Techniques électrochimiques en corrosion. Instrumentation.

Claude Gabrielli

► To cite this version:

Claude Gabrielli. Techniques électrochimiques en corrosion. Instrumentation.. Matériaux & Techniques, 1994, 1-2, pp.47-58. 10.1051/mattech/199482010047 . hal-02326165

HAL Id: hal-02326165

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-02326165>

Submitted on 22 Oct 2019

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.

TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES EN CORROSION

Instrumentation

C. Gabrielli

*UPR15 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie",
Université Pierre et Marie Curie, Paris*

Les techniques électrochimiques qui sont utilisées en corrosion visent non seulement à la mise au point de méthodes d'essai d'évaluation et de contrôle de ce phénomène mais également au développement de moyens de lutte contre celui-ci : inhibition, protections anodique et cathodique, revêtements. Ces objectifs passent souvent par l'élaboration d'un modèle cinétique exprimant l'enchaînement spatio-temporel des différentes étapes qui constituent le processus global.

La connaissance des processus élémentaires intervenant en corrosion (transport de matière, réactions chimiques et électrochimiques) nécessite l'utilisation de techniques de régulation et d'analyse dynamique des grandeurs fixant l'état de l'interface entre le métal et le milieu agressif. L'étude du régime stationnaire est d'abord effectuée. Si dans le cas de processus simples cette approche suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité des processus mis en jeu et des couplages entre ces processus s'accroît. On a alors recours à des techniques non stationnaires dites de relaxation. Ainsi deux études s'effectuent successivement :

- établissement du bilan des transformations chimiques et des échanges de charge au moyen des techniques stationnaires ;
- identification des espèces adsorbées et estimation de leur concentration superficielle d'une part et évaluation de la vitesse des transformations entre ces différentes espèces d'autre part par des techniques non-stationnaires.

Pour mettre en œuvre les techniques électrochimiques, l'expérimentateur dispose de toute une instrumentation qui a beaucoup profité ces dernières années des progrès de l'électronique.

Cette instrumentation passe d'abord par la régulation de la polarisation de l'interface. Cette fonction est essentielle de deux points de vue, d'abord elle est nécessaire pour tracer la courbe courant-tension stationnaire, ensuite on doit également l'utiliser en conjonction avec toute technique de relaxation, d'une part, pour polariser l'interface au point autour duquel on effectue l'analyse et, d'autre part, pour imposer la perturbation. Aussi les principes régissant l'élaboration des deux types fondamentaux de régulation, potentiostatique et galvanostatique, seront d'abord examinés puis illustrés par des exemples basés sur l'utilisation d'amplificateurs opérationnels.

Le principe de base des techniques de relaxation repose sur le fait que l'état stationnaire dépend d'un certain nombre de grandeurs (potentiel, pression, température...). Une perturbation de ces grandeurs par l'expérimentateur altère l'état du système. La vitesse avec laquelle il tend vers un nouvel état stationnaire dépend de ses paramètres caractéristiques, par exemple, constantes de vitesse des réactions, coefficients de diffusion... L'analyse du régime transitoire apportera donc des informations sur ces paramètres et sur les équations phénoménologiques qui les relient.

Pour résumer, les diverses techniques électrochimiques peuvent être présentées sous la forme schématique décrite sur la figure 1, où l'instrumentation se classe en trois fonctions principales.

Fig. 1 - Schéma de l'instrumentation permettant l'utilisation des techniques électrochimiques en corrosion décrites ci-dessous :

Fonction ou appareillage	Signal d'entrée	Techniques
Génération du signal d'analyse	- polarisation fixe - polarisation fixe - dent de scie - sinusoïdal forte amplitude - sinusoïdal forte amplitude - sinusoïdal faible amplitude - bruit blanc	- techniques stationnaires - bruit électrochimique - techniques potentiocinétiques - redressement faradique - 2e et 3e harmonique - impédance - impédance
Polarisation	- contrôle du potentiel - contrôle du courant	- techniques potentiostatiques - techniques galvanostatiques
Traitement des données	- enregistreur X-Y - enregistreur rapide - enregistreur rapide - analyseur FFT - analyseur FFT - analyseur de réponse en fréquence	- courbe I-V - potentiostatique - comptage statistique - densité spectrale de puissance du bruit - impédance - impédance

Du fait des non-linéarités inhérentes au transfert électronique, le calcul et l'exploitation de la réponse de l'interface à un signal de grande amplitude sont souvent inextricables. Aussi on se limitera dans de nombreux cas à des signaux d'excitation de faible amplitude. Même dans ce cas, la réponse temporelle est le plus souvent très compliquée. Par contre, l'expression de la réponse en fréquence est en règle générale beaucoup plus simple, ce qui permet une exploitation aisée des résultats expérimentaux pour obtenir les paramètres recherchés. L'instrumentation associée à l'analyse de la réponse à une perturbation de faible amplitude sinusoïdale ou bruit blanc sera exposée plus particulièrement. Enfin, quelques notions sur l'instrumentation permettant la mesure du bruit électrochimique seront évoquées.

Polarisation de l'interface

Quelques notions sur les amplificateurs opérationnels sont nécessaires pour comprendre le fonctionnement du dispositif qui permet la polarisation de l'échantillon étudié.

L'amplificateur opérationnel

L'apparition des circuits intégrés a conduit à un progrès important dans les techniques de mesure en cinétique électrochimique. En particulier, ils permettent à l'expérimentateur de réaliser lui-même des dispositifs de régulation ou de mesure parfaitement adaptés au système qu'il étudie. Les composants ac-

tuellement les plus pratiques pour réaliser ces dispositifs sont les amplificateurs opérationnels en circuits intégrés.

Le schéma équivalent d'un amplificateur opérationnel est représenté sur la figure 2. Les deux entrées de ce composant actif ont un rôle différent : l'entrée symbolisée par -, appelée (E-), est l'entrée inverseuse qui change le signe du signal, et l'entrée +, appelée (E+), ne l'inverse pas. Entre ces deux entrées, on trouve une impédance d'entrée R_e . Le générateur équivalent à la sortie de l'amplificateur délivre une tension $A(E_+ - E_-)$ sous une impédance de sortie R_s .

Un amplificateur sera dit idéal si :

- R_e est infinie
- A est indépendant de la fréquence et de très grande valeur
- R_s est nulle.

En pratique, ceci sera assez bien vérifié en basse fréquence (valeurs typiques $R_e = 10\text{ M}\Omega$, $A = 10^5/(1 + j\omega/100)$, $R_s = 500\ \Omega$) mais en haute fréquence, c'est-à-dire pour l'utilisation de méthodes transitoires rapides ($f > 10\text{ kHz}$), il faudra tenir compte du caractère non-idéal de l'amplificateur.

A titre d'exemple, les calculs conduisant à la fonction de transfert des deux circuits de base sont effectués en supposant que les amplificateurs opérationnels sont idéaux. Le premier circuit (fig. 2b) est dit non-inverseur car le signal est injecté sur l'entrée non-inverseuse, l'autre (fig. 2c) est dit inverseur car le signal est injecté sur l'entrée inverseuse.

