$  s'expliquent principalement par les fluctuations de chute ohmique, donc de surface active. Par contre en haute fréquence, les fluctuations  $\Delta e_{IMH}$  sont encore prépondérantes : on peut noter la décroissance du spectre  $\psi_e$  en  $1/f^{3/2}$ , y compris pour le milieu non désaéré car à cette densité de courant le chargement de l'électrode en hydrogène est important dans ce milieu. Contrairement aux faibles densités de courant, on note seulement une légère augmentation du niveau de  $\psi_e$  quand on désaère l'électrolyte ( $0,7$  à  $2.10^{-11} \text{ V}^2/\text{Hz}$  à 100 Hz).

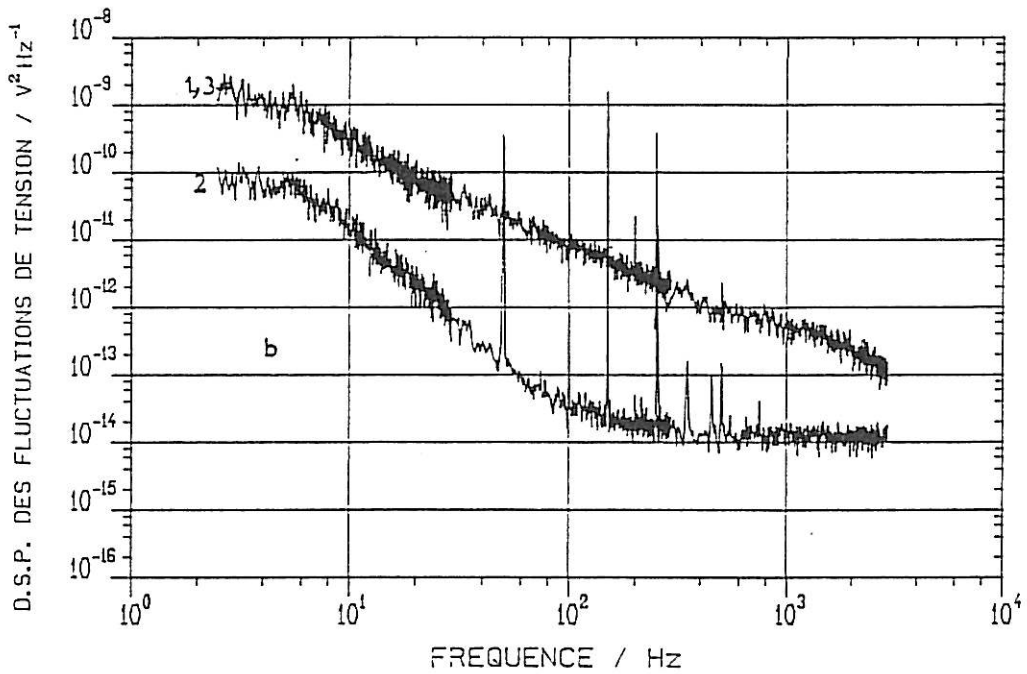
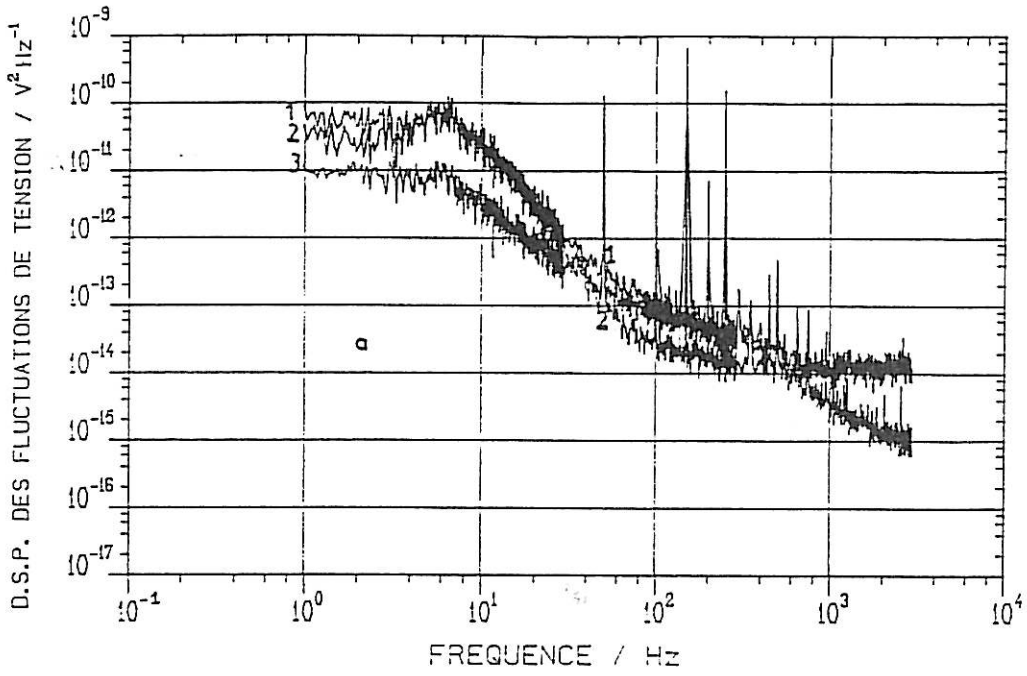


FIGURE III.32 : Influence de l'oxygène dissous sur les d.s.p.  $\Psi_v$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  ; acier 42CD4 (état 2),  $h = 3$  mm,  $d_e = 4$  mm,  $H_2SO_4$  1N,  $i = -80$  mA.cm<sup>-2</sup>.

a - non désaéré.

b - désaéré.

n°1 :  $\Psi_v$

n°2 :  $\Psi_{Rel}$

n°3 :  $\Psi_e$



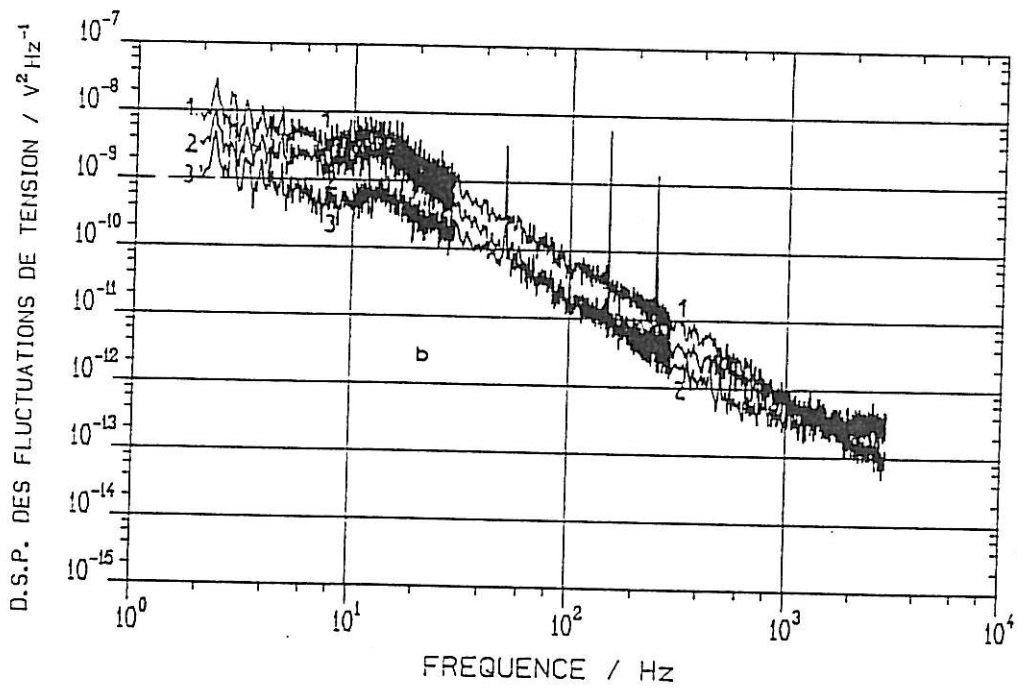
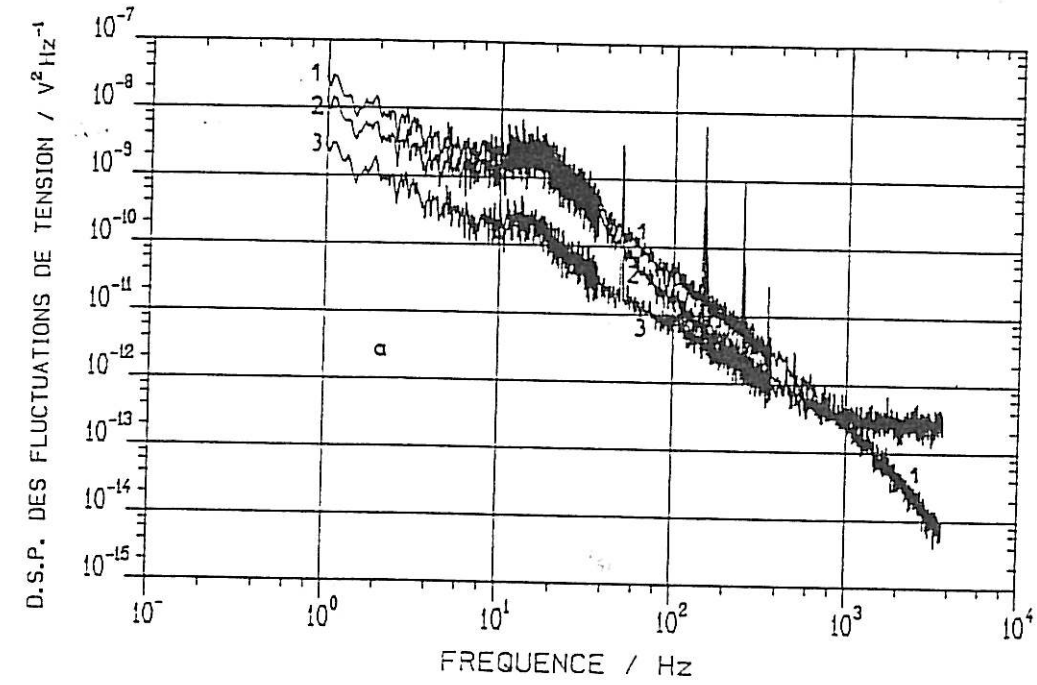


FIGURE III.33 : Influence de l'oxygène dissous sur les d.s.p.  $\Psi_V$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  ; acier 42CD4 (état 2),  $h = 3$  mm,  $d_e = 4$  mm,  $H_2SO_4$  1N,  $i = -400$  mA.cm<sup>-2</sup>.

a - non désaéré.

b - désaéré.

n°1 :  $\Psi_V$

n°2 :  $\Psi_{Rel}$

n°3 :  $\Psi_e$

### III.2.3.4. Influence de la nature du métal

Afin d'étudier l'influence du matériau sur les fluctuations de potentiel, nous avons utilisé deux types de matériau : l'acier 42CD4 à l'état 1 et le platine ; les électrodes sont de configuration similaire à celle utilisée initialement à la seule différence que dans cette partie, l'électrode a un diamètre de 10 mm au lieu de 4 mm ; la hauteur de l'anneau actif est de 3 mm, ce qui donne une surface active de  $0,942 \text{ cm}^2$  ; les mesures ont été effectuées dans une solution d'acide sulfurique 1N désaérée à l'argon, et sous une densité de courant de  $-50 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Rappelons que l'analyse des spectres  $\psi_{ReI}$  a montré que sur l'acier les bulles étaient légèrement plus grosses que sur le platine.

En comparant les trois spectres  $\psi_V$ ,  $\psi_e$ ,  $\psi_{ReI}$  obtenus sur le platine (figure III.34) nous observons que globalement les fluctuations de potentiel faradique  $\Delta e$  sont du même ordre de grandeur que les fluctuations de chute ohmique. En basse fréquence les fluctuations de potentiel global  $\Delta v$  proviennent, pour part égale, des fluctuations  $\Delta e$  et  $\Delta ReI$ , sauf au niveau de la bosse à 4 Hz qui n'apparaît que sur le spectre  $\psi_{ReI}$ . Cette bosse est liée à l'uniformisation de la taille des bulles par l'effet d'entraînement des bulles montantes, et son absence sur le spectre  $\psi_e$  tendrait à prouver que ce spectre provient peu des fluctuations de surface active comme  $\psi_{ReI}$ , mais plutôt des fluctuations de concentration de l'hydrogène dissous. En haute fréquence ( $f > 40 \text{ Hz}$ ), par contre, les fluctuations de potentiel  $\Delta v$  proviennent uniquement des fluctuations  $\Delta e$  dues sans doute aux fluctuations de concentration comme en basse fréquence à cause du faible changement de pente à 40 Hz.

Les spectres  $\psi_V$ ,  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$  (figure III.35) pour l'électrode en acier, présentent un comportement complètement différent : les spectres  $\psi_V$  et  $\psi_e$  sont identiques et de niveau supérieur à celui de la d.s.p.  $\psi_{ReI}$ , la décroissance du spectre  $\psi_e$  étant en  $1/f^{3/2}$  sur pratiquement 3 décades de fréquences. Les fluctuations de potentiel pour l'électrode d'acier s'expliquent sur toute la gamme de fréquence par les fluctuations de potentiel  $\Delta e_{IMH}$  dues aux effets d'interaction acier-hydrogène : ceci s'explique car les mesures ont été effectuées en milieu désaéré, ce qui favorise (voir le paragraphe précédent) la pénétration de l'hydrogène dans l'acier. Ce phénomène n'est pas observé sur le platine, où le coefficient de diffusion de l'hydrogène est considéré comme négligeable, quand on travaille, à la pression atmosphérique, et à la température ambiante [76]. On peut constater d'ailleurs que le potentiel de l'acier est plus cathodique de 300 mV que celui du platine.

