

# MODELISATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DU PLANAGE ANODIQUE SOUS CONDITIONS D'USINAGE ELECTROCHIMIQUE

THÈSE N° 392 (1980)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DES MATÉRIAUX  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

**RAOUL SAUTEBIN**

Ingénieur chimiste EPFL  
originaire de Mervelier (JU)

acceptée sur proposition du jury :

Prof. Dieter Landolt, rapporteur  
Prof. Norbert Ibl, corapporteur  
Prof. Wilfried Kurz, corapporteur  
Prof. Pierre Lerch, corapporteur

A MES PARENTS,  
A QUI JE DOIS CE QUE JE SUIS.

A MON FILS, A MA FILLE ET A MON EPOUSE,  
QUI M'AIDENT A DEVENIR.

\* \* \* \*

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Dr Dieter LANDOLT, directeur de thèse, pour sa disponibilité et pour les conseils qu'il m'a prodigués durant ce travail.

Je remercie Monsieur le Docteur Hubert FROIDEVAUX pour la mise à disposition et pour l'explication de son programme de résolution de problèmes aux limites, ainsi que mes camarades de la section Métallurgie Chimique pour leurs critiques et leur soutien.

Je relève la précieuse collaboration de Monsieur Serge FLEURY qui s'est chargé de l'usinage mécanique des profils des électrodes et de la construction de la cellule électrochimique; de Monsieur Georges BURRI pour les micrographies prises au microscope électronique à balayage de l'Université de Lausanne; et de Messieurs Fernand WERRO et François MARTINEZ pour leur assistance technique.

J'adresse mes remerciements à Mademoiselle Mary-Lise MARGOT pour la dactylographie du manuscrit, ainsi qu'à Monsieur Thien TANG CONG qui s'est chargé de la partie graphique.

\* \* \* \*

## TABLE DES MATIERES

I.	<u>INTRODUCTION</u>	1
II.	<u>CONSIDERATIONS THEORIQUES</u>	4
II.1.	NOTIONS FONDAMENTALES	4
II.1.1.	Distribution de courant	4
II.1.2.	Phénomènes de transport de matière	12
II.1.3.	Planage et brillantage	17
II.1.4.	Types de solutions à l'équation de Laplace	23
II.2.	FORMULATION DU PROBLEME	27
II.2.1.	Modélisation géométrique de la cellule	27
II.2.2.	Equations du planage anodique	28
II.2.3.	Méthode des éléments finis	32
II.2.4.	Programmation de la méthode des éléments finis	37
III.	<u>RESULTATS THEORIQUES</u>	41
III.1.	PRESENTATION DES RESULTATS	41
III.2.	DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT	43
III.3.	DISTRIBUTION SECONDAIRE DE COURANT	44
III.4.	DISTRIBUTION TERTIAIRE AU COURANT LIMITE	45

IV.	<u>EXPERIMENTATION</u>	49
IV.1.	APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE	49
IV.2.	CRITERES DE SELECTION DU COUPLE METAL-ELECTROLYTE	54
IV.3.	REACTIONS AUX ELECTRODES	56
IV.4.	DETERMINATION DE LA CHUTE OHMIQUE	57
V.	<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	61
V.1.	DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT	61
V.2.	DISTRIBUTION SECONDAIRE DE COURANT	63
V.3.	DISTRIBUTION TERTIAIRE AU COURANT LIMITE (MICROPROFIL, Ni 200)	64
V.4.	DISTRIBUTION TERTIAIRE AU COURANT LIMITE (MICROPROFIL)	65
V.5.	DISTRIBUTION TERTIAIRE AU COURANT LIMITE (MACROPROFIL)	67
V.6.	DISTRIBUTION TERTIAIRE AU-DESSUS DU COURANT LIMITE (MACROPROFIL)	68
V.7.	PLANAGE ANODIQUE A ELECTRODES FIXES	69

VI.	<u>DISCUSSION</u>	71
VI.1.	VALIDITE ET LIMITES DES HYPOTHESES DE TRAVAIL	71
VI.2.	COMPARAISON AVEC LES SOLUTIONS ANALYTIQUES	73
VI.3.	ETAT DE SURFACE	76
VI.4.	INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LE CALCUL DE LA VITESSE DE PLANAGE	78
VI.5.	OPTIMALISATION DE LA VITESSE DE PLANAGE	80
VII.	<u>CONCLUSIONS</u>	82
ANNEXE I	<i>Estimation de l'effet Joule</i>	84
ANNEXE II	<i>Listage du programme d'évaluation par MEF de la vitesse de planage anodique sous distribution primaire, secondaire et tertiaire au courant limite</i>	89
RESUME		91
SYMBOLES		93
REFERENCES		
CURRICULUM VITAE		

## I. INTRODUCTION

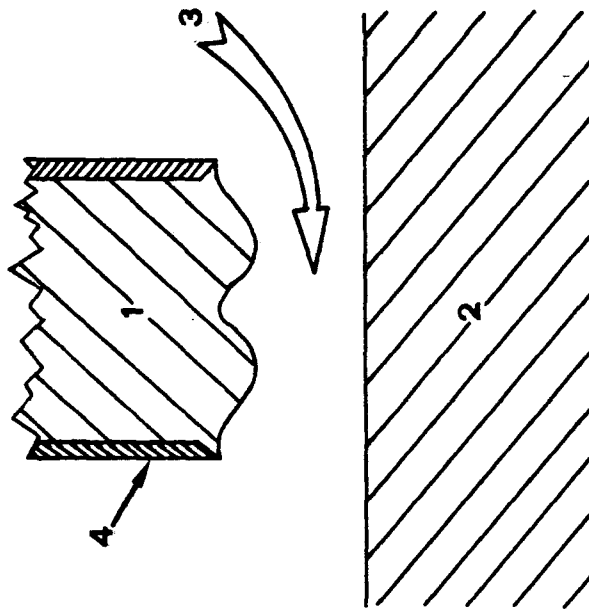
Abordé par Gussev dès 1929, réinventé et mis au point aux Etats-Unis dans les années 1950, ce n'est qu'à partir de 1960 que l'usinage électrochimique (UEC) et dans sa terminologie anglo-saxonne, electrochemical machining (ECM), est devenu une technique à part entière de mise en forme d'un métal.

L'UEC est une dissolution électrochimique rapide qui a pour but la mise en forme de matériaux à caractère métallique. Son principe de fonctionnement, fort simple, est illustré par la figure 1. Par analogie avec l'usinage mécanique conventionnel, l'outil serait la cathode, la pièce à usiner l'anode d'une cellule électrochimique. L'électrolyte, qui est généralement une solution de sels, circule à grande vitesse entre les électrodes et assure la conduction électrique. La matière est dissoute atome par atome. A l'état stationnaire, l'outil reproduit son empreinte dans la pièce usinée sans contact mécanique.

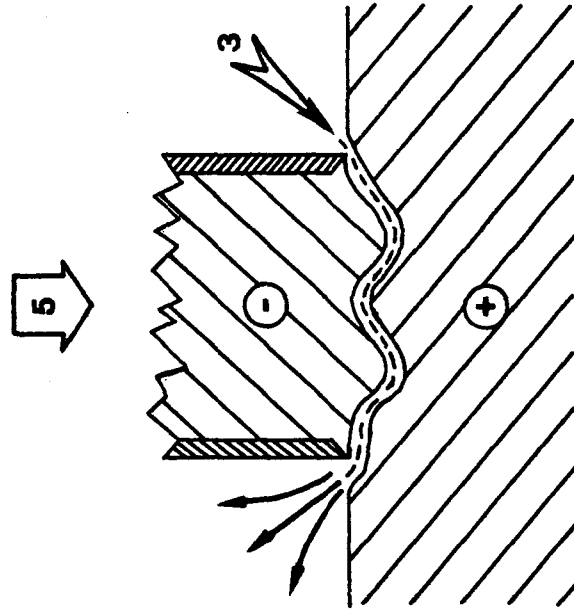
Par rapport aux procédés classiques d'usinage, l'UEC offre des avantages appréciables. Notamment :

- la vitesse d'usinage est indépendante de la dureté de la pièce à usiner
- l'outil ne subit aucune usure mécanique
- la reproduction de formes complexes ne représente pas en soi d'opérations supplémentaires
- la surface usinée est exempte de contraintes résiduelles
- la surface dans sa couche superficielle ne subit pas de traitement thermique, contrairement à ce que l'on observe dans l'électroérosion

Etat initial



Etat stationnaire



1 outil

3 électrolyte

2 pièce à usiner

4 isolation

5 direction d'avance de l'outil

FIG. 1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'UEC.



- le fini de la surface, sous certaines conditions, est particulièrement bon. Théoriquement il est à l'échelle atomique.

Concrètement l'UEC a besoin de densités de courant comprises entre 5 et 300 A/cm<sup>2</sup> et d'une tension appliquée de l'ordre de 5 à 30 V. En réalité cela représente une vitesse de coupe de 0,05 à 1 cm/min. La précision de l'usinage exige une distance inter-électrode de quelques dixièmes de millimètres. Aussi bien pour évacuer les produits de réaction que pour dissiper la chaleur produite par effet Joule, la vitesse d'écoulement de l'électrolyte est importante. Elle peut atteindre 50 m/sec. La pression à l'entrée de la cellule est alors d'une vingtaine de bars.

Sans être exhaustive, l'énumération des particularités de l'UEC permet d'imaginer les difficultés de réalisation d'un équipement fonctionnel. L'investissement de base important et l'élimination parfois difficile des produits de réaction en grande quantité sont d'autres obstacles supplémentaires qui nuisent incontestablement à son développement. Pourtant le bilan des avantages et des inconvénients est lui aussi incontestablement positif. Alors on pourrait s'attendre à ce que l'usinage électrochimique soit au moins autant utilisé comme procédé industriel que l'électroérosion.

La sous-utilisation industrielle de l'UEC s'explique d'une part dans la complexité des interactions des paramètres électrochimiques, hydrodynamiques et électriques et d'autre part dans l'empirisme de sa mise au point. Là où cette technique est utilisée avec succès, dans l'industrie aérospatiale ou automobile par exemple, le savoir-faire prévaut généralement sur l'investigation.

Comme autre procédé électrométallurgique, le polissage électrochimique (PE) occupe une position de choix dans le traitement de surface en tant que méthode de finition industrielle.

Introduit par P. Jacquet dès 1929, le PE est une dissolution anodique sélective de métaux ou de semi-conducteurs qui vise à obtenir des surfaces lisses et brillantes. Par rapport au polissage mécanique, le PE présente des avantages analogues à ceux de l'UEC sur l'usinage mécanique, notamment quant à la dureté, la complexité et les contraintes résiduelles de

la pièce à polir. De plus le PE représente généralement un gain de temps et la surface polie a une résistance à la corrosion accrue.

Malgré toutes ces similitudes, les paramètres caractéristiques du PE se distinguent nettement de ceux de l'UEC et en particulier dans :

- la densité de courant (de deux à trois ordres de grandeur plus faible en PE)
- la vitesse d'écoulement de l'électrolyte (nulle ou faible)
- la distance inter-électrode (supérieure à 1 cm)
- la composition chimique de l'électrolyte (acides concentrés).

Pour des informations complémentaires sur l'UEC et le PE, on consultera les références bibliographiques (1) à (4).

L'objectif lointain de cette recherche est de contribuer à l'acquisition de données utilisables pour le praticien de l'UEC. Son objectif plus immédiat est la mise en valeur, par l'investigation, des facteurs qui gouvernent le planage anodique d'une surface. Il se justifie autant par l'intérêt pratique que suscite ce type d'usinage, notamment dans l'ébavurage, que par l'intérêt théorique en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes de polissage électrochimique.

Réduit à ces dimensions, l'objet de ce travail est double.

La première étape consiste à développer un modèle mathématique capable de rendre compte des effets des paramètres géométriques et électrochimiques sur la vitesse de planage anodique d'un profil triangulaire. La vitesse de planage est évaluée par la méthode des éléments finis.

Dans la deuxième étape, les prévisions issues du modèle théorique sont comparées avec les résultats obtenus à l'aide d'un modèle expérimental lors du planage de surfaces profilées sous conditions UEC.

## II. CONSIDERATIONS THEORIQUES

### II.1. NOTIONS FONDAMENTALES

#### II.1.1. Distribution de courant

Quelques exemples montrent que la distribution de courant joue un rôle essentiel dans certaines applications techniques de l'électrochimie.

- \* En galvanotechnique, elle détermine la variation de l'épaisseur du revêtement cathodique.
- \* Il est connu que les performances des accumulateurs au plomb dépendent de la répartition de courant à l'intérieur des couches spongieuses ou granulaires.
- \* Dans l'électrolyse de l'aluminium, l'optimisation de la distance inter-électrode est perturbée par une attaque préférentielle des bords des anodes de carbone.
- \* La totalité de la surface active des électrodes à trois dimensions n'est pleinement utilisée que si le courant est réparti dans tout son volume. La variation des vitesses réactionnelles dépend directement du degré de son uniformité.

En UEC, le rôle de la distribution de courant est tout aussi capital car elle détermine la distribution de l'attaque de l'anode, et par conséquent l'usinage de la pièce. En l'absence d'effets dus au transport de masse, l'uniformité de la distribution du courant dépend du nombre de Wagner :

$$W_a = \frac{\kappa}{L} \left( \frac{dn}{dt} \right) \quad (1)$$

avec  $dn/di$  : pente de la courbe de polarisation anodique, c'est-à-dire résistance électrique présentée à l'interface électrode-solution ( $\Omega \text{ cm}^2$ )

$\kappa$  : conductivité de l'électrolyte ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

$L$  : longueur caractéristique du système (cm)

Qualitativement, la distribution de courant la plus uniforme correspond à  $Wa \gg 1$ , et la distribution la moins uniforme à  $Wa \ll 1$ .

Le nombre de Wagner, aussi appelé paramètre de polarisation, détermine le "pouvoir de répartition" qui, dans l'UEC, caractérise l'uniformité de l'attaque anodique en fonction de la distance à l'outil. La notion du pouvoir de répartition est utilisée par analogie au pouvoir de recouvrement (throwing power) qui, en galvanoplastie, qualifie l'aptitude d'un bain à produire un dépôt uniforme, quelles que soient les irrégularités de surface du substrat.

La distribution de l'attaque sur l'anode dépend aussi du rendement en courant ( $\theta$ ) ou plus exactement de la fonction  $\theta = f(i)$ . Si cette fonction est croissante, l'attaque anodique est mieux localisée que ne l'indique la distribution de courant, et vice versa.

L'analyse des facteurs dont dépend la distribution de courant est nécessaire à la compréhension des effets qu'elle produit. La théorie de la distribution de courant est résumée dans le livre de Newman (5) et dans un article d'Ibl (6).

Succintement, la distribution de courant dépend surtout des facteurs suivants :

- géométrie du système
- conductivité du bain et des électrodes
- surtension d'activation

- surtension de concentration.

Selon les conditions, l'influence de l'un ou l'autre de ces facteurs peut être négligeable. Ainsi on est amené à distinguer trois types de distribution de courant où le nombre de Wagner prend des valeurs caractéristiques :

1) Distribution primaire ( $Wa \ll 1$ ) s'établit quand l'influence de la surtension est négligeable. Cela implique qu'il n'y a pas de gradients de concentration appréciables dans la solution et pas d'influence de la cinétique des réactions aux électrodes.

La distribution primaire de courant ne dépend alors que de la géométrie du système.

Son calcul part de l'équation de Laplace.

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2)$$

L'intégration de cette équation fournit la distribution spatiale du potentiel électrique  $\phi$  quand les conditions aux limites sont connues. En général, une cellule électrochimique est complètement délimitée par deux électrodes au moins et par des parois isolantes.

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \text{ sur une paroi isolante} \quad (3)$$

$$\phi = \text{cte à l'interface de l'électrode} \quad (4)$$

$n$  étant la perpendiculaire à la paroi.

La première condition exprime qu'aucun courant électrique ne traverse une paroi isolante, la deuxième que l'interface d'une électrode est une équipotentielle. Cette deuxième condition est vérifiée lorsque la conductivité de la solution est très petite par rapport à celle des électrodes.

La distribution de courant proprement dite se définit à partir de celle du potentiel et se calcule par l'intermédiaire de la loi d'Ohm.

$$i = - \kappa \nabla \phi \quad (5)$$

Il suffit donc de calculer les gradients de potentiels perpendiculaires aux électrodes pour définir la densité de courant.

Newman (7) a calculé la distribution primaire du courant régnant entre deux électrodes planes, parallèles et enrobées de parois isolantes. Le résultat est représenté par l'équation (6).

$$\frac{i}{i_m} = \frac{\epsilon \operatorname{ch} \epsilon / K(\operatorname{th}^2 \epsilon)}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 \epsilon - \operatorname{sh}^2 (2x' \epsilon / l)}} \quad (6)$$

où  $\epsilon : \pi l / 2 \lambda$

$l$  : longueur des électrodes

$\lambda$  : distance inter-électrode

$x'$  : distance comptée à partir du milieu de l'électrode

$K(\operatorname{th}^2 \epsilon)$  : intégrale elliptique du premier ordre

$i_m$  : densité moyenne de courant.

On constate que la distribution primaire de courant :

- est définie par la géométrie de la cellule ( $l$  et  $\lambda$ )
- est indépendante de la conductivité du bain
- que son calcul débouche sur une solution complexe même pour des formes d'électrodes relativement simples.

2) Distribution secondaire ( $Wa \gg 1$ ) tient compte de la surtension d'activation qui est fonction de la cinétique des réactions aux électrodes. La surtension de concentration est négligée. Cela est justifié quand le courant d'électrolyse est faible par rapport au courant limite.

La surtension d'activation  $\eta_a$  a une action égalisante sur la distribution de courant, car la résistance de transfert de charges à l'interface devient importante par rapport à la résistance de la solution.

Le principe de calcul reste identique à celui de la distribution primaire. Toutefois, la condition aux limites de l'équation (4) n'est plus valable car le saut de potentiel  $\Delta\phi$  à l'interface de l'électrode dépend de  $\eta_a$  et par conséquent de la densité du courant.

La condition aux limites s'écrit alors :

$$\phi = \phi_m - \Delta\phi = f(i) \quad \text{à l'interface côté solution} \quad (7)$$

avec  $\phi_m$  : potentiel constant à l'intérieur du métal de l'électrode.

$\Delta\phi$  est relié à la surtension  $\eta_a$  par :  $\eta_a = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{éq}}$ , où  $\Delta\phi_{\text{éq}}$  est le saut de potentiel lorsque la réaction d'électrode est à l'équilibre ( $i=0$ ).

Cette nouvelle condition (7) rend l'intégration de l'équation de Laplace encore plus difficile.

En général une des deux fonctions (8) ou (9) suffit à définir la dépendance de la surtension d'activation par rapport à la densité de courant. Soit une fonction linéaire, valable aux faibles densités de courant :

$$\eta_a = k i \quad (8)$$

Soit une fonction logarithmique, dite de Tafel, pour de fortes densités de courant :

$$\eta_a = a + b \log|i| \quad (9)$$

où  $a$  et  $b$  sont les coefficients de Tafel indépendants de  $i$ . Ces deux types de fonctions ne sont que des simplifications de la loi générale de Volmer-Butler.

Dans la plupart des applications pratiques de l'UEC, la polarisation anodique dans le domaine actif et dans le domaine transpassif peut être décrite par l'équation (9). Le nombre de Wagner prend alors la forme suivante :

$$W_a = \frac{\kappa b}{i L} \quad (10)$$

Dans ces conditions  $W_a$  représente le rapport de la résistance d'activation ( $b/i$ ) à celle de l'électrolyte ( $L/\kappa$ ). Il se vérifie que l'uniformité d'une distribution de courant augmente avec la valeur de  $W_a$ . Ainsi, on peut dégager quelques règles générales à propos de la distribution secondaire de courant. Elle est d'autant plus uniforme que :

- la conductivité du bain ( $\kappa$ ) est plus grande
- la résistance d'activation ( $dn/di$ ) est plus grande
- la longueur caractéristique du système ( $L$ ) est plus petite.

De plus et cela n'est pas sans importance, la distribution secondaire, dans une cinétique de Tafel, devient plus uniforme lorsque la densité de courant diminue.

La signification physique de la longueur caractéristique  $L$  se comprend comme la longueur d'un tube d'électrolyte dont la résistance par unité de section est déterminante dans la distribution du courant.

Pour clarifier cette notion on prend l'exemple de deux électrodes planes de longueur  $l$  qui se font face. Si la distance  $\ell$  qui les sépare est très grande par rapport à la longueur de l'électrode  $l$  ( $\ell \gg l$ ) la résistance au passage du courant se fait principalement le long de l'élec-



trode et  $L$  est alors égale à  $l$ . Dans le cas contraire, c'est-à-dire  $l \ll L$ , la résistance est efficace d'une électrode à l'autre et la longueur caractéristique  $L$  est égale à la distance inter-électrode  $l$ . Dans une situation intermédiaire où  $l$  est du même ordre de grandeur que  $L$ , il y a lieu de tenir compte de deux paramètres adimensionnels. Par exemple  $l/L$  qui caractérise l'influence des paramètres géométriques et  $Wa$  combiné avec  $l$  ou  $L$  qui tient compte de l'influence des paramètres cinétiques sur la distribution de courant.

- 3) Dans la distribution tertiaire ( $Wa \rightarrow \infty$ ), en plus de la surtension d'activation, on prend en considération la surtension de concentration  $\eta_c$ . Il faut rechercher la cause de  $\eta_c$  dans l'appauvrissement ou l'enrichissement au voisinage de l'électrode de l'espèce électro-active respectivement consommée ou produite. Le calcul de  $\eta_c$  s'effectue à l'aide de l'équation de Nernst.

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{c_i}{c_s} \right) \quad (11)$$

La pente des profils de concentration dans la couche de diffusion s'accroît avec l'augmentation de la densité de courant. Parallèlement l'importance de la surtension de concentration par rapport à la surtension d'activation s'accroît.