Dans le cas du circuit non-inverseur (fig. 2b), on a :

$$V_S = A(E - V_R)$$
 (1)

et

$$V_R = V_S \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2}$$
 (2)

où Z_1 et Z_2 peuvent symboliser les impédances que l'on trouve entre l'électrode de référence et la contre-électrode d'une part et l'électrode de travail d'autre part. En éliminant V_S , on a :

$$V_R \frac{Z_1 + Z_2}{Z_2} = A(E - V_R)$$
 (3)

d'où

$$V_R = \frac{E}{1 + \frac{Z_1 + Z_2}{AZ_2}}$$
 (4)

Fig. 2 - Schémas de base utilisant un amplificateur opérationnel : a) schéma équivalent d'un amplificateur opérationnel ; b) circuit non-inverseur ; c) circuit inverseur.

Fig. 3 - Régulation de la polarisation d'un système électrochimique : a) schéma d'une régulation (E,R) chargée par un système S de caractéristique $I = f(V)$; b) détermination du point de fonctionnement, c) positions-type de la droite de charge : d_1 : régulation potentiométrique ; d_2 : régulation potentiostatique ; d_3 : régulation galvanostatique ; d_4 : régulation à impédance interne négative.

Ainsi, quand A est très grand ($A \gg 1$), alors :

$$V_R \approx E \quad (5)$$

Ainsi, la différence de potentiel imposée par ce circuit entre une électrode de référence et une électrode de travail, reliée à la masse, est égale à la tension appliquée à l'entrée : on a ainsi réalisé une régulation potentiostatique. L'avantage de ce dispositif est d'autre part de présenter une forte impédance d'entrée.

Dans le cas du circuit inverseur (fig. 2c), on a :

$$\frac{V_S - E_-}{R_2} = \frac{E_- - E}{R_1} \quad (6)$$

et

$$V_S = -AE_- \quad (7)$$

d'où en éliminant E_- , on trouve :

$$V_S = -E \frac{R_2}{R_1} \frac{1}{1 + \frac{1}{A} \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (8)$$

Dans le cas où A est très grand, on a :

$$V_S \approx -E \frac{R_2}{R_1} \quad (9)$$

Quand $R_2 = R_1$, on obtient une régulation telle que :

$$V_S \approx -E \quad (10)$$

Ce circuit conduit également à la réalisation d'un additionneur analogique qui permet d'ajouter une tension variable V_2 (rampe, échelon, sinusoïde) à une tension constante V_1 . Il permet également de réaliser des filtres passe-haut ou passe-bas.

Application à la régulation de la polarisation de l'interface

La régulation doit imposer et maintenir le système électrochimique dans l'état, variable ou non, que l'on désire étudier. Le problème principal qui se pose est celui de l'accessibilité de cet état, c'est-à-dire de l'adaptation de la régulation à la caractéristique courant-tension du système électrochimique étudié.

Les premières alimentations galvanostatiques imposant un courant continu à travers une résistance de forte valeur ont permis d'entreprendre l'étude des systèmes électrochimiques hors de l'équilibre. On s'est alors très vite heurté aux interfaces métal-électrolyte possédant une caractéristique courant-tension présentant une pente négative, domaine inaccessible à ce type de régulation (par exemple, passivation des métaux). Un progrès important a été réalisé quand les potentiostats ont été utilisés car ils donnèrent accès à des domaines des courbes courant-tension jusque-là interdits à l'expérimentateur.

Après avoir brièvement décrit les principes sur lesquels repose la régulation de l'état stationnaire d'un système non-linéaire tel que l'interface métal-électrolyte, divers exemples seront donnés.

Principes de la régulation de la polarisation d'une interface

- Problèmes posés par l'adaptation de la régulation à l'interface étudiée

Un système s'éloigne de son état de repos sous l'effet d'une contrainte. Elle est appliquée en électrochimie, à l'aide d'une alimentation de source de tension E et de résistance interne R (fig. 3a). Le point de polarisation imposée à l'interface se détermine en traçant dans le plan I-V,

- d'une part la caractéristique courant-tension de l'interface considérée $I = f(V)$,

- d'autre part la caractéristique courant-tension imposée par l'alimentation $V = E - RI$ appelée droite de charge. La solution cherchée est donnée par l'intersection de ces deux courbes (fig. 3b).

Pour tracer expérimentalement les caractéristiques courant-tension, on agit en général sur E en gardant la résistance R constante. A partir de l'état initial O, en augmentant E on décrit successivement une suite d'états stationnaires dont l'enregistrement donne la courbe courant-tension. La partie OA est d'abord décrite puis quand la droite de charge devient tangente à la caractéristique considérée au point A, le point de polarisation imposé commute en A', qui est une autre solution du problème pour les valeurs imposées de E et de R. On décrit ensuite A'Q. Si l'on diminue E, la partie QB est décrite puis le point de polarisation commute de B en B'. Ensuite, la partie B'O est décrite à son tour. Ainsi, on observe deux commutations A-A' et B-B' qui forment un cycle d'hystérésis A-A'-B-B'. Les états du système caractérisés par le domaine AB sont donc inaccessibles à l'expérimentateur quand il emploie l'alimentation précédente (E,R) qui est mal adaptée au système étudié.

- Les différents types de régulation

La pente de la droite de charge, donnée par la valeur de R, peut varier de $-\infty$ à $+\infty$. Ainsi, la droite peut avoir quatre positions-type définissant quatre types de régulation, suivant les valeurs de R. Sur la figure 3c, on peut distinguer :

α - d_1 si $R > 0$: alimentation potentiométrique (cas précédent)

β - d_2 si $R = 0$: alimentation potentiostatique

γ - d_3 si R infini : alimentation galvanostatique

δ - d_4 si $R < 0$: alimentation à impédance interne négative

A titre d'illustration, le tracé de la courbe courant-tension d'une électrode à disque tournant de fer pur (Johnson-Matthey) plongée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique molaire à

Fig. 4 - Courbe courant-tension d'une électrode de fer Johnson-Matthey de 5 mm de diamètre tournant à 750 t.mn⁻¹ dans une solution aqueuse de H₂SO₄, 2N tracée à l'aide d'une : a) régulation galvanostatique ; b) régulation potentiostatique ; V_P : potentiel de passivation, V_A : potentiel de réactivation ou de flade.

l'aide d'un galvanostat (fig. 4a) et d'un potentiostat (fig. 4b) sont donnés sur la figure 4. La stabilisation des états intermédiaires situés entre A et B nécessite l'utilisation d'une alimentation à résistance interne négative dont la description sort de ce cadre.

Dispositifs de régulation

Les dispositifs de régulation de la polarisation de l'interface nécessitent l'utilisation d'un circuit électronique à contre-réaction. Le principe de la contre-réaction est utilisé de façon à ce que le potentiel ou le courant en un point du circuit suive précisément une tension de consigne. Pour cela la grandeur régulée et la grandeur de consigne sont comparées et c'est la différence entre les deux qui sert à compenser les variations éventuelles de la grandeur régulée. Avoir utilisé bien des dispositifs, souvent ingénieux mais délicats d'emploi, l'électrochimiste a maintenant à sa disposition une gamme très étendue d'amplificateurs opérationnels permettant de réaliser la plupart des fonctions qui lui sont nécessaires.