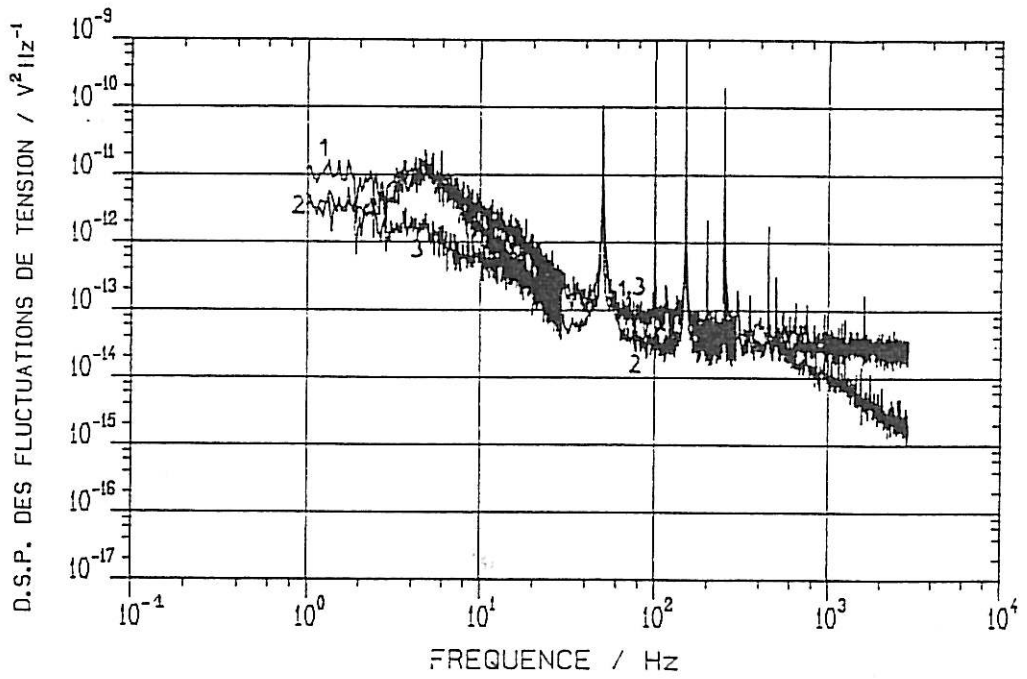


FIGURE III.34 : D.s.p. des fluctuations  $\Psi_v$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  ; platine,  $d_e = 10$  mm,  $h = 3$  mm,  $H_2SO_4$  1N désaéré,  $i = -50$  mA.cm<sup>-2</sup>.

n°1 :  $\Psi_v$

n°2 :  $\Psi_{Rel}$

n°3 :  $\Psi_e$

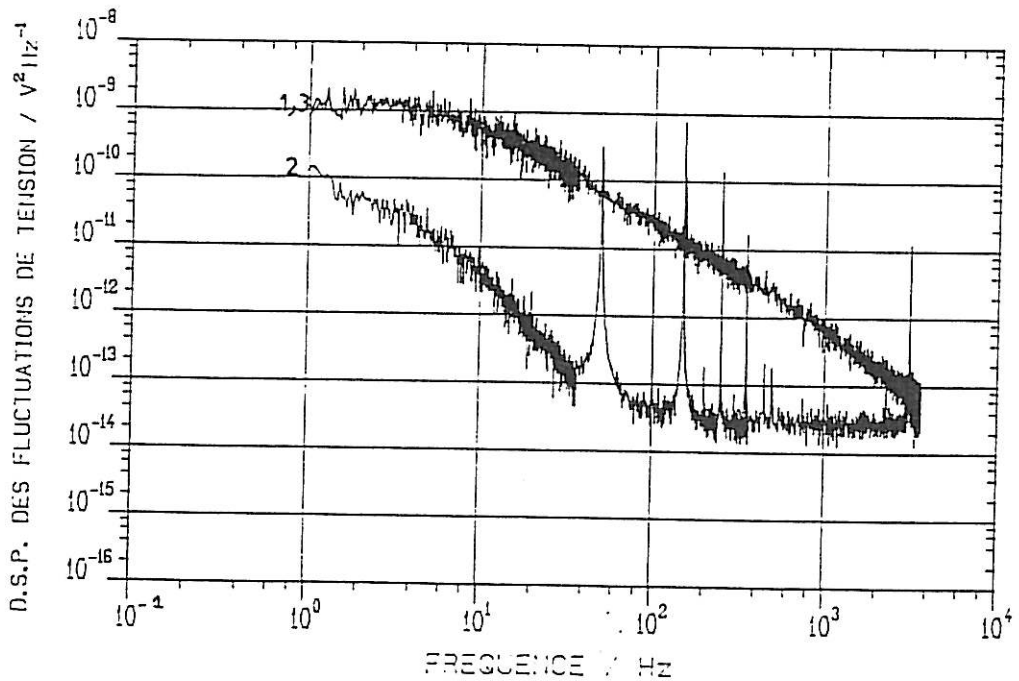


FIGURE III.34 : D.s.p. des fluctuations  $\Psi_v$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  ; acier 42CD4 (état 1),  $d_e = 10$  mm,  $h = 3$  mm,  $H_2SO_4$  1N désaéré,  $i = -50$  mA.cm<sup>-2</sup>.

n°1 :  $\Psi_v$

n°2 :  $\Psi_{Rel}$

n°3 :  $\Psi_e$

L'appauvrissement en hydrogène des premières couches atomiques de l'acier sous les bulles explique donc le très fort écart entre les niveaux des d.s.p.  $\psi_e$  de l'acier et du platine (facteur 1000 en basse fréquence, 100 en haute fréquence).

A plus forte densité de courant ( $-150 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) cet écart se maintient (facteur 100) car les effets d'interaction entre le platine et l'hydrogène n'apparaissent pas.

### III.2.3.5. Influence de la pénétration de l'hydrogène dans le métal

Nous avons mené cette étude sur l'électrode d'acier 42CD4 recuit (état 1), de diamètre 10 mm et de hauteur 3 mm ( $S = 0,942 \text{ cm}^2$ ), dans l'acide sulfurique 1N désaéré à l'argon, sous une densité de courant de  $-150 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Nous avons mesuré les spectres des fluctuations à différents temps de maintien, 5 heures, 12 heures.

Au cours de cette période le potentiel est passé de  $-1450 \text{ mV/E.S.S}$  à  $-1660 \text{ mV/E.S.S}$  après 5 heures, et  $-1770 \text{ mV/E.S.S}$  après 12 heures. Cette dérive vers les potentiels plus cathodiques correspond au chargement en hydrogène des premières couches atomiques de l'acier qui modifie le comportement électrochimique du métal. Après 12 heures de maintien, le courant a été interrompu quelques minutes puis fixé à nouveau à  $-150 \text{ mA}$  et les mesures de d.s.p. ont été reprises ; après ce court passage au potentiel de corrosion, le potentiel de l'électrode était de  $-1500 \text{ mV/E.S.S}$ , et 5 heures après avait atteint le potentiel plus cathodique de  $-1570 \text{ mV/E.S.S}$ . L'interruption de courant a donc provoqué une variation de potentiel de  $270 \text{ mV}$  vers les potentiels anodiques, ce qui s'explique par la dissolution des premières couches du métal très chargées en hydrogène (ou bien simplement par une réoxydation de l'hydrogène présent dans les couches externes), qui conduit à l'apparition d'une surface métallique "fraîche" peu chargée en hydrogène.

Après l'interruption de courant nous avons également mesuré l'impédance de l'électrode à différents temps de maintien, pour étudier l'évolution de la résistance de transfert  $R_t$ . La valeur de  $R_t$  passe en 5 heures de  $0,7$  à  $0,9$  ohms, ce qui équivaut à une variation de la surtension d'activation  $\Delta R_t I = -28 \text{ mV}$ , alors que la dérive de potentiel globale atteint  $\Delta v = -70 \text{ mV}$ . Ces mesures montrent que l'impédance faradique de l'électrode augmente globalement quand les premières couches atomiques s'enrichissent d'hydrogène, la résistance d'électrolyte n'étant elle pas modifiée. La dérive  $\Delta v - \Delta R_t I = -42 \text{ mV}$  provient vraisemblablement d'une évolution très basse fréquence de

l'impédance (résistance de polarisation) liée à la formation de couches enrichies en hydrogène.

Dans les figures III.36 a et b sont reportées les d.s.p.  $\psi_v$ ,  $\psi_{ReI}$ ,  $\psi_e$  mesurées uniquement après 12 heures et 17 heures de maintien. En effet les d.s.p. mesurées après 5 heures et 12 heures de maintien sont identiques. Les figures montrent d'abord qu'entre 5 heures et 17 heures de maintien les spectres  $\psi_{ReI}$  sont identiques, ce qui montre que le dégagement des bulles d'hydrogène n'a pas évolué, et ceci malgré la forte variation du potentiel moyen due à l'interruption de courant : la concentration en hydrogène dans les premières couches du métal, n'influe donc pas sur la taille des bulles et leur fréquence de libération. D'autre part le niveau des d.s.p. des fluctuations de potentiel  $\psi_v$  et  $\psi_e$  sont identiques et n'évoluent pas pour les fréquences inférieures à 40 Hz (la partie des spectres au dessous de 4 Hz sur la figure (III.36 a) est due à quelques grosses bulles épisodiques et montre qu'après 12 heures de maintien le dégagement n'était pas encore homogène) : on peut donc en conclure que la partie basse fréquence de  $\psi_e$  est liée à la taille des bulles qui se dégagent, et provient des fluctuations  $\Delta s$  de la surface active et  $\Delta c_{H_2}$  de concentration en hydrogène dissous qui n'évoluent pas quand le dégagement gazeux ne change pas. Par contre l'épaulement de la d.s.p.  $\psi_e$  en haute fréquence ( $f > 40$  Hz) est très prononcé avant l'interruption de courant et beaucoup moins après, bien que le dégagement gazeux soit identique. Ceci montre que cet épaulement provient des fluctuations  $\Delta e_{IMH}$  liées aux interactions métal-hydrogène : l'appauvrissement en hydrogène sous la bulle est moins marqué quand les premières couches du métal sont moins chargées en hydrogène. La relation (III.9) montre que la variation de potentiel  $\Delta e_{IMH}$  due au départ d'une bulle est proportionnelle à la différence de potentiel ( $V_0 - V_1$ ), où  $V_0$  : potentiel de l'électrode et  $V_1$  : potentiel moyen sous la bulle), qui diminue de 200 mV entre 12 heures et 17 heures de maintien, ce qui explique la chute de la d.s.p.  $\psi_e$  en haute fréquence.

### III.2.3.6. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

L'étude de l'influence de la convection forcée sur les fluctuations de potentiel a été effectuée sur l'acier 42CD4, à l'état recuit (état 1), sous deux densités de courant :  $-50 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $-150 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N désaéré à l'argon. Nous avons fait varier la vitesse de rotation de l'électrode de 0 à 3000  $\text{tr/min}$ .

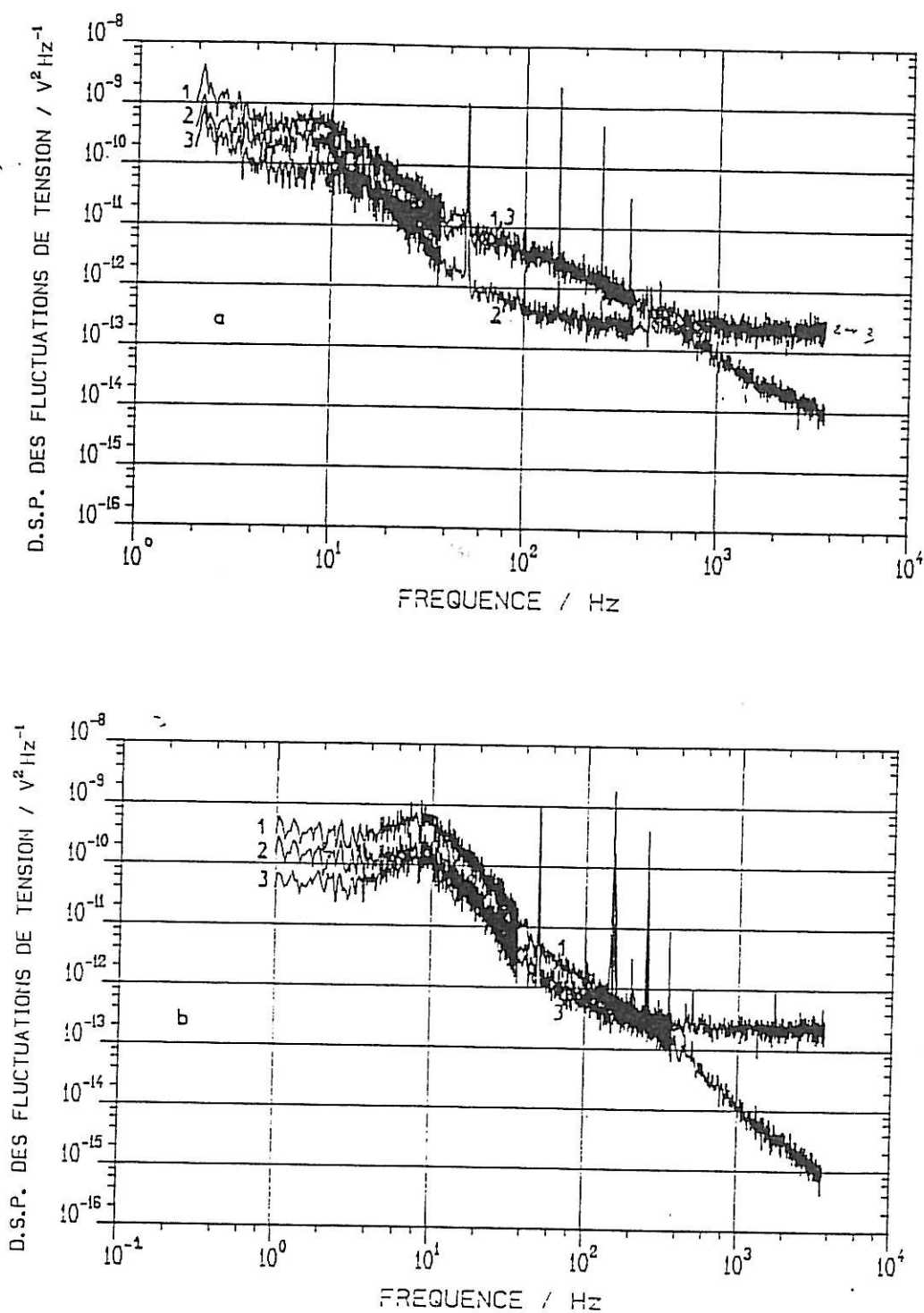


FIGURE III.36 : Evolution des d.s.p. des fluctuations  $\Psi_v$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  en fonction de la pénétration de l'hydrogène dans le métal ; acier (état 1),  $h = 10$  mm,  $d_e = 3$  mm,  $H_2SO_4$  1N désaéré,  $i = -150$  mA.cm<sup>-2</sup>.

n°1 :  $\Psi_v$

n°2 :  $\Psi_{Rel}$

n°3 :  $\Psi_e$

a : t = 12 h

b : t = 17 h

De façon générale, le potentiel moyen de l'acier est plus cathodique de 300 mV que celui du platine, et ceci quelle que soit la vitesse de rotation de l'électrode : la concentration en hydrogène dissous dans les premières couches atomiques du métal n'est pas modifiée par la rotation. Par ailleurs, pour chaque vitesse  $\Omega$  les fluctuations de potentiel  $\Delta v$  proviennent des fluctuations de potentiel faradique  $\Delta e$  ( $\psi_v = \psi_e$ ), qui sont d'amplitude très supérieure à celle des fluctuations de chute ohmique  $\Delta ReI$ .

La figure III.37 montre, pour une vitesse  $\Omega$  de 500 tr /mn, qu'au dessous de 30 Hz les spectres  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$  sont parallèles avec une décroissance en  $1/f^3$ , et d'un niveau très supérieur à celui des spectres mesurés sur l'électrode immobile. Dans l'analyse des spectres  $\psi_{Re}$ , nous avons expliqué ce phénomène par le fait que lorsque l'électrode tourne lentement les bulles sont évacuées latéralement et n'entraînent plus d'autres bulles au cours de leur ascension : celles-ci peuvent alors croître plus longtemps ; par contre lorsque l'électrode tourne plus rapidement, les forces d'éjection éliminent les grosses bulles et la taille des bulles qui se dégagent diminue quand la vitesse de rotation augmente. Au dessous de 30 Hz le parallélisme entre les spectres  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$  montre que ce spectre  $\psi_e$  provient essentiellement des fluctuations de surface active de l'électrode. Par contre en haute fréquence, au dessus de 30 Hz, l'effet prépondérant reste les interactions acier-hydrogène qui donnent encore un spectre en  $1/f^{3/2}$ . La figure (III.38) montre que les d.s.p.  $\psi_e$  pour 3 vitesses de rotation, 0, 500, 3000 tr /mn suivent l'évolution de la taille des bulles en basse fréquence, et restent pratiquement inchangées en haute fréquence : l'appauvrissement en hydrogène des premières couches du métal sous les bulles dépend de la rotation de l'électrode.

A plus forte densité de courant ( $-150 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), l'interprétation des spectres n'est pas modifiée. Par contre les effets de surface donnent une contribution plus importante sur les fluctuations de chute ohmique  $\Delta ReI$  et de potentiel faradique  $\Delta e$ , et l'analyse des spectres  $\psi_e$  est plus complexe.