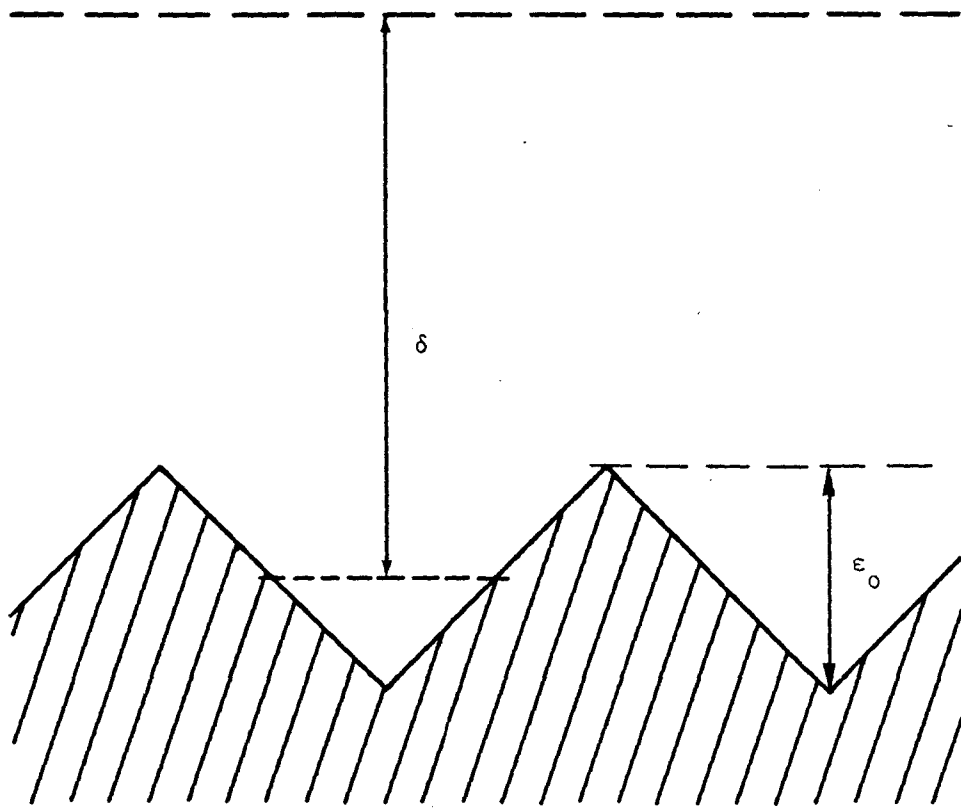
En considérant la distribution tertiaire de courant sur un profil triangulaire dont la dimension caractéristique est la hauteur  $\epsilon_0$ , on est amené à distinguer deux cas limites par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  :

$$- \epsilon_0/\delta \ll 1 \text{ (microprofil)}$$

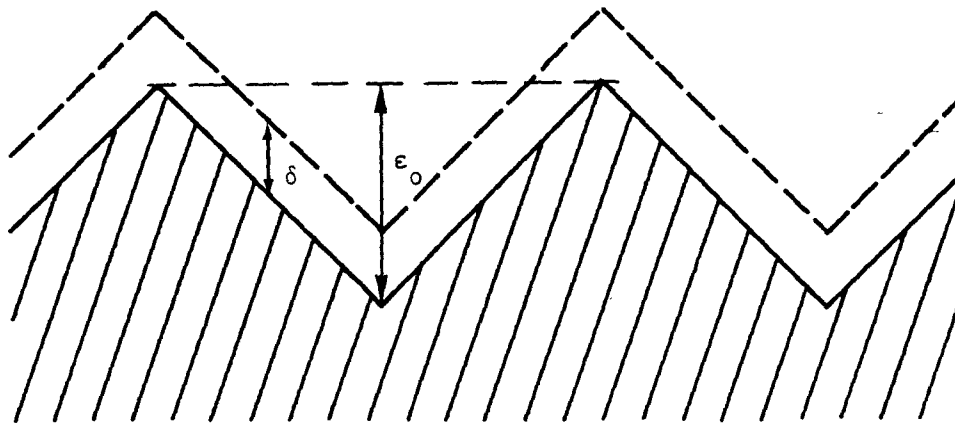
$$- \epsilon_0/\delta \gg 1 \text{ (macroprofil)}$$

La figure 2 illustre la situation géométrique de type microprofil et

a)



b)



a) microprofil  $\epsilon_0/\delta \ll 1$

b) macroprofil  $\epsilon_0/\delta \gg 1$

FIG. 2. SURFACE PROFILEE AVEC COUCHE DE DIFFUSION.

macroprofil. Ce rapport ne dépend pas seulement de  $\epsilon_0$  mais aussi de  $\delta$  qui est d'autant plus faible que l'agitation de la solution est importante. Un profil donné peut donc se comporter plutôt comme un microprofil ou plutôt comme un macroprofil, selon le régime hydrodynamique.

Dans une situation de type microprofil, l'accessibilité plus grande et la diffusion plus aisée aux saillies tendent à augmenter la densité de courant. L'action de la surtension de concentration contrecarre donc l'action égalisante de la surtension d'activation. Le degré de non-uniformité de la distribution de courant s'en trouve augmenté. On qualifie une telle distribution de courant par son pouvoir de répartition (UEC) ou de recouvrement microscopique (en galvanotechnique).

On en déduit que la distribution de courant sur un microprofil renforce les irrégularités de la surface en électrodéposition. En revanche, elle les atténue en électrodissolution.

D'autres facteurs peuvent influencer l'aspect microscopique de la surface, notamment les adjuvants organiques utilisés dans les bains galvaniques et la sélectivité de la déposition ou de la dissolution liée à des sites énergétiquement privilégiés.

Un macroprofil implique que l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  reste constante le long du profil. L'accessibilité à la surface par diffusion est partout la même. La surtension de concentration renforce l'action égalisante de la surtension d'activation. La distribution est rendue plus uniforme et le pouvoir de répartition (respectivement recouvrement) est amélioré à l'échelle macroscopique.

Le calcul du courant en distribution tertiaire est complexe. L'équation (5) n'est plus valable, et l'équation de Laplace pas davantage. Cependant on arrive à résoudre le problème en considérant que la variation de la concentration dans la couche de diffusion  $\delta$  n'influence pas le potentiel électrique. Cela se justifie pour de faibles valeurs de  $\delta$ .

Ainsi le courant est calculé de deux façons différentes :

- une fois en intégrant l'équation de Laplace jusqu'à la limite de la couche de diffusion, c'est-à-dire pratiquement jusqu'à l'électrode
- une deuxième fois, à partir des équations de transport de matière, pour une concentration à l'interface donnée.

Pour rendre les deux courants ainsi calculés égaux, on ajuste en fait la concentration à l'interface. Davantage de détails sur la démarche théorique de ce calcul sont passés en revue par Newman (5).

Le cas général dont on vient de discuter se simplifie considérablement au courant limite où la concentration à l'interface de l'électrode est saturée ou nulle selon que l'espèce est produite ou consommée.

Le nombre de Wagner n'est plus défini ( $W_a = \infty$ ) et la distribution de courant est contrôlée par les phénomènes de transport de matière. Tous les facteurs dont on vient de discuter y sont inopérants dans la mesure où ils n'influencent pas le transport de matière.

Tout au long de ce chapitre on aura remarqué que les intérêts de l'UEC (distribution de courant la moins uniforme possible) sont quasiment diamétralement opposés à ceux recherchés en galvanotechnique.

### II.1.2. Phénomènes de transport de matière

Les facteurs hydrodynamiques jouent un rôle important dans l'UEC, le PE et la galvanoplastie dans la mesure où ils déterminent la vitesse de transport de matière aux électrodes. Trois mécanismes de transport contribuent au déplacement des ions en solution diluée :

- la diffusion (transport sous l'effet d'un gradient de concentration)
- la migration (transport sous l'effet d'un gradient de potentiel)
- la convection (transport dû au mouvement de la solution).

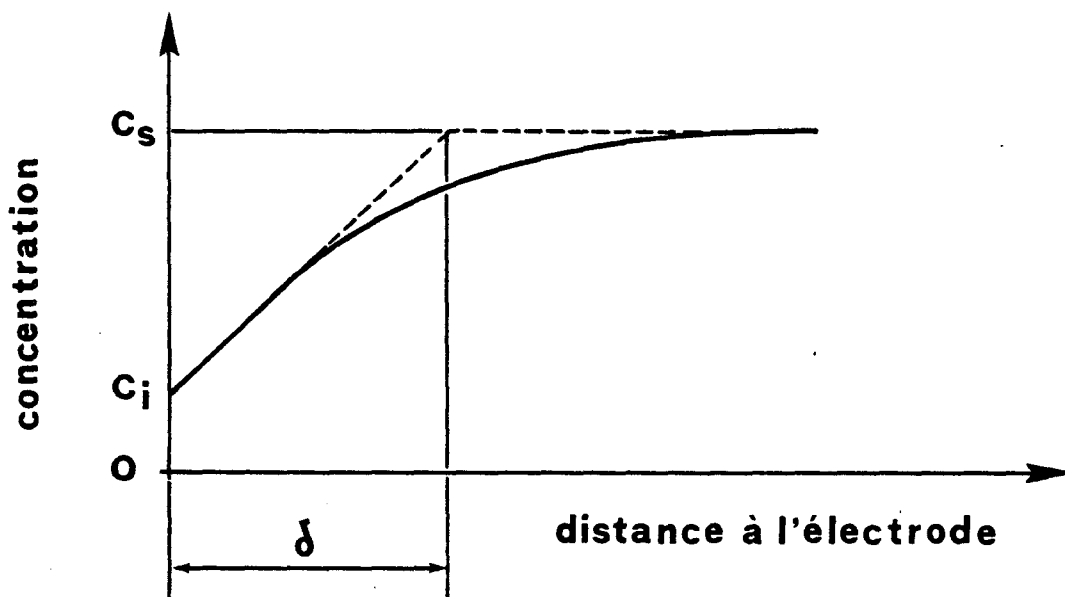
La vitesse d'un fluide newtonnien à la surface d'un solide est nulle. On peut dès lors simplifier la discussion en admettant une couche stagnante près de l'électrode (couche de diffusion), schématisée par le modèle de Nernst (fig. 3). A l'intérieur de la couche de diffusion, le profil de concentration modélisé signifie que le transport de matière se fait uniquement par diffusion. En réalité, c'est une simplification qui ne tient pas compte de la contribution progressive de la convection. Il faut alors considérer la valeur de  $\delta$  comme fictive mais néanmoins utile à quantifier la vitesse de transport de matière.

L'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion dépend des conditions hydrodynamiques du système. Son calcul a pu être effectué pour divers dispositifs expérimentaux. On peut citer ceux qui sont favorables à l'étude des mécanismes de transport de matière tels que l'électrode à disque et à cylindre tournants.

Pour simuler des conditions expérimentales proches de celles de l'UEC, on a généralement recours à un canal rectangulaire à convection forcée (flow-channel). Ce type de cellule permet de contrôler la variation des conditions hydrodynamiques dans une large gamme de vitesse et par conséquent de produire des épaisseurs de couche de diffusion qui peuvent être comprises entre  $1.10^{-4}$  et  $40.10^{-4}$  cm.

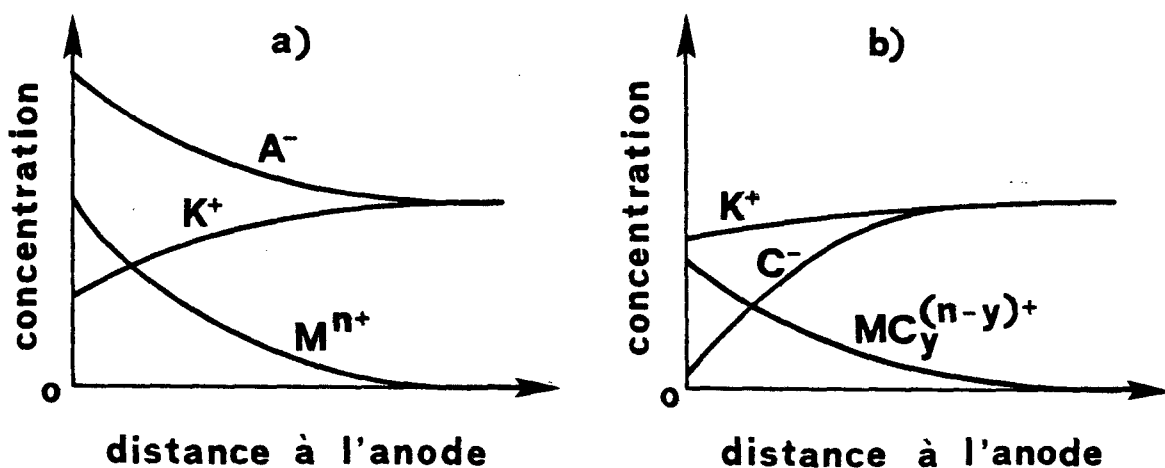
En régime hydrodynamique laminaire ( $Re < 2000$ ), Newman (7) et Acosta (8) ont déterminé la valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta_m$  :

$$Nu_m = 1,85 (Re Sc D_h/l)^{1/3} \quad (12)$$



— : profil de concentration réel ; -- : profil de concentration modélisé  
 $c_i$  : concentration à l'interface  
 $c_s$  : concentration au sein de la solution

FIG.3. COUCHE DE DIFFUSION SELON LE MODELE DE NERNST.



$A^-$  : anion     $K^+$  : cation     $C^-$  : complexant     $M^{n+}$  : métal dissous  
 a) dissolution simple dans un électrolyte neutre    b) dissolution avec formation de complexes

FIG. 4. PROFILS DE CONCENTRATIONS SCHEMATIQUES DE DIFFERENTS IONS LORS D'UNE DISSOLUTION DE METAL.

Le détail des nombres adimensionnels est :

$$Nu_m = D_h / \delta_m \quad (\text{nombre de Nusselt moyen})$$

$$Re = u D_h / \nu \quad (\text{nombre de Reynolds})$$

$$Sc = \nu / D \quad (\text{nombre de Schmidt})$$

avec

$$D_h : \text{diamètre hydraulique (cm)} \left( = \frac{4 \times \text{section du canal}}{\text{périmètre mouillé}} \right)$$

$$\nu : \text{viscosité cinématique (cm}^2/\text{sec)}$$

$$u : \text{vitesse de l'électrolyte (cm/sec)}$$

$$D : \text{coefficient de diffusion (cm}^2/\text{sec)}$$

$$l : \text{longueur de l'électrode (cm)}$$

On constate que  $\delta_m$  n'est pas constant le long de l'électrode. Il augmente d'amont en aval proportionnellement à  $l^{1/3}$ .

L'équation (12) est valable dans la mesure où la distribution des profils de vitesses est stationnaire, ce qui est vrai après une longueur d'entrée hydrodynamique égale à  $0,035 D_h Re$  (9).

En régime hydrodynamique turbulent, diverses équations de transport de masse ont été proposées. On retiendra l'équation théorique que Deissler (10) a établie pour le transfert de chaleur :

$$Nu_m = 0,0223 Re^{7/8} Sc^{1/4} \quad (13)$$

Cette équation a été confirmée plus tard par Van Schaw et al. (11) pour le transport de masse et a été reconnue (12), (13) comme étant la plus représentative pour décrire les phénomènes de transport de masse en régime turbulent dans un canal rectangulaire à convection forcée.

Cette fois,  $\delta_m$  est constant le long de l'électrode. En toute rigueur, l'épaisseur de la couche de diffusion n'atteint sa valeur moyenne qu'à près une distance de développement, comptée à partir du bord amont de l'électrode, supérieure à  $5000 D_h Re^{-7/8}$  (11).

Le modèle de Nernst tel qu'il est représenté à la figure 3 montre le profil de concentration d'une seule espèce consommée à l'électrode. La réalité est pourtant plus complexe. Pour l'illustrer, on prendra comme exemple la dissolution d'un métal qu'on retrouve aussi bien en UEC qu'en PE. Pour la discussion qualitative des profils de concentration près de l'anode, il est utile de distinguer au moins deux types de comportement (fig. 4) :

- a) la dissolution simple dans un électrolyte neutre
- b) la dissolution avec formation de complexes.

Il faut ajouter que le premier type de comportement se rencontre souvent au cours de la dissolution de métaux en milieu neutre. Il y a alors accumulation de protons (non mentionnée sur le diagramme a) de la fig. 4) qui peut être due à une hydrolyse des ions métalliques dissous ou au dégagement simultané d'oxygène.

Le calcul exact des profils de concentration dans la couche de diffusion n'est possible que pour des situations relativement simples, c'est-à-dire en présence d'un électrolyte support ou lors de la diffusion d'espèces neutres, comme  $O_2$ . C'est une situation où la contribution de la migration au transport de masse est négligeable ou nulle. Mais pour la majorité des cas qui présentent un intérêt pratique dans les procédés électrométallurgiques, la contribution de la migration n'est pas négligeable. Pour contourner cette difficulté, on détermine empiriquement un coefficient de diffusion efficace  $D_{ef}$  qui tient compte de la contribution de la migration au transport de masse. La densité de courant qui résulte du flux des ions qui traverse une couche de diffusion s'écrit alors :



$$i = nF D_{ef} \frac{\Delta c}{\delta} \quad (14)$$

dont

F : constante de Faraday (96'500 C/équiv.)

$\Delta c$  : écart de concentration pris aux extrémités de la couche de diffusion ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

n : nombre d'équivalents transférés par mol de métal dissous (équiv./mol) ou valence de dissolution du métal.

Au courant limite, la densité de courant est indépendante du potentiel de l'électrode. Sa distribution est régie par des principes identiques à ceux qui s'appliquent au transfert de chaleur ou au transport de masse non-électrolytique. En UEC et en PE, son degré d'uniformité est quantifiée par le pouvoir de répartition. A l'état stationnaire la distribution de la concentration dans la couche de diffusion peut être calculée en intégrant la deuxième loi de Fick.

$$\nabla^2 c = 0 \quad (15)$$

D'un point de vue mathématique, cette loi est équivalente à celle de Laplace [équation (2)].

Les conditions aux limites sont fournies par les valeurs de la concentration aux extrémités de la couche de diffusion.

Lors d'un dépôt électrolytique au courant limite, la concentration ionique à l'interface cathode-solution est nulle et la densité de courant qui traverse l'interface vaut, en partant de l'équation (14) :

$$i_L = nF D_{ef} \frac{c_s}{\delta} \quad (16)$$

où  $c_s$  est égal à la concentration du ion métallique au sein de la solution et  $i_L$  la densité de courant limite.

Lors de la dissolution d'un métal, le courant limite est obtenu dans le cas de la figure 4.a) lorsque la concentration ionique du métal dissous

atteint sa limite de solubilité ( $c_i = c_{\text{saturation}}$ ). Dans la figure 4.b) c'est la diffusion du complexant vers l'électrode qui limite la densité de courant. C'est une situation paradoxalement analogue à celle du dépôt électrolytique pour le calcul de  $i_L$ .

Les facteurs extérieurs qui influencent la densité de courant limite sont les conditions hydrodynamiques, et la géométrie dans la mesure où elles en dépendent.

Des illustrations par des exemples choisis et des informations supplémentaires sur les phénomènes de transport de matière lors de l'UEC et du PE sont rassemblés dans un fascicule de Landolt (1).

### II.1.3. Planage et brillantage

Le polissage électrochimique est un cas particulier de phénomènes anodiques plus généraux. Plusieurs auteurs dont Epelboin (14) ont montré que suivant la tension appliquée, un métal peut être attaqué, passivé, poli et transpassivé. Le PE est utilisé dans l'industrie comme méthode de traitement intermédiaire, de finition et de super-finition. Sa fonction est de rendre une surface plane et brillante. Cela signifie la suppression de la macrorugosité ( $> 1 \mu\text{m}$ ) et de la microrugosité ( $< 1 \mu\text{m}$ ) d'un état de surface quelconque.

On appelle planage ou nivellement la suppression de la macrorugosité, et brillantage la suppression de la microrugosité. Dans ce travail, on fait la différence entre le planage qui résulte de la dissolution anodique et le nivellement qui résulte d'une déposition cathodique.

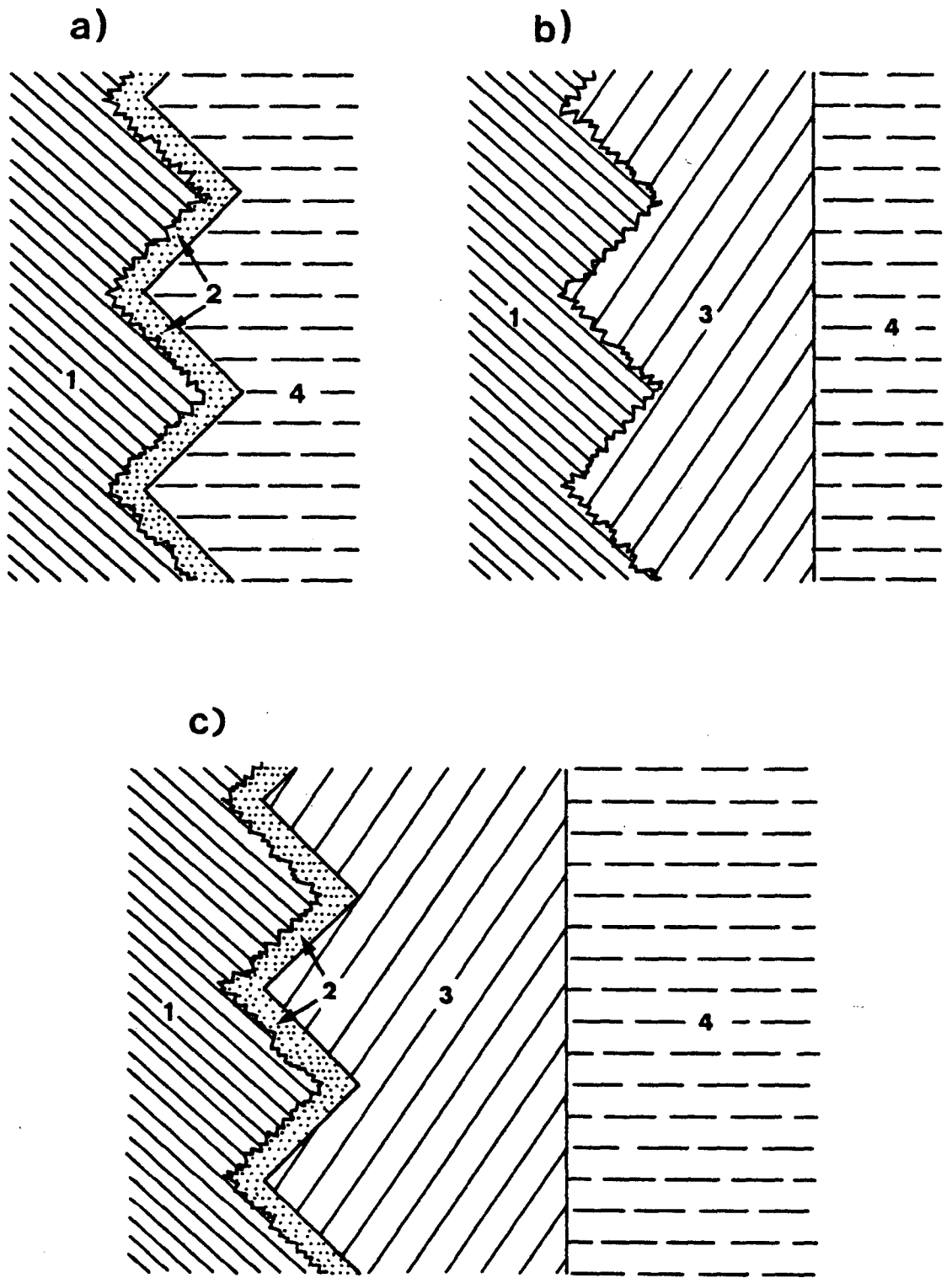
Dans certaines conditions de dissolution électrochimique, il est possible d'obtenir un planage sans brillantage (le contraire semble plus difficile). Cela indique que les processus responsables du planage et du brillantage sont différents. Toutes les théories actuelles du PE concordent sur ce point, bien que les mécanismes détaillés soient loin d'être éclaircis.