Etant donné qu'il y a deux grandeurs susceptibles d'être régulées (courant ou tension) que l'on peut comparer chacune en courant ou en tension avec la grandeur de consigne, cela fait quatre types fondamentaux de contre-réaction. Comme il y a plusieurs possibilités pour les réaliser, chaque type de régulation pourra être effectué de plusieurs façons. Cependant, chaque configuration devra être assujettie à plusieurs conditions :

- la précision de la régulation, inversement proportionnelle au gain A, conduit à prendre A très grand ($A > 10^4$ en basse fréquence) ;
- le temps de réponse et la bande passante seront également des paramètres importants. En effet, il est essentiel que le dispositif de régulation ait la précision requise tant en régime stationnaire qu'en régime dynamique. D'autre part, certaines expériences nécessitent l'utilisation de signaux d'analyse de hautes fréquences et il faudra que les dispositifs de régulation aient une bande passante compatible avec la bande de fréquences analysée ;
- l'impédance d'entrée vue de l'électrode de référence doit être élevée car il ne faut pas que cette électrode débite de courant si l'on veut qu'elle soit fiable et conserve un potentiel constant ($R_E > 10^7 \Omega$) ;
- le courant et la tension de sortie doivent être compatibles avec le système électrochimique étudié ;
- le bruit de la régulation doit être faible pour permettre d'utiliser des signaux d'analyse de très faible amplitude.

Quelques configurations possibles pour chaque type de régulation vont être passées en revue.

- Potentiostat (fig. 5)

Un potentiostat impose la différence de potentiel entre l'électrode de travail, généralement à la masse, et l'électrode de référence quel que soit le courant qui traverse la cellule.

♦ Circuit non-inverseur (fig. 5a)

Cette configuration n'utilise qu'un seul amplificateur opérationnel dans la boucle de régulation. Cet amplificateur peut être choisi du 1er ordre, c'est-à-dire que son gain est tel que $A = A_0/(1 + j.(f/f_0))$, ce

qui assure, dans beaucoup de cas, la stabilité de l'ensemble potentiostat-cellule. Par contre, si l'on veut ajouter un signal variable à la tension de consigne, il faut interposer entre cette dernière et l'amplificateur un additionneur analogique.

♦ Circuit inverseur (fig. 5b)

La présence de deux amplificateurs dans la boucle de contre-réaction favorise les instabilités du système régulation-cellule : la présence d'un suiveur de tension (A₂) est ici nécessaire pour que l'impédance vue de l'électrode de référence soit élevée. Cependant, A₂ qui peut être placé à proximité immédiate de l'électrode de référence, permet de prélever les signaux de cette électrode sous très basse impédance, ce qui la rend moins sensible aux rayonnements parasites. De plus, cette configuration permet d'ajouter très facilement un signal variable à la tension de consigne.

Si la première configuration est souvent utilisée, dans certains cas la seconde s'impose. En effet, certains amplificateurs opérationnels de hautes performances (par exemple à très bas bruit ou de forte puissance) ne peuvent être utilisés qu'en circuit inverseur.

- Galvanostat (fig. 6)

Un galvanostat sert à réguler un courant qui traverse une cellule d'électrolyse quelle que soit la différence de potentiel aux bornes de celle-ci.

♦ Régulation galvanostatique utilisant une résistance de forte valeur (fig. 6a)

On ne peut réguler le courant que pour des cellules présentant une impédance de module relativement faible.

Fig. 5 - Schémas de potentiostats, dans la dernière colonne figurent les caractéristiques des régulations obtenues pour un gain A très grand.

(a)	$V_R = \frac{E}{1 + \frac{Z_1 + Z_2}{A Z_1}}$	$A \rightarrow \infty$ $V_R = E$
(b)	$V_R = \frac{\frac{R}{R_1} E}{1 + \frac{1}{A_1} \frac{Z_1 + Z_2}{Z_2} (1 + \frac{R}{R_1})}$	$A_2 \rightarrow \infty$ $A_1 \rightarrow \infty$ $V_R = - \frac{R}{R_1} E$

Fig. 6 - Schémas de galvanostats.

♦ Régulation galvanostatique réalisée à l'aide d'un potentiostat (fig. 6b)

Quand on ne dispose que d'un potentiostat, cette configuration peut être utilisée. Cependant, en plus du fait que la cellule n'a pas de point à la masse, on ne peut réguler que des courants faibles car pour avoir une bonne régulation il faut prendre une résistance R d'assez forte valeur.

♦ Circuit avec cellule en contre-réaction (fig. 6c)

Cette configuration quelquefois utilisée est facile à réaliser mais présente le désavantage de réguler le courant dans une cellule sans point à la masse.

♦ Circuit à un amplificateur (fig. 6d)

Cette configuration tout en étant très simple permet tout même de réguler le courant dans une cellule d'électrolyse ayant une borne à la masse.

♦ Circuit à deux amplificateurs (fig. 6e)

Cette configuration plus complexe permet également de réguler le courant dans une cellule ayant une borne à la masse. Elle est cependant nécessaire avec certains amplificateurs de hautes performances (très faible bruit ou très forte puissance) pour lesquels l'utilisation en circuit inverseur est obligatoire.

Circuits accessoires aux dispositifs de régulation

Pour réaliser une analyse dynamique de l'interface, des circuits permettant la mesure du potentiel, et du courant ainsi que la correction de la chute ohmique sont nécessaires. Ces circuits devront avoir une bande passante compatible avec la bande de fréquences explorées.

Mesure du potentiel

La mesure du potentiel sur l'électrode de référence s'effectue essentiellement avec un amplificateur à haute impédance d'entrée, qui pourra être par exemple similaire au circuit non-inverseur de la figure 2b, pour la composante variable et un voltmètre à haute impédance d'entrée pour la composante continue.

Mesure du courant (fig. 7b)

Dans le cas où l'on ne s'intéresse qu'au courant continu qui traverse la cellule, un simple galvanomètre branché en série avec la contre-électrode suffit généralement. Pour des courants variant rapidement un autre dispositif de mesure est obligatoire. Dans ce cas, plusieurs circuits de mesure peuvent être utilisés, la plupart repose sur la mesure de la tension V_S aux bornes d'une résistance R parcourue par le même courant que la cellule.

Le circuit (a) permet de mesurer la différence de potentiel aux bornes de la résistance R qui est interposée entre l'électrode de travail et la masse.

Le circuit (b) relie fictivement l'électrode de travail à la masse. Cependant, pour les forts courants, il présente l'inconvénient de nécessiter un amplificateur opérationnel capable de supporter tout le courant qui traverse la cellule d'électrolyse.

Le circuit (c) offre l'avantage de permettre une configuration où l'électrode de travail est reliée à la masse. Cependant, il nécessite un amplificateur différentiel ayant une très large bande passante à partir du continu et une haute impédance d'entrée.

Compensation de la chute ohmique

Une des limitations des méthodes non-stationnaires rapides est la présence de la résistance non-faradique due à la conductibilité finie de l'électrolyte. On s'accorde généralement sur la nécessité d'éliminer, au moins en partie, cette résistance d'électrolyte considérée comme parasite, surtout dans le cas où elle est grande devant l'impédance faradique.

Un certain nombre de circuits visant à compenser la chute ohmique due à cette résistance d'électrolyte peuvent être utilisés et nécessitent un circuit basé sur une réaction positive. Compte tenu des problèmes de stabilité, il faut toujours choisir une

Fig. 7 - Schémas de mesure du courant.