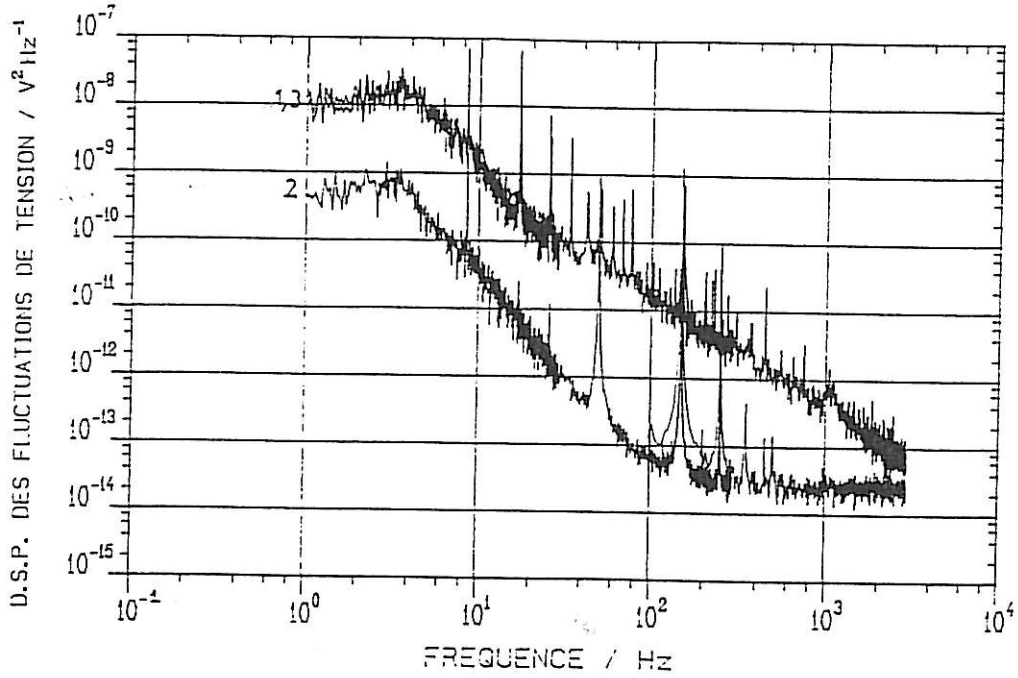


FIGURE III.37 : D.s.p. des fluctuations  $\Psi_v$ ,  $\Psi_e$ ,  $\Psi_{Rel}$  sur électrode tournante ; acier 42CD4 (état 1),  $h = 3$  mm,  $d_e = 10$  mm,  $H_2SO_4$  1N désaéré,  $i = -50$  mA.cm<sup>-2</sup>,  $\omega = 500$  tr/min.

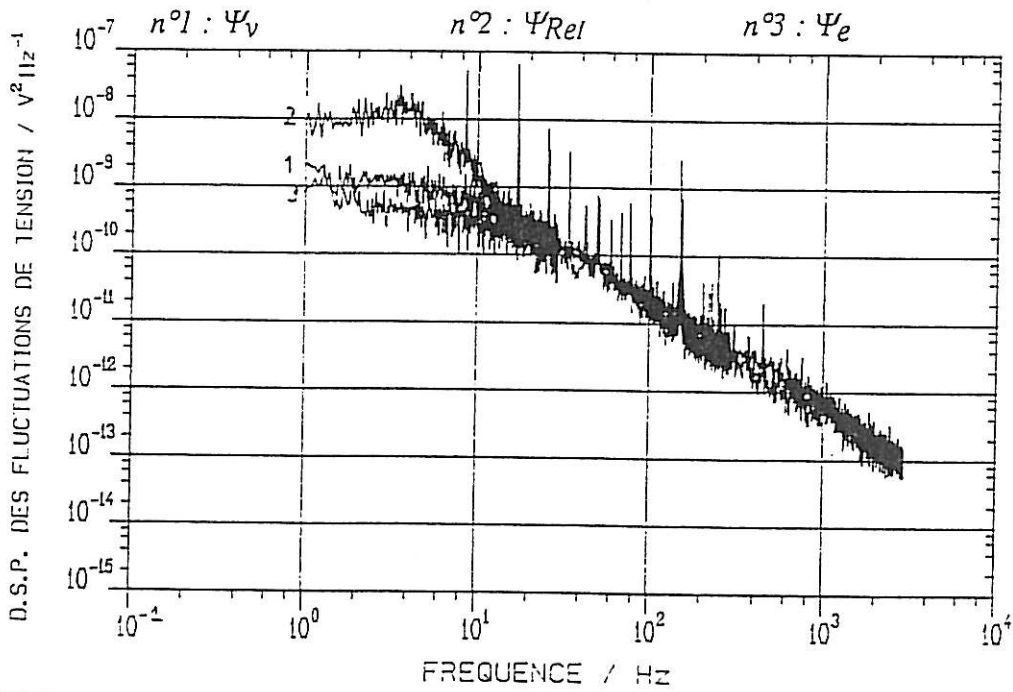


FIGURE III.38. : Evolution des d.s.p. des fluctuations  $\Psi_e$ , en fonction de la vitesse de rotation ; acier 42CD4 (état 1),  $h = 3$  mm,  $d_e = 10$  mm,  $H_2SO_4$  1N désaéré,  $i = -50$  mA.cm<sup>-2</sup>.

$n^{\circ 1} : \omega = 0$  tr/min.     $n^{\circ 2} : \omega = 500$  tr/min.     $n^{\circ 3} : \omega = 3000$  tr/min.



### III.2.4. Conclusion

Au cours de cette étude du comportement aléatoire d'une électrode cylindrique verticale sur laquelle se dégagent des bulles d'hydrogène, nous avons pu séparer les différentes composantes (ohmique et faradique) des fluctuations de potentiel de l'électrode, et déterminer alors l'origine de ces fluctuations :

- pour l'électrode de platine, les fluctuations de potentiel sont provoquées par les fluctuations de la surface active de l'électrode (dues à l'écrantage de la surface par les bulles) et les fluctuations de concentration de l'hydrogène dissous ( $\Delta C_{H_2}$ ) dans l'électrolyte au voisinage de l'électrode.

- pour l'électrode en acier 42CD4, étudiée sous deux états métallurgiques, recuit et trempé-revenu, en plus de ces deux sources de fluctuations de potentiel, nous avons constaté l'existence d'une nouvelle composante  $\Delta e_{IMH}$  provenant des fluctuations de la quantité d'hydrogène dans les premières couches de l'acier sous l'effet de la formation et du départ des bulles et de la pénétration de l'hydrogène au coeur du métal.

Nous avons effectué les mesures simultanées des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte sur des électrodes en acier 42CD4 de différentes hauteurs  $h$ . Nous avons alors remarqué que la caractérisation physique du dégagement d'hydrogène dépend étroitement des conditions de germination et de dégagement des bulles. Nous avons pu ainsi caractériser, à partir des d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte, le dégagement gazeux sur les petites électrodes ( $h = 0,2$  mm) : nous avons déterminé le rayon de détachement des bulles, leur fréquence de libération (nombre de bulles quittant la surface par unité de temps) et le rendement du dégagement gazeux. Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures de taille de bulles effectuées à la loupe binoculaire.

Pour les électrodes de plus grande hauteur, nous n'avons hélas pas pu aboutir à une caractérisation aussi complète du dégagement gazeux. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence deux phénomènes importants : d'une part, la bulle modifie encore la résistance d'électrolyte (et donc le potentiel de l'électrode) après son détachement (au cours de son ascension le long de la surface), et d'autre part, la taille moyenne des bulles se dégageant est contrôlée par l'effet d'entraînement des bulles montant le long de l'électrode. Ce second phénomène a pu être étudié en faisant tourner l'électrode. Une faible vitesse de rotation provoque une diminution de cet effet d'entraînement, et une augmentation de la taille des bulles se dégageant, alors que pour une forte vitesse de rotation, les bulles sont éjectées par cisaillement peu après leur formation, ce qui élimine

tout effet d'entraînement ; les spectres des fluctuations de résistance d'électrolyte présentent alors des décroissances en  $1/f^2$  comme dans le cas des petites électrodes. La caractérisation du dégagement est alors possible : elle montre que la taille moyenne d'éjection des bulles est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique.

Après avoir déterminé l'origine des fluctuations de potentiel sur une électrode verticale, nous avons essayé de voir comment évoluaient les composantes ohmique et faradique du bruit en fonction des conditions expérimentales et quelle était, dans chaque cas, la composante la plus importante. Nous avons par exemple constaté que sur l'électrode en acier la composante faradique est plus importante que la composante ohmique quand les mesures sont effectuées en milieu sulfurique désaéré, ceci essentiellement aux faibles densités de courant. Dans ces conditions, les fluctuations de potentiel  $\Delta e_{\text{MH}}$  dues aux interactions entre les premières couches du métal et l'hydrogène sont plus importantes : ceci est dû à une activation de la pénétration de l'hydrogène dans le matériau provoquée par la désaération de l'électrolyte. En revanche, pour une électrode en acier en milieu non désaéré, ou pour une électrode de platine même en milieu désaéré, cette composante  $\Delta e_{\text{MH}}$  est faible et seules les fluctuations de surface active de l'électrode et de concentration en hydrogène dissous dans l'électrolyte sont à prendre en compte.

Le niveau relatif des composantes ohmique et faradique du bruit dépend de la densité de courant. En effet, aux faibles densités de courant, nous mesurons des contributions similaires des fluctuations de chute ohmique et des fluctuations de potentiel faradique, alors qu'aux fortes densités de courant nous observons évidemment une plus forte contribution des fluctuations de chute ohmique, car leur amplitude  $\Delta R_e I$  est proportionnelle au courant.

Notons enfin que le traitement thermique semble ne pas affecter la taille des bulles. En revanche, le niveau du spectre  $\Psi_e$  en haute fréquence est plus élevé sur l'acier trempé-revenu que sur l'acier recuit. Cette différence est provoquée par une plus grande pénétration de l'hydrogène dans l'acier trempé-revenu : dans ces conditions, la présence et le départ d'une bulle provoquent une fluctuation plus importante de la concentration en hydrogène dans les premières couches du métal, car une plus grande quantité d'hydrogène pénètre à l'intérieur du métal.

## CHAPITRE IV

### ETUDE DE LA RUPTURE DIFFEREE D'UNE ELECTRODE EN ACIER 42CD4 PAR LA TECHNIQUE DE MESURE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE

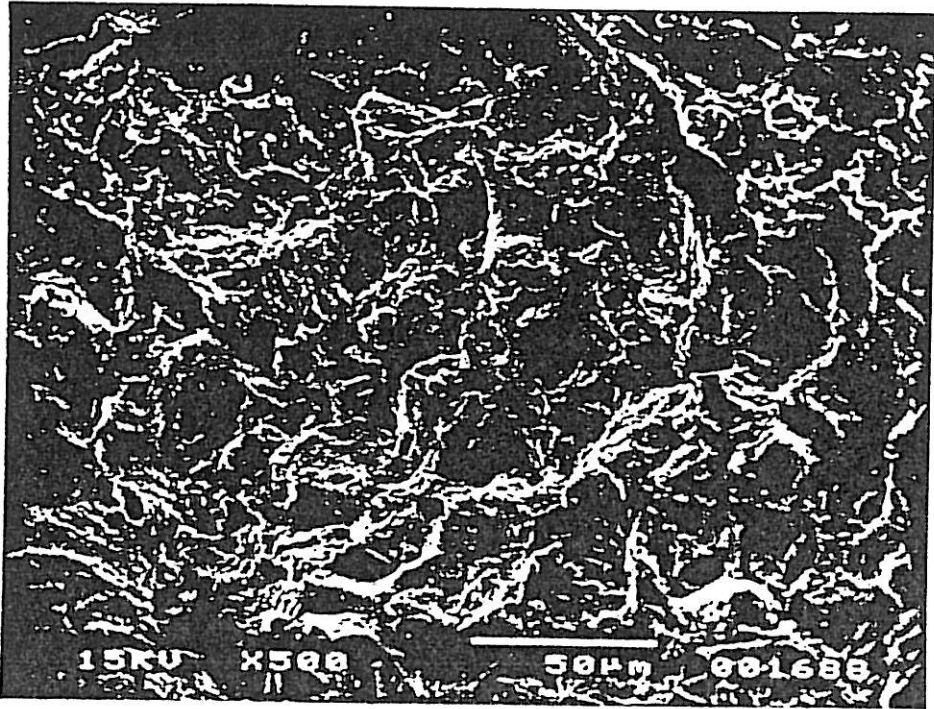
Nous avons, au chapitre III, étudié l'origine des fluctuations de la surtension globale d'une électrode verticale soit en acier 42CD4 soit en platine, sous polarisation cathodique en milieu sulfurique. Ces fluctuations sont générées par la formation et le départ des bulles d'hydrogène qui neutralisent temporairement une partie de la surface de l'électrode (effet d'écran), qui provoquent également des fluctuations de concentration de l'hydrogène dissous dans l'électrolyte à la surface de l'électrode et enfin qui provoquent des fluctuations de l'hydrogène dissous dans les premières couches du métal.

Lorsque l'acier utilisé est sous l'effet conjugué d'une hydrogénation et d'une contrainte de traction, ces conditions peuvent conduire à la rupture. Dans nos conditions expérimentales, la fissuration de l'acier est due uniquement à la fragilisation par l'hydrogène (voir faciès de rupture, micrographies n° 2 et 3). En effet, les micrographies révèlent un faciès fragile, sans cupules, et sans présence de corrosion. En revanche, nous observons clairement les plans de clivage caractéristiques d'une rupture fragile.

L'application d'une contrainte statique de traction à l'électrode pouvant modifier les fluctuations de surtension globale de celle-ci, nous avons voulu au cours de ce chapitre déterminer l'origine de ces fluctuations (en présence d'une contrainte statique de traction), analyser leur évolution au cours du temps, et déterminer quel type d'information l'analyse de bruit électrochimique était en mesure d'apporter pour l'étude de la fissuration de l'électrode.

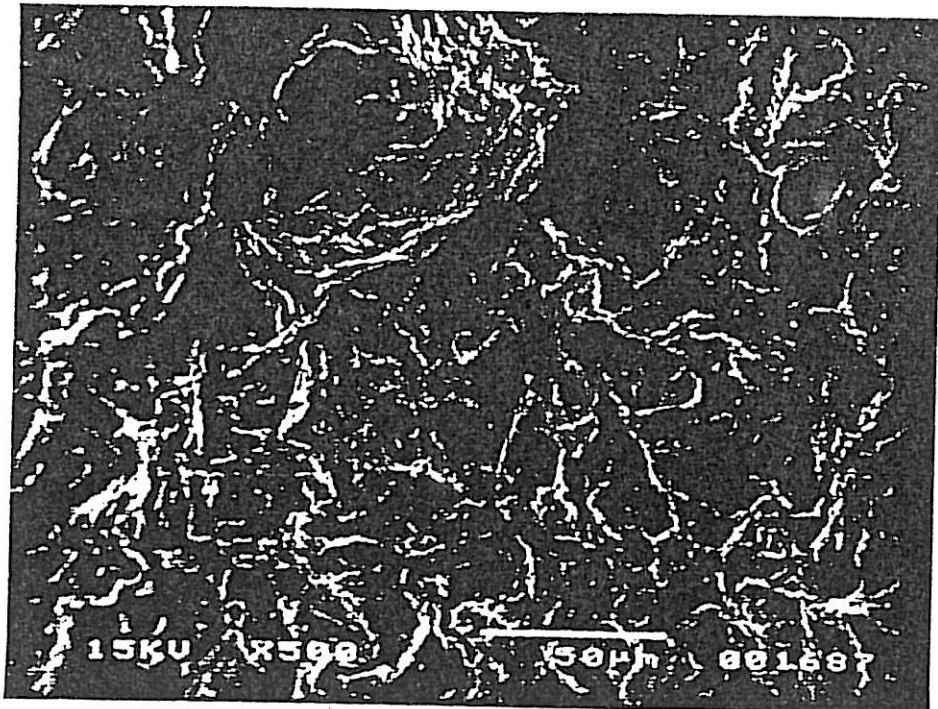
#### IV.1. MISE AU POINT DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons jugé préférable d'utiliser un dispositif de mise sous contrainte qui n'introduit pas de nouvelle source de bruit (bruit supplémentaire d'appareillage). Pour cette raison, la contrainte est appliquée à l'aide d'anneaux dynamométriques (voir chapitre II).