On explique généralement le planage anodique en considérant que la réaction de dissolution du métal est contrôlée par le transport de matière. Si la limite extérieure, côté solution, de la couche de diffusion est plane (ce qui est le cas lorsque son épaisseur moyenne est grande par rapport à la rugosité), son épaisseur est plus faible sur les pics que dans les vallées [fig. 5.b)]. Par conséquent au courant limite, la vitesse de dissolution est plus importante sur les pics que partout ailleurs, et il en résulte un planage.

A l'appui de cette théorie on a constaté (15) que le meilleur polissage s'obtient au courant limite. La présence d'une couche visqueuse qui n'apparaît qu'au courant limite a été mise en évidence par Tegart (4), et Walton (16) a montré qu'elle était intimement liée à la suppression de la rugosité. La cause de cette augmentation de la viscosité dans la couche de diffusion est à rechercher dans l'accumulation des produits de dissolution tels que ions métalliques, anions, produits solides et complexes. Il n'est dès lors pas étonnant que les meilleurs bains de polissage ont, dans la pratique, une viscosité élevée. Ils sont la plupart du temps à base d'acide phosphorique concentré.

Jacquet déjà prétendait que l'intérêt de cette couche visqueuse résidait surtout dans sa résistance électrique élevée. Cette explication va cependant à l'encontre de l'observation, aujourd'hui reconnue, selon laquelle le planage anodique s'effectue sous contrôle de transport de masse et non pas sous contrôle ohmique.

L'espèce chimique dont la diffusion gouverne la vitesse globale de dissolution ne fait pas l'unanimité. Selon un groupe d'auteurs (15), (17), (18), c'est la vitesse de diffusion des ions métalliques produits à l'anode qui contrôle le processus, ce qui revient à postuler l'existence de profils de concentration du type a) de la figure 4. Selon d'autres auteurs (14), (19), (20), la vitesse de dissolution anodique du métal serait gouvernée par le transport d'un accepteur qui pourrait être un complexant, voir même des molécules d'eau. Dans ce cas, ce sont les profils de concentration de la figure 4.b) qu'il faut prendre en considération. En d'autres termes,



1 : métal    2 : couche de Hoar    3 : couche de diffusion    4 : solution

a) brillantage

b) planage

c) polissage

FIG. 5. PRINCIPE DU POLISSAGE ELECTROCHIMIQUE.

il semblerait que dans la seconde alternative le passage du métal en solution n'aurait pas lieu si le ion métallique n'était pas complexé ou solvatisé.

Il n'y a pas à trancher entre ces deux théories en présence car, selon la nature du couple métal-électrolyte considéré, c'est plutôt l'une ou plutôt l'autre qui prévaut.

Cependant, il ne fait plus de doute que dans certaines situations, c'est la diffusion des produits de réaction vers l'intérieur de la solution qui est l'étape limitante de la vitesse de dissolution d'un métal.

Des études quantitatives sur le planage anodique d'un profil triangulaire ont été entreprises par Edwards (21). A partir d'équipotentiels déduites analytiquement puis dessinées sur papier conducteur, il conclut que l'efficacité maximale du planage est obtenue lorsque la vitesse de dissolution est totalement contrôlée par le transport de masse et par extension sous distribution primaire de courant. Wagner (19) a développé une solution analytique qui donne la vitesse de planage d'un profil sinusoïdal gouvernée par la diffusion. Toutefois, son calcul ne s'applique qu'à un profil initialement déjà très plat. Il déduit de ses résultats que l'intégration de l'équation de Laplace dans une distribution primaire de courant doit être équivalente à l'intégration de la deuxième loi de Fick. Cette déduction a été confirmée par Fitz-Gerald et McGeough (22) qui, par ailleurs, ont développé une théorie mathématique de nivellement anodique pour différents modèles de rugosité.

Bien qu'aucune preuve expérimentale ne soit fournie, ces travaux élargissent le concept de couche de diffusion et montrent que, théoriquement du moins, il peut y avoir un planage anodique sous contrôle ohmique.

Le planage anodique n'est pas la seule technique électrochimique qui conduise au planage d'une surface. On peut faire en sorte que la déposition électrolytique d'un métal s'accompagne d'un nivellement cathodique du substrat. Pour clarifier la discussion, on distinguera entre le nivellement géométrique et le nivellement provoqué par des agents d'addition dissous dans le bain électrolytique.

Une distribution de courant uniforme conduit à un nivellement géométrique cathodique qui a été mis en valeur par Kardos et Foulke (23). La figure 6 explique le comblement d'une dépression triangulaire en fonction de l'épaisseur de métal déposé. Dans le trou, cette épaisseur ( $h_r$ ) est plus grande que sur les bords ( $h$ ) et elle vaut :

$$h_r = h/\sin(\beta/2) \quad (17)$$

Le comblement ( $h_r-h$ ) s'écrit alors :

$$h_r - h = h(1/\sin(\beta/2)-1) \quad (18)$$

L'équation (18) peut s'exprimer en fonction de la profondeur de la dépression.

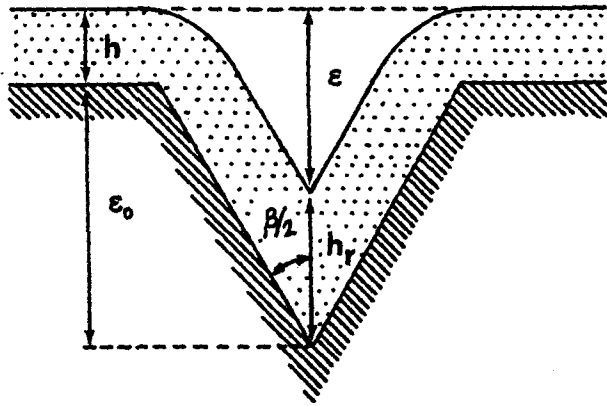
$$\varepsilon_o - \varepsilon = h_r - h = h(1/\sin(\beta/2)-1) \quad (19)$$

Finalement, on obtient :

$$\varepsilon/\varepsilon_o = 1-h/\varepsilon_o(1/\sin(\beta/2)-1) \quad (20)$$

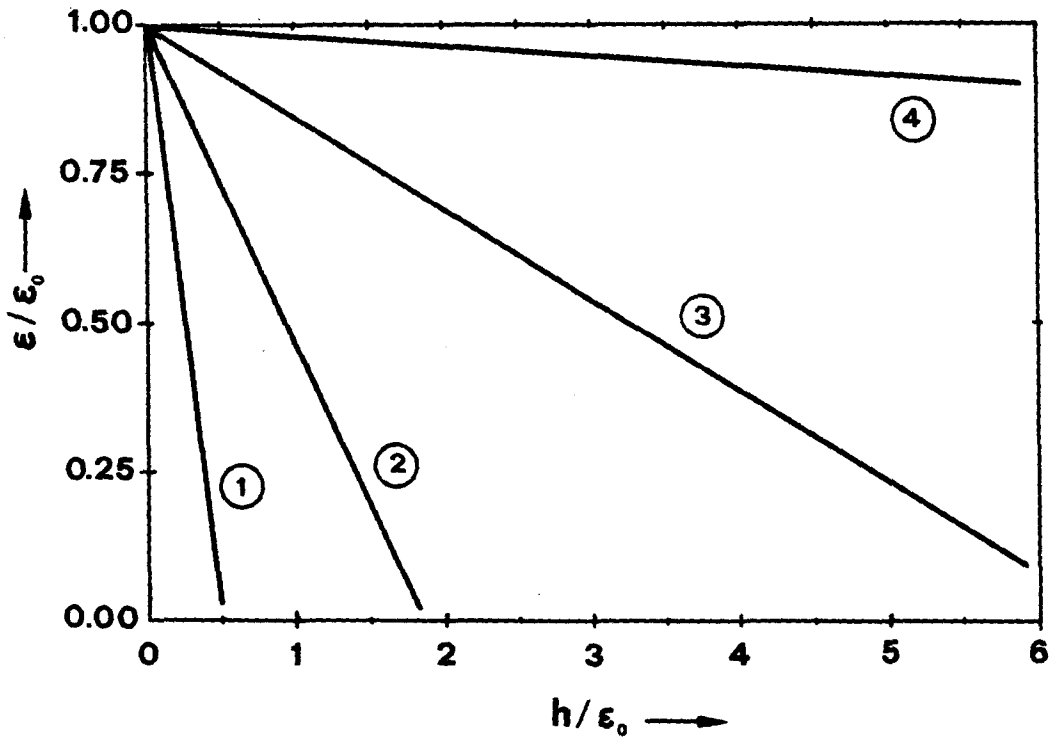
L'équation (20) représente le nivellement géométrique d'une dépression triangulaire sous forme adimensionnelle ( $\varepsilon/\varepsilon_o$ ) en fonction de l'épaisseur de métal déposée ( $h$ ), de la profondeur initiale de la dépression ( $\varepsilon_o$ ) et de son demi-angle d'ouverture ( $\beta/2$ ). La variation de ces paramètres est reportée sur le diagramme de la figure 6. On constate que le comblement d'un trou ainsi modélisé dépend fortement de son angle d'ouverture ( $\beta$ ). Un profil triangulaire qui serait formé d'une succession continue de pics et de vallées ne conduit pas à un nivellement géométrique car les effets géométriques produits alternativement sur un pic et dans un creux s'annulent.

Cette discussion sur le nivellement géométrique cathodique s'applique par symétrie à la dissolution anodique d'un métal. Pour s'en convaincre, il suffit de lire le schéma de la figure 6 à l'envers.



$\epsilon_0$  : profondeur initiale  
 $h$  : épaisseur de métal déposé

$$\epsilon/\epsilon_0 = 1 - h/\epsilon_0 (1/\sin(\beta/2) - 1)$$



- ①  $\beta = 40^\circ$
- ②  $\beta = 80^\circ$
- ③  $\beta = 120^\circ$
- ④  $\beta = 160^\circ$

FIG. 6. NIVELLEMENT GEOMETRIQUE D'UNE DEPRESSION TRIANGULAIRE.

Depuis longtemps, on utilise en galvanotechnique des agents d'addition organiques pour améliorer l'apparence et les propriétés des dépôts métalliques (24). Selon Kardos et Foulke (23) on peut distinguer les agents de nivellement et les agents de brillantage.

Le brillantage est le résultat d'une adsorption uniforme des agents d'addition à la surface, ce qui modifie la germination et la croissance des dépôts. Le nivellement par contre est le résultat d'une adsorption préférentielle aux pics d'une surface rugueuse. Le processus est contrôlé, comme le décrit Ibl (25), par la diffusion. Les molécules adsorbées aux pics bloquent les sites de réaction et favorisent la déposition du métal dans les creux. L'effet de la coumarine et de la thiourée comme agent de nivellement est bien connu.

Le nivellement géométrique et le nivellement par inhibition des aspérités, contrôlée par le transport de matière, étaient jusqu'à récemment les deux seuls mécanismes connus du nivellement par dépôt cathodique.

Pourtant les travaux de Schulz-Harder (26) laissent entendre qu'après avoir prétraité une surface de cuivre profilée dans un bain contenant un mélange d'agents polarisant, dépolarisant et de chlorure, on peut obtenir un super-nivellement (surface bombée).

L'enregistrement du potentiel de déposition cathodique indique qu'un échantillon prétraité est fortement dépolarisé (~150 mV) par rapport à un échantillon qui n'a pas subi de traitement. D'après les auteurs, l'explication du mécanisme de ce type de nivellement repose sur un fait et sur une hypothèse.

Le fait est qu'une déposition uniforme de métal réduit la surface active d'une dépression (fig. 6), et augmente celle d'une aspérité. L'hypothèse est que l'agent d'addition reste en surface pendant la déposition de métal. Ainsi, au cours de l'opération, par l'effet de réduction et d'augmentation de la surface, l'agent d'addition se concentre dans les dépressions et se dilue sur les aspérités.

Tous ces mécanismes de nivellement cathodique ainsi que leur efficacité sont discutés en détail dans un article d'ensemble par Kardos (27).



Une surface commence à apparaître brillante à l'oeil nu lorsque sa rugosité est inférieure à la longueur d'onde de la lumière (0,8  $\mu\text{m}$  pour la couleur rouge). Weil et Paquin (28) proposent une équation qui met en relation la rugosité moyenne ( $R_a$ ) d'une surface et une notion plus objective de la brillance, la réflexion spéculaire ( $R_s$ ).

$$(1-R_s)/R_t \approx (4\pi R_a/\lambda)^2 \quad (21)$$

$R_t$  est la réflexion totale et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière.

Brièvement, on attribue le brillantage à la présence sur l'anode d'une couche superficielle très mince (0,5 à 2 nm) perméable aux cations du métal (29), appelé parfois "couche de Hoar", dont l'existence a été déduite par des essais de mouillage de surface par le mercure (30), par des mesures d'impédance (14) et par des mesures de polarisation (15). Une telle couche est modélisée sur l'image a) de la figure 5.

Le rôle de cette couche de brillantage, dont la nature chimique est discutée, est de masquer l'influence des facteurs cristallographiques sur la dissolution anodique, de telle façon que les atomes soient enlevés de la surface du métal avec la même probabilité, indépendamment de leur position cristalline.

Epelboin et son école (14), (31) ont montré par exemple que la courbe de polarisation anodique du nickel dans l'acide sulfurique admet deux plateaux de courant limite, l'un dans le domaine actif, l'autre dans le domaine transpassif. Il n'a pourtant observé un polissage du nickel que dans le domaine transpassif. Son explication est que dans ces conditions, il se forme sur la surface anodique une couche anhydre qui serait responsable du brillantage.

En d'autres termes, la couche de brillantage aurait une action inhibitrice uniforme en égalisant les vitesses de dissolution des sites de réaction énergétiquement favorisés par leur position cristallographique.

Globalement, le rôle de cette couche de brillantage serait comparable à l'action des agents de brillantage utilisés en galvanotechnique.

En résumé, les modèles discutés, et dont on a schématisé les principes à la figure 5, montrent que si les explications qualitatives des mécanismes qui gouvernent le PE sont dans l'ensemble satisfaisantes, les investigations quantitatives sont rares. Il ne fait pas de doute que si l'empirisme permet de résoudre des cas particuliers de PE, il fait rarement l'effort de dépouiller ses résultats pour tenter de les généraliser à d'autres systèmes.

De plus, dans la mesure où le PE dépend de la distribution de concentration, l'intégration de la deuxième loi de Fick, difficile même pour des géométries d'électrodes relativement simples, est un obstacle supplémentaire important à l'acquisition de données sur le PE.

#### II.1.4. Types de solutions à l'équation de Laplace

L'équation générale de la conduction débouche à l'état stationnaire et sans source d'énergie sur l'équation de Laplace. Autrement dit, l'équation de Laplace englobe les problèmes où le flux est indépendant du temps et du milieu qu'il traverse. Son intégration fournit la distribution spatiale de température pour un flux de chaleur, de vitesse pour un flux de moment, de concentration pour un flux de matière et de potentiel pour un flux de charges électriques.

Pour être précis en terminologie, il faut parler de l'intégration de la deuxième loi de Fick au lieu de celle de Laplace quand il s'agit de distribution de concentration.

Les solutions de l'équation de Laplace sont définies sans ambiguïté par les conditions aux limites. Selon leur définition mathématique, l'intégration de l'équation de Laplace est un problème de Dirichlet ou de Neumann.

En prenant l'exemple d'une cellule électrochimique, il s'agit d'un problème de Dirichlet quand le potentiel est connu sur ses bords. Si c'est le gradient de potentiel perpendiculairement aux bords qui est défini,

on parle d'un problème de Neumann.

A cause de la grande variété des problèmes qu'elle traite, les solutions de l'équation de Laplace sont très nombreuses. Pour clarifier la discussion, on les classe dans l'une des trois catégories suivantes :

- solutions analytiques
- solutions analogiques
- solutions numériques.

De plus, on ne tiendra compte que d'une partie de celles qui se rapportent aux cellules électrochimiques, c'est-à-dire les solutions de l'équation de Laplace qui ont un rapport de fond ou de forme avec le planage anodique.

#### 1) Les solutions analytiques

Kasper (32) est le premier à avoir calculé la distribution de courant dans l'électrolyse d'une manière détaillée et quantitative. En partant du champ électrique qui s'établit dans des systèmes simples (charges ponctuelles, électrodes planes et parallèles, électrodes cylindriques, plans isolants), il a mis en valeur les règles de symétrie qui s'établissent entre les équipotentiellles et les isoflux de courant. Certains de ses travaux tenaient déjà compte d'une polarisation linéaire.

Wagner (33), (34) a grandement contribué au développement des solutions analytiques. Il est le chef de file d'un bon nombre d'auteurs qui ont utilisé la transformée conforme (conformal mapping) pour venir à bout de l'équation de Laplace. En particulier, il a calculé la distribution primaire et secondaire (polarisation linéaire) de courant sur des électrodes notamment planes, crénelées et triangulaires. Une des configurations géométriques traitées par Wagner, c'est-à-dire une électrode plane de longueur finie enrobée dans un plan isolant et où la contre-électrode est rejetée à l'infini, a été reprise par Gnusin et al. (35)

pour une polarisation de Tafel. Parish et Newman (36), (37) ont eux aussi discuté du même cas et de celui de deux électrodes planes et opposées formant les parois d'une cellule rectangulaire.

Un catalogue des nombreuses solutions analytiques pour des configurations géométriques les plus diverses a été dressé par Fleck (38). Les conditions de bords y sont en général simples, le plus souvent sans polarisation ou alors linéaire.

Tous ces exemples démontrent que l'intégration analytique de l'équation de Laplace est difficile, voire impossible. Lorsque des solutions existent, elles débouchent la plupart du temps sur des configurations géométriques qui n'ont plus de rapport avec des cas pratiques intéressant l'UEC.

## 2) Solutions analogiques

Les solutions analogiques consistent à déterminer la distribution du potentiel sur du papier conducteur représentant un modèle du système électrolytique.

Rousselot (39) est le principal artisan du développement de ce type de solution. Sa méthode est suffisamment développée pour lui permettre de résoudre le problème de la polarisation cathodique (40). Son principe de résolution est d'allonger la cathode d'une épaisseur de papier conducteur proportionnelle à la valeur de la surtension cathodique dont la fonction du courant doit naturellement être connue.

Les solutions analogiques de l'équation de Laplace, sans prétendre représenter une alternative aux solutions analytiques, ont le mérite de ne pratiquement pas être limitées par la géométrie des cellules électrochimiques. Elles ont un certain succès bien que leur dessin sur papier conducteur soit généralement long et fastidieux.

### 3) Solutions numériques

Les solutions numériques, liées à l'emploi et au développement de calculatrices digitales, sont employées aussi bien dans l'évaluation d'une partie de solution analytique que comme solutions complètes à l'équation de Laplace.

Développée dans les problèmes de conduction de chaleur, la méthode des différences finies (MDF) a été étendue aux cellules électrochimiques. Dans son principe, la MDF repose sur le remplacement d'une équation différentielle (Laplace) par une équation de différences. En d'autres termes, on remplace une fonction continue par une fonction discrète. Il existe différentes méthodes de discrétisation, mais la plus répandue est la méthode des 4 points ou méthode des carrés qui consiste à quadriller l'espace dans lequel l'évaluation s'effectue. L'erreur commise est proportionnelle au carré de la distance séparant deux points consécutifs.

Klingert et al. (41) ont fait un traitement plus fouillé de la MDF en calculant la distribution de courant sur une électrode en forme de L dont l'un des côtés est opposé à une surface isolante. Pour ces auteurs, la MDF convient tout particulièrement aux cellules géométriquement bidimensionnelles. En utilisant la même méthode, Fleck (38) a mis au point un programme sophistiqué capable de traiter des formes d'électrodes quelconques et des courbes de polarisation arbitraires. Toutes ces évaluations de l'équation de Laplace ne sont valables qu'à l'état stationnaire.

Récemment, Riggs (42) a évalué par MDF la distribution primaire et secondaire du courant en fonction du temps par une succession d'étapes discrètes et stationnaires. De plus, il a vérifié expérimentalement les prévisions issues de son modèle théorique lors de l'usinage électrochimique d'une pièce plate avec un outil de symétrie cylindrique, en tenant compte des effets de température et de dégagement de

gaz sur la précision de l'usinage. La cinétique des réactions électrochimiques est approchée par plusieurs relations de polarisation. Le rendement en courant est supposé constant au cours de l'opération.