Fig. 8 - Correction de chute ohmique analogique à partir d'un montage potentiostatique.

compensation d'une valeur telle que la résistance d'électrolyte ne soit compensée que partiellement (80 à 90% par exemple). On peut montrer, en effet, qu'une compensation exacte ou une surcompensation conduit à des instabilités de l'ensemble régulation-cellule dans le cas d'un ensemble à large bande passante.

Pour étudier les processus lents (les basses fréquences pour l'impédance, par exemple) on peut utiliser une surcompensation dépendant de la fréquence car elle permet d'améliorer la précision des mesures. Dans ce cas, pour les basses fréquences, on surcompense la résistance d'électrolyte tandis que pour les hautes fréquences on n'effectue qu'une compensation partielle pour éviter les instabilités. Cet artifice peut être réalisé en plaçant une capacité en parallèle avec la résistance qui règle la réaction positive.

Si l'on veut éviter cette compensation dépendant de la fréquence, il faut adopter un principe totalement différent. En retranchant de façon analogique un terme KI proportionnel au courant I qui traverse la cellule, à la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail V , on obtient une tension $U = V - KI$ qui permet de compenser exactement ($K = R_e$), de surcompenser ($K > R_e$) ou compenser partiellement ($K < R_e$) la résistance d'électrolyte R_e sans mettre en défaut la stabilité du dispositif de mesure (fig. 8).

Techniques non-stationnaires

Si les valeurs de certains paramètres d'un mécanisme déjà connu sont recherchées, il est possible d'utiliser un signal de mesure ou un traitement de données qui sensibilise particulièrement les paramètres étudiés. Par contre, si l'on cherche un modèle d'une interface inconnue, il sera nécessaire d'utiliser un signal de mesure à large spectre de fréquences qui excite toutes les fréquences propres du système. On aura alors souvent recours à la mesure de l'impédance dans une large gamme de fréquences.

Analyse d'un système non-linéaire

Quand une interface est perturbée à partir de son potentiel de corrosion au moyen d'un potentiostat ou d'un galvanostat, un flux permanent de charge et de matière apparaît. Ceci est dû à des :

- réactions électrochimiques qui permettent le transfert de charge,
- gradients de potentiels chimiques et électriques qui permettent le transport des espèces réagissantes.

Ainsi, en grande partie due au transfert de charge qui conduit à un courant faradique I_F lié au potentiel par une loi exponentielle d'activation

$$I_F = I_0 \exp \eta \quad (11)$$

où b est le coefficient de Tafel et η est la surtension (différence entre le potentiel imposé et le potentiel d'équilibre), la caractéristique courant-tension d'une interface n'est pas linéaire.

Ainsi, l'application d'une rampe de potentiel permettra l'obtention de la caractéristique courant-tension. L'emploi d'un signal sinusoïdal permet l'utilisation de divers types de techniques suivant l'amplitude utilisée (fig. 9).

Si l'on considère un développement en série de Taylor du courant au voisinage d'un point de polarisation stationnaire (V_s, I_s), on a :

$$I_s + \Delta I = I_s + \bar{\Delta I} + \left(\frac{dI}{dV} \right)_{V_s, I_s} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dV^2} \right)_{V_s, I_s} \Delta V^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 I}{dV^3} \right)_{V_s, I_s} \Delta V^3 + \dots \quad (12)$$

Certains auteurs ont cherché à obtenir des informations sur le processus de corrosion à partir du terme $\bar{\Delta I}$ (redressement faradique) ou à partir des termes d'ordre supérieur en ΔV^2 , ΔV^3 ... Cependant, on considère souvent le système linéaire équivalent au système électrochimique non-linéaire étudié au voisinage d'un point de polarisation. Pour cela on se place dans le cadre des perturbations de faible amplitude. Afin de pouvoir se limiter à une approximation linéaire, l'amplitude du signal de perturbation ΔV doit être telle que les termes d'ordre supérieur :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dV^2} \right)_{V_s, I_s} \Delta V^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 I}{dV^3} \right)_{V_s, I_s} \Delta V^3 + \dots \quad (13)$$

soient négligeables devant le premier terme, qui dans une analyse sinusoïdale est le terme fondamental à la fréquence de perturbation donnant l'impédance. Ceci permettra de définir une amplitude maximum $|\Delta V|_{\max}$ au-delà de laquelle une distorsion non-linéaire apparaît. Pour cela, on trace le module, ou la phase qui est plus sensible, en fonction de l'amplitude du si-

Fig. 9 - Principe de l'analyse sinusoïdale d'un système non-linéaire. Une ellipse de Lissajous est observée sur un enregistreur X-Y quand une tension alternative de faible amplitude, $|\Delta V| \sin \omega t$, est superposée à la polarisation continue V_s .

Fig.10 - Définition et vérification du régime linéaire. a) Variation du module relatif de l'impédance en fonction de l'amplitude du signal de perturbation : 1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz ; 2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz. b) Domaine de linéarité (l'amplitude du signal de mesure doit être dans la région non hachurée à toute fréquence) pour différents points de polarisation V_1 , V_2 , V_3 .

gnal d'analyse (fig. 10a) à une fréquence donnée. On constate qu'au-delà d'une certaine valeur $|\Delta V|_{\text{max}}$ la quantité diffère de $\epsilon\%$ de la valeur à niveau très faible. Le tracé de $|\Delta V|_{\text{max}}$ en fonction de la fréquence définit un domaine de linéarité (fig. 10b) où la mesure de l'impédance a un sens. La mesure des harmoniques 2, 3... peut également constituer une vérification.

Le niveau du bruit parasite détermine l'amplitude minimum du signal utilisable. On constate que pour les fréquences (10^{-3} Hz à 50 kHz), généralement utilisées en électrochimie, le domaine d'amplitude admissible est plus large pour les hautes que pour les basses fréquences où les processus faradiques imposent leurs non-linéarités.

Dans ces conditions, la mesure de l'impédance tout au long de la courbe courant-tension conduit à une caractérisation complète du système électrochimique non-linéaire et permet ainsi une comparaison avec un modèle.

Considérations générales sur l'instrumentation impliquée dans les techniques de relaxation

L'emploi de techniques non-stationnaires nécessite, en plus de la régulation de la polarisation de l'interface, une acquisition de données et un traitement de données qui doivent remplir certains critères.

Bande passante

Etant donné que l'on impose et analyse des signaux qui varient avec le temps, il est nécessaire de définir une bande passante (ou un temps de montée) minimum du dispositif adaptée à l'étude faite afin de ne pas déformer les signaux d'analyse. Il faut savoir que pour un système du 1er ordre de fréquence de coupure f_0 , on a encore $0,6^\circ$ de déphasage à la fréquence $f_0/100$.

Rapport signal-bruit

Il faudra choisir des appareils ayant un bruit parasite faible pour obtenir un rapport signal-bruit acceptable qui n'altère pas trop la précision des mesures. Ce rapport définit d'autre part le signal de mesure le plus faible que l'on pourra utiliser, ce qui limite dans certains cas les possibilités de mesures en petits signaux.

Dérive

Tout l'appareillage utilisé doit avoir une très grande stabilité dans le temps, particulièrement quand on s'intéresse aux phé-

nomènes très lents qui sont très courants pour certains types d'interfaces électrochimiques.