Micrographie 2 : Epreuve polarisée à  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , sous 300 MPa, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, désaéré ; rupture au bout de 7h 40.

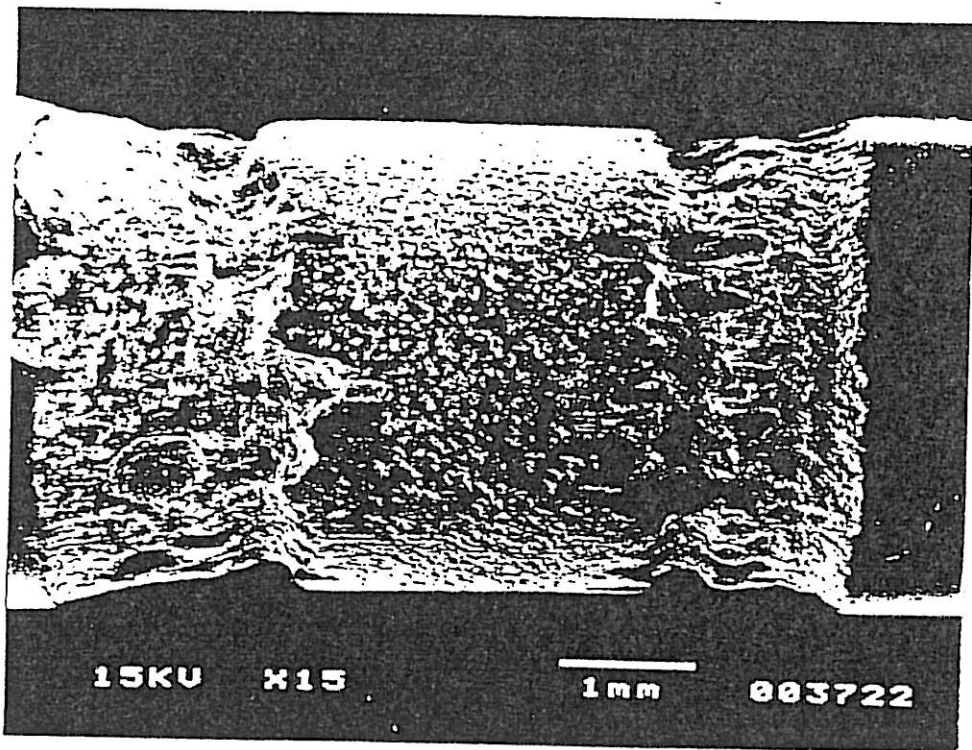
Faciès de rupture au bord de l'éprouvette.



Micrographie 3 : Epreuve polarisée à  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , sous 300 MPa, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, désaéré ; rupture au bout de 7h 40.

Faciès de rupture au milieu de l'éprouvette.

Cette méthode s'est révélée peu précise quant à la valeur de la contrainte appliquée, compte tenu de la faible taille de nos électrodes. Ce facteur, auquel il faut ajouter l'hétérogénéité structurale de l'acier 42CD4, est à l'origine d'une certaine dispersion dans les temps de rupture des éprouvettes sous traction. De plus, lorsque les bulles d'hydrogène produites sont de grande taille, nous obtenons des d.s.p. ne comportant pas de plateau basse fréquence, et donc inexploitable. La présence de ces grosses bulles d'hydrogène conduit d'ailleurs à la corrosion du métal, en général sous le revêtement d'isolation (corrosion caverneuse) ; nous nous trouvons alors en présence de conditions électrochimiques locales différentes de celles que l'on voulait étudier (voir micrographie n°4).



*Micrographie 4 : Aspect d'une électrode d'acier 42CD4, après un maintien de 54 heures sous une densité de courant de  $- 80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , et une contrainte de traction statique de 500 MPa dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N non désaéré ; la corrosion s'est développée sur les bords de la surface utile.*

L'ensemble de ces facteurs nous a amené à travailler dans des conditions expérimentales bien particulières (densité de courant, charge appliquée, désaération de l'électrolyte), afin d'essayer d'obtenir des durées de vie raisonnables des éprouvettes (de l'ordre de quelques heures, 48 heures au maximum) pour pouvoir analyser les

fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte tout au long du maintien de l'éprouvette sous contrainte, jusqu'à la rupture. Pour les raisons évoquées ci-dessus, un grand nombre d'expériences ont dû être rejetées, et les résultats relatés par la suite ne concernent qu'un nombre réduit d'expériences qui se sont déroulées dans des conditions favorables (dégagement gazeux homogène, pas de corrosion de l'électrode, temps de rupture reproductibles et raisonnables).

## IV.2. INFLUENCE DE LA CONTRAINTE SUR LES FLUCTUATIONS DE POTENTIEL DE L'ELECTRODE.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence d'une contrainte statique, en analysant uniquement les d.s.p.  $\psi_v$  des fluctuations de potentiel global de l'électrode. Pour cela nous avons tout d'abord utilisé deux éprouvettes de traction, l'une sous contrainte statique, et l'autre sans contrainte et nous avons suivi l'évolution des spectres  $\psi_v$  en fonction du temps. Cette étude a été effectuée en milieu sulfurique 1N non désaéré à une densité de courant de  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

### IV.2.1. Mise en parallèle d'éprouvettes contrainte et non contrainte

Pour l'éprouvette non soumise à une contrainte, nous observons qu'au début de l'expérience, le niveau des spectres  $\psi_v$  est élevé. Ce niveau diminue et devient constant au bout de quelques heures. Le niveau élevé des spectres  $\psi_v$  est dû à la présence de grosses bulles à la surface de l'éprouvette ; ces bulles deviennent progressivement moins grosses et après un certain temps, on observe un dégagement homogène de bulles d'hydrogène de taille plus petite qu'au départ.

L'évolution du spectre  $\psi_v$  observée sur l'éprouvette sans contrainte est due uniquement à l'évolution du dégagement gazeux (taille de bulles) car lorsque le dégagement est homogène, le niveau du spectre demeure invariable au cours du temps.

Pour l'éprouvette sous contrainte de traction statique, le niveau des spectres  $\psi_v$  révèle le même comportement en début de mesure que celui de l'éprouvette sans contrainte, à savoir un niveau de  $\psi_v$  initialement élevé qui diminue en fonction du temps, reflétant la tendance du dégagement gazeux vers un dégagement homogène. En revanche, en comparant les niveaux des spectres  $\psi_v$  des deux éprouvettes, sans contrainte et sous contrainte de traction statique (figure IV.1) nous pouvons faire les constatations suivantes sur les spectres obtenus pour un dégagement homogène :

- en basse fréquence les spectres  $\psi_v$  sont identiques si l'on excepte la légère remontée pour  $f < 4$  Hz pour l'électrode sous contrainte due à des bulles parasites sur le bord de l'électrode. Ceci indique que le dégagement gazeux est le même sur les deux éprouvettes (taille et fréquence de libération des bulles); ceci indique que les bulles d'hydrogène sont de même taille sur les deux éprouvettes car nous avons relié le niveau basses fréquences  $\psi_v(0)$  à la taille des bulles d'hydrogène se dégageant sur l'éprouvette.

- en haute fréquence, nous observons que le niveau de  $\psi_v$  est plus élevé sur l'éprouvette sous contrainte : nous attribuons cette augmentation de niveau à une amplification des fluctuations de potentiel  $\Delta e_{IMH}$  provenant des interactions métal-hydrogène, déjà évoquées au chapitre III. Cette amplification résulte d'un appauvrissement plus grand en hydrogène dissous dans les premières couches du métal. Or, le dégagement d'hydrogène étant identique sur les deux éprouvettes, l'appauvrissement des premières couches du métal en hydrogène provoqué par l'écrantage de l'électrode par les bulles, qui tend à libérer de l'hydrogène vers l'électrolyte, est le même. Nous pensons alors que la composante donnant un niveau  $\psi_v$  plus élevé en haute fréquence est provoqué par un autre phénomène participant à l'appauvrissement des premières couches en hydrogène dissous : cette source d'appauvrissement supplémentaire provient d'une pénétration plus importante de l'hydrogène dans le métal sous contrainte. En effet, selon J. GALLAND [77], l'absorption d'hydrogène crée en surface des dislocations libres par suite de la distorsion du réseau cristallin ; sous contrainte, ces dislocations peuvent se mettre en mouvement, et drainer l'hydrogène vers l'intérieur du métal. Cet entraînement de l'hydrogène avait été démontré antérieurement par P. AZOU et all [42].

#### **IV.2.2. Mise en évidence d'une interaction métal-hydrogène pour une électrode sous contrainte**

##### *Relâchement de la contrainte*

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'évolution du spectre  $\psi_v$  sur une seule éprouvette, d'abord sous contrainte statique de traction de 500 Mpa, puis après relâchement de la contrainte (figure IV.2). Nous observons que :

- la partie basse fréquence du spectre ne change pas, comme nous l'avons fait précédemment, nous en déduisons alors que l'application de la contrainte ne modifie pas le dégagement gazeux. Ceci confirme les observations effectuées sur deux éprouvettes de traction différentes, l'une sous traction fixe et l'autre sans traction.

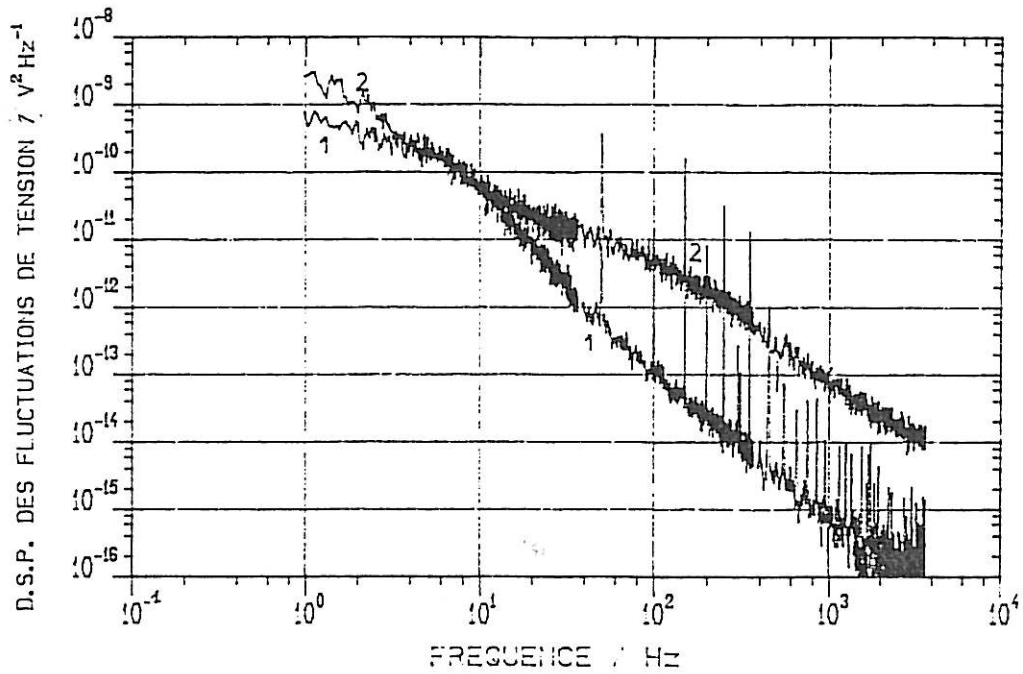


Figure IV.1 : Influence de la contrainte sur les spectres  $\Psi_v$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N non désaéré,  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , temps de maintien  $t = 22 \text{ h}$ .

1. électrode sans contrainte

2. électrode sous contrainte statique de 500 MPa.

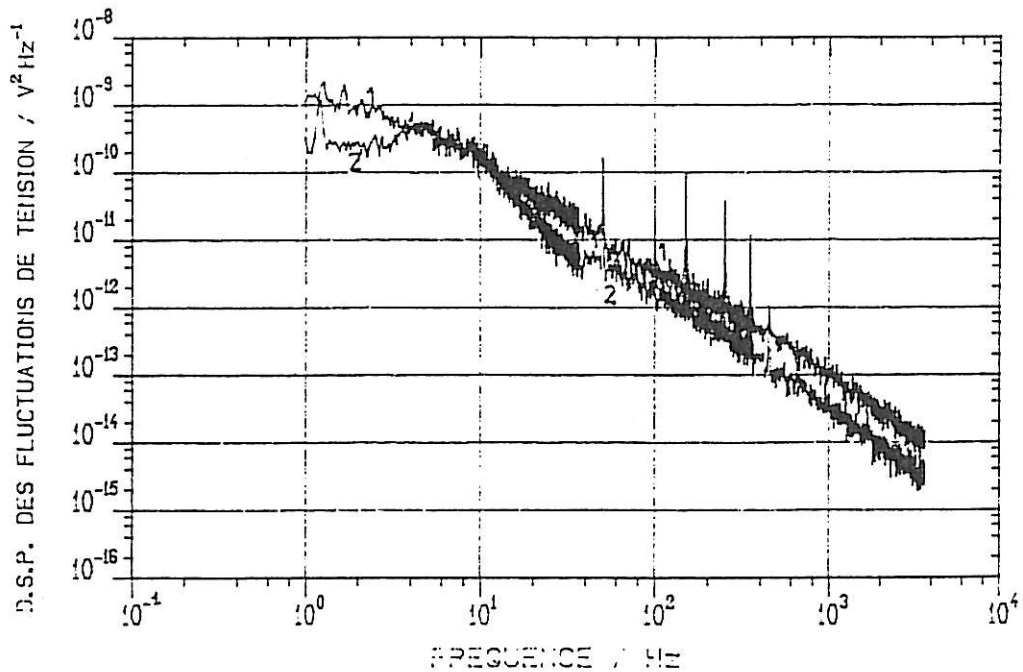


Figure IV.2 : Influence de la contrainte sur les spectres  $\Psi_v$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N non désaéré,  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , temps de maintien  $t = 22 \text{ h}$

1. électrode sous contrainte statique de 500 MPa,

2. contrainte relachée.



- le niveau haute fréquence que nous avons attribué aux fluctuations  $\Delta e_{\text{MH}}$  diminue quand on relâche la contrainte. Cette diminution de ces fluctuations est reliée au fait que l'appauvrissement des premières couches du métal en hydrogène devient moins important quand on relâche la contrainte. Le dégagement d'hydrogène étant le même avant et après relâchement de la contrainte, cette diminution provient d'une diminution de la quantité d'hydrogène qui pénètre dans le métal. Ces essais confirment les résultats ceux obtenus sur les deux éprouvettes de traction l'une sans contrainte et l'autre sous contrainte.

#### *Influence de la densité de courant*

Nous avons ensuite effectué des mesures de bruit sur une même éprouvette sous contrainte statique, mais cette fois en faisant varier la densité de courant. Deux densités de courant ont été étudiées : - 10 mA.cm<sup>-2</sup> et - 80 mA.cm<sup>-2</sup> (figure IV.3). Nous observons qu'aux hautes fréquences, les  $\psi_v$  sont plus élevés pour la densité de courant de - 80 mA.cm<sup>-2</sup>. Si l'on attribue le niveau des  $\psi_v$  en hautes fréquences aux interactions métal-hydrogène, la variation de cette composante avec la densité de courant s'explique aisément : à bas courant, l'effet local dû à la présence d'une bulle est plus petit, c'est-à-dire que la différence de surtension locale lors du départ d'une bulle est plus faible. La quantité d'hydrogène désorbée, à cause de l'existence d'un potentiel local sous la bulle différent du reste de la surface, est donc également plus faible.