Des applications récentes telles que le transfert de chaleur avec changement de phase (43), la déformation et la stabilité des surfaces fluide-fluide (44) et les mécanismes de déformation des structures des corps (45), ont révélé l'utilité d'une autre méthode d'évaluation numérique de problèmes aux limites : la méthode des éléments finis (MEF). Comparativement à la MDF, la MEF est mieux adaptée à la prédiction de formes en évolution.

Au moment où a été entrepris ce travail, aucune application de la MEF aux cellules électrochimiques n'était connue. Récemment cependant, Alkire et Bergh (46) ont publié un article sur la prédiction par MEF de l'évolution d'une cathode durant une électrodéposition.

## II.2. FORMULATION DU PROBLEME

Pour réaliser un des objectifs de ce travail, le calcul du planage anodique, on s'est servi de la méthode des éléments finis (MEF) pour évaluer l'équation de Laplace.

### II.2.1. Modélisation géométrique de la cellule

Une façon de modéliser la rugosité d'une surface est de la représenter sous forme d'un profil triangulaire bidimensionnel. C'est une manière stylisée et répétitive de faire intervenir une succession de pics et de creux qui sont lors d'un planage anodique les points où se font les calculs de gradients. La figure 7 définit les paramètres qui caractérisent la géométrie de la cellule électrochimique qui a servi de modèle :

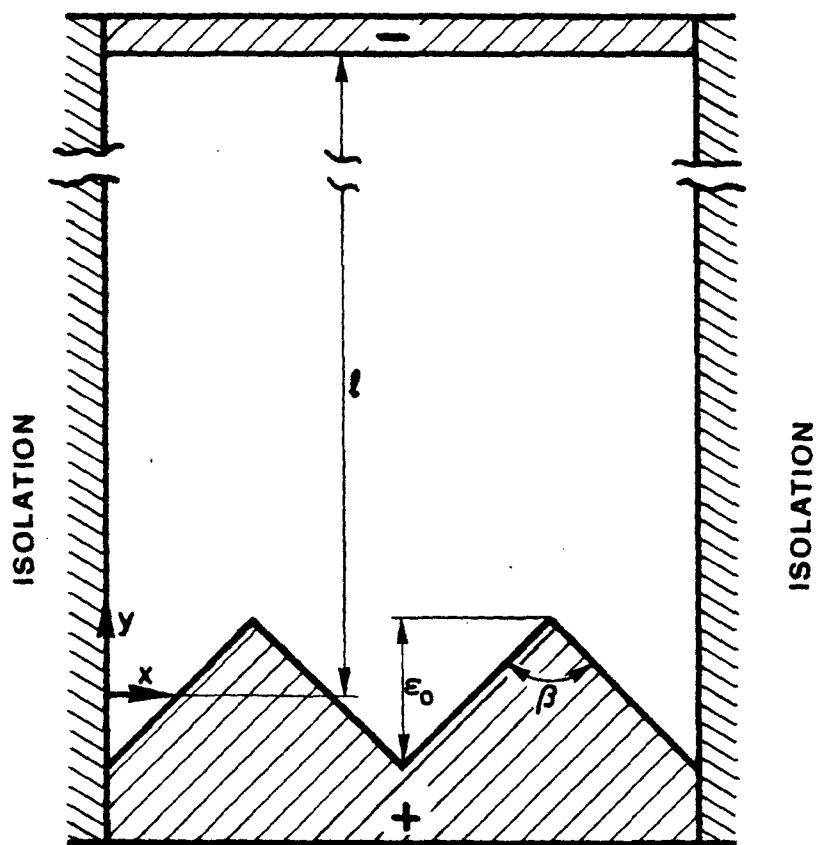


FIG. 7. MODELISATION GEOMETRIQUE DE LA CELLULE.

- la distance inter-électrode  $\ell$
- la rugosité initiale  $\epsilon_0$
- l'angle d'ouverture  $\beta$

### II.2.2. Equations du planage anodique

Le calcul du planage anodique sous contrôle ohmique s'effectue à tension de cellule constante. On utilise trois équations de base :

- 1) l'équation de Laplace dont la formulation différentielle s'exprime en coordonnées cartésiennes dans les dimensions  $x$  et  $y$  (fig. 7) par :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (22)$$

- 2) la loi d'Ohm

$$i = - \kappa \nabla \phi \quad (23)$$

- 3) la loi de Faraday

$$v = \frac{M \theta i}{n \rho F} \quad (24)$$

qui exprime la vitesse de dissolution anodique  $v$  (cm/sec) en fonction de la densité de courant  $i$  ( $A/cm^2$ ).

Les autres grandeurs sont :

$\phi$  : potentiel électrique (V)

$\kappa$  : conductivité de la solution ( $\Omega^{-1} cm^{-1}$ )



M : masse atomique du métal dissous (g/mol)

n : nombre d'équivalents transférés par mol de métal dissous  
(équiv./mol)

$\rho$  : densité du métal dissous (g/cm<sup>3</sup>)

F : constante de Faraday (96'500 C / équiv.)

$\theta$  : rendement en courant de la réaction de dissolution.

En remplaçant la valeur de  $i$ , tirée de l'équation (23), dans l'équation (24), on obtient la vitesse de dissolution en fonction du gradient de potentiel perpendiculaire à la surface.

$$v = - \frac{M \theta \kappa}{n \rho F} \nabla \phi \quad (25)$$

La vitesse de planage ( $v_p$ ) est le résultat de la différence entre la vitesse de dissolution d'une aspérité ( $v_a$ ) et celle d'une vallée ( $v_v$ ).

Elle s'écrit :

$$v_p = v_a - v_v = \frac{M \theta \kappa}{n \rho F} (\nabla \phi_v - \nabla \phi_a) \quad (26)$$

$\kappa$ ,  $\theta$  et  $n$  sont considérés comme constants au cours du calcul. Par conséquent, la vitesse de planage ne varie qu'en fonction des gradients de potentiels ( $\nabla \phi_v$  et  $\nabla \phi_a$ ). Ils sont évalués par MEF et leur valeur dépend des conditions de bords.

En appliquant les conditions de bords discutées au paragraphe II.1.1. au modèle représenté à la figure 7, on obtient :

\* perpendiculairement à une paroi isolante, un gradient de potentiel nul

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{\text{paroi isolante}} = 0 \quad \text{rappel de l'équation (3)}$$

\* sur les électrodes :

- distribution primaire de courant

$$\phi = \phi_{iA} \quad \text{à l'interface de l'anode} \quad (27)$$

$$\phi = \phi_{iC} \quad \text{à l'interface de la cathode} \quad (28)$$

Les sauts de potentiel anodique et cathodique constants le long des électrodes ne sont pas pris en considération.

- distribution secondaire de courant

$$\phi = \phi_m - \Delta\phi(i) \quad \text{à l'interface de l'anode} \quad (29)$$

$$\phi = \phi_{iC} \quad \text{à l'interface de la cathode} \quad (30)$$

Il a été tenu compte dans le calcul de  $\Delta\phi$  d'une fonction logarithmique de  $i$  plutôt que linéaire, car cela correspond mieux aux plages de courant utilisées en UEC. La surtension cathodique est laissée de côté.

La différence entre les potentiels d'interface anodique et cathodique pour les distributions primaire et secondaire de courant représente la chute ohmique ( $\Delta\phi_\Omega$ ) de la cellule électrochimique.

Sous contrôle de transport de masse, l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  tient le rôle de la distance inter-électrode  $\ell$  et le gradient de concentration celui du gradient de potentiel. Les gradients de concentration sont évalués par MEF et sont reliés à la densité de courant  $i$  par l'équation (31).

$$\theta i = -nF D_{ef} \nabla c \quad (31)$$

Ainsi, la vitesse de dissolution d'une surface se calcule par :

$$v = \frac{\theta i M}{n F \rho} = - \frac{M \cdot D_{ef}}{\rho} \nabla c \quad (32)$$

Par analogie à l'équation (26), la vitesse de planage vaut alors :

$$v_p = \frac{M D_{ef}}{\rho} (\nabla c_v - \nabla c_a) \quad (33)$$

En écrivant l'équation (33) on a supposé que  $D_{ef}$  et  $\theta$  sont constants.

Quant aux conditions de bords valables au courant limite :

- Une paroi isolante devient le lieu où la composante  $x$  de la vitesse de diffusion est nulle. En d'autres termes, le gradient de concentration perpendiculaire est nul.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = 0 \quad (34)$$

paroi isolante

- Aux électrodes : c'est à partir d'une dissolution simple dans un électrolyte support [profils de concentration schématisés à la figure 4.a)] que les conditions de bords ont été définies.

$$c_i = c_{\text{saturation}} \quad \text{à l'anode} \quad (35)$$

$$c_s = 0 \quad \text{au sein de la solution} \quad (36)$$

Dans ces conditions, c'est donc la vitesse de diffusion des produits de réactions vers le sein de la solution qui est l'étape limitante.

### II.2.3. Méthode des éléments finis

Les problèmes de physique appliquée peuvent être formulés de deux manières différentes :

- ou bien on pose les équations différentielles définissant le comportement d'un domaine infinitésimal,
- ou bien on postule un principe variationnel valable sur tout le domaine étudié. La solution correcte étant celle qui minimise une quantité définie par intégration convenable des inconnues sur tout le domaine. Une telle intégrale, qui est une fonction des fonctions inconnues, porte le nom de fonctionnelle.

Les deux points de vue sont mathématiquement équivalents. Les équations découlant de l'une ou l'autre de ces deux méthodes peuvent indifféremment servir de base à l'étude du problème envisagé, bien qu'en pratique, la méthode basée sur les équations différentielles soit probablement la plus courante.

Des différences interviennent dans les procédés de calcul des solutions approchées. Tandis que certaines méthodes, comme les différences finies (MDF), s'attaquent directement à la solution des équations différentielles en faisant une approximation par discrétisation, d'autres, comme la méthode des éléments finis (MEF), préfèrent effectuer directement une minimisation approchée de la fonctionnelle.

En d'autres termes, la MEF est essentiellement un processus qui permet de faire l'approximation d'un continu, possédant un nombre infini de degrés de liberté, par un assemblage d'éléments comportant chacun un nombre fixe et fini d'inconnues. Sa caractéristique la plus séduisante est une remarquable flexibilité d'adaptation aux conditions limites les plus variées et aux discontinuités locales.

La MEF est devenue très populaire comme outil de travail dans les problèmes de mécanique des milieux continus. La puissance sans cesse accrue des calculatrices digitales représente un stimulant efficace au développement d'une telle méthode d'évaluation. On doit à Zienkiewicz (47) d'avoir appliqué la MEF aux équations de Poisson et de Laplace.

Pour préciser les idées que l'on vient d'exposer sur la formulation variationnelle d'un problème et sur la MEF, on développera le processus qui est utilisé dans ce travail pour évaluer les gradients.

Pour clarifier la discussion, on commencera par rappeler le système d'équations dont la solution définit la distribution spatiale du potentiel électrique  $\phi$ .

$$\left\{ \begin{array}{ll} \nabla^2 \phi = 0 & \text{dans l'espace inter-électrode} \\ \phi = G & \text{sur les électrodes} \\ \frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 & \text{sur une paroi isolante} \end{array} \right. \quad (37)$$

$G$  est une fonction du potentiel connue.

Le système d'équations (37) est défini sans ambiguïté. Il est exprimé sous forme différentielle au paragraphe II.2.2.

### Formulation variationnelle du système d'équations (37)

Il y a une infinité de fonctions  $v$  qui satisfont les conditions de bords ci-dessus. A chacune d'elles, on peut faire correspondre un nombre réel positif ou nul représenté par la fonctionnelle énergie  $J(v)$  qui se définit dans un plan par :

$$J(v) = \iint |\nabla v|^2 \, dx \, dy \quad (38)$$

On peut démontrer que parmi la multitude de fonctions  $v$ , la seule  $\phi$  qui rend minimum  $J(v)$  est celle qui satisfait, en même temps que les conditions

de bords, l'équation de Laplace.

Autrement dit,  $\Phi$  est la solution du système d'équation (37). La formulation variationnelle de ce problème revient à exprimer différemment la même situation physique.

Le problème consiste maintenant à rechercher la fonction  $\Phi$  qui minimise la fonctionnelle  $J(v)$ .

$$J(\Phi) \leq J(v) \quad (39)$$

Dans ces conditions,  $J(\Phi)$  représente l'énergie du champ électrique régnant dans l'espace inter-électrode.

### Méthode des éléments finis

La MEF consiste à rechercher un minimum approché de  $J(v)$  en décomposant l'espace inter-électrode en éléments finis. On distingue plusieurs étapes.

1. L'espace inter-électrode est morcelé en triangles (fig. 8). Chaque sommet (K, L, M) possède un seul degré de liberté.
2. Sur chaque triangle est définie une fonction linéaire  $v_i$  dont la représentation géométrique serait un morceau de plan.
3. Une somme  $V$  de fonctions linéaires  $v_i$ , dont le nombre est identique à celui des triangles, couvre tout l'espace inter-électrode.  $V$  serait représenté par un polyèdre continu dont la cote sur les électrodes est fixée par les conditions de bords. Sur une paroi isolante,  $V$  est quelconque.
4. En numérotant tous les sommets intérieurs (qui ne sont pas sur les bords) de 1 à N, une fonction  $V$  est déterminée par la somme des N fonctions linéaires  $v_i$  qui la composent. En d'autres termes  $V$  est parfaitement défini si on connaît la valeur de chaque fonction linéaire.
5. La fonctionnelle approchée devient dans ces conditions une fonction des fonctions linéaires  $J(v_1, v_2, v_3, \dots, v_N)$ . Cette fonction de N varia-

TRIANGULATION  
GROSSIERE

TRIANGULATION  
FINE

UN ELEMENT

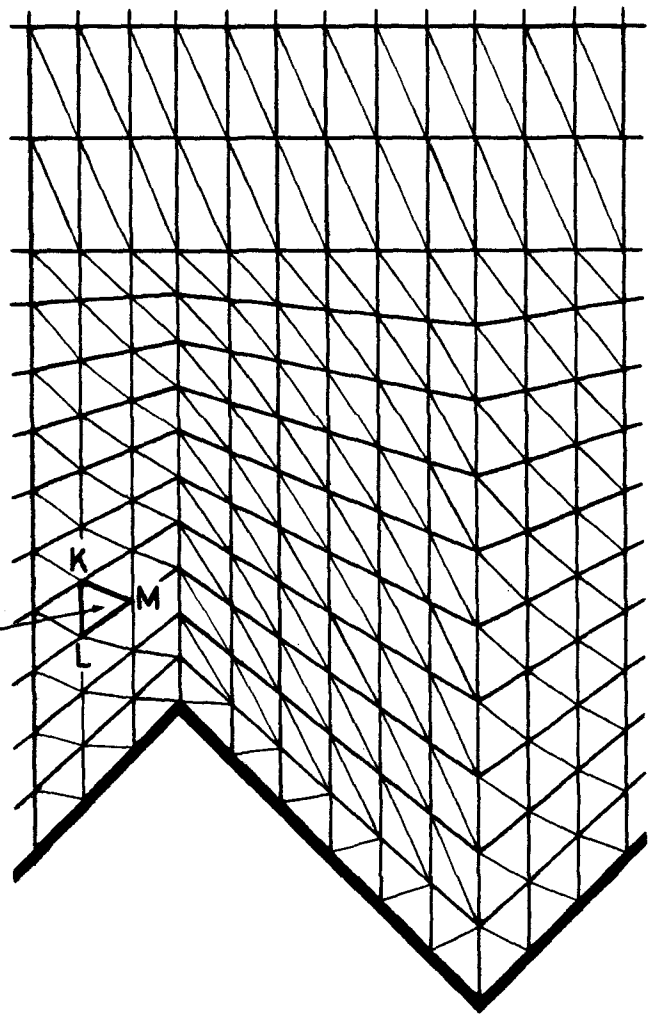


FIG. 8. DECOMPOSITION DE L'ESPACE INTER-ELECTRODE EN ELEMENTS TRIANGULAIRES. LES SOMMETS K, L, M SONT TROIS REPRESENTANTS DES POINTS OU SONT EVALUES LES POTENTIELS.

ble est quadratique [équation (38)].

6. La condition qui rend  $J(v_1, v_2, v_3, \dots, v_N)$  minimum est :

$$\frac{\partial J}{\partial v_i} = 0 \quad (40)$$

avec  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ .

7. Le système d'équations qui en découle est linéaire et peut s'écrire sous forme matricielle.

$$A \vec{v} = \vec{f} \quad (41)$$

où -  $\vec{v} = (v_1, v_2, v_3, \dots, v_N)$  est le vecteur des valeurs approchées de la solution (inconnues du problème),

-  $\vec{f} = (f_1, f_2, f_3, \dots, f_N)$  est le vecteur second membre qui dépend des conditions de Dirichlet,

-  $A$  est la matrice de rigidité de dimension  $N \times N$  qui dépend de la forme des triangles.

La résolution de ce système linéaire est exécuté par la méthode de sur-relaxation et fournit les valeurs du potentiel sur les  $N$  sommets intérieurs. Ces valeurs mises bout à bout représentent une fonction approchée de la fonction  $\Phi$  cherchée. Autrement dit, on obtient ainsi la distribution spatiale approchée du potentiel.

L'erreur, c'est-à-dire la différence entre la solution exacte et la solution approchée, tend vers zéro lorsque le nombre des triangles augmente. Si la solution exacte est linéaire, l'erreur de la solution approchée n'est due qu'à la limite de convergence ( $10^{-6}$ ) de la méthode de surrelaxation. Dans ces conditions, l'approximation dépend exclusivement de la précision avec laquelle sont données les conditions de bords.



Le principal avantage qu'offre la MEF sur la MDF réside dans la possibilité de varier très facilement la surface et la densité des éléments. Il en résulte plusieurs conséquences :

- Les zones de grande activité peuvent être mieux cernées par une densité d'éléments supérieure au reste du domaine. On économise ainsi un temps de calcul appréciable.
- La modification des dimensions d'un domaine est absorbée par la variation de la surface des éléments. La discrétisation est donc extensible et compressible.
- Les sommets des triangles qui sont initialement positionnés sur les bords y restent attachés quelle que soit la variation géométrique des limites du domaine. Il n'y a par conséquent pas d'approximation dans l'attribution des conditions de bords.

La MEF peut aussi s'appliquer directement aux équations différentielles. Cette pratique est moins courante. Elle se justifie quand la fonctionnelle équivalente à l'équation différentielle n'est pas connue ou quand sa recherche est trop difficile. C'est pourtant cette façon de faire qu'ont choisie Alkire et Bergh (46) dans leur application de la MEF à la prédiction de l'évolution d'une cathode.

Un complément d'information sur les possibilités et les caractéristiques de la MEF est rassemblé dans les références (47) à (50).

### Calcul des gradients

Les noeuds formés par la jonction de plusieurs triangles représentent une discontinuité, et les gradients n'y sont pas définis. Or les pointes et les creux d'un profil triangulaire qui intéressent directement le calcul du planage coïncident avec de tels noeuds (fig. 8). Pour contourner cette difficulté, on définit un gradient moyen qui peut s'appliquer à chaque noeud et qui vaut :

$$(\nabla \phi)_{ms} = \frac{\sum_{i=1}^k S_i (\nabla \phi)_i}{\sum_{i=1}^k S_i} \quad (42)$$

où  $(\nabla \phi)_{ms}$  : gradient moyen attribué au noeud s (V/cm)

$S_i$  : surface d'un triangle i (cm<sup>2</sup>)

$(\nabla \phi)_i$  : gradient (constant) dans le triangle i (V/cm)

La sommation est faite sur les k triangles qui ont un sommet commun avec le noeud s.

Le résultat de cette addition vectorielle définit un gradient moyen dont la composante x (fig. 7) est nulle sur les pointes et dans les creux d'un profil triangulaire.

#### II.2.4. Programmation de la méthode des éléments finis

L'évaluation numérique de fonctions serait d'une application très limitée s'il n'existait des ordinateurs capables de résoudre simultanément et à grande vitesse le grand nombre de fonctions linéaires qui sont générées par le processus de discrétisation.

Le bénéfice de l'efficacité d'un programme ne s'obtient qu'au prix d'un effort de conception important. Pour ne pas devoir repartir à zéro, il est indispensable de pouvoir utiliser le travail de programmation d'autrui. Dès lors, on s'est appuyé sur un programme général de résolution de problèmes aux limites par MEF conçu et mis au point par Froidevaux (51). Ce programme de base présente l'avantage appréciable de donner directement accès à la technique d'approximation par MEF. Il est composé d'une série de modules qui, selon les cas traités, peuvent se prêter à différentes utilisations. Ces modules interviennent en tant que sous-programmes appelés par un programme principal.

Néanmoins, il a fallu développer d'autres modules spécifiques au planage anodique d'un profil triangulaire.

Notamment, on a introduit de nouveaux sous-programmes qui contiennent :

- la géométrie de la cellule
- les conditions de bords
- le calcul des gradients et de la surtension
- la modification du profil
- l'impression des résultats.

De plus, on a adapté le programme original pour le rendre itératif.

Le programme utilisé dans le calcul du planage anodique est exprimé en langage FORTRAN. Le détail de son listage est reporté dans l'annexe II. Toutefois, un tableau synoptique des opérations principales de ce programme est montré à la figure 10. On peut y apporter quelques commentaires.

Par lecture des données, il faut entendre l'acquisition par l'ordinateur de toutes les données nécessaires au calcul de la vitesse de planage, soit :

- les données géométriques de la cellule
- les données physico-chimiques du couple métal-électrolyte
- les conditions de bords
- les paramètres de décomposition de l'espace inter-électrode en éléments finis.