Détecteur optimum

Le problème de l'acquisition des données et du traitement des signaux se pose de façon aiguë quand on veut effectuer des mesures précises et particulièrement dans le cas des mesures en petits signaux. En effet, le bruit qui perturbe le signal de mesure a des origines diverses qui peuvent être classées en trois catégories principales : bruit de régulation dû aux semiconducteurs et aux résistances, bruits provenant de divers rayonnements parasites et des résidus de filtrage des alimentations, bruit généré

par la cellule d'électrolyse elle-même. Tous ces bruits limitent la précision des mesures, surtout quand on opère avec des signaux très faibles. Le problème de la mesure est de traiter le signal reçu, constitué par le signal de mesure utilisé additionné à du bruit, de façon à en extraire le plus d'informations possibles sur le signal utile. Il faut donc éliminer le plus d'informations indésirables, par exemple, par filtrage, sans rien détruire de l'information désirée.

On peut montrer que la détection optimale d'un signal se fait par une méthode de corrélation (ou détection synchrone) qui donne la précision maximum avec un rapport signal-bruit donné. De ce point de vue, les techniques mettant en jeu un signal sinusoïdal sont favorisées, car on peut utiliser un analyseur de fonction de transfert ou un détecteur synchrone.

Dans de nombreux cas, les mesures doivent être faites à des fréquences très basses (par exemple, jusqu'à 10^{-3} Hz) ou sur des temps longs, ce qui est équivalent. Ceci nécessite alors l'utilisation de techniques numériques, les techniques analogiques ne pouvant être utilisées que pour des mesures à des fréquences supérieures à quelques Hertz.

Problèmes posés par la mesure d'impédance

L'utilisation d'un signal sinusoïdal comme signal de mesure conduit à définir une impédance, si le signal a une amplitude suffisamment faible. On accède alors directement aux variations de l'impédance, ou de l'admittance, avec la fréquence que l'on peut représenter soit sous forme d'un diagramme, paramétré en fréquences, dans le plan complexe soit dans le plan de Bode, module et phase en fonction du logarithme de la fréquence. La première présentation apparaît commode à deux titres : d'abord elle fait nettement ressortir les constantes de temps de relaxation du système électrochimique étudié, ensuite elle permet une comparaison aisée des résultats expérimentaux avec les diagrammes prévus par les modèles linéarisés testés. La deuxième est indispensable quand le module de l'impédance varie de façon importante.

Une impédance est habituellement caractérisée, comme tout nombre complexe, soit par le couple partie réelle-partie imaginaire, soit par le couple module-phase. Cependant, le choix d'une forme plutôt que l'autre n'est pas sans importance. En effet, la relation partie réelle-partie imaginaire est biunivoque pour un système physique d'après les relations de Kramers-Krönig. Théoriquement, il suffit donc de mesurer une seule de

Fig. 11 - Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert. $\text{Re}[K]$ partie réelle de l'impédance ; $\text{Im}[K]$ partie imaginaire de l'impédance ; $x(t)$ signal de perturbation ; $S(t)$: signal de réponse de la cellule.

ces composantes dans toute l'étendue du spectre. Par contre, la relation module-phase n'est pas toujours biunivoque, ainsi pour les systèmes à déphasage non-minimal les relations de Bode ne s'appliquent pas. Or, a priori, la nature de l'impédance mesurée n'est pas connue. Elle peut être à déphasage non-minimal pour un système électrochimique. Il faudra donc mesurer les deux éléments du couple module-phase. Bien que la mesure simultanée de la partie réelle et de la partie imaginaire, dans toute l'étendue du spectre, soit de nature redondante, il est tout de même bon d'opérer de cette façon, car cette redondance contribue à augmenter la précision des mesures.

Les contraintes imposées au dispositif de mesure par le domaine de fréquence à explorer, le respect des conditions de linéarité et le problème du rapport signal-bruit vont être maintenant passés en revue.

Domaine de fréquence à explorer

Les constantes de temps mises en jeu par les processus électrochimiques sont souvent très supérieures à la seconde. Compte tenu de la capacité attribuée à la double couche, l'impédance de l'interface doit être mesurée dans un très large domaine de fréquences s'étendant de plusieurs dizaines de kilohertz jusqu'au domaine sub-acoustique, la limite basse-fréquence n'étant souvent atteinte que pour des fréquences de l'ordre de 10^{-2} ou 10^{-3} Hz. Dans ce large domaine, l'impédance varie entre sa limite haute fréquence égale à la résistance de l'électrolyte et sa limite basse-fréquence, appelée résistance de polarisation, égale à l'inverse de la pente de la courbe courant-tension stationnaire (dI/dV) au point de polarisation où est effectuée la mesure.

L'analyseur de fonction de transfert

Le principe du fonctionnement de l'analyseur est schématisé sur la figure 11. Le signal reçu $S(t)$, réponse du système étudié au signal délivré par le générateur sinusoïdal $x(t) = X_0 \sin \omega t$, est corrélé avec deux signaux synchrones de référence en phase (0) et en quadrature ($\pi/2$) avec $x(t)$, soit $\sin \omega t$ et $\cos \omega t$, de façon à calculer :

$$A = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \sin \omega t \, dt \quad (14)$$

$$B = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos \omega t \, dt \quad (15)$$

$$\text{ou } S(t) = X_0 K(\omega) \sin(\omega t - \phi(\omega)) + \sum_n A_n \sin(n\omega t - \phi_n) + b(t) \quad (16)$$

est le signal reçu (somme du fondamental, des harmoniques et du bruit), pour un système de fonction de transfert $K(\omega) = |K(\omega)| e^{j\phi(\omega)}$. Le temps de mesure est pratiquement égal à un nombre entier N de périodes, soit NT .

Si le temps de mesure NT (temps d'intégration) était infini, toutes les composantes de $S(t)$, en particulier le bruit, de pulsation différente de ω , donneraient une intégrale nulle et seule la composante fondamentale donnerait une intégrale non-nulle. Le filtre équivalent aurait donc une bande passante infiniment étroite qui ne laisserait passer que la composante de même fréquence que celle du générateur.

Dans ce cas :

$$A = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \sin \omega t \, dt = X_0 K(\omega) \cos \phi(\omega) \quad (17)$$

$$B = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos \omega t \, dt = X_0 K(\omega) \sin \phi(\omega)$$

$$\text{d'où : } \text{Re}[K(\omega)] = A/X_0 ; \text{Im}[K(\omega)] = B/X_0 \quad (18)$$

On obtient ainsi deux quantités proportionnelles à la partie réelle et à la partie imaginaire du signal (composante en phase et en quadrature du signal reçu analysé), d'où les grandeurs recherchées, $\text{Re}[K(\omega)]$ et $\text{Im}[K(\omega)]$.

Cependant, le temps de mesure NT ne peut pas être infini, ce qui fait que le filtre équivalent aura une bande passante dont la largeur non-nulle dépendra du temps d'intégration et qu'il en résultera une erreur d'estimation sur la mesure. Même si des dispositifs analogiques peuvent être mis au point sur le même principe, pour un grand nombre d'études mettant en jeu de très basses fréquences il faut utiliser les techniques numériques. Elles permettent l'utilisation d'un dispositif de mesure (surtout de phase) particulièrement adapté aux très basses fréquences et ayant une grande précision sur une large gamme de fréquences. De plus, les techniques numériques se prêtent bien à la programmation, ce qui permet d'envisager une automatisation complète du montage expérimental et de l'acquisition des résultats de mesure.