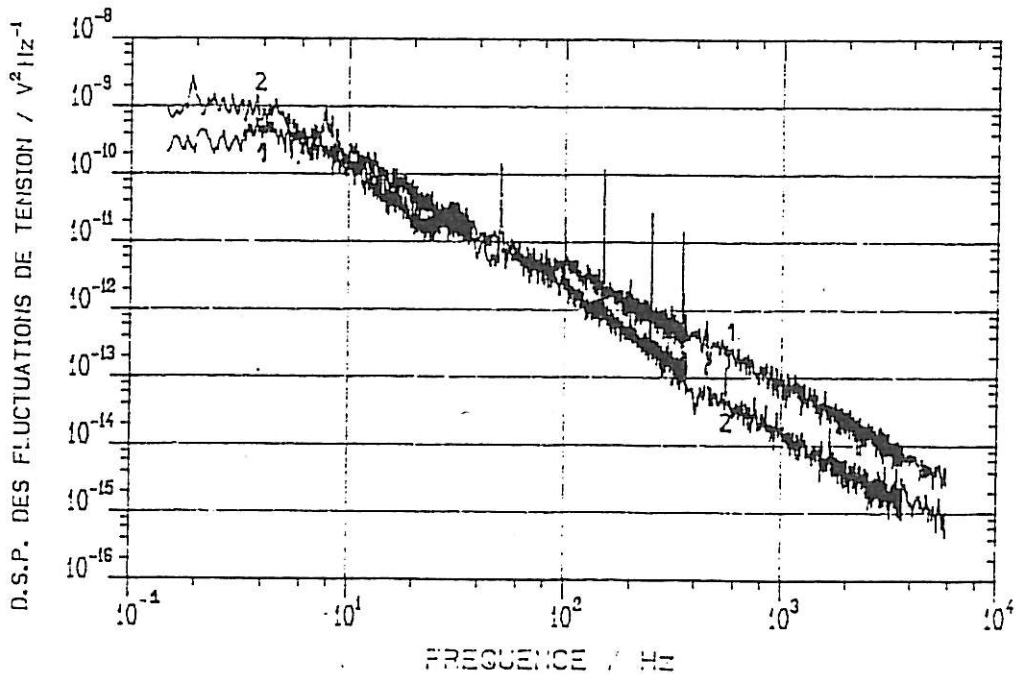


Figure IV.3. : Evolution des spectres  $\Psi_v$  d'une électrode sous contrainte statique de 500 MPa, en fonction de la densité de courant. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N non désaéré.  
 n<sup>o1</sup> :  $i = - 80 \text{ mA.cm}^{-2}$                       n<sup>o2</sup> :  $i = - 10 \text{ mA.cm}^{-2}$

En conclusion de ce paragraphe nous attribuons le niveau élevé des spectres  $\psi_v$  en haute fréquence à l'existence d'un bruit important  $\Delta e_{IMH}$  provenant des interactions métal-hydrogène dans les premières couches atomiques du métal. L'application de la contrainte ne modifie que la partie haute fréquence du spectre  $\psi_v$ , qu'il faut donc relier au phénomène d'absorption de l'hydrogène dans le métal, lequel conduit à la fragilisation et à la rupture du métal. En outre, le dégagement d'hydrogène semble ne pas être affecté par la contrainte.

### IV.3. EVOLUTION DES DIFFERENTES COMPOSANTES DE BRUIT POUR UNE EPROUVETTE SOUS CONTRAINTE STATIQUE

Dans cette partie nous avons analysé les d.s.p.  $\psi_v$ ,  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$  dans le but de déterminer l'origine des fluctuations d'une éprouvette sous contrainte statique et de déterminer le type d'informations fournies par l'analyse du bruit électrochimique pour l'étude de la fissuration.

#### IV.3.1. Identification des sources des fluctuations de potentiel

L'origine des fluctuations de potentiel dépend du temps de maintien de l'éprouvette sous contrainte. A titre d'exemple, pour une éprouvette dont les conditions sont les suivantes : contrainte de traction de 300 MPa, maintien 30 mn dans l'acide sulfurique 1N désaéré sous une densité de courant de  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , les spectres obtenus (figure IV.4) montrent que, le bruit mesuré  $\psi_v$  provient d'une part du terme ohmique  $\psi_{ReI}$  dû à un écrantage de la surface provoqué par la formation et le départ des bulles d'hydrogène et d'autre part du terme non ohmique  $\psi_e$  qui est du même ordre de grandeur que  $\psi_{ReI}$ . Les fluctuations  $\psi_e$  sont dues à la fois aux fluctuations de concentration d'hydrogène dissous dans l'électrolyte (au voisinage de l'interface), et aux fluctuations  $\Delta e_{IMH}$  dues aux interactions métal-hydrogène. Ces dernières fluctuations ( $\Delta e_{IMH}$ ) sont provoquées par les fluctuations de la quantité d'hydrogène contenu dans les premières couches atomiques du métal. Notons que ces spectres sont produits par un dégagement de grosses bulles car après 30 mn de maintien, le dégagement n'est pas encore uniforme.

En revanche, nous constatons, au bout d'un temps de maintien de 2h 44 mn (il y eut rupture de l'éprouvette 1 mn plus tard), que les fluctuations de chute ohmique  $\psi_{ReI}$  sont d'un niveau plus faible (figure IV.5) ce qui traduit un dégagement homogène de bulles plus petites. D'autres part les d.s.p.  $\psi_v$  et  $\psi_e$  sont identiques, de niveau largement

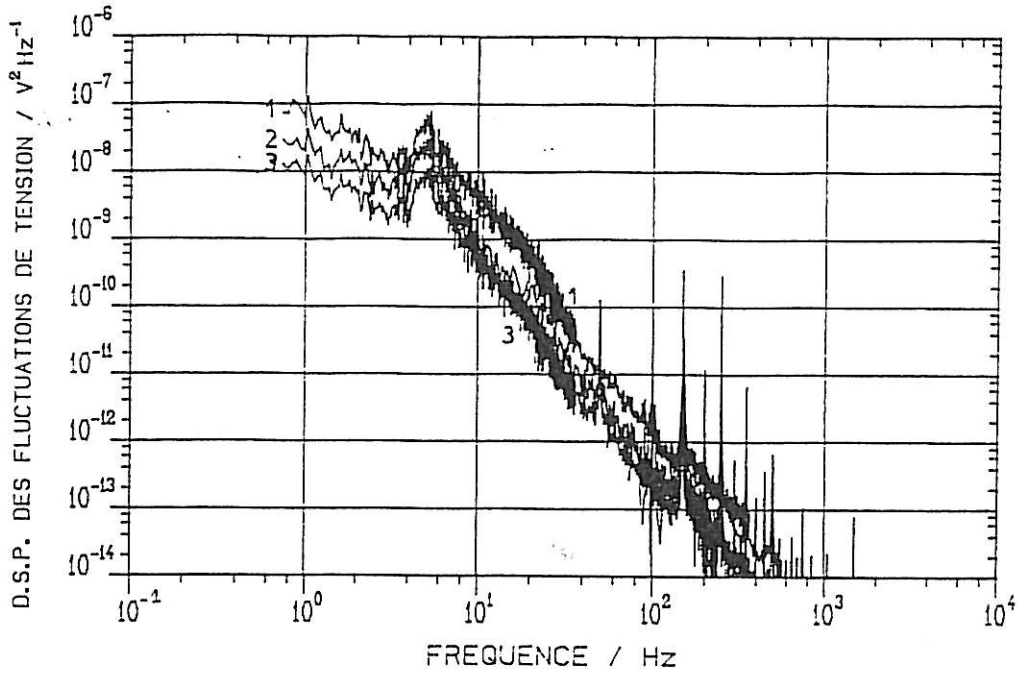


Figure IV.4 : Spectres  $\psi_v$ ,  $\psi_e$ , et  $\psi_{ReI}$  d'une électrode sous contrainte statique de 300 MPa ;  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N désaéré, temps de maintien 30 mn.  
 n°1 :  $\psi_v$                       n°2 :  $\psi_{ReI}$                       n°3 :  $\psi_e$

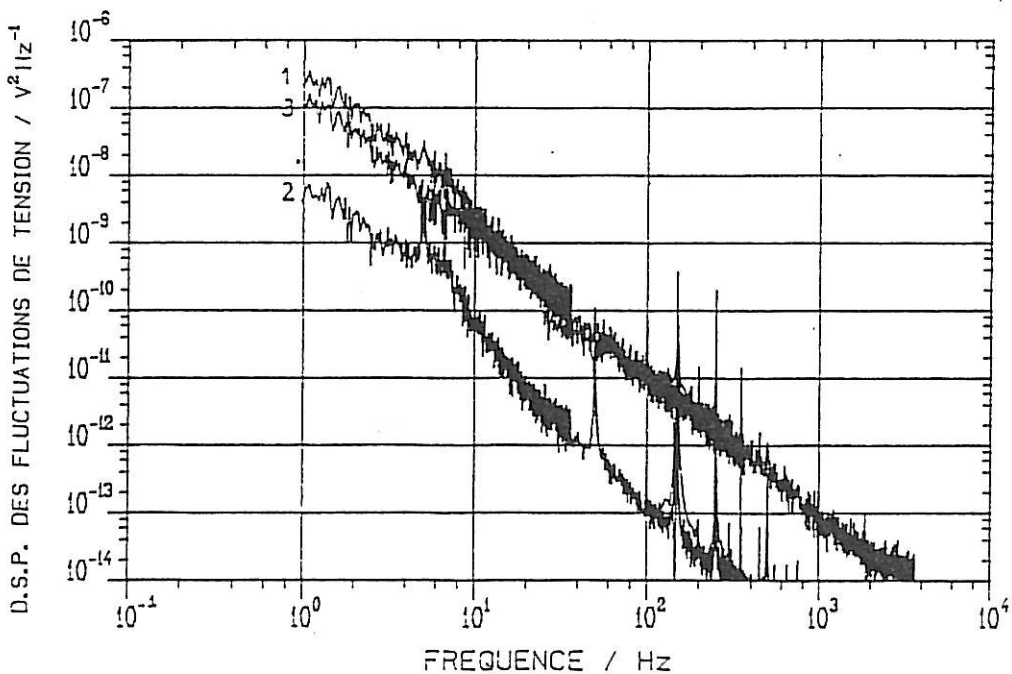


Figure IV.5 : Spectres  $\psi_v$ ,  $\psi_e$ , et  $\psi_{ReI}$  d'une électrode sous contrainte statique de 300 MPa ;  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N désaéré, temps de maintien 2h44.  
 n°1 :  $\psi_v$                       n°2 :  $\psi_{ReI}$                       n°3 :  $\psi_e$

supérieur à  $\psi_{ReI}$ . Ceci provient du fait qu'après 2h44 mn de maintien en milieu désaéré sous contrainte, l'électrode est très fortement chargée en hydrogène, et que l'effet d'appauvrissement en hydrogène des premières couches du métal est important : les fluctuations de potentiel  $\Delta v$  global se réduisent au terme  $\Delta e_{IMH}$ .

#### IV.3.2. Evolution des spectres au cours du temps

Pour suivre l'évolution des spectres  $\psi_v$ ,  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$ , nous avons choisi de relever leur niveau à la fréquence de 100 Hz. A cette fréquence, qui se situe au milieu de la plage de fréquence analysée, le spectre est sensible à la fois aux évolutions du spectre basse fréquence (qui caractérise la taille des bulles d'hydrogène) et à l'épaulement en haute fréquence, caractéristique des interactions métal-hydrogène.

En suivant l'évolution des niveaux de  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$ , à 100Hz, en fonction du temps jusqu'à la rupture du matériau nous avons observé le comportement suivant (voir figure IV.6) :

- le dégagement d'hydrogène évolue d'abord jusqu'à un temps  $t_1$ , qui dépend des conditions expérimentales. Comme nous l'avons déjà signalé, au début des mesures, nous avons un dégagement d'hydrogène qui n'est pas homogène, constitué de grosses bulles, qui donnent lieu au niveau élevé de  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$ . Ce dégagement évolue en fonction du temps et tend vers un dégagement plus homogène et une taille de bulle plus petite, d'où la diminution progressive de  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$  jusqu'au temps  $t_1$ . Après  $t_1$  nous avons un dégagement d'hydrogène homogène,  $\psi_{ReI}$  n'évolue plus en fonction du temps.

- de l'instant  $t_1$  à  $t_2$ , la d.s.p.  $\psi_e$  augmente : cette augmentation de  $\psi_e$  est attribuée à l'augmentation des fluctuations  $\Delta e_{IMH}$ . En effet, les bulles d'hydrogène étant de taille constante, cette augmentation ne peut s'expliquer que par une pénétration plus importante de l'hydrogène dans le métal. L'hydrogène diffuse dans le métal, et ceci provoque la création d'endroits favorisant l'initiation et la propagation de fissures. La création ou la coalescence de microfissures provoque un flux supplémentaire de l'hydrogène vers l'intérieur du métal, induisant un appauvrissement plus grand des couches superficielles en hydrogène dissous (interstitiel) et donc une augmentation des fluctuations de potentiel  $\Delta e_{IMH}$ . Cette augmentation du flux moyen d'hydrogène pénétrant dans le métal entre  $t_1$  et  $t_2$  pourrait donc être reliée à la fissuration du matériau..

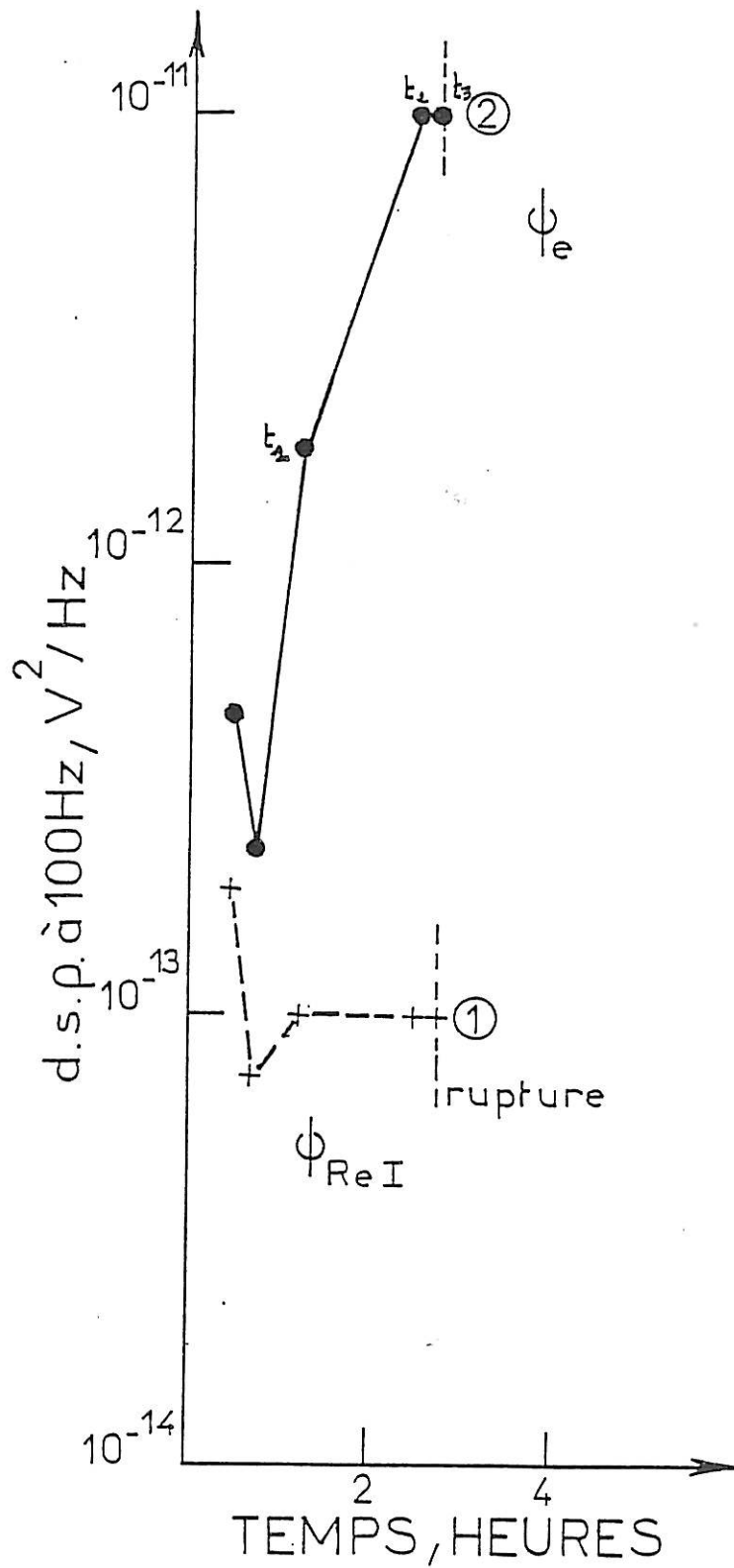


Figure IV.6 : Evolution des d.s.p. (à 100 Hz)  $\Psi_{Re I}$  (n°1) et  $\Psi_e$  (n°2), en fonction du temps de maintien d'une électrode sous contrainte statique de 300 MPa ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N désaéré,  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , temps de rupture 2h 45.