La décomposition de l'espace inter-électrode se fait automatiquement en fonction des paramètres de décomposition. Si le nombre des éléments

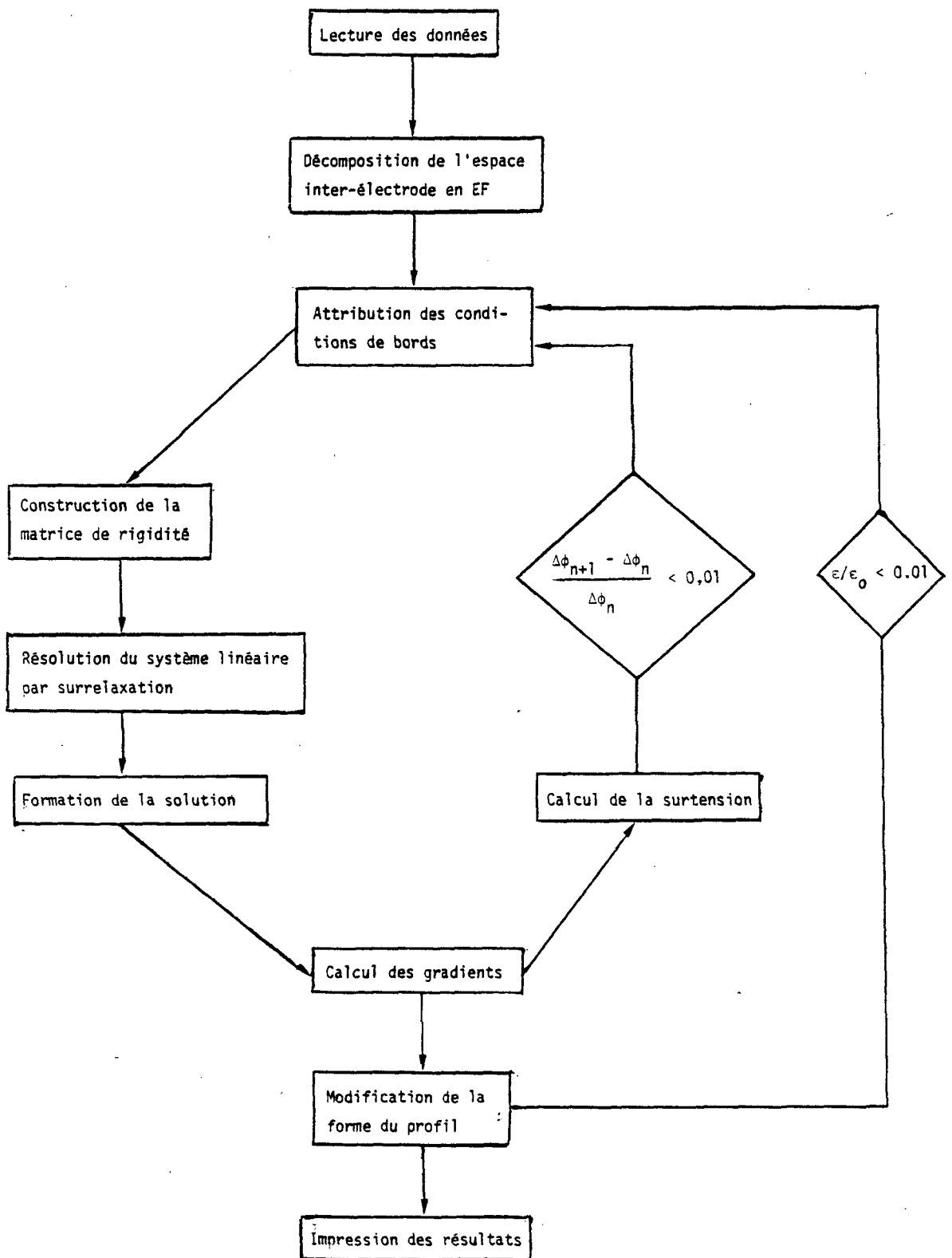


FIG. 10. TABLEAU SYNOPTIQUE DU PROGRAMME D'EVALUATION PAR MEF DU PLANAGE ANODIQUE D'UN PROFIL TRIANGULAIRE.

(triangles) reste fixe au cours du planage, leur forme par contre évolue avec celle du profil.

Les conditions de bords dépendent du modèle considéré. Elles ont été discutées et précisées au paragraphe II.2.2.

Le saut de potentiel à l'interface électrode-solution  $\Delta\phi$  est calculé par approximation successive, respectivement par excès et par défaut de la valeur idéale. La rapidité de la convergence dépend de l'importance de  $\Delta\phi$  par rapport à la chute ohmique. En général, trois à quatre itérations suffisent pour que la condition du test  $(\Delta\phi_{n+1} - \Delta\phi_n) / \Delta\phi_n < 0,01$  soit remplie.  $n$  et  $n+1$  représentent deux itérations successives.

L'écart de temps est calculé semi-empiriquement pour que 15 itérations suffisent à rendre la rugosité du profil ( $\epsilon$ ) inférieure à 1 % de sa valeur initiale ( $\epsilon_0$ ).

La modification du profil ne se fait pas uniquement sur les pics et dans les creux, mais en plus sur cinq points intermédiaires (fig. 8).

Le profil n'est triangulaire qu'aux conditions initiales. Au cours du planage, il est approché par une polygonale qui s'aplanit.

Pour garder la distance inter-électrode constante, le profil est rapproché de la contre-électrode après chaque itération d'une longueur équivalente à l'épaisseur moyenne de dissolution. Lors d'opérations d'UEC à électrodes fixes, il suffit de ne pas effectuer cette correction.

L'impression des résultats peut se faire au choix de l'utilisateur :

- sous forme graphique ou numérique
- en temps dimensionnel ou adimensionnel

- à distance inter-électrode constante ou à électrodes fixes.

Enfin, la modification de la relation de polarisation de même que celle de la géométrie des électrodes ne demande pas de connaissances particulières de programmation.

### III. RESULTATS THEORIQUES

#### III.1. PRESENTATION DES RESULTATS

La vitesse de planage anodique du profil modélisé à la figure 7 pourrait être représentée comme la régression de la rugosité en fonction du temps de dissolution  $t$ .

$$\epsilon = f(t) \quad (43)$$

On a choisi de la représenter sous forme adimensionnelle. Ainsi, on l'a rendue indépendante des grandeurs physico-chimiques qui sont introduites dans les équations (26) et (33).

$$\log \epsilon/\epsilon_0 = f(\tau) \quad (44)$$

En ordonnée, on a préféré le  $\log \epsilon/\epsilon_0$  plutôt que  $\epsilon/\epsilon_0$  car la précision de la lecture des courbes pour des rapports  $\epsilon/\epsilon_0$  très petits est sensiblement améliorée.

L'abscisse est parcourue par un temps adimensionnel  $\tau$  qui se définit par :

$$\tau = t \frac{v}{\epsilon_0} = t \frac{M \theta I}{n F \rho \epsilon_0 A_0} \quad (45)$$

où  $t$  : temps de dissolution (sec)

$v$  : vitesse moyenne de dissolution du métal (cm/sec), c'est-à-dire la vitesse de régression de la surface sans planage

$\epsilon_0$  : rugosité initiale du profil (cm)

$M$  : masse atomique du métal dissous (g/mol)

$n$  : valence de dissolution du métal (équiv./mol)

$F$  : constante de Faraday (96500 C/équiv.)

$\rho$  : densité du métal dissous ( $\text{g/cm}^3$ )

$\theta$  : rendement en courant de la réaction de dissolution

$I$  : courant de planage (A)

$A_0$  : surface géométrique de l'anode ( $\text{cm}^2$ )

$n F \rho \varepsilon_0 A_0 / M \theta I$  a la dimension d'un temps. Cette grandeur représente le temps nécessaire à la dissolution d'une épaisseur de métal équivalente à la rugosité initiale  $\varepsilon_0$ .

Sous contrôle ohmique, c'est-à-dire en distribution primaire et secondaire de courant,  $I/A_0$  se calcule à partir de la chute ohmique  $\Delta\phi_\Omega$ .

$$\frac{I}{A_0} = -\kappa \frac{\Delta\phi_\Omega}{\ell} \quad (46)$$

Sous contrôle de transport de matière,  $I/A_0$  se calcule à partir de la densité de courant limite de la distribution tertiaire [équation (16)], multipliée par le rapport de la surface réelle à la surface géométrique  $A/A_0$ .

$$i_L \frac{A}{A_0} = \frac{I}{A_0} = \frac{A}{A_0} n F D_{ef} \frac{c_{\text{saturation}}}{\delta} \quad (47)$$

Les calculs numériques ont été effectués pour deux situations physiques différentes :

- à distance inter-électrode constante,
- à électrodes fixes.



"A distance inter-électrode constante" signifie que la vitesse de régression de la pièce dissoute, qui tend à augmenter la distance inter-électrode, est compensée par une vitesse d'avance équivalente de l'outil (cathode) ou de la pièce à usiner (anode). On a choisi de simuler cette deuxième alternative qui est techniquement plus simple.

Dans ces conditions, le courant de planage  $I$  est constant et indépendant du temps de dissolution.

"A électrodes fixes" signifie une augmentation de la distance inter-électrode au cours du temps de planage. Le courant de planage diminue alors avec le temps de dissolution.

Pour le calcul de  $I/A_0$  dans les équations (46) et (47), on a pris les valeurs initiales de la distance inter-électrode  $\lambda$  et de l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$ .

### III.2. DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT

La vitesse de planage est montrée en fonction de la rugosité relative  $\varepsilon_0/\lambda$  (fig. 11) et de l'angle d'ouverture du profil  $\beta$  (fig. 12) à distance inter-électrode constante. Les figures 13 et 14 illustrent la variation des mêmes paramètres à électrodes fixes.

On peut en déduire les remarques suivantes :

- La meilleure efficacité de planage est obtenue lorsque la rugosité relative est la plus grande et que l'angle d'ouverture du profil est le plus petit.
- L'efficacité du planage est meilleure à distance inter-électrode constante qu'à électrodes fixes.

Cette amélioration est d'autant plus sensible que la rugosité relative est grande et que l'angle d'ouverture est petit.

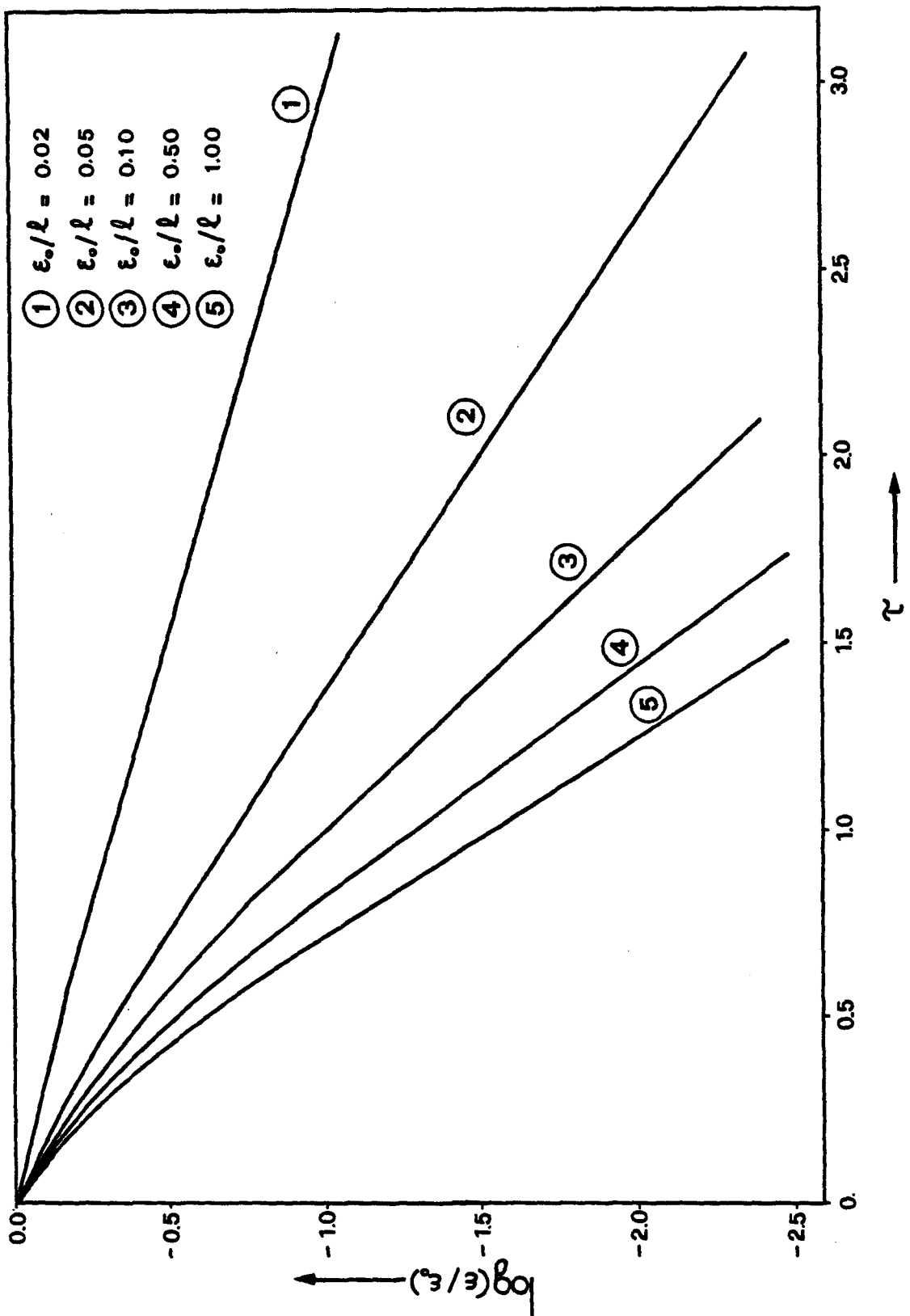


FIG. 11. INFLUENCE DE LA RUGOSITE RELATIVE  $\epsilon_0/\ell$  SUR LA VITESSE DE PLANAGE A DISTANCE INTER-ELECTRODE CONSTANTE SOUS DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Wa = 0$ .

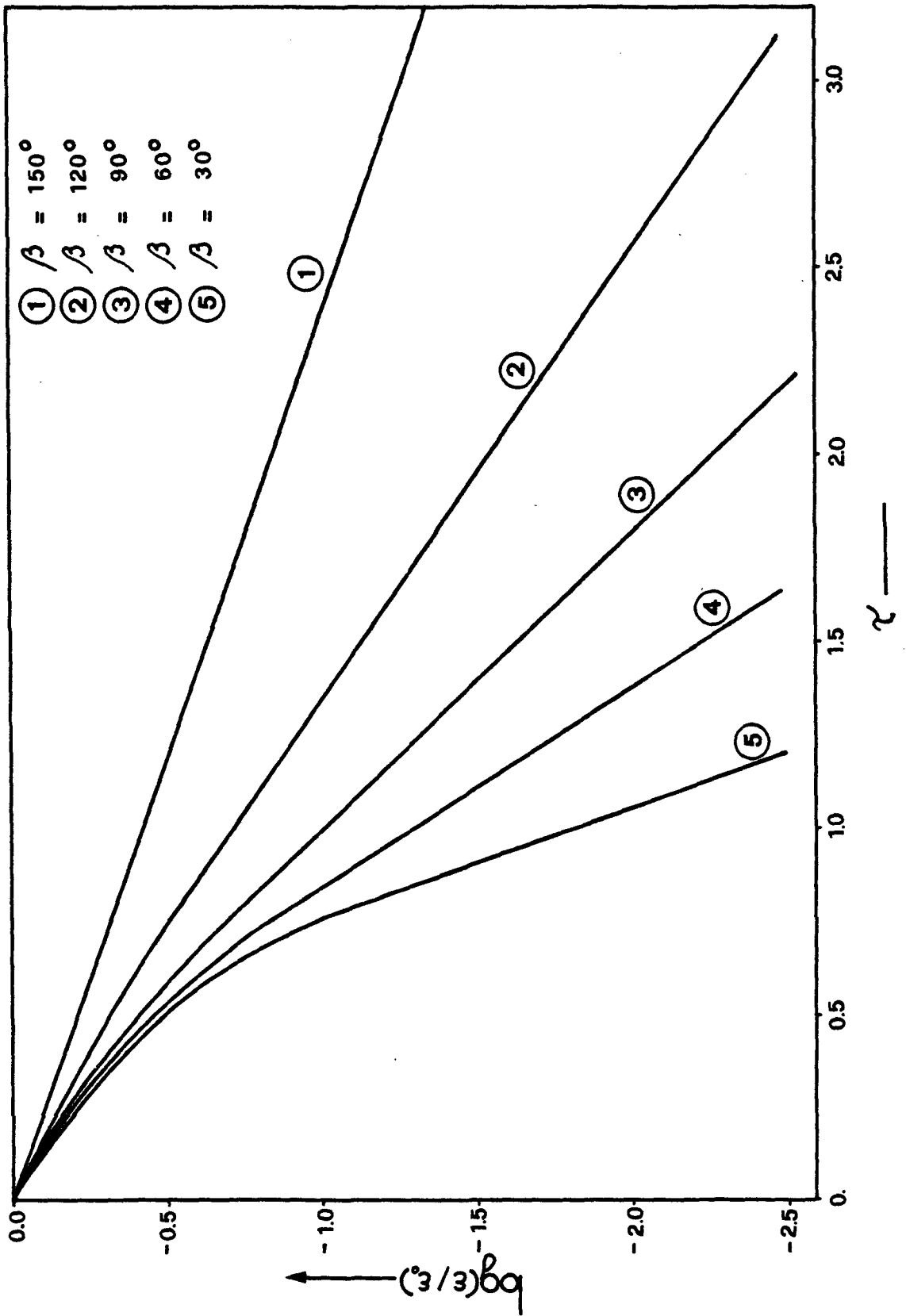


FIG. 12. INFLUENCE DE L'ANGLE D'OUVERTURE DU PROFIL  $\beta$  SUR LA VITESSE DE PLANAGE A DISTANCE INTER-ELECTRODE CONSTANTE SOUS DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT,  $\epsilon_0/\ell = 0,1$ ,  $Wa = 0$ .

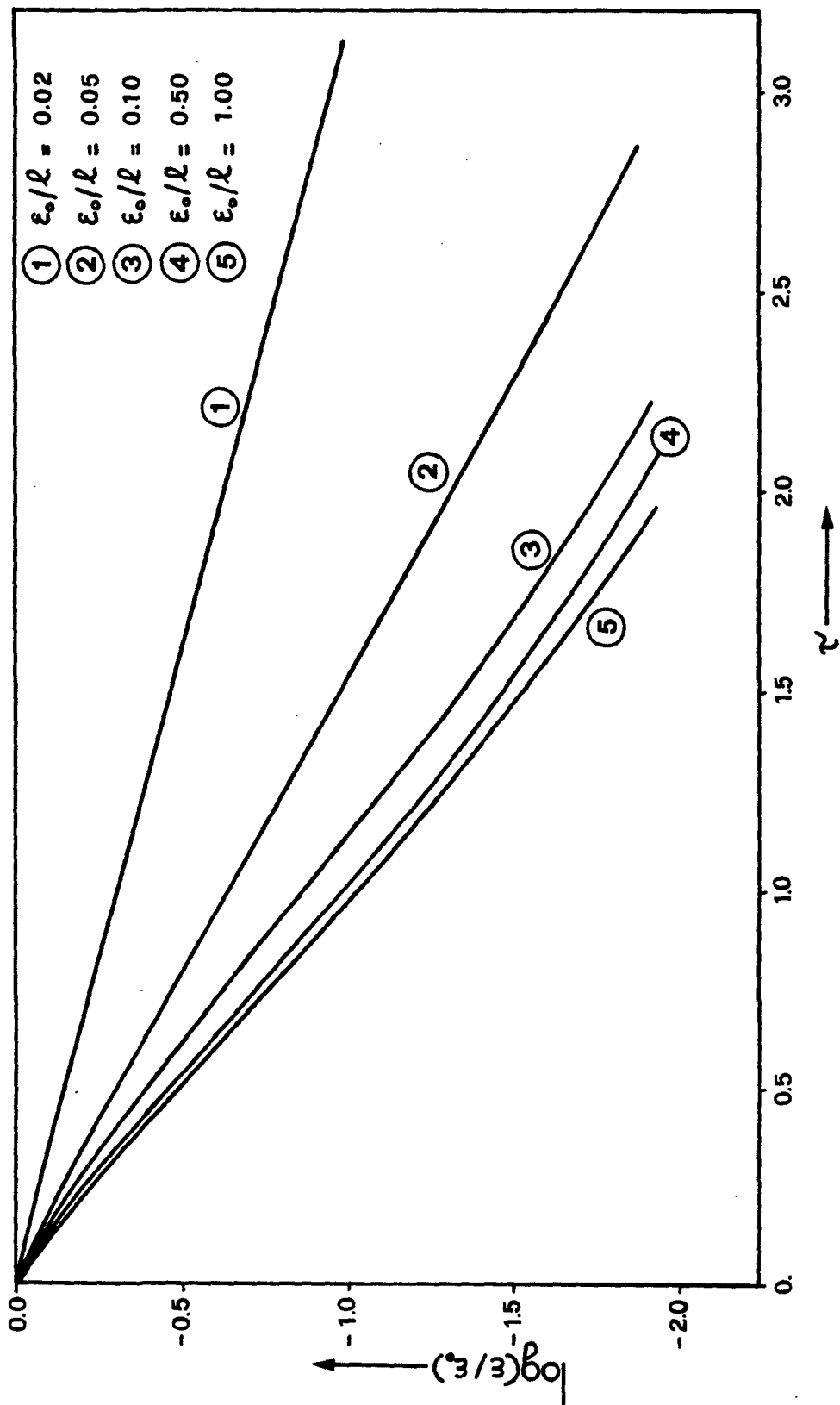


FIG. 13. INFLUENCE DE LA RUGOSITE RELATIVE  $\epsilon_0/\ell$  SUR LA VITESSE DE PLANAGE A ELECTRODES FIXES SOUS DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Wa = 0$ .