Dispositifs expérimentaux utilisant un Analyseur de Fonction de Transfert (AFT)

Sur la figure 12, on trouve les deux types de dispositifs expérimentaux couramment employés : potentiostatique et galvanostatique. L'analyseur effectue simultanément deux mesures, d'abord il mesure la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction de transfert présentée entre la voie 1 et la sortie du générateur : A_1 et B_1 , ensuite il mesure celle présentée entre la voie 2 et la sortie du générateur : A_2 et B_2 . Il calcule enfin la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction de transfert présentée entre la voie 1 et la voie 2 à partir de A_1 , B_1 , A_2 et B_2 , soit A et B qui sont directement reliés à l'impédance de la cellule sans aucune influence ni du sommateur, ni de la régula-

tion. Seuls les amplificateurs G_I et G_V interviennent par leur gain et leur déphasage éventuels en haute fréquence.

Cependant, si l'on s'arrange pour équilibrer les deux voies, c'est-à-dire pour prendre deux amplificateurs qui déphasent de façon sensiblement identique sur chaque voie, on peut élargir de façon importante la gamme de fréquence utile.

Dans l'état actuel de la technique, on peut disposer d'un appareillage permettant la mesure et le tracé automatique de l'impédance d'interface. Il est basé sur l'emploi d'un AFT à 2 voies Solartron-Schlumberger modèle 1250 ou 1255 (ou ancienne génération 1170). Le générateur de cet analyseur permet de programmer le balayage en fréquences en se fixant les fréquences minimum ($f_{\min}$) et maximum ($f_{\max}$) du spectre à analyser et le nombre de fréquences à étudier dans la gamme ($f_{\min}$, $f_{\max}$). Ainsi, la fréquence pour laquelle l'impédance est mesurée est changée automatiquement ce qui améliore beaucoup les conditions de mesure en diminuant la durée totale de l'expérience. Le tableau I donne cette durée pour différentes gammes de fréquences avec 5 fréquences de mesure par décade.

L'enregistrement automatique des résultats peut être effectué de deux façons suivant que l'on utilise, ou non, un ordinateur. Ainsi, soit une table traçante numérique XY permet le tracé direct des diagrammes d'impédance et une imprimante enregistre les données numériques relatives à chaque point de mesure ; soit ces données numériques sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur permettant tout type de restitution graphique ou de traitements numériques ultérieurs (par exemple, une identification de paramètres).

Mesures d'impédance à l'aide d'un bruit blanc

Aux côtés de la mesure classique de l'impédance électrochimique par analyse harmonique, c'est-à-dire fréquence après fréquence, se sont développées des techniques basées sur l'utilisation d'un signal d'excitation du système électrochimique à large bande qui pouvaient faire espérer a priori un gain important en temps de mesure puisque toutes les fréquences utiles sont envoyées simultanément dans le système. Dans cette optique, le signal d'excitation le plus couramment utilisé est un signal aléatoire blanc (bruit blanc) : il contient toutes les fréquences et chacune donne la même contribution pour la puissance du signal (densité spectrale de puissance indépendante de la fréquence).

Le dispositif de mesure en régime potentiostatique et galvanostatique est représenté sur la figure 13. L'analyseur calcule les transformées de Fourier rapide (FFT), $E(f)$ et $S(f)$ respectivement, des signaux $e(t)$ et $s(t)$ puis la puissance spectrale de puissance (d.s.p.), ou autospectre, du signal d'entrée $\Psi_e(f)$ et la d.s.p. croisée, ou interspectre, des signaux d'entrée et de sortie $\Psi_{es}(f)$ qui sont proportionnels respectivement à $E(f).E^*(f)$ et $S(f).E^*(f)$ où

le symbole * désigne la quantité complexe conjuguée. Les FFT $E(f)$ et $S(f)$ sont liés aux FFT $V(f)$ et $I(f)$ de la tension $v(t)$ et du courant $i(t)$ par les relations :

$$E(f) = G_V V(f) \quad (19)$$

$$S(f) = G_I I(f)$$

L'impédance $Z(f)$ du système se calcule grâce à la relation (19) directement à partir des d.s.p. $\Psi_e(f)$ et $\Psi_{es}(f)$:

$$Z = \frac{V(f)}{I(f)} = \frac{RG_I E(f)}{G_V S(f)} = \frac{RG_I}{G_V} \frac{E(f) E^*(f)}{S(f) E^*(f)} \quad (20)$$

$$Z(f) = R \frac{G_I}{G_V} \frac{\Psi_e(f)}{\Psi_{es}(f)} \quad (21)$$

Appareillage complémentaire

L'appareillage complémentaire permettant d'effectuer la mesure de l'impédance d'interface dans de bonnes conditions est maintenant rapidement passé en revue.

Le sommateur réalisé à l'aide d'un amplificateur opérationnel, comme un additionneur analogique sera prévu pour avoir une large bande passante. Il devra avoir un gain 1 sur la voie accueillant le signal d'analyse, ou un gain de 0,01 quand on veut faire des mesures à très bas niveau (ce gain se révèle d'ailleurs souvent préférable car les générateurs numériques ont souvent un mauvais rapport signal-bruit à très faible niveau).

Les amplificateurs différentiels G_I (indispensables pour mesurer le courant) devront être à haute réjection de mode commun, à haute impédance d'entrée et à large bande. De plus, ils devront être munis d'un décalage (D) de tension permettant d'éliminer la composante continue toujours présente dans le signal analysé. Il faut aussi insister sur la nécessité d'utiliser un oscilloscope à large bande passante (> 10 MHz) et suffisamment sensible (par exemple, 1 mV/div) pour contrôler les signaux de mesure tant en courant qu'en tension. Sa présence évitera bien des artefacts dus soit à des instabilités de la régulation, soit à des distorsions provenant d'un niveau de signal de mesure trop important, soit encore à la présence d'un bruit parasite excessif. En outre, il permet de régler facilement les décaleurs des amplificateurs de façon, à ce que la composante continue soit éliminée des signaux injectés dans l'analyseur.

Mis à part les composants définissant la fonction de transfert du dispositif qui doivent être particulièrement sélectionnés (résistances de contre-réaction principalement), on doit porter une très grande attention au choix des résistances R (fig. 12 et 13) qui permettent de prélever le courant. En effet, ces éléments ont en fait un rôle d'étalon auquel l'impédance de la cellule est

Gamme de fréquences	Temps de mesure
50 kHz - 0,1 Hz	1 mn 15 s
50 kHz - 0,01 Hz	6 mn
50 kHz - 0,001 Hz	40 mn

Tableau I - Temps de mesure observé pour différentes plages de fréquences analysées.

Fig. 12 - Utilisation d'un analyseur de fonction de transfert en montage (a) potentiostatique ; (b) galvanostatique.

Fig.13 - Dispositif expérimental permettant la mesure de l'impédance à l'aide d'un bruit blanc en montage : a) potentiostatique ; b) galvanostatique.

comparée. Ils doivent donc être exempts d'éléments parasites (capacité ou inductance répartie), ou tout au moins ces éléments ne doivent pas présenter de composante réactive trop élevée.