- Après ce temps  $t_2$ , à un temps  $t_3$ , proche de la rupture de l'éprouvette, les  $\psi_e$  n'évoluent plus. Cette stabilité des fluctuations  $\Delta\epsilon_{IMH}$ , peut être expliquée par le fait que le matériau a atteint une concentration assez homogène en hydrogène même dans les couches superficielles car il n'y a plus création ou coalescence de microfissures : si une fissure de taille importante est présente et se propage, la relaxation de contrainte qui en résulte fait qu'il n'y a plus création et coalescence de microfissures, et tout l'hydrogène est entraîné vers cette fissure par un flux présentant des fluctuations moins nombreuses.

En même temps que les mesures de bruit nous avons suivi l'évolution du potentiel, et de la résistance de transfert, de l'éprouvette sous contrainte de traction statique. Nous avons observé que la surtension augmente en fonction du temps, et que la résistance de transfert augmente également. Ceci peut s'expliquer par le fait que la nature du matériau évolue dans ces conditions d'utilisation. L'absorption de l'hydrogène modifie le comportement de l'interface électrochimique. Au cours du temps, nous nous trouvons en présence d'un métal de plus en plus riche en hydrogène dissous (absorbé). On peut considérer que cette évolution continue de la concentration en hydrogène dans le métal modifie la réactivité de l'acier au cours du temps en modifiant sa composition. Ce métal présente alors une plus faible réactivité de la surface, constatée par la présence d'une plus forte surtension et d'une plus forte résistance de transfert.

A l'issue d'expériences effectuées dans différentes conditions expérimentales nous constatons que le comportement global est reproductible (évolution des  $\psi_e$  et  $\psi_{ReI}$ ). La figure IV.7 reproduit à titre d'exemple les évolutions des  $\psi_e$  en fonction du temps pour 4 éprouvettes de traction sous une contrainte fixe de 300 MPa et sous une densité de courant de  $-80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , dans l'acide sulfurique 1N, désaéré. Il faut remarquer que plus l'augmentation des  $\psi_e$  est rapide, plus court est le temps de rupture de l'éprouvette, ce qui est cohérent avec l'idée que le niveau de  $\psi_e$  à 100 Hz "mesure" le flux moyen d'hydrogène pénétrant au coeur du métal.

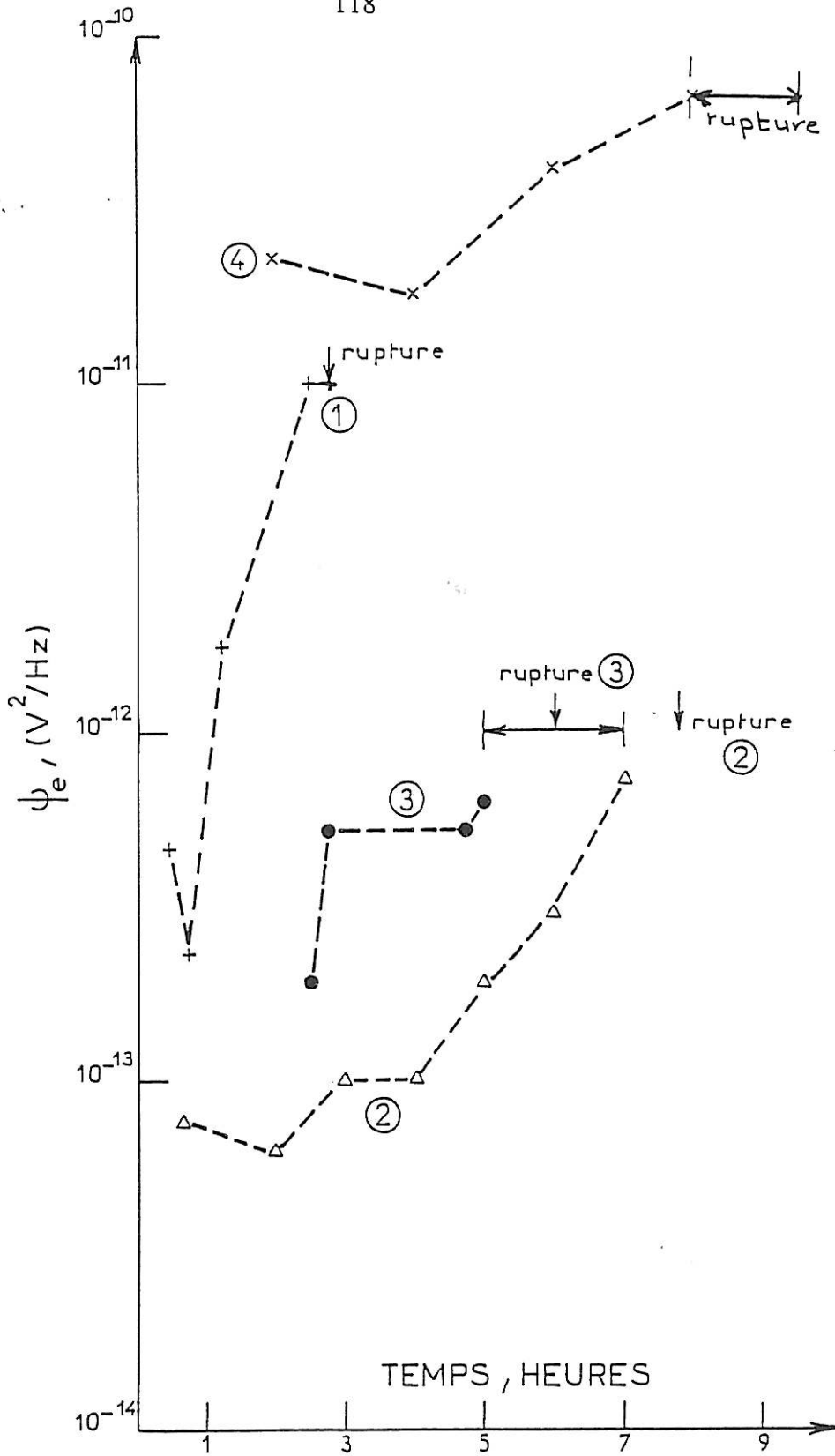


Figure IV.7. : Evolution des d.s.p.  $\Psi_e$  (à 100 Hz) au cours du temps de plusieurs électrodes sous contrainte statique de 300 MPa ;  $i = -80 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, désaéré ; temps de rupture :

n°1 : 2h44      n°2 : 7h40      n°3 : entre 5 et 7h      n°4 : entre 7 et 9h.

#### IV.4. Conclusion

Nous concluons ce chapitre en soulignant le fait que la technique du bruit électrochimique permet de suivre les évolutions des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Nous avons montré que dans nos conditions, les fluctuations de potentiel de l'électrode, au moins dans la gamme des hautes fréquences, se réduisaient aux fluctuations de la composante  $\Delta e_{IMH}$ , dues aux fluctuations de la concentration de l'hydrogène dissous dans les premières couches atomiques du métal ; nous avons constaté que c'était la seule composante qui évoluait durant le maintien de l'électrode sous contrainte et montré que le niveau de la d.s.p.  $\psi_{e_{IMH}}$  à 100Hz est en quelque sorte une "mesure" du flux moyen d'hydrogène qui pénètre dans le matériau. Néanmoins, à ce stade de recherches, nous ne pouvons pas attribuer les évolutions des fluctuations  $\Delta e_{IMH}$  à un modèle précis du développement de la fissure au coeur du matériau, prenant en compte les étapes incubation, initiation, propagation.

Cette analyse du bruit électrochimique généré par une électrode en cours de fragilisation est prometteuse : elle ne permet pas d'obtenir directement le bruit provoqué par l'initiation et la propagation des fissures à cause du bruit généré par le dégagement des bulles d'hydrogène, mais apporte des informations indirectes sur le flux moyen d'hydrogène pénétrant à l'intérieur du métal.

La technique du bruit électrochimique n'apparaît donc pas comme une méthode globale permettant d'étudier les différentes étapes de la fragilisation du matériau (incubation, initiation, propagation), mais fournit des informations complémentaires à l'étude de la corrosion sous contrainte ou des processus de rupture dus uniquement à la fragilisation par l'hydrogène. Ce dernier phénomène est assez complexe et fait toujours l'objet d'innombrables études, surtout à caractère mécanique, ce qui renforce l'intérêt de l'association à une nouvelle technique faisant appel à des concepts différents.



## CONCLUSION GENERALE

En effectuant des mesures simultanées de fluctuations de résistance d'électrolyte et de potentiel, nous avons pu déterminer l'origine des fluctuations de potentiel observées sur une électrode cylindrique verticale sous polarisation cathodique en milieu sulfurique 1N : les fluctuations globales de potentiel observées sur une électrode en platine proviennent des fluctuations de surface et de concentration d'hydrogène dissous, alors que sur l'acier 42CD4, il faut y ajouter les fluctuations de concentration en hydrogène dissous dans les premières couches atomiques du métal.

La modélisation du dégagement gazeux sur les petites électrodes nous a permis de caractériser d'un point de vue physique le dégagement gazeux (calcul du rayon moyen de détachement des bulles, de la fréquence de libération des bulles et du rendement du dégagement gazeux). En revanche, pour les électrodes de grande taille, nous avons démontré que cette modélisation n'est pas applicable. Ceci est dû au fait que sur ce type d'électrode, une bulle continue à influencer le potentiel de l'électrode même après son départ, parce que d'une part elle écranche encore la surface de l'électrode, et d'autre part elle entraîne d'autres bulles.

Cet effet d'entraînement des bulles se fait sentir sur les d.s.p. par l'apparition d'une "bosse" à la limite du plateau basse fréquence, et par une décroissance de la d.s.p. des fluctuations de la résistance d'électrolyte en  $1/f^3$ . Cette bosse disparaît, et la décroissance est en  $1/f^2$  lorsqu'on fait tourner l'électrode à une vitesse suffisamment élevée (de l'ordre de 1000 tr/mn). Dans ce cas seules les bulles en contact avec l'électrode influencent le potentiel et l'on peut alors caractériser le dégagement gazeux avec le même modèle que pour les petites électrodes.

A partir des mesures des transitoires temporels de la résistance d'électrolyte et des macrophotographies de la surface de l'électrode sous polarisation cathodique, nous avons pu donner une première approche de modélisation des fluctuations de résistance d'électrolyte. Nous mettons seulement en évidence l'influence de l'effet d'entraînement des bulles, qui conduit à une décroissance des spectres  $\psi_{Re}$  approximativement en  $1/f^3$ , et non en  $1/f^2$ , mais cette modélisation n'est pas suffisamment réaliste pour permettre l'estimation de la taille moyenne des bulles et de leur fréquence de libération. La poursuite de ce travail va donc consister à améliorer cette modélisation en prenant en compte le fait que la durée de vie d'une bulle dépend de la cote de son point de

germination. Cette modélisation "plus réaliste" du dégagement d'hydrogène sur une électrode cylindrique verticale devra alors être validée par des photographies du dégagement d'hydrogène permettant de mesurer la taille moyenne des bulles et leur fréquence de libération.

Après avoir identifié les sources des fluctuations de potentiel d'une électrode en acier 42CD4 sous polarisation cathodique en milieu sulfurique 1N, nous avons pu montrer que l'application d'une contrainte statique semble ne pas affecter le dégagement gazeux (taille et fréquence de libération des bulles). En revanche, la présence de la contrainte modifie la partie haute fréquence des spectres  $\psi_v$  qui provient des fluctuations  $\Delta e_{IMH}$  provoquées par les fluctuations de la concentration en hydrogène atomique dissous dans les premières couches du métal : ces couches s'appauvrissent en hydrogène sous chaque bulle en contact avec l'électrode du fait de la pénétration de l'hydrogène au coeur du métal, et se recharge après le départ de la bulle. Le suivi de la valeur de la d.s.p.  $\psi_v$  en haute fréquence, par exemple à 100 Hz, permet de suivre l'évolution au cours du temps du flux moyen d'hydrogène pénétrant au coeur du métal. Nous avons ainsi observé de façon générale que le temps de rupture de l'éprouvette était d'autant plus court que le flux moyen d'hydrogène pénétrant dans le métal augmentait plus rapidement. Pour l'électrode dont le suivi des mesures de bruit a pu être effectué jusqu'à la rupture, nous avons constaté que 20 minutes avant la rupture ce flux moyen devenait constant.

Ainsi nous avons pu dans ce travail isoler la composante de bruit qui est reliée au phénomène de fissuration. Néanmoins, à ce stade de recherches nous ne pouvons élaborer une modélisation qui relierait directement l'évolution de cette composante  $\Delta e_{IMH}$  au processus de fissuration (initiation, propagation).

Nous avons ainsi montré que la technique du bruit électrochimique, à condition de faire une analyse fine de ses composantes, pouvait être un outil d'étude des phénomènes de fissuration, en présence bien sûr de processus électrochimiques ; dans notre étude de fragilisation par l'hydrogène d'une électrode en présence de bulles d'hydrogène, le lien entre l'intérieur et l'extérieur du métal est assuré par les premières couches du métal dont la concentration en hydrogène atomique fluctue parallèlement au dégagement des bulles. Nous sommes conscients que ce travail n'est qu'une première étape dans ce domaine, compte tenu de la complexité de ces phénomènes de microfissuration et de la difficulté d'en maîtriser les paramètres. Il nous semble que cette étude pourrait être poursuivie en y associant des expériences complémentaires :

- des expériences de perméation de l'hydrogène à travers l'électrode devraient par exemple permettre de mieux connaître le comportement du système métal-hydrogène : diffusion, localisation de l'hydrogène dans le matériau, mécanismes de microfissuration.

- des expériences en cours de traction continue permettraient de suivre l'évolution du bruit électrochimique notamment lors du passage dans le domaine plastique. On pourrait sans doute en tirer des renseignements sur la variation du flux moyen de pénétration d'hydrogène en fonction de l'état de fissuration de l'électrode.

- des expériences de fragilisation sous contrainte statique telles que celles que nous avons réalisées, à condition d'y associer un dispositif de mesure des fluctuations de la contrainte, permettraient de mieux connaître l'état mécanique du métal, et de corréler l'évolution de la fissuration avec celle du bruit électrochimique.