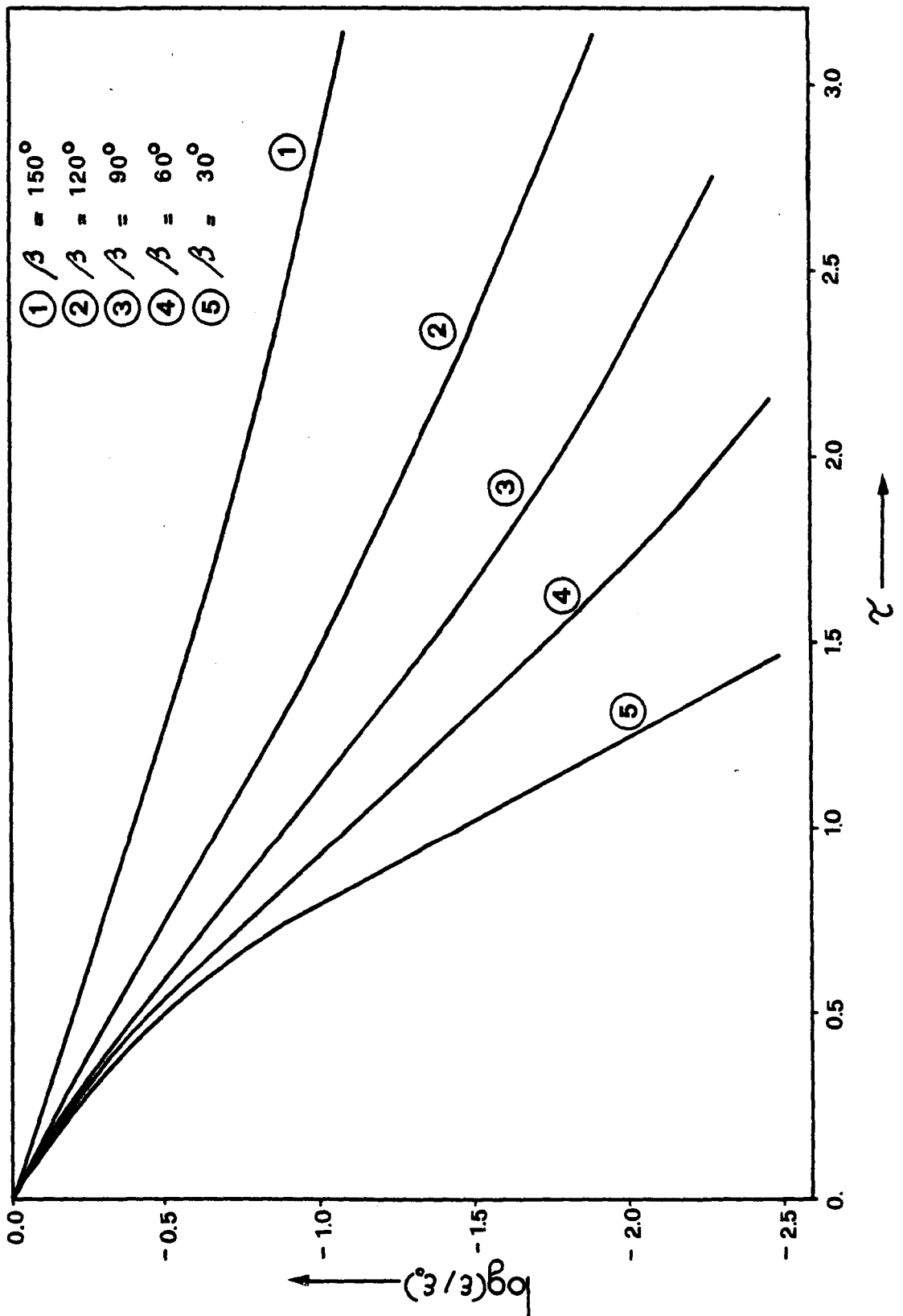


FIG. 14. INFLUENCE DE L'ANGLE D'OUVERTURE DU PROFIL  $\beta$  SUR LA VITESSE DE PLANAGE A ELECTRODES FIXES SOUS DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT,  $\epsilon_0/l = 0,1$ ,  $Wa = 0$ .

En d'autres termes, pour une rugosité initiale donnée, le planage sera d'autant plus rapide et son efficacité d'autant meilleure que la distance inter-électrode sera plus faible. Les aspérités les plus pointues seront nivelées plus rapidement.

### III.3. DISTRIBUTION SECONDAIRE DE COURANT

L'influence du nombre de Wagner sur la vitesse de planage est présentée à la figure 15. On a pris la rugosité initiale  $\varepsilon_0$  comme longueur caractéristique dans la définition du nombre de Wagner [équation 10)].

Il ressort de la séquence des courbes reportées sur cette figure que :

- l'augmentation de  $W_a$  diminue l'efficacité du planage
- la meilleure efficacité de planage est obtenue lorsque  $W_a = 0$  (courbe ⑤).

Autrement dit, la distribution secondaire de courant ( $W_a > 0$ ) est moins propice au planage anodique que la distribution primaire ( $W_a = 0$ ) pour une configuration géométrique donnée.

En reprenant les quelques règles énoncées à propos de la variation des facteurs qui composent  $W_a$  (II.1.1.), on peut ajouter que l'efficacité du planage anodique augmente lorsque :

- la conductivité de l'électrolyte diminue
- la pente  $b$  de la droite de Tafel diminue; ce qui a pour conséquence une diminution de la surtension d'activation

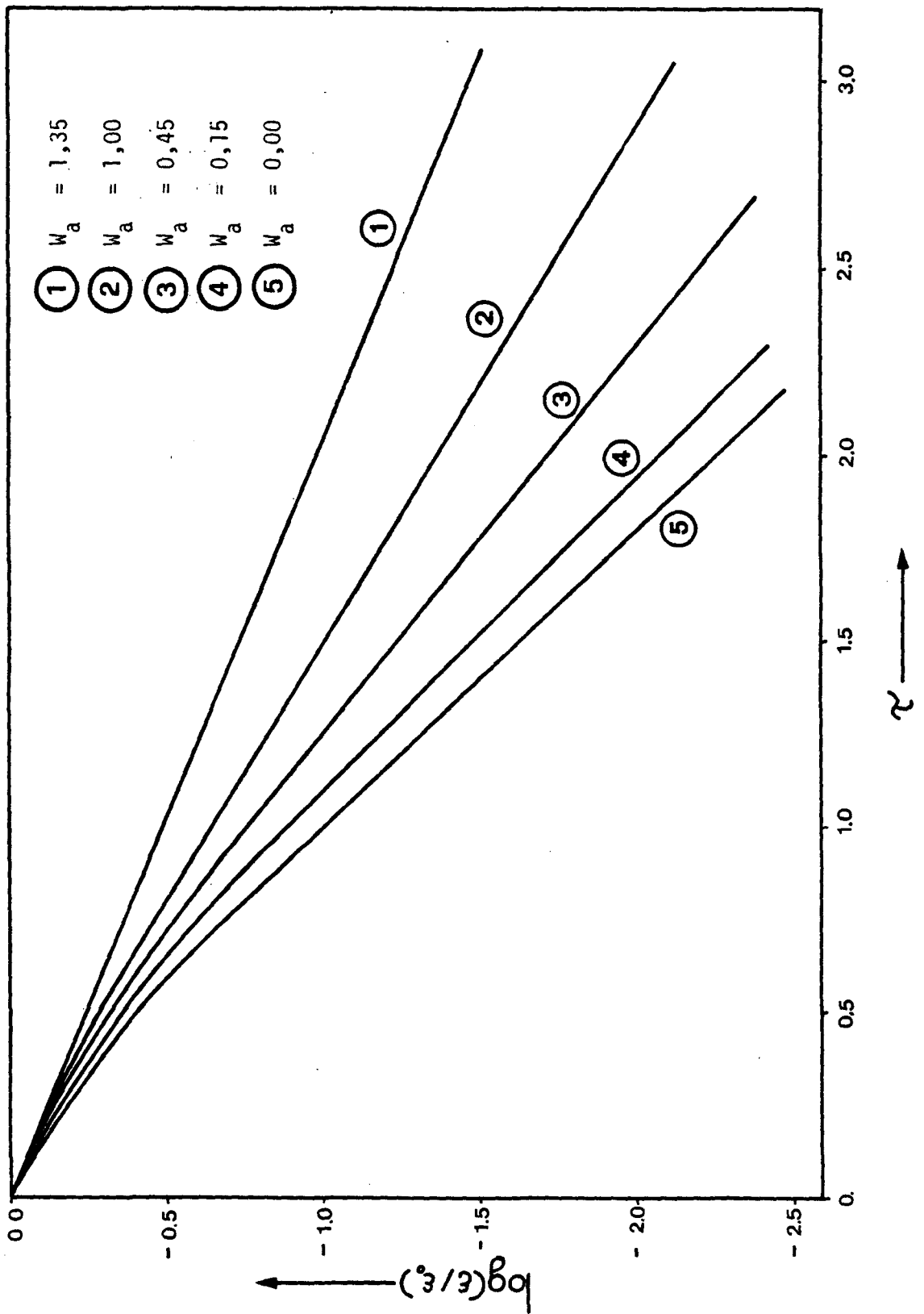


FIG.15. INFLUENCE DU NOMBRE DE WAGNER SUR LA VITESSE DE PLANAGE A  
 DISTANCE INTER-ELECTRODE CONSTANTE,  $\epsilon_0/\ell = 0,1$ ,  $\beta = 90^\circ$ .

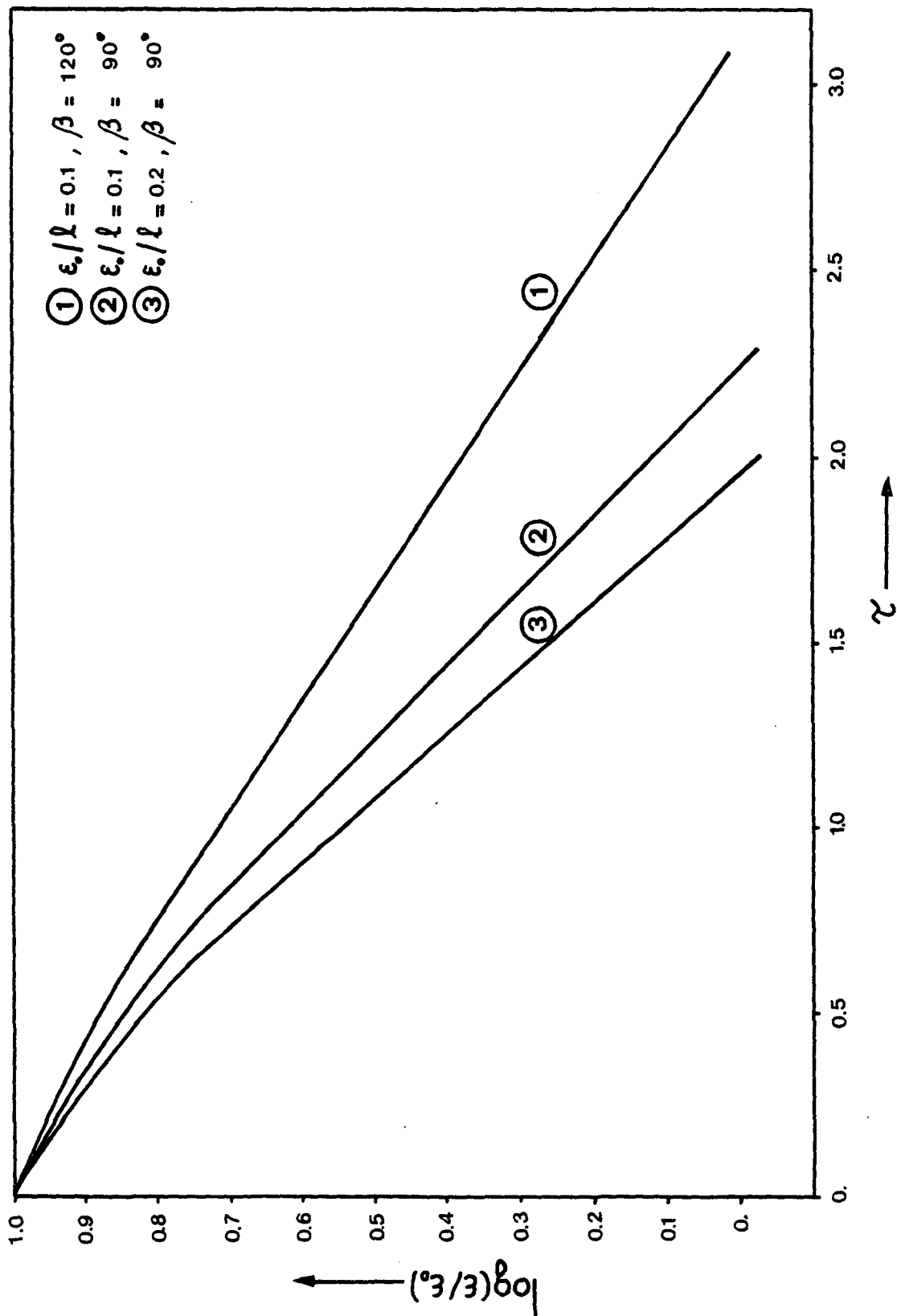


FIG. 16. INFLUENCE DES PARAMETRES GEOMETRIQUES SUR LA VITESSE DE PLANAGE A DISTANCE INTER-ELECTRODE CONSTANTE,  $W_a = 0,15$ .



- la densité de courant augmente
- la rugosité initiale (longueur caractéristique) augmente.

La figure 16 rappelle que le nombre de Wagner n'est pas le seul paramètre adimensionnel qui caractérise la distribution secondaire de courant. La géométrie de la cellule influence la vitesse de planage dans le même sens qu'en distribution primaire.

Pour définir sans ambiguïté une vitesse de planage, il faut trois paramètres, deux qualifient la géométrie de la cellule ( $\epsilon_0/\ell$  et  $\beta$ ) et le troisième ( $Wa$ ) tient compte de la cinétique de la réaction anodique.

#### III.4. DISTRIBUTION TERTIAIRE AU COURANT LIMITE

A distance inter-électrode constante, l'épaisseur de la couche de diffusion (microprofil), pour une vitesse d'écoulement donnée, est indépendante du temps. Dans ces conditions, la vitesse de planage montre la même dépendance en fonction de la rugosité relative  $\epsilon_0/\delta$  (fig. 17) et de l'angle d'ouverture  $\beta$  (fig. 18) qu'en distribution primaire (fig. 11 et 12). Dès lors, d'un point de vue théorique, ces deux distributions, primaire et tertiaire au courant limite, offrent en fonction des paramètres géométriques la même efficacité au planage anodique.

A électrodes fixes et à débit d'électrolyte constant, la vitesse d'écoulement  $u_t$  diminue avec l'augmentation de la distance inter-électrode  $\ell_t$  au cours du temps de dissolution  $t$ .

$$u_t = \frac{\ell}{\ell_t} u \quad (48)$$

où  $u$  et  $\ell$  sont la vitesse d'écoulement de l'électrolyte et la distance

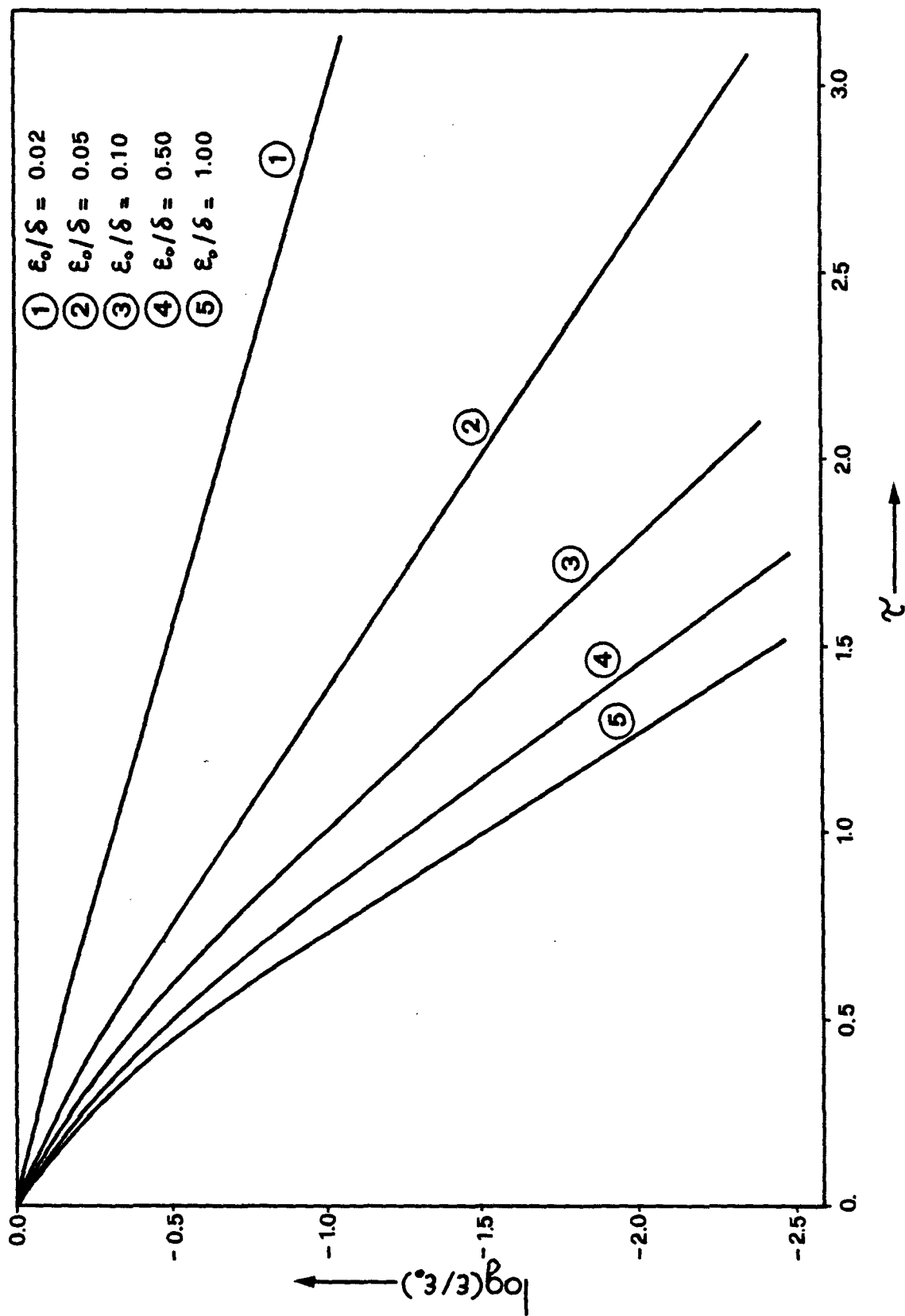


FIG. 17. INFLUENCE DE LA RUGOSITE RELATIVE  $\epsilon_0/\delta$  SUR LA VITESSE DE PLANAGE A DISTANCE INTER-ELECTRODE CONSTANTE SOUS DISTRIBUTION TERTIAIRE DE COURANT,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Wa = \infty$ .

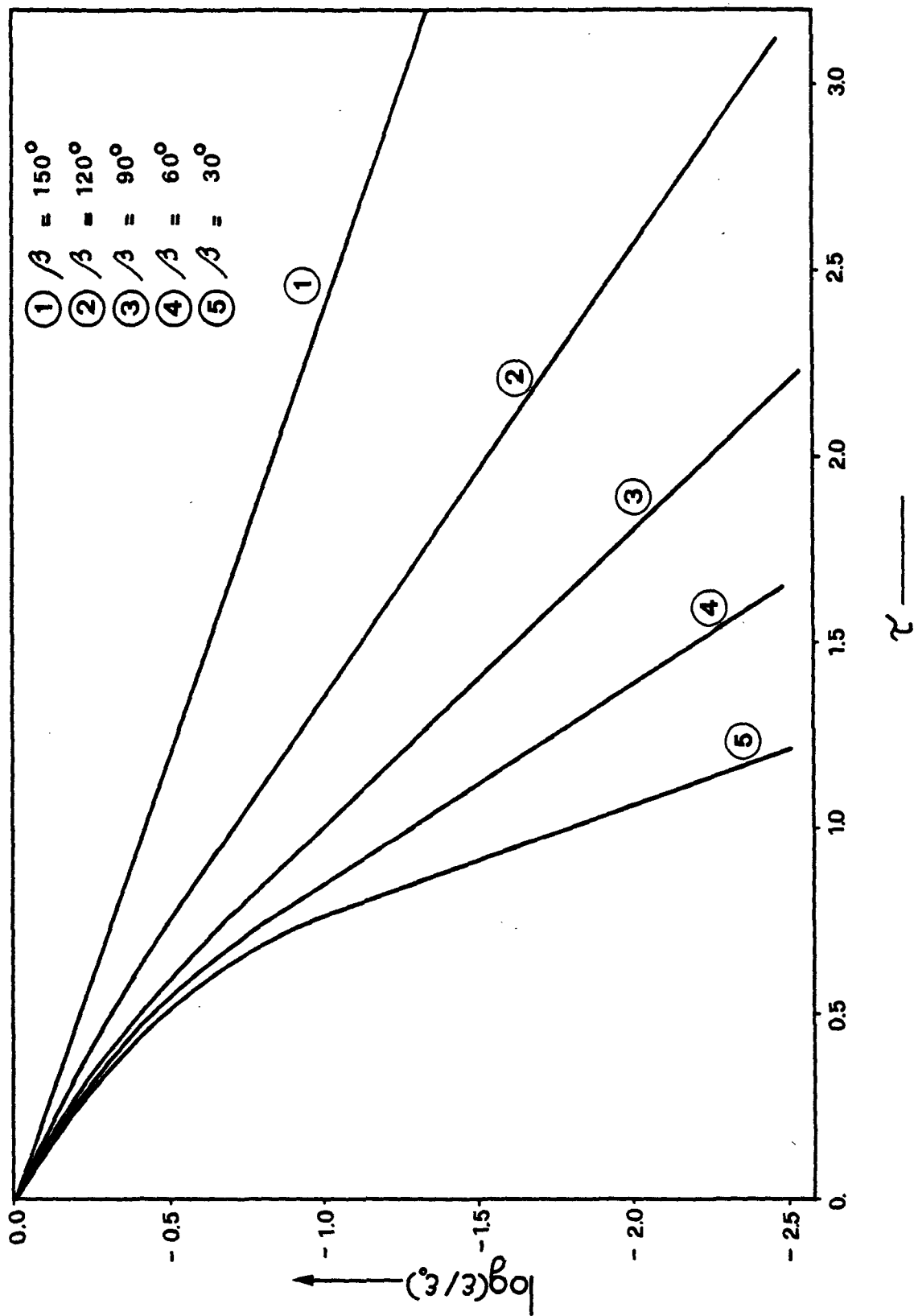


FIG. 18. INFLUENCE DE L'ANGLE D'OUVERTURE DU PROFIL  $\beta$  SUR LA VITESSE DE PLANAGE A DISTANCE INTER-ELECTRODE CONSTANTE SOUS DISTRIBUTION TERTIAIRE DE COURANT,  $\epsilon_0/\delta = 0,1$ ,  $Wa = \infty$ .

inter-électrode initiales.