Dans certains cas critiques : impédances à mesurer de grandes valeurs, milieu ambiant très perturbé par des parasites électriques... il pourra être nécessaire de prendre des précautions particulières pour lutter contre le bruit parasite. En plus du choix de composants à bas bruit, il peut être nécessaire d'enfermer la cellule de mesure et la régulation dans une cage de Faraday et de substituer des accumulateurs aux alimentations électroniques habituellement utilisées.

Erreur de mesure sur l'estimation de l'impédance

La présence de bruits parasites sur les voies de mesure limite la précision de l'estimation et introduit une erreur sur la mesure de la fonction de transfert H . Si $\hat{H}$ est la quantité mesurée, on a l'erreur sur le module et sur la phase qui est par définition égale à :

$$\varepsilon^2(\hat{H}) = \frac{\text{Var}(\hat{H})}{(E[\hat{H}])^2} \quad (22)$$

$$\text{Var} \hat{\phi} = \varepsilon^2[\hat{H}] \text{ en radians}$$

où Var signifie Variance et $E[\]$ valeur moyenne. Par exemple, la mesure d'une impédance en régime harmonique en présence de bruit conduit à une erreur ε_{AH} telle que :

$$\varepsilon_{AH}^2(\hat{Z}) = \frac{1}{2 B t N_d} \left(\frac{1}{\eta_e} + \frac{1}{\eta_s} \right) \quad (23)$$

où η_e et η_s sont les rapports signal sur bruit de l'entrée et de la sortie, N_d est le nombre de moyennes, B la bande de fréquence du bruit parasite et t la durée de la mesure.

Pour le montage potentiostatique de la figure 12a, analysé par un signal d'amplitude (a) perturbé par un bruit de densité spectrale ϕ_n , l'erreur est pour une intégration sur N périodes du signal :

$$\varepsilon_{AH}^2(\hat{Z}) = \frac{2}{N} \frac{\phi_n f}{a^2} \left(1 + \frac{|Z|^2}{R^2} \right) \quad (24)$$

Remarque : l'erreur pourrait être rendue très faible pour un système linéaire car un signal d'analyse de grande amplitude pourrait alors être utilisé. Cependant, pour les systèmes non-linéaires, tels que les systèmes électrochimiques, le niveau d'excitation ne peut dépasser une certaine valeur (a) pour rester dans le domaine de linéarité.

Dans le cas d'une mesure d'impédance effectuée à partir d'un bruit blanc par analyse spectrale, l'erreur d'estimation ε_{AS} est

égale, pour N_d moyennes, à :

$$\varepsilon_{AS}^2(\hat{Z}) = \frac{1}{2 N_d} \left(\frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\eta_e} \right) \quad (25)$$

avec les mêmes notations que dans la relation (23).

De façon à comparer les deux techniques de mesures, il est nécessaire de choisir les mêmes conditions de mesure :

♦ Même amplitude du signal d'analyse : Dans le cas de l'analyse spectrale si le bruit blanc que l'on suppose Gaussien possède une variance :

$$\sigma^2 = \frac{a^2}{4} \quad (26)$$

le signal a une probabilité de 95,4% de se trouver entre $-a$ et $+a$, c'est-à-dire dans le domaine de linéarité.

♦ Même bruit parasite sur les chaînes de mesure ϕ_n

♦ Même résolution entre les deux fréquences les plus basses : Il faut alors choisir pour une analyse logarithmique $n > 4$ pas par décades.

♦ Même temps de mesure : En analyse harmonique le temps de mesure est proche de :

$$t_{AH} \approx N_{AH} \frac{1}{f_{min}} \frac{1}{1 - 10^{-1/n}} = N_{AH} \frac{2}{f_{min}} \quad (27)$$

où f_{min} est la fréquence minimum analysée et N_{AH} le nombre de pas de fréquence par décade. En analyse spectrale, il est de :

$$t_{AS} = N_{AS} \frac{1}{f_{min}} \quad (28)$$

où N_{AH} est le nombre de moyennes effectuées sur les résultats de mesure.

Ainsi, pour effectuer les mesures pendant des durées identiques, il faut moyenner deux fois plus en analyse spectrale qu'en analyse harmonique :

$$N_{AH} = N_{AS} / 2 \quad (29)$$

En tenant compte de toutes ces conditions, les erreurs d'estimation limitant les mesures en analyse harmonique pour deux types d'analyseurs de fonction de transfert (AFT) et en bruit blanc sont portés sur la figure 14.

On constate que l'analyse harmonique effectuée avec un AFT à deux corrélateurs est plus précise que l'analyse en bruit blanc sauf en haute fréquence où les deux techniques ont la même

Fig. 14 - Comparaison des erreurs de mesure d'impédance effectuée avec un signal sinusoïdal (AFT 1250 : appareillage à 2 corrélateurs d'entrée ; AFT 1170 : appareillage à un seul corrélateur d'entrée commutable) et un bruit blanc.

Fig. 15 - Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'analyse spectrale du bruit électrochimique. a) mode potentiostatique ; b) mode galvanostatique. η_x, η_y : bruits en tension parasites des chaînes de mesure X et Y ayant un gain G; F_h et F_b : filtres passe-haut et passe-bas; D : décaleur.

précision (les anciennes générations d'AFT ayant un seul corrélateur d'entrée (1170) dégradent l'erreur en doublant le temps de mesure).

Mesure de la densité spectrale de puissance (d.s.p.) du bruit électrochimique

La caractérisation jusqu'au deuxième ordre des signaux aléatoires stationnaires peut être obtenue soit dans le domaine temporel (fonction de corrélation du signal) soit dans le domaine fréquentiel (d.s.p. du signal qui est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation). Dans le domaine de fréquences usuelles de l'électrochimie (10^{-3} - 10^5 Hz), cette dernière technique est plus précise et plus facile à interpréter.

Principe de la mesure

Les bruits parasites provenant du secteur, des radiations électromagnétiques, de l'électronique des amplificateurs et des dispositifs de régulation de la polarisation (potentiostat ou galvanostat) peuvent être, dans certains cas, aussi élevés que le bruit électrochimique étudié. Dans ces cas-là, un dispositif de mesure à deux canaux s'impose (fig. 15).

La mesure de la d.s.p. est basée sur le calcul de l'interspectre par un analyseur de Fourier (par exemple, Hewlett Packard 5451C). Les signaux utiles X et Y à la sortie des deux canaux de mesure sont échantillonnés par un convertisseur analogique numérique à une fréquence d'échantillonnage F_s (0,2 Hz à 100 kHz) pendant un temps d'acquisition T . Les échantillons sont stockés dans des blocs de mémoire de taille M (64 à 4096 mots). La conversion analogique-numérique est effectuée en 12 bits (incluant un bit pour le signe). De ce fait, la dynamique d'entrée du convertisseur est $20 \log 2^{11} = 66$ dB, ce qui est largement suffisant en général. Un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT) câblé calcule :

$$X_T(m\Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) \exp\left(-2\pi j \frac{m \cdot n}{M}\right) \quad 0 \leq m \leq \frac{M}{2} \quad (30)$$

où $j^2 = -1$, $\Delta t = 1/F_s$ est la période d'échantillonnage et $\Delta f = 1/T$ est la résolution en fréquence. L'estimation de l'interspectre de X et Y, $\Psi_{XY}(m\Delta f)$, où T est le temps d'acquisition du spectre élémentaire, est obtenue à partir de la moyenne de N spectres élémentaires :

$$\Psi_{XY}^T(m\Delta f) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{T} Y_{T,i}(m\Delta f) X_{T,i}^*(m\Delta f) \quad (31)$$

où $Y_{T,i}(m\Delta f)$ et $X_{T,i}(m\Delta f)$ sont les i ème échantillons concomit-

tants de X et Y à la fréquence $m\Delta f$ et signifie le complexe conjugué. Le spectre est obtenu pour $M/2$ fréquences étagées entre 0 et $F_{\max} = F_s/2$.