Toutes ces expériences sont à n'en pas douter délicates à mettre en oeuvre, et représentent un travail très important, mais dont l'intérêt ne fait aucun doute.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, L. RAILLON. "A study of potentiostat noise". Journal of Electroanalytical Chemistry. 93, 155-161, (1978).
- [2] W. SCHOTTKY, Ann.der Physik, 57, 541 (1918) ; 68, 157 (1922).
- [3] H. NYQUIST, Phys. Rev. 32, 11 (1928).
- [4] G.C. BAKER. "Noise connected with electrode processes". Journal of Electroanalytical chemistry. 21, 127, (1969).
- [5] V.A. TYAGAI, G. Y. KOLBASOV. "Natural convection noise in platine-iodine/iodine system". Elektrokhimiya, 7, 3, 299, (1971).
- [6] V.A. TYAGAI, N.B. LUK'YANCHIKOVA. "Equilibrium fluctuations in electrochemical processes". Elektrokhimiya, 3, 3, 316, (1967).
- [7] V.A. TYAGAI. "Non-equilibrium electrochemical noise in the system Pt-I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>". Elektrokhimiya, 3, 11, 1331, (1967).
- [8] V.A. TYAGAI, N.B. LUK'YANCHIKOVA. "Electrochemical noise in iodine reduction on a cadmium sulfide surface". Surface Science, 12, 331, (1968).
- [9] G. BLANC, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM. "Electrochemical noise generated by dissolution or diffusion process". J.Electroanal. Chem. 75, 97-124, (1977).
- [10] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM. "Mesure de la densité spectrale de puissance du bruit électrochimique par F.F.T. Application à divers interfaces métal-électrolyte". Comm. 33<sup>ème</sup> Réunion de la S.I.E., Lyon, 917-919, sept. (1982).
- [11] G. BLANC, C. GABRIELLI, M. KSOURI, R. WIART. "Experimental study of the relationships between the electrochemical noise and the structure of the electrodeposits of metals". Electrochim.Acta , 23, 337-340.(1978).
- [12] C. GABRIELLI, M. KSOURI, R. WIART, "Electrocrystallization noise ; a phenomenological model". J.Electroanal. Chem.,86, 233-239 (1978).

- [13] M. FLEISHMANN, M. LABRAM, C. GABRIELLI, A. SATTAR. "The measurement and interpretation of stochastic effects in electrochemistry and bioelectrochemistry". *Surface Science* 101, 583-601, (1980).
- [14] K. HALDKY, J.L. DAWSON. "The measurement of localised corrosion using electrochemical noise". *Corrosion.Sci.* 21, N°4, 317-322, (1981).
- [15] K. HALDKY, J.L. DAWSON. "The measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise". *Corrosion.Sci.* 22, N°22, 2231-237, (1982).
- [16] U. BERTOCCI, Ye YIANG-XIANG. "An Examination of Current Fluctuations during Pit Initiation in Fe-Cr Alloys". *J.Electrochem.Soc.*, n°131, 1011-1017, (1984).
- [17] D.E. WILLIAMS, C. WESTCOTT, M. FLEISCHMANN. "Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steel, I. Modeling of the initiation and growth of pits at constant potential". *J.Electrochem.Soc* n°132, 1796-1804, (1985).
- [18] D.E. WILLIAMS, C. WESTCOTT, M. FLEISHMANN. "Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steel, II. Measurement and interpretation of data at constant potential". *J.Electrochem. Soc.* 132, 1804-1811, (1985).
- [19] C. BATAILLON. "Application de l'analyse spectrale du bruit electrochimique à l'étude de la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium", Thèse de doctorat d'Université Pierre et Marie-CURIE ,PARIS, Juillet , (1987).
- [20] R.A. COTTIS, C.A. LOTO. "Electrochemical noise generation during stress corrosion cracking of the high strength aluminium AA 7075-T6 alloy". *Corrosion Sci.*, vol. 42, n°2, p. 136-141 (1989).
- [21] R.A. COTTIS, C.A. LOTO. "Electrochemical noise generation during S C.C. of a high strength carbon steel". *Corrosion science*, vol. 46, n°1, p 12-19, (1990).
- [22] J. STEWART, P.M. SCOTT, D.E. WILLIAMS and D.B. WELLS. "The development of electrochemical techniques to study the initiation of intergranular stress corrosion cracking in sensitised stainless steels". *Corrosion* 88, paper 289, St Louis, NACE, (1988.);
- [23] P. BALKWILL, J. STEWART, D.B. WELLS, C. WESCOTTAND, D.E. WILLIAMS. "Current fluctuations associated with localised corrosion:

mechanistic studies of the early stages of pitting and stress corrosion cracking of stainless steel " AERE R-13539, juin (1989).

- [24] R.C. NEWMAN. "Stress corrosion cracking and corrosion fatigue: application of electrochemical techniques". Corrosion and Protection Centre, UMIST, U.K.
- [25] K.J. VETTER. "Electrochemical Kinetics, theoretical and experimental aspects". Eds S. Bruckenstein, B. Howard, Academic Press, New York (1967).
- [26] J. O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY. "Modern Electrochemistry". Vol. 2, Plenum Press, New York (1973).
- [27] C.K. BON. "Supersaturation at gas evolving electrodes". M.S. Thesis, University of California, Berkeley (1970).
- [28] J.A. LEISTRA and P.J. SIDES. "Hyperpolarisation of gas evolving electrodes-I. aqueous electrolysis". *Electrochimica Acta*, Vol 32, N°10, p. 1489-1494, (1987).
- [29] J. DUCOVIC and C.W. TOBIAS. "The influence of attached bubbles on potential drop and current distribution at gas-evolving electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, p. 134-331 (1987).
- [30] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, A. SAHAR. "Investigation of water electrolysis by spectral analysis. I. Influence off the current density". *Journal of Applied Electrochemistry*, 19, p. 683-696, (1989).
- [31] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, A. MACIAS, A. SAHAR. "Potential drops due to attached bubble on a gas-evolving electrode". *Journal of Applied Electrochemistry*, 19, 617-629. (1989).
- [32] A. SAHAR. "Etude par analyse spectrale de processus aux électrodes fortement aléatoires". Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, PARIS (1988).
- [33] W.H. JOHNSON. *Proc. Roy. Soc.*, p. 158-168, (1875).
- [34] "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking". Ed. by R. Gibala and R.H. HENEMAN, ASM, Metal Park, OHIO, 1984.

- [35] C. DAGBERT, M. JEROME. "Transfert de l'hydrogène dans les métaux : absorption, diffusion, désorption ; influence des conditions superficielles". *Oberfläche Surf*, n°12, p. 14-20, (1986).
- [36] J. P. HIRTH. "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel". *Met.Trans.* vol. 11A, p. 861-890, (1979).
- [37] G.M. PRESSOUYRE. *Met. Trans.* vol. 10A, p. 1571, (1979).
- [38] C.H.P. LUPIS, J.F. ELLIOTT. *Acta Met.*, vol. 15, p. 265, (1967).
- [39] C.A. WERT. "Hydrogen in metals", *Topics in applied physics*.
- [40] J. FRIEDEL. *Ber der Buns.Gesell.*, 76, p. 828, (1972).
- [41] A.R. TROIANO. "The role of hydrogen and other interstitials in the machanical behaviour of metals". *Transactions of the ASM*, 52, p. 54, (1960)
- [42] P. BASTIEN, P. AZOU. "Influence de l'amplitude et de la vitesse des déformations plastiques sur la ségrégation de l'hydrogène dans le fer et les aciers". *C.R. Acad Sci. PARIS*, 232, p. 1845, (1951).
- [43] C.A. ZAPFFE and C.E. SIMS. *Metals and alloys*, 11, p. 145, (1940).
- [44] R.A. ORIANI. "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking" Ed. by R.Gibala and R.F Heleman, *ASM*, p. 43, (1984).
- [45] A.R. TROIANO, P. BLANCHARD, *Mem. Scient. Rev. Met. L VII*, 6, (1960).
- [46] A.N. STROH, *Adv in Phys*, 6, p. 418, (1957).
- [47] C.D. BEACHEM. *Met Trans*, 3, p. 437, (1972).
- [48] S.P. LYNCH. *Fracture 1977, ICF4, WATERLOO, Canada*, p. 859, (1977).
- [49] J.J. CARTER. "Non-destructive detection and evaluation of stress corrosion cracking". *The Temksbury Symp. On Fracture, 3D, University of Melbourne*, (1974).
- [50] M. CIFTAN, R.G. BROWN, E. SAIBEL. "Stress activated Raman scattering and microcrack detection". *Int. J. Engng. Sci.*, Vol. 21, n° 11, p. 1285-1293, (1983).

- [51] Z. AMOR. "Suivi de l'endommagement en corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques, en milieu chloruré chaud par la méthode d'impédance électrochimique". Thèse de doctorat de l'université de BORDEAUX I, (1989).
- [52] "Electrochimie localisée en corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes", Les Editions de Physique, Ed. D. DESJARDINS et R. OLTRA, Bonbannes, p. 467-515, (1990).
- [53] D.E. ROOP, B. MARENDET, Proceeding CSIN, "Ductile fracture test methods", édité par l'Agence pour l'Energie Nucléaire, Paris, (1980).
- [54] F. VAILLANT, J.P. HENON, H. GILDER. Métaux-Corrosion-Industrie, n°679, p. 102, (1982).
- [55] J.R. BRISTOW. British J. of Appl. Phy., 11, p.81, (1960).
- [56] S.H.CARPENTER. "The detection of stress corrosion cracking by precision, continuous modulus, measurements", Proceedings AIME Annual Meeting, DALLAS, 1982, Ed. by B.B. RATH, p. 109-118, (1983).
- [57] R. OLTRA , M. KEDDAM. "Application of EIS to localised corrosion", Electrochim. Acta, vol. 35, n°10, p.1619-1629, (1990) et : "Electrochimie localisée en corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes", Les Editions de Physique, Ed. D. DESJARDINS et R. OLTRA, Bonbannes, p 50 (1990).
- [58] M.G.S. FERREIRA, J.L. DAWSON. "Electrochemical studies of the passive film on 316 stainless steel in chloride media". J. Electrochem. Soc., vol. 132, n°4, p. 760-765, (1985).
- [59] Y. SONE et Col, Congrès International de Corrosion Métallique, Vol 2, p.639, (1984).
- [60] L. LARABI. "Influence de paramètres électrochimiques et métallurgiques sur la rupture différée de l'alliage Fe-Ni-C martensitique vieilli et de l'acier 42CD4 martensitique, dans l'eau de mer sous protection cathodique". Thèse de docteur ingénieur, E.C.P, juin (1986).
- [61] J.L. DAWSON, D.G. JOHN. "Diffusion impedance. An extended general analysis". Journal of Electrochemistry, 110, p. 37, (1981).



- [62] M. KEDDAM, O.R. MATTOS, H.TAKENOUTI. "Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance". J. Electrochem. Soc., vol. 128, n°2, p. 257 (1981).
- [63] I. EPELBOIN, M. KSOURI, R. WIART. "Kinetics of zinc electrocrystallisation correlated with the deposits morphology". Faraday Discussions of the Chemical Society, vol. 12, p. 115 (1978).
- [64] D.G. JOHN, P.C. SEARSON and J.L. DAWSON. "Use of A.C impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions". British Corrosion Signal, vol. 16, n°2, p. 102, (1984).
- [65] F. MANSFELD, M. KENDIG. "Evaluation of protective coatings with impedance measurements". Actes du 9<sup>ème</sup> Congrès International de Corrosion Métallique, Toronto, Canada, vol. 3, p. 74, (1984).
- [66] J.J. BODU, M. BRUNIN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI. "Application de la méthode d'impedance au contrôle accéléré de l'oxydation des alliages légers". Metaux-Corrosion-Industrie, n°621, p. 165, (1977).
- [67] K. KASAHARA, F. KAJIYAMA. "Application of A.C. impedance measurements to underground corrosion monitoring". Actes du 9<sup>ème</sup> Congrès International de Corrosion Métallique, vol.1, p. 296.,Toronto, Canada, (1984).
- [68] N. COGGER, C. GABRIELLI, F. HUET. "Mesure d'impedance en électrochimie. Comparaison entre une analyse sinusoïdale par corrélation et une analyse spectrale à l'aide d'un bruit blanc". Actes du 1<sup>er</sup> Forum sur les impedances électrochimiques, Ed. C. GABRIELLI, Enertec Schlumberger, p. 1-13, Paris, (1986).
- [69] C. GABRIELLI. "Cinétique électrochimique - Instrumentation électrique". Techniques de l'Ingénieur, Fasc. D901, (1980).
- [70] C. GABRIELLI, "Identification of electrochemical processes by frequency response analysis". Solartron, Shlumberger (1984).
- [71] I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, L. RAILLON. "Measurement of the power spectral density of electrochemical noise : direct two-channel method". J. Electroanal-chem, 105, 389-395 (1979).

- [72] J. MAX, "Méthodes et techniques de traitement de signal et applications aux mesures physiques", Ed. Masson, Paris, (1981).
- [73] L. BEAUNIER "Microstructural anodic corrosion of duplex stainless steel after cathodic treatment", Corrosion Sci., (à paraître)..
- [74] L.E. SCRIVEN, Chem. Engineering Science, vol. 10, p. 1 (1959).
- [75] D.W. GIBBONS, R.H. MULLER, C.W. TOBIAS. "Mass transport to cylindrical electrodes rotating in suspensions of inert microspheres". J. Electrochem. Soc., Vol. 138, n°.11 p. 3255-3264, (1991).
- [76] J.P. FIDELLE, Communication interne.
- [77] J. GALLAND, "Absorption de l'hydrogène dans les aciers : pénétration cathodique et conséquences mécaniques.", Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Paris, 27 juin (1968).

## ANNEXE I

CARACTERISTIQUES DE LA RESINE CATAPHORETIQUE UTILISEE  
POUR L'ISOLATION DES ELECTRODES.

PRIMAIRE ELECTROCATIONIQUE NOIR  
TYPE 700 - 980

La résine électrocationique est obtenue par le mélange de deux produits: le liant et la pâte dont les caractéristiques figurent sur le tableau suivant

| Références                    | EW 2258     | EW 2269     |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Extrait sec                   | 35.0 - 37.0 | 44.0 - 46.0 |
| pH                            | 6.8 - 7.3   | 7.8 - 8.3   |
| Densité                       | 1.04 - 1.06 | 1.26 - 1.29 |
| mEq amine % sec               | 55.0 - 65.0 |             |
| mEq acide % sec               | 20.0 - 30.0 |             |
| Viscosité coupe<br>CF4 - 20°C | 15 - 17 s   | 30 - 70 s   |
| Résistivité                   | sup. 500    |             |

MODE DE PREPARATION : Formule du bain (Pour 100g de produit).

| composant            | poids |
|----------------------|-------|
| Eau désionisée       | 46.80 |
| Acide acétique 25%   | 0.20  |
| Liant                | 40.0  |
| Pâte, sous agitation | 11.0  |

## CARACTERISTIQUES DU BAIN

| Caractéristiques du bain | Frais | En fonctionnement |
|--------------------------|-------|-------------------|
| Extrait sec 3 h à 105°C  | 20%   | 19 - 21           |
| pH à 20°C                | 6.4   | 6.0 - 6.4         |
| mEq acide / 100 sec      | 23.0  | 20 - 28           |
| Rapport P/L              | 0.20  | 0.18 - 1100       |
| Résistivité à 20°C       | 850   | 800 - 1100        |