En régime hydrodynamique laminaire, l'équation (12) fournit la dépendance entre  $\delta$  et les deux variables dépendantes  $u$  et  $D_h$  ( $D_h$  contient la distance inter-électrode  $\ell$ ). Pour un temps de dissolution  $t$  on obtient :

$$\delta_t \div u_t^{-1/3} D_{ht}^{1/3} \quad (49)$$

Aux conditions initiales, lorsque  $t = 0$ , on a :

$$\delta \div u^{-1/3} D_h^{1/3} \quad (50)$$

L'équation (49) divisée par l'équation (50) donne :

$$\frac{\delta_t}{\delta} = \left( \frac{u D_{ht}}{u_t D_h} \right)^{1/3} \quad (51)$$

En introduisant l'équation (48) dans l'équation (51), on obtient l'équation (52)

$$\delta_t = \delta \left( \ell_t D_{ht} / \ell D_h \right)^{1/3} \quad (52)$$

qui représente l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta_t$  en fonction des conditions initiales, de la croissance de la distance inter-électrode  $\ell_t$  et du diamètre hydraulique  $D_{ht}$  au cours du planage.

Les figures 19 et 20 illustrent l'influence respectivement de la rugosité relative ( $\varepsilon_0/\delta$ ) et de l'angle d'ouverture ( $\beta$ ) sur la vitesse de planage à électrodes fixes. Par rapport à la situation où  $\ell$  reste constante (fig. 17 et 18), on observe un effet de ralentissement de la vitesse de planage qui par ailleurs garde la même dépendance qualitative en fonction de la variation des paramètres. Cet effet de ralentissement n'est pourtant pas aussi prononcé qu'en distribution primaire (fig. 13 et 14). Cela s'explique en revenant à l'équation (52) qui montre que  $\delta_t$  croît avec la puissance 1/3 du produit  $\ell_t D_{ht}$ . Cela revient à dire que l'épaisseur de

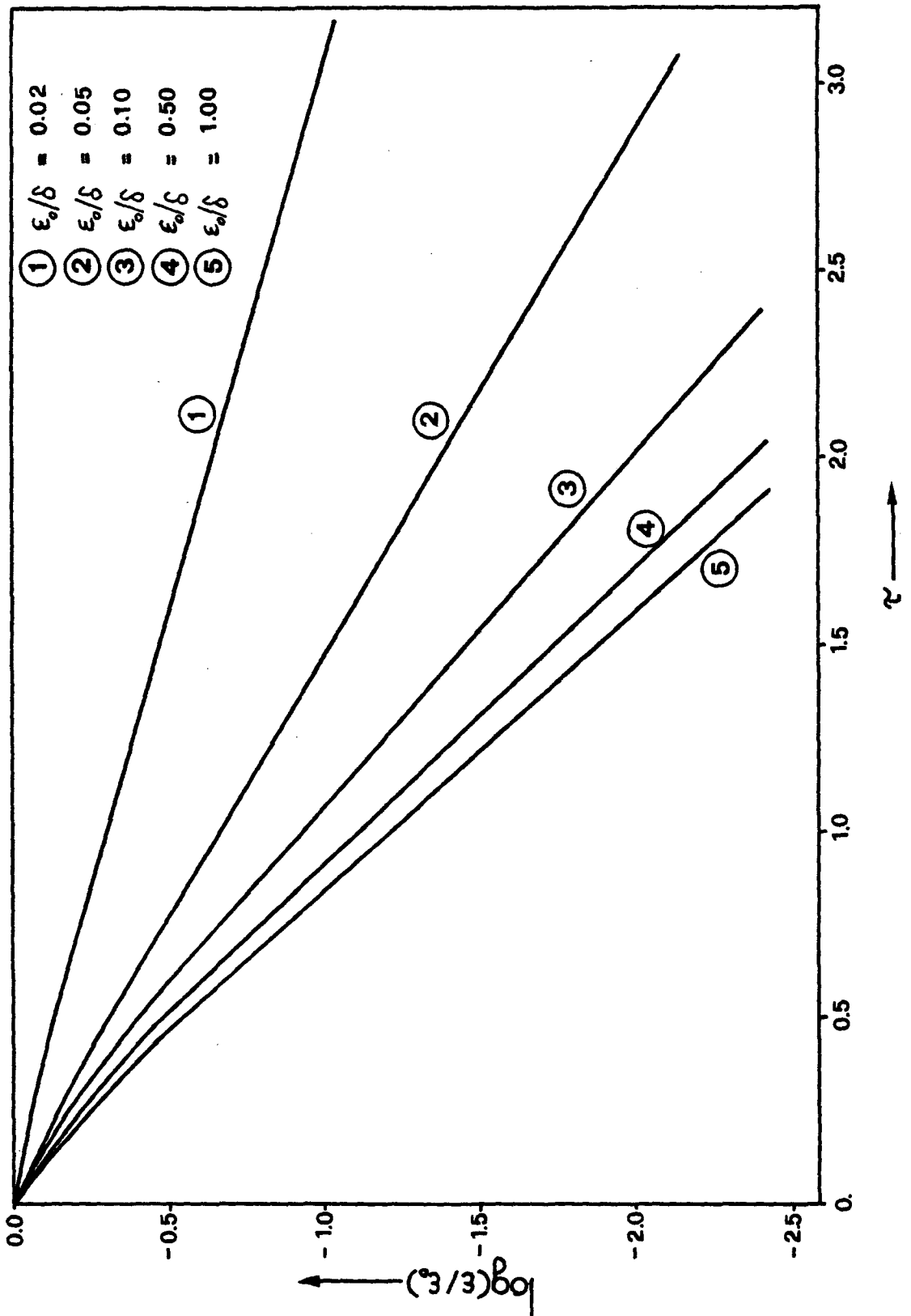


FIG. 19. INFLUENCE DE LA RUGOSITE RELATIVE  $\epsilon_0/\delta$  SUR LA VITESSE DE PLANAGE A ELECTRODES FIXES SOUS DISTRIBUTION TERTIAIRE DE COURANT,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Wa = \infty$ .

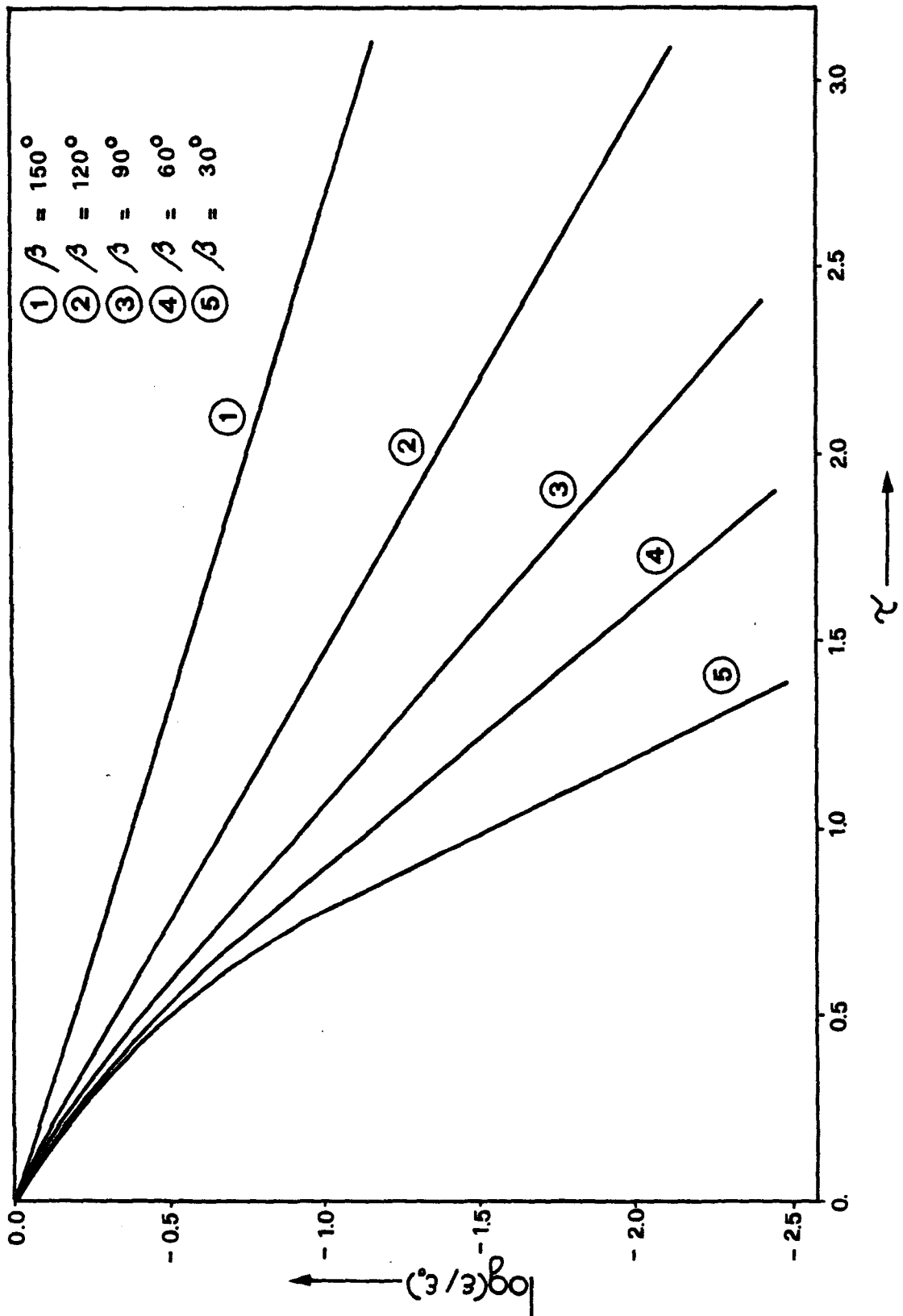


FIG. 20. INFLUENCE DE L'ANGLE D'OUVERTURE DU PROFIL  $\beta$  SUR LA VITESSE DE PLANAGE A ELECTRODES FIXES SOUS DISTRIBUTION TERTIAIRE DE COURANT,  $\varepsilon_0/\delta = 0,1$ ,  $Wa = \infty$ .

la couche de diffusion augmente plus lentement que la distance inter-électrode.

En régime hydrodynamique turbulent, on pourrait par analogie à la démonstration précédente, montrer que la croissance de  $\delta_t$  en fonction de  $\ell_t$  s'exprime par :

$$\delta_t = \delta (\ell_t/\ell)^{7/8} (D_{ht}/D_h)^{1/8} \quad (53)$$

Quand l'accroissement de  $\delta$  n'excède pas la valeur initiale de la distance inter-électrode, on peut négliger la contribution du terme  $(D_{ht}/D_h)^{1/8}$  qui reste à peu près égal à l'unité. Par conséquent, on peut simplifier l'équation (53). On obtient alors :

$$\delta_t \approx \delta (\ell_t/\ell)^{7/8} \quad (54)$$

Selon cette équation  $\delta_t$  varie avec  $\ell_t$  à la puissance 7/8.

Autrement dit, la croissance de  $\delta_t$  au cours du planage est comparable à celle de  $\ell_t$ .

On en conclut qu'en première approximation, les figures 13 et 14 sont applicables au régime turbulent.

D'un point de vue théorique global, ces résultats prouvent que l'efficacité au planage anodique est la meilleure :

- à distance inter-électrode constante
- sous distribution primaire ou distribution tertiaire au courant limite.

Par ailleurs, l'allure générale des courbes indiquent qu'il y a une relation linéaire entre le  $\log \epsilon/\epsilon_0$  et  $\tau$  quand :

$$- \varepsilon_0 / l \text{ ou } \varepsilon_0 / \delta \ll 1$$

$$- \beta \rightarrow 180^\circ$$

En d'autres termes, la vitesse de planage peut être représentée par une exponentielle quand la distance inter-électrode ou l'épaisseur de la couche de diffusion est très grande par rapport à la dimension caractéristique du profil ( $\varepsilon_0$ ) et quand la rugosité est très aplanie.



## IV. EXPERIMENTATION

### IV.1. APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Le second objectif de ce travail est de vérifier l'exactitude des prévisions théoriques. Pour y parvenir, il est nécessaire de construire un appareillage capable de reconstituer les modèles qui ont servi aux calculs. En particulier, un des éléments constitutifs de cet appareillage, la cellule, doit satisfaire aux exigences suivantes :

- avoir des conditions hydrodynamiques stables et reproductibles
- avoir une zone active à la dissolution de géométrie contrôlable
- avoir un système de compensation de l'épaisseur du métal dissous précis et ajustable.

La réalisation d'une telle cellule est représentée sous forme éclatée à la figure 21. Elle est constituée :

- d'un support d'électrode mobile (A) dont la vitesse de déplacement vertical est comprise entre 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  et 6  $\text{cm}/\text{min}$
- d'une électrode fixe (B) en acier inoxydable 4301 (normes ISO) moulée dans de l'araldite (I) et dont la surface est de 0,15  $\text{cm}^2$  (0,3 x 0,5 cm)
- d'une électrode amovible (C) dont la surface géométrique  $A_0$  vaut 0,15  $\text{cm}^2$  (0,3 x 0,5 cm).  
Elle est faite du métal testé, profilée à son extrémité inférieure et reliée au support d'électrode (A) par un écrou de serrage (D).

L'électrode mobile est actionnée par un moteur pas-à-pas (BERGERLAHR, type RDM 596/50) et peut être positionnée avec une précision de  $\pm 1 \mu\text{m}$ .

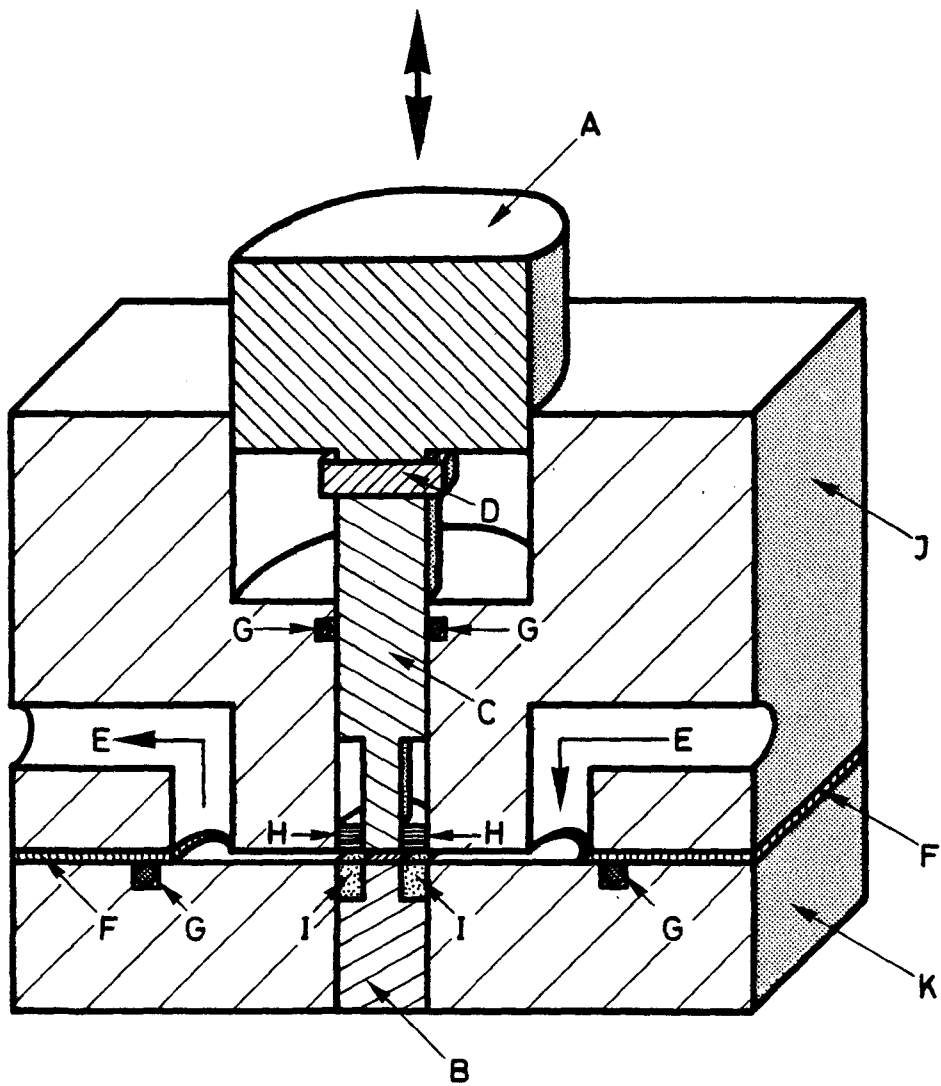


FIG. 21. VUE ECLATEE DE LA CELLULE DE PLANAGE A ELECTRODE MOBILE.

L'électrolyte (E) est injecté à l'aide d'une pompe doseuse (LEWA, type HU 25-2) dans l'espace inter-électrode dont l'épaisseur est égale à celle de l'entretoise de Teflon (F). L'étanchéité de cette cellule se fait à plusieurs endroits par des O-ring (G) et par un joint de Teflon (H). Le corps de la cellule se compose de deux parties en plexiglas, l'une (J) fixe, solidaire du support extérieur, l'autre (K) détachable. Autrement dit, cette cellule est un canal rectangulaire qui permet une convection forcée (flow-channel).

Le schéma de principe du reste de l'appareillage est illustré à la figure 22. L'électrolyte thermostatisé à 25°C dans le réservoir (A) est aspiré par une pompe doseuse à double piston (B). Le flux sortant pulsé est rendu continu par un atténuateur de pulsation à membrane (C) avant d'être propulsé dans la cellule (D). L'électrolyte est restitué au réservoir pour y être décanté de ses produits de réaction. Le système fonctionne donc en continu.

Un by-pass (E) permet, tout en gardant un bon débit de pompage, donc une bonne précision volumétrique, d'obtenir des vitesses d'écoulement très étalées, de 1 cm/sec à 5000 cm/sec. La perte de charge dans la cellule peut être régulée par la vanne (F). Tout le système est assuré par une vanne de sécurité (G) dont le seuil de déclenchement est réglable. Deux manomètres (P) mesurent la pression en amont et en aval de la cellule.

L'appareillage électrique standard est constitué de :

- une source de tension (AMEL, mod. 555, 10 A sous 30 V)
- un enregistreur à double canal x-t et y-t (HEWLETT-PACKARD, mod. 7132A)
- un coulomètre (AMEL, mod. 731)
- un électromètre (KEITHLEY, mod. 616)
- un ampèremètre (FLUKE, mod. 8000A)



- un interrupteur général dont la fonction est de synchroniser la mise sous tension de la cellule et le déclenchement du moteur pas-à-pas lors d'une dissolution à  $\lambda$  constant.

Pour les essais menés au-dessus du courant limite et qui ont exigé une tension supérieure à 30 V, on utilise une source SYSTRON DONNER, modèle M7C60-30E0V, qui peut débiter une tension stabilisée de 60 V sous 30 A.

La fabrication du profil initial triangulaire se fait par usinage mécanique. On taille dans la surface d'une électrode plane, de 0,5 sur 0,3 cm de côtés, des sillons identiques et parallèles de 40 à 50  $\mu\text{m}$  de profondeur. La surface réelle du profil initial est de 0,203  $\text{cm}^2$  (pour  $\varepsilon_0 = 50 \mu\text{m}$ ). Dans la cellule, le profil peut être orienté parallèlement ou perpendiculairement à la direction d'écoulement de l'électrolyte.

Le mode opératoire commence par le brossage et le lavage à l'eau savonneuse des électrodes qui viennent d'être profilées mécaniquement. Puis elles sont rincées à l'eau distillée et séchées à l'air chaud. On enregistre ensuite la trace du profil au moyen d'un rugosimètre (TALYSURF, mod. 10).

Pour mesurer l'évolution du profil, le mode opératoire se divise en séquences identiques dont l'une d'entre elles comprend les étapes suivantes :

- mise en place de l'électrode dans la cellule
- planage anodique avec ou sans compensation de l'épaisseur dissoute
- lavage et séchage de l'électrode usinée
- enregistrement du profil.

Cette séquence est répétée jusqu'à disparition complète de la rugosité initiale.

Enfin, pour illustrer les résultats, une partie des échantillons est photographiée au microscope électronique à balayage (MEB).

Il peut être utile de préciser certains détails des étapes d'une séquence. Pour mettre l'électrode en place dans la cellule, il faut tout d'abord la fixer au support d'électrode puis, grâce au moteur pas-à-pas, la descendre jusqu'au contact électrique de la contre-électrode. De cette position, on la remonte de la distance choisie ( $\ell$ ).

Le planage anodique des électrodes profilées est effectué à distance inter-électrode constante et à électrodes fixes sous contrôle ohmique (distribution primaire et secondaire de courant) et sous contrôle de transport de matière (distribution tertiaire au courant limite).

Les essais sont conduits à tension de cellule constante. La source de tension est alors utilisée en mode potentiostat. La branche "électrode de référence" est court-circuitée à la contre-électrode aux bornes de la cellule.

L'observation du courant de planage au cours du temps fournit des indications précieuses sur la distance inter-électrode  $\ell$  en distribution primaire et secondaire. A  $\ell$  constant, le courant est constant et son tracé est lisse. A électrodes fixes,  $I$  diminue avec l'augmentation de la distance inter-électrode.

En distribution tertiaire, la trace du courant limite n'est plus aussi stable. Il s'y superpose des fluctuations de hautes fréquences qui se sont révélées, à l'usage, typiques du courant limite.

Lors d'un planage à distance inter-électrode constante, la vitesse qui compense la dissolution de l'électrode est déterminée sur la base d'essais préliminaires. A partir du courant qui s'établit au moment de la mise sous

tension de la cellule à électrodes fixes, on calcule la vitesse correspondante avec la loi de Faraday. Cette vitesse calculée est ensuite ajustée expérimentalement, de telle sorte que le courant de planage reste constant.