Le temps de mesure, pour N moyennes, est la somme de :

- le temps d'acquisition total des signaux X et Y :

$$t_a = NT = \frac{NM}{2 F_{\max}} \quad (32)$$

- le temps de calcul :

$$t_c = 0,22 \frac{NM}{1024} \quad (33)$$

car le calcul d'un interspectre élémentaire de 1024 points nécessite 220 ms. Les erreurs provenant de la détermination des spectres élémentaires proviennent de :

- la quantification : cette erreur est en général négligeable grâce à la précision du convertisseur analogique numérique (12 bits)
- le calcul : cette erreur est également négligeable car l'analyseur calcule la FFT avec des mots de 16 bits (0,1% d'erreur) et le calcul des spectres élémentaires est effectué en double précision (32 bits) ;
- l'estimation : cette dernière erreur due à la durée finie du temps de mesure NT est souvent prépondérante et égale à :

$$\varepsilon \leq \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{1 + \frac{1}{\eta} + \frac{1}{(2\eta)^2}} \quad (34)$$

où η est le rapport signal sur bruit.

Dispositif expérimental

De façon à diminuer les erreurs de mesure, un dispositif particulier est choisi (fig. 15). D'abord le potentiostat (galvanostat) et les amplificateurs différentiels (ou les amplificateurs) sont alimentés sur batteries de façon à éliminer l'influence du secteur. Ensuite, le potentiostat, la cellule électrochimique, les amplificateurs et les batteries sont protégés du bruit parasite rayonné par une cage blindée. Enfin, un filtre passe-haut (F_h) et un filtre passe-bas (F_b) sont insérés dans chaque canal de mesure de façon à éliminer la dérive d'une part et l'erreur provenant du repliement de spectre d'autre part.

En pratique, même après le filtrage passe-haut, la validité des mesures est vérifiée par un contrôle systématique de la stationnarité du signal pendant la mesure au moyen d'un oscilloscope.

D'un point de vue pratique, la d.s.p. est calculée au moyen d'un algorithme de FFT. Si le signal aléatoire est échantillonné chaque Δt , la fréquence maximum qui peut être analysée est :

$$f_{\max} = \frac{1}{2\Delta t} \quad (35)$$

Si la FFT est effectuée sur M échantillons, la fréquence la plus basse qui peut être analysée est :

$$f_{\min} = \frac{1}{M\Delta t} \quad (36)$$

Les deux canaux de mesure permettent d'éliminer les bruits parasites η_x et η_y en provenance des amplificateurs, filtres et ré-

sistances R en analysant leur interspectre : A titre d'exemple, en mode potentiostatique (fig. 15a) :

$$X = G(Ri + n_x) \quad \text{et} \quad Y = G(Ri + n_y) \quad (37)$$

l'interspectre est égal à :

$$XY^* = G^2 R^2 \Psi_i(f) \quad (38)$$

et est proportionnel à la d.s.p. du courant car n_x et n_y sont indépendants l'un de l'autre et indépendants de $i(t)$.

Cependant, ceci est valable uniquement pour un nombre infini de moyennes des spectres élémentaires XY^* mais l'expérimentateur ne peut moyenner que sur un nombre fini N de spectres élémentaires et alors l'erreur d'estimation est égale à :

$$\varepsilon \leq \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (39)$$

pour un rapport signal sur bruit parfait ($\eta \rightarrow \infty$ dans l'équation (34)).

Afin d'obtenir une précision raisonnable, entre 10 et 100 moyennes sont nécessaires, ce qui peut conduire à des temps de mesure excessivement longs. En effet, cette durée est égale à $MN\Delta t$ et ainsi une mesure effectuée jusqu'à 0,01 Hz nécessite 10 000 s pour obtenir une précision de 10%. Etant donné la faible stationnarité des systèmes électrochimiques, l'analyse spectrale est très délicate à effectuer jusqu'à de très basses fréquences. $\square$

Des matériaux et leurs emplois

Réflecteur et radôme ventral du Brouilleur Calman

Ces pièces aéronautiques sont produites par le département Matériaux composites de la société Morlaix Electronique au moyen d'un sandwich verre époxy sur nida Nomex. Pour le radôme, s'y ajoute un revêtement anti-érosion en résine époxy chargée silice.

Dublin: rénovation des serres historiques du jardin botanique

Le célèbre ensemble de serres du XIX^e siècle, de style curviligne, conçu par Richard Turner dans le jardin botanique de Dublin, représente un tour de force architectural. Construit en 26 ans (de 1843 à 1869), il est composé de trois pavillons reliés entre eux par des galeries. L'élégance de la construction inhérente au contraste et à l'ensemble des tours cubiques ainsi qu'à la forme voûtée des pavillons et galeries confère au complexe son attrait particulier. Turner a décoré la façade du pavillon central de doubles colonnes en fonte, ce qui augmente l'impression de légèreté de la paroi vitrée et renforce son effet esthétique sans alourdir l'ensemble. La serre de Dublin est le seul exemple architectural de ce type de construction.

L'application d'un revêtement résistant à la corrosion et au vieillissement sur la structure portante en fonte de la serre constitue l'un des principaux travaux de restauration. Ce revêtement est formulé par General Paints Limited de Celbridge (Comté de Kildare), à partir de Desmodur[®] et de Desmophen[®], liants de Bayer. Il s'agit d'un système polyuréthane bicomposant offrant une protection extrême et une tenue élevée à tous les agents atmosphériques.

Conduit métallique simple paroi, étanche

Condensor, élaboré par la société Poujoulat (Saint-Symphorien) est un conduit en acier inox soudé en continu sous une torche plasma, ce qui lui confère une parfaite étanchéité. La conception des éléments permet un bon écoulement des condensats, conformément aux prescriptions imposées par G.D.F.: assemblage par emboîtement (60 mm) avec collier de sécurité. Conçu plus particulièrement pour les chaudières à condensation gaz classiques et à haut rendement, il convient à la construction d'un conduit complet ou pour le tubage d'un conduit existant, en maison individuelle ou pour des installations de grosse puissance: immeuble, usine, etc... Il peut être utilisé en extérieur ou en intérieur.

Une large gamme permet de résoudre tous les cas de figure : 10 diamètres de 125 mm à 600 mm et de nombreux accessoires étudiés pour assurer une grande facilité de montage. Il utilise la plus belle qualité d'acier inoxydable, le 316 T1 avec une épaisseur de 8/10e pour les diamètres de 125 à 350 mm et de 10/10e pour les forts diamètres.