## CONDITIONS D'APPLICATION

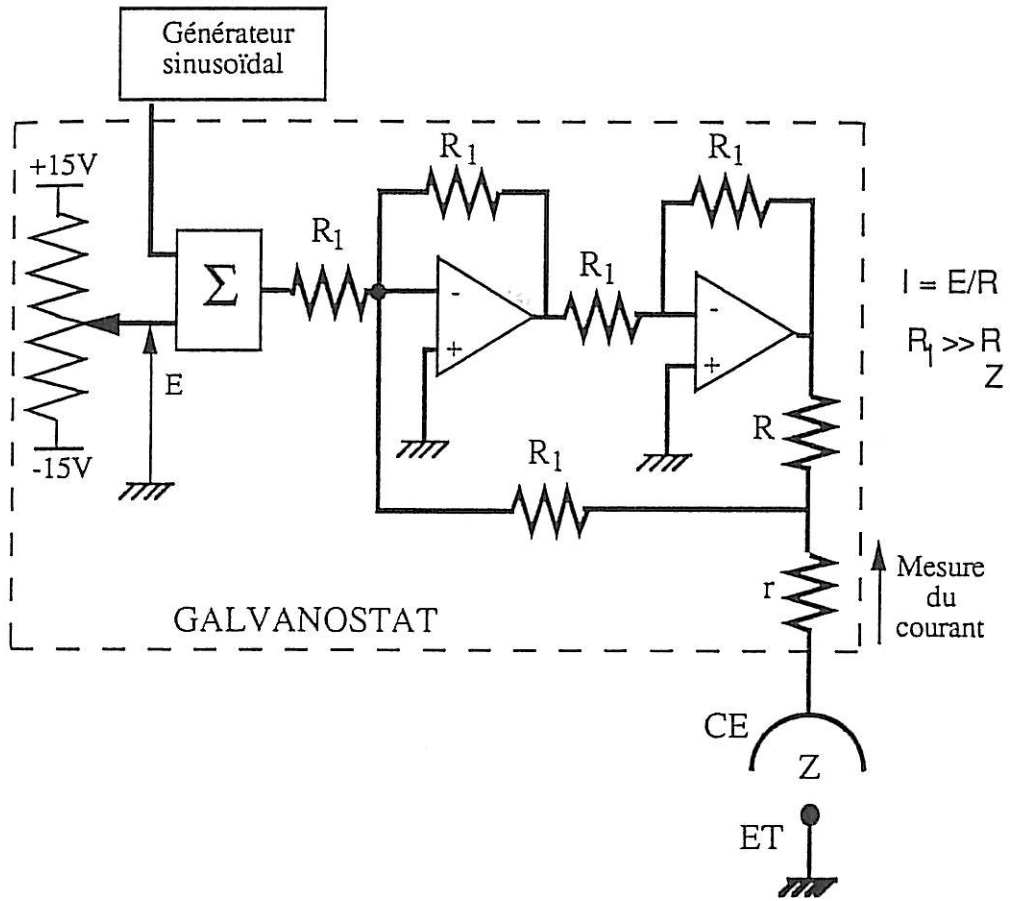
|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Température du bain         | 20°C sur bain frais<br>25 - 28°C à partir de 5 jours            |
| Temps d'application         | 120 - 180 secondes  |
| Rapport Anode / Cathode     | 1 / 4   |
| Tension de travail          | 180 V environ sur bain frais<br>250 - 320 V après 1 turn - over |
| Étuvage (température métal) | 20 mn à 180°C   |

## PROPRIETES DU DEPOT

|                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| Épaisseur conseillée  | 15 - 17 microns            |
| Poids déposé          | 20 - 25 g / m <sup>2</sup> |
| Densité du film       | 1.30                       |
| Rendement coulombique | 30 35 Cb / g               |

## ANNEXE II

## SCHEMA DU GALVANOSTAT A CONTRE-REACTION.



Z : impédance électrochimique, C.E : contre-électrode.

Le générateur de tension n'est utilisé que pour les mesures de fluctuations de résistance d'électrolyte.

## ANNEXE III

## CALCUL DE LA TRANSFORMÉE DE FOURIER.

Le calcul de la transformée de Fourier s'effectue sur un signal  $x(t)$  analogique. Le signal subit alors un échantillonnage par un convertisseur analogique-numérique à des instants périodiques de période  $\Delta t$ , appelée période d'échantillonnage.  $F_e = 1/\Delta t$  est la fréquence d'échantillonnage correspondante.

Théoriquement la transformée de Fourier d'un signal  $x(t)$  se définit comme suit :

$$X(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-j2\pi ft} dt$$

Une fois numérisé, ce signal devient :

$$X(f) = \Delta t \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x(n\Delta t) e^{-2\pi j f n\Delta t}$$

$t$  étant le temps de mesure théoriquement infini et  $f$  la fréquence (remarquons que  $f$  est une grandeur continue).

Selon le théorème de Shannon, la détermination complète d'une sinusoïde peut s'effectuer à partir de la connaissance unique de deux points dans une période ; il est alors indiqué que la fréquence  $f$  est majorée par une fréquence maximum  $f_{\max}$  pour laquelle la période  $1/f_{\max}$  contienne deux points de mesure, c'est à dire soit égale à  $2\Delta t$  ; ainsi nous avons :

$$f \leq f_{\max} = \frac{1}{2\Delta t} = \frac{f_e}{2}$$

Le signal est observé pendant un intervalle de temps fini allant de  $t = 0$  à un temps  $t = M\Delta t$ .

La connaissance de ces  $M$  points dans le domaine temporel permet de définir  $M/2$  points dans le domaine fréquentiel ; la détermination d'un point  $X(f)$  nécessite le calcul de sa partie réelle et de sa partie imaginaire.

L'expression de la transformée de Fourier devient périodique, de résolution en fréquences

$$\Delta f = \frac{1}{T} = \frac{2F_{\max}}{M}$$

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

Soit, en ayant  $\Delta f \cdot \Delta t = 1 / M$

$$X_T(m \Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} x(n \Delta t) \exp\{-2 \pi j \frac{mn}{M}\}$$

La densité spectrale de puissance numérique croisée de deux signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  est définie pour les fréquences positives  $m \Delta f$  ( $0 \leq m \leq M/2$ ) par :

$$\Psi_{xy}^T(m \Delta f) = \frac{2}{T} \left\langle Y_T(m \Delta f) \cdot X_T^*(m \Delta f) \right\rangle$$

où le symbole \* désigne la quantité complexe conjuguée et les crochet  $\langle \rangle$  une valeur moyenne d'ensemble.

## ANNEXE IV

**CALCULS THEORIQUES DE LA DENSITE SPECTRALE DE PUISSANCE SIMULEE DES FLUCTUATIONS DE LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE.**

Le transitoire de résistance d'électrolyte correspondant à la croissance et au départ d'une bulle, présenté au paragraphe III.2.2.1, est reproduit dans la figure A.IV pour préciser les notations utilisées.

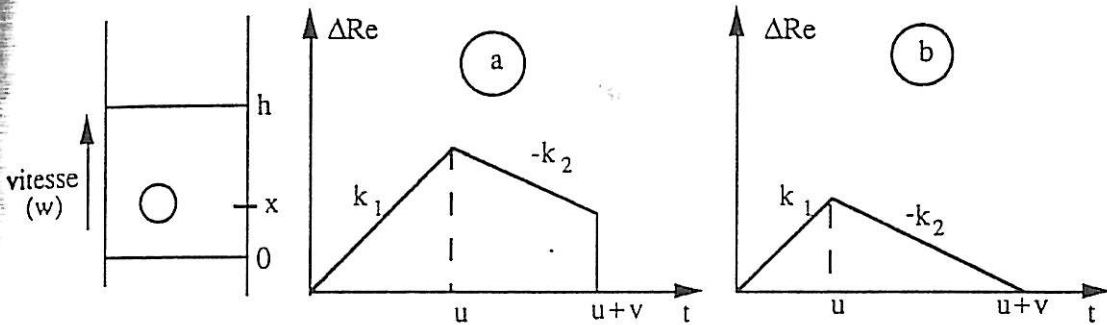


Figure A.IV : Schéma de l'électrode et transitoire de résistance d'électrolyte.

a : cas d'une grosse bulle.

b : cas d'une petite bulle.

Pour simplifier la modélisation, on suppose que la vitesse d'ascension des bulles est indépendante de leur taille : on reviendra sur cette hypothèse au cours du texte. Les quantités aléatoires sont respectivement :

- la position où la bulle a germé, représentée par la variable aléatoire  $X$ .

- la durée de la croissance de la bulle sur l'électrode, représentée par la variable  $U$  ; durant cette période, le transitoire de résistance d'électrolyte est linéaire de pente  $k_1$ .

- la durée d'influence de la bulle sur la résistance d'électrolyte après son départ, représentée par la variable  $V$  ; pendant ce temps  $V$ , la variation de  $R_e$  est linéaire de pente  $-k_2$  ( $k_2 > 0$ ) : pour les grosses bulles  $V$  correspond au temps d'ascension de la bulle  $X/W$ , alors que pour les petites bulles, après une durée de  $k_1/k_2 U$ , la bulle n'a plus d'influence sur  $R_e$ .

Ainsi  $V$  s'écrit

$$V = \text{Min} \left( \frac{X}{W}, \frac{k_1}{k_2} U \right)$$

Les hypothèses faites sur les variables aléatoires sont les suivantes :



- la densité de probabilité de X est supposée uniforme sur l'intervalle [0, h] puisque la libération des bulles s'effectue uniformément sur la surface de l'électrode (hauteur h).

$$f_X(x) = 1/h \quad \text{si } x \in [0, h] \quad \quad \quad f_X(x) = 0 \quad \text{si } x \notin [0, h]$$

- la durée de vie U des bulles sur l'électrode suit une loi de densité exponentielle de paramètre  $\lambda$ , ce qui traduit le fait que les petites bulles sont plus nombreuses que les grosses :

$$f_U(u) = \lambda e^{-\lambda u} \quad \text{si } u > 0 \quad , \quad f_U(u) = 0 \quad \text{si } u < 0$$

La durée de vie moyenne d'une bulle est alors  $1/\lambda$  et  $\lambda$  représente donc la fréquence de libération des bulles.

- la position de la bulle X et sa durée de vie U sont supposées indépendantes ; cette hypothèse, faite pour pouvoir mener à bien les calculs analytiquement, est très criticable à cause du phénomène de décrochement des bulles de l'électrode par les bulles montantes.

Dans les travaux futurs, il sera nécessaire d'éliminer cette hypothèse, et de reconsidérer l'allure des transitoires de résistance d'électrolyte pour rendre la modélisation plus réaliste en prenant en compte cet effet d'entraînement, qui règle pour une bonne part la taille moyenne des bulles qui se dégagent (voir le paragraphe III.2.2.2.7, p. 84).

Ces hypothèses permettent d'écrire la densité de probabilité jointe du couple (U, V) de la façon suivante :

$$l(u, v) = \frac{w}{h} f_U(u) \left[ \left( \frac{h}{w} - \frac{k_1}{k_2} u \right) \delta \left( \frac{k_1}{k_2} u - v \right) + 1 \right] \quad \text{pour } u > 0, v > 0$$

$$l(u, v) = 0 \quad \text{sinon}$$

où  $\delta(x)$  est la distribution de Dirac.

Par ailleurs, l'expression analytique du transitoire de résistance d'électrolyte s'écrit, d'après la figure (IV.A) :

$$\begin{aligned} \Delta R_e(t) &= k_1 t & \text{si } & 0 \leq t \leq u \\ &= k_1 u - k_2 (t-u) & \text{si } & 0 \leq t \leq u+v \\ &= 0 & \text{si } & t \leq 0 \quad \text{ou} \quad t \geq u+v \end{aligned}$$

Enfin, on écrit que les fluctuations globales de la résistance d'électrolyte s'écrivent comme la superposition des transitoires élémentaires associés à chaque bulle  $i$

$$\Delta R_e(t) = \sum_i \Delta R_e(t - T_i, U_i, V_i)$$

où  $T_i$ ,  $U_i$ , et  $V_i$  sont respectivement l'instant de germination, la durée de vie sur électrode et la durée d'influence sur la résistance d'électrolyte de la bulle  $i$ . Cette relation peut justifier, au moins en première approximation, si les bulles de taille importante, qui seules ont réellement une influence sur la résistance d'électrolyte, ne sont pas très proches les unes des autres sur l'électrode : les effets sur la résistance d'électrolyte sont alors indépendants et peuvent être cumulés.

La théorie des processus de Poisson filtrés, qui suppose l'indépendance des instants de germination  $T_i$  d'une part, et l'indépendance entre ces instants  $T_i$  et les durées  $U_i$  et  $V_i$ , permet de calculer la d.s.p des fluctuations de résistance d'électrolyte :

$$\Psi_{R_e}(f) = 2 \mu \left\langle \left| \Delta R_e(f, U, V) \right|^2 \right\rangle_{U, V}$$

où  $\mu$  désigne le nombre moyen de bulles germant par seconde,  $\Delta R_e(f, U, V)$  est la transformée de Fourier du transitoire élémentaire, et  $\langle \rangle_{U, V}$  désigne la valeur moyenne par rapport aux variables aléatoires  $U$  et  $V$ .

Le calcul analytique conduit à une expression complexe, contenant une vingtaine de termes, qui n'est pas reportée ici. La simulation sur ordinateur de l'expression obtenue donne les d.s.p. tracés dans la figure III.17, qui présentent un plateau basse fréquence suivi, après la fréquence de coupure  $f_c$ , d'une décroissance de pente  $1/f^\alpha$  ( $2 \leq \alpha < 3,5$ ), puis d'une décroissance en  $1/f^2$  en haute fréquence.

Pour terminer, donnons simplement les expressions calculées du plateau basse fréquence  $\Psi_{R_e}(0)$  et de la fréquence de coupure  $f_c$  :

$$\Psi_{R_e}(0) = 2\mu \frac{k_1^2}{\alpha} \left[ 6 \left( 1 + \frac{k_1}{k_2} \right)^2 - \frac{2}{\alpha} \frac{k_1^2}{k_2^2} \frac{w}{h} \left( 10 + 7 \frac{k_1}{k_2} \right) \right]$$

$$\text{et} \quad f_c = 0,15 \frac{k_1}{k_2} \lambda \quad \text{si } k_1 \gg k_2$$

Cette dernière expression montre que la fréquence de coupure  $f_c$  est proportionnelle à la fréquence de libération des bulles  $\lambda$ , comme dans la modélisation pour les petites électrodes, mais avec un coefficient de proportionnalité de  $0,15 k_1/k_2$  au lieu de  $1/2\pi$ .

L'hypothèse  $k_1 \gg k_2$  est nécessaire pour obtenir des d.s.p. simulées présentant une fréquence de coupure assez basse de l'ordre de 10 Hz, comme pour les d.s.p. mesurées, avec une fréquence de libération  $\lambda$  importante de l'ordre de  $3000 \text{ s}^{-1}$ . Cette hypothèse traduit le fait qu'un grossissement d'une bulle attachée sur l'électrode est plus pénalisant pour la résistance d'électrolyte que l'approche près de l'électrode d'une bulle détachée, ce qui au premier abord semble plausible.

## RESUME

La formation et le départ des bulles d'hydrogène sur une électrode sous chargement cathodique induisent des fluctuations du potentiel de l'électrode. Ces fluctuations aléatoires (bruit électrochimique)  $\Delta v$  peuvent être séparées en deux termes :  $\Delta v = \Delta R_e I + \Delta e$ , où  $\Delta R_e I$  représente les fluctuations de chute ohmique dues aux fluctuations de la surface active de l'électrode écrantée par les bulles, et  $\Delta e$  les fluctuations de potentiel faradique dues aux fluctuations locales des processus électrochimiques à l'interface métal-électrolyte.

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement stochastique d'une électrode d'acier 42CD4 en milieu acide, sous polarisation cathodique, d'abord en l'absence de contrainte, puis soumis à une contrainte de traction statique. Pour cela, nous avons mesuré simultanément les fluctuations du potentiel de l'électrode  $\Delta v$  et de la résistance d'électrolyte  $\Delta R_e$  de la cellule électrochimique, ce qui permet d'obtenir les fluctuations de chute ohmique  $\Delta R_e I$  et du potentiel faradique  $\Delta e$ . En l'absence de contrainte, nous avons étudié le dégagement gazeux d'hydrogène, caractérisé l'origine des fluctuations (ohmique et faradique) et étudié leur évolution en fonction des paramètres expérimentaux (densité de courant, oxygène dissous dans l'électrolyte, état du métal).

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié l'évolution du bruit électrochimique lorsqu'on applique une contrainte statique (300 ou 500 MPa, soit 30 ou 50% de la limite d'élasticité) et sous différentes densités de courant cathodiques (- 80 et - 400 mA.cm<sup>-2</sup>). L'analyse simultanée des fluctuations de la résistance d'électrolyte et des fluctuations de potentiel nous a permis d'isoler une composante faradique due aux fluctuations de la concentration en hydrogène dissous dans les premières couches atomiques du métal. Cette composante évolue en fonction du temps lorsque l'électrode est sous contrainte ; cette évolution a été attribuée au développement du processus de fissuration de l'acier, qui induit des variations du flux moyen d'hydrogène pénétrant dans le métal.