Pour travailler au courant limite, on a tout d'abord calculé une valeur fictive  $i_L$  à partir des équations (12) et (13) couplées avec la première loi de Fick [équation (16)]. De cette valeur fictive, on a cherché lors d'essais préliminaires le courant d'utilisation qui donne une surface entièrement brillante au microscope optique. Au cours des essais, on a remarqué que le courant limite d'utilisation était supérieur au courant limite calculé.

Les essais menés à électrodes fixes et au courant limite représentent un danger dans la mesure où le courant diminue avec la croissance de la couche de diffusion. On court le risque qu'après un certain temps de planage, le courant d'essai soit inférieur au courant limite.

On contourne cette difficulté en débutant l'essai avec une tension de cellule qui correspond à un courant limite de fond de plateau. On se donne ainsi une certaine marge qui s'est avérée suffisante pour garantir un courant limite durant un essai de 4 à 5 secondes. Avant l'étape suivante, on se replace dans les conditions initiales de l'essai précédent par rapport au courant en rehaussant manuellement la tension de la cellule. Les valeurs de réajustement de  $U$  sont déterminées empiriquement.

La façon dont on détermine les conditions hydrodynamiques dépend du débit de l'électrolyte. Quand le volume débité par la pompe est supérieur à 10 % du débit maximum (3,85 litres/min), l'erreur de dosage est de  $\pm 0,1$  %. Dans ces conditions, qui correspondent aux distributions primaire et secondaire de courant, la vitesse de l'électrolyte est déduite des valeurs étalonnées de la pompe.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire quand le débit est inférieur à 10 % du maximum, l'erreur de dosage n'est plus tolérable ( $\pm 10$  %). De plus, le débit est instable.

Pour remédier à cet état de chose, on utilise un by-pass. On travaille à

un débit d'électrolyte suffisamment élevé (20 % du maximum) pour qu'il soit stable. Ensuite, on dose le débit qui circule dans la cellule au moyen d'une vanne E (fig. 22) qui commande l'entrée du by-pass. Dans ces conditions, le débit d'électrolyte est mesuré avant chaque essai.

A électrodes fixes, la perte de charges diminue au cours du planage et par conséquent, à débit constant, la vitesse linéaire de l'électrolyte baisse. Pour annuler cet effet, qui n'est pas pris en compte dans le calcul de la vitesse de planage, on maintient une pression constante dans toute la cellule en fermant partiellement la vanne F (fig. 22).

Ces précautions visent à minimiser les fluctuations du débit de l'électrolyte pendant la durée d'un essai.

Les électrolytes sont préparés à partir de sel de qualité analytique (MERCK) et d'eau distillée.

Le détail des conditions opératoires est fourni avec chaque essai présenté (chapitre V).

La dernière étape d'une séquence consiste à enregistrer le profil restant. Cette opération prend environ 1 mn, temps pendant lequel l'électrode est exposée au milieu ambiant.

Les surfaces photographiées au MEB ne sont pas métallisées car, expérience faite, elles perdent une partie de leur information.

#### IV.2. CRITERES DE SELECTION DU COUPLE METAL-ELECTROLYTE

Pour vérifier les prévisions théoriques à tension de cellule constante, il est nécessaire que d'une part le comportement électrochimique (stoéchiométrie de la réaction et rendement en courant) du métal à usiner dans l'électrolyte soit établi et que d'autre part les conditions aux interfaces des électrodes (courbes de polarisation et concentration de saturation) soient connues.



Le couple que l'on a choisi est le cuivre en milieu nitrate. Ce modèle réactionnel présente plusieurs avantages. Tout d'abord il a le mérite de satisfaire aux conditions que l'on vient d'énoncer. On doit à Landolt et al. (52, 53, 54) de l'avoir étudié à hautes densités de courant. De leurs articles il ressort notamment que :

- le Cu a un domaine de dissolution active puis transpassive sans dégagement d'oxygène
- la transition entre ces deux modes de dissolution est contrôlée par la diffusion de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- le rendement en courant est de 100 % dans le domaine actif
- la valence de dissolution est de 2 dans le domaine actif et d'environ 1,6 dans le domaine transpassif
- la concentration de saturation du  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  est de 7 mol/l à l'interface électrode-solution en milieu aqueux à 25°C
- la pente de la droite de Tafel vaut  $b = 51 \pm 16$  mV

De plus, le  $\text{NO}_3^-$  est inoffensif ou presque envers les parties métalliques de l'appareillage. Cela rend sa construction et son entretien moins cher.

Néanmoins au courant limite, la valence de dissolution du Cu n'est pas bien définie car elle dépend des conditions hydrodynamiques.

Par conséquent, on a choisi comme test intermédiaire la dissolution du nickel en milieu chlorure (55, 56).

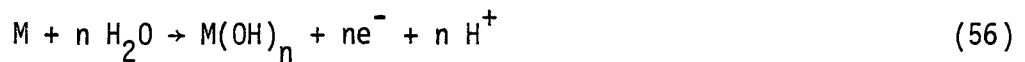
La valence de dissolution du Ni est en effet stable, bien définie, tout comme le rendement en courant qui est de 100 %.

### IV.3. REACTIONS AUX ELECTRODES

A l'anode, il y a dissolution du métal selon :



Si la solution n'est pas suffisamment acide, il peut y avoir une précipitation sous forme d'hydroxyde insoluble.



Par exemple, des essais basés sur la variation de la tension de la cellule et sur l'observation de la couleur de la solution en fonction du pH, indiquent que le pH critique pour la précipitation de  $Cu(OH)_2$  est de 2,5 en milieu  $NaNO_3$  2M.

Cependant, la réaction (56) produit des protons, ce qui provoque une acidification près de l'anode proportionnelle à la densité de courant. A haute densité de courant, l'acidification locale est suffisante pour empêcher la précipitation d'hydroxydes sur l'anode.

A la cathode, il y a dégagement d'hydrogène. Deux réactions sont possibles.

Si par nécessité la solution a dû être acidifiée et que le courant cathodique est inférieur au courant limite de diffusion des protons, il y a réduction des protons.



Dans tous les autres cas, c'est-à-dire sans acidification extérieure ou au-dessus du courant limite, il y a décomposition de l'eau :



En milieu nitrate, il y a simultanément au dégagement d'hydrogène la réduction du  $\text{NO}_3^-$  (57) qui peut former une chaîne complexe de produits tels que  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2$  (58).

#### IV.4. DETERMINATION DE LA CHUTE OHMIQUE

Les conditions de bords qu'utilise le calcul de la vitesse de planage sont prises sur le côté solution de l'interface électrode-solution. La différence des potentiels de ces endroits représente la chute ohmique ( $\Delta\phi_\Omega$ ) de la cellule.

Comme le schématise la figure 23 pour les distributions primaire et secondaire de courant,  $\Delta\phi_\Omega$  peut se déduire de la tension U pour autant que les sauts de potentiels anodique ( $\Delta\phi_A$ ) et cathodique ( $\Delta\phi_C$ ) soient connus. On ne peut pas utiliser les valeurs de surtensions qu'on trouve dans la littérature, car elles se réfèrent au potentiel réversible. Or, dans les procédés d'UEC, le potentiel réversible d'un métal usiné n'est généralement pas défini puisque l'électrolyte ne contient pas de ions métalliques dissous.

Par conséquent, on a mesuré expérimentalement (fig. 24) les courbes de polarisation anodique et cathodique par rapport à la même électrode de référence (calomel saturé en KCl). Ces mesures ne sont pas effectuées in situ étant donné que la cellule n'est pas équipée pour y installer une électrode de référence.

Les droites de Tafel représentées à la figure 24 sont donc mesurées séparément, sur un disque tournant pour la dissolution du Cu [droite (1)] et sur un cylindre tournant (évacuation des bulles d'hydrogène) pour les réactions de réduction [droites (2) et (3)]. En milieu  $\text{NaNO}_3$  2M à pH 1, la droite (2) correspond à la réduction des protons [équation (57)] et la droite (3) à la décomposition de l'eau [équation (58)].

Naturellement, ces deux réactions sont accompagnées de la réduction du  $\text{NO}_3^-$ .

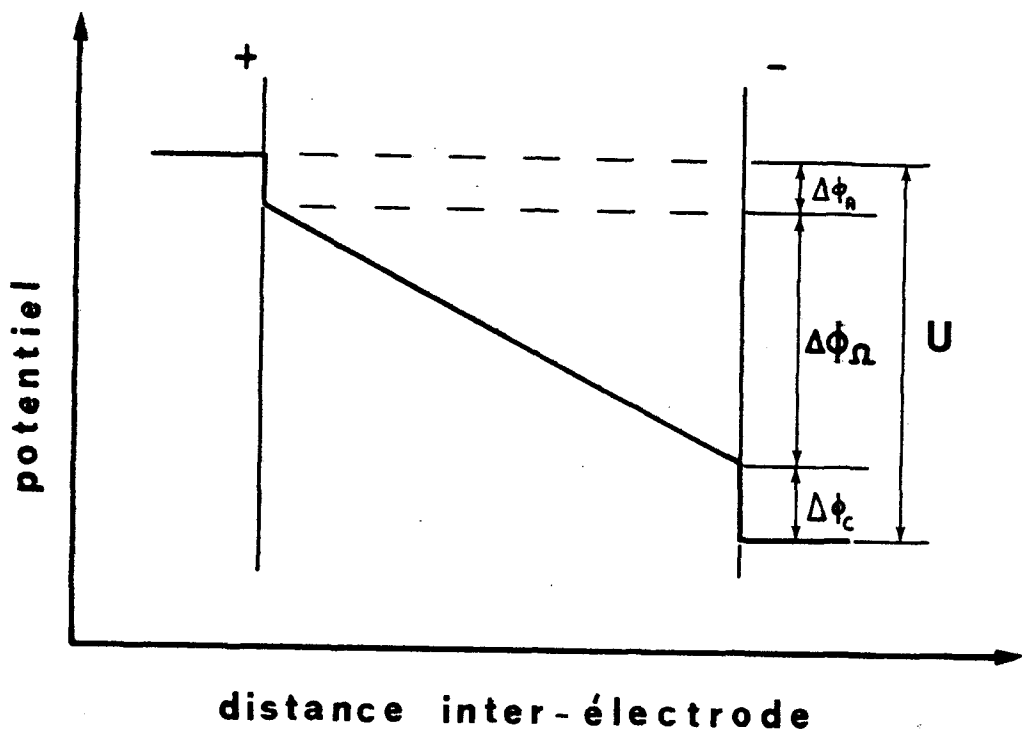


FIG. 23. VALEURS SCHEMATISEES COMPOSANT LA TENSION DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE.

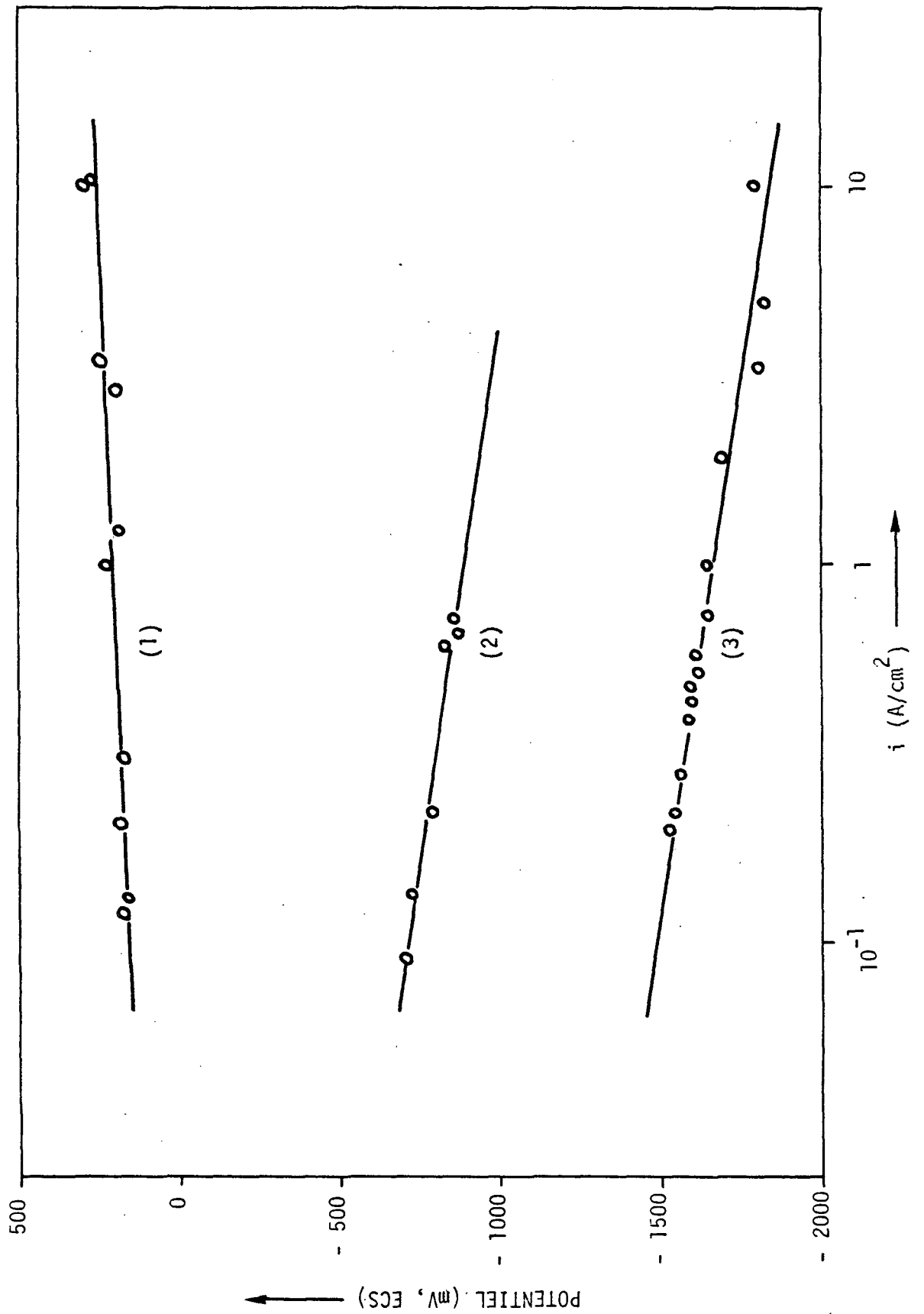


FIG. 24. POTENTIELS ANODIQUE (1) ET CATHODIQUES (2), (3) EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT PAR RAPPORT A UNE ELECTRODE DE REFERENCE LORS DE LA DISSOLUTION DU CU EN MILIEU  $NO_3^-$ , pH = 1.

Pour une densité de courant donnée, la différence de potentiels entre deux droites représente la somme des sauts de potentiel anodique et cathodique ( $\Delta\phi_A + \Delta\phi_C$ ).

Ces droites de Tafel ont les coefficients suivants (obtenus par régression linéaire) :

$$- (1) a_{(1)} = 205 \pm 20 \text{ mV} \quad b_{(1)} = 55 \pm 10 \text{ mV}$$

$$- (2) a_{(2)} = - 885 \pm 25 \text{ mV} \quad b_{(2)} = - 175 \pm 15 \text{ mV}$$

$$- (3) a_{(3)} = - 1660 \pm 25 \text{ mV} \quad b_{(3)} = - 185 \pm 15 \text{ mV}$$

Entre les droites (2) et (3) on observe un courant limite (non indiqué sur la fig. 24) dû à la diffusion des protons ( $\text{pH}=1$ ) qui varie avec les conditions hydrodynamiques. Pour les conditions opératoires des essais de distribution primaire et secondaire de courant,  $i_L$  dû à la diffusion de  $\text{H}^+$  vaut  $4,1 \text{ A/cm}^2$  avec  $D = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (5).

En d'autres termes, si le courant d'essai est supérieur à  $i_L$ , ( $\Delta\phi_A + \Delta\phi_C$ ) est à prendre entre les droites (1) et (3). Dans le cas contraire, quand le courant d'essai est inférieur à  $i_L$ , ( $\Delta\phi_A + \Delta\phi_C$ ) est l'écart de potentiel entre les droites (1) et (2).

Les conditions de bords introduites dans le calcul peuvent donc se déduire directement de la figure 24 pour la distribution primaire de courant. On peut les formuler ainsi :

$$\phi = 0 \quad \text{à l'interface de la cathode} \quad (59)$$

$$\phi = U - (\Delta\phi_A + \Delta\phi_C)_i = \Delta\phi_\Omega(i) \quad \text{à l'interface de l'anode} \quad (60)$$

La chute ohmique ainsi déterminée est constante pour une densité de courant d'essai donnée.

Bien que l'on ne connaisse pas les valeurs individuelles des chutes de

tension aux électrodes, on peut exprimer les conditions de bords de la distribution secondaire de courant sous cette forme :

$$\phi = 0 \quad \text{à l'interface de la cathode} \quad (61)$$

$$\phi = U - [\Delta\phi_C(i) + a_{(1)} + b_{(1)} \log |i_A|] = \Delta\phi_{\Omega}(i_A) \quad (62)$$

à l'interface de l'anode

Cette chute ohmique varie avec la densité du courant anodique  $i_A$ .  $i$  est la densité de courant moyenne d'un essai.

Quant à la distribution tertiaire au courant limite, ses conditions de bords restent identiques à celles définies par les équations (35) et (36).

Les chutes ohmiques déterminées à partir des droites de Tafel de la figure 24 sont représentées par  $\Delta\phi_{\Omega T}$  dans les tableaux qui rassemblent les conditions opératoires de chaque essai et sont comparées avec :

- Les chutes ohmiques extrapolées ( $\Delta\phi_{\Omega E}$ ) de la droite donnant la variation de la tension de la cellule  $U$  en fonction de la distance inter-électrode  $\ell$  pour une densité de courant d'essai constante.

A  $\ell = 0$ , l'ordonnée à l'origine représente ( $\Delta\phi_A + \Delta\phi_C$ ). Par différence, on obtient  $\Delta\phi_{\Omega E} = U - (\Delta\phi_A + \Delta\phi_C)$ .

- Les chutes ohmiques calculées ( $\Delta\phi_{\Omega C}$ ) à partir de l'équation (63).

$$\Delta\phi_{\Omega C} = \frac{1}{\kappa} \int i d\ell \quad (63)$$

On fait l'approximation de considérer la densité de courant  $i$  constante entre les électrodes. Dans ces conditions, on obtient :

$$\Delta\phi_{\Omega C} = \frac{i\ell}{\kappa} \quad (64)$$

$\kappa$  est la valeur mesurée de la conductivité et  $i$  la densité de courant moyenne d'un essai.

Les vitesses de planage théoriques qui servent d'éléments de comparaison lors de la vérification expérimentale sont calculées sur la base d'une chute ohmique théorique ( $\Delta\phi_{\Omega}$ ) qui est comprise entre les valeurs des chutes ohmiques déterminées expérimentalement,  $\Delta\phi_{\Omega T}$  et  $\Delta\phi_{\Omega E}$ .

$\Delta\phi_{\Omega C}$  n'est donc qu'une valeur indicative.



## V. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ces résultats sont présentés comme la variation du rapport  $\epsilon/\epsilon_0$  en fonction du temps de dissolution  $t$ . La distance inter-électrode est constante. Sauf indication contraire, le profil est orienté perpendiculairement à la direction d'écoulement de l'électrolyte.

### V.1. DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT

La comparaison entre la mesure expérimentale et le calcul de la vitesse de planage est montrée à la figure 25. Les conditions expérimentales et théoriques sont rassemblées dans le tableau I.

La correspondance entre les points expérimentaux et la courbe théorique est bonne jusqu'à des valeurs de  $\epsilon/\epsilon_0$  d'environ 10 %.

A partir de là, le profil continue de se planer mais à une vitesse moins grande que celle prévue par le calcul. La rugosité de surface tend, non pas vers zéro, mais vers une valeur résiduelle d'environ  $2,5 \mu\text{m}$ . L'orientation du profil parallèlement à la direction d'écoulement de l'électrolyte ne change pas la vitesse de planage.

L'évolution du profil au cours du planage est illustrée par les micrographies au MEB de la figure 26. Ces quatre images correspondent aux points 1 à 4 de la figure précédente.

On remarque que le profil initialement triangulaire s'arrondit et s'approche de plus en plus d'une sinusoïde au fur et à mesure que la rugosité disparaît. En parallèle, on reporte la trace enregistrée au rugosimètre du profil photographié. On devine, notamment à partir de la troisième étape, un état de surface rugueux dont la microrugosité est détaillée à la figure 27.

## TABEAU I

Conditions expérimentales et théoriques utilisées lors du planage anodique du Cu 99,9 % sous distribution primaire de courant à tension de cellule constante.

<u>Données géométriques</u>	$\epsilon_0$	= $50.10^{-4}$ cm	
	$l$	= $500.10^{-4}$ cm	$\epsilon_0/l = 0,1$
	$A$	= $0,203$ cm <sup>2</sup>	
<u>Données expérimentales</u>	Seis : NaNO <sub>3</sub>	2M	pH = 5,6
	$\kappa$	= $0,112 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	T = $25 \pm 1^\circ\text{C}$
	$b$	= $55.10^{-3}$ V	
	$U$	= 6,23 V	
	$i$	= $10,0$ A/cm <sup>2</sup>	
	$Wa$	= 0,054	

### Comparaison des chutes ohmiques

$$\begin{aligned}\Delta\phi_{\Omega} &= 4,150 \text{ V} & \Delta\phi_{\Omega T} &= 4,125 \pm 0,200 \text{ V} \\ \Delta\phi_{\Omega E} &= 4,230 \pm 0,160 \text{ V} \\ \Delta\phi_{\Omega C} &= 4,465 \text{ V}\end{aligned}$$

### Estimation du courant limite

$$\begin{aligned}u &= 2230 \text{ cm/sec} \\ \text{Re} &= 19000 & \nu &= 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (53) \\ & & D_h &= 8,57.10^{-2} \text{ cm} \\ (\delta) &= 1,24.10^{-4} \text{ cm} & (D) &= 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (53) \\ (i_L) &= 110 \text{ A/cm}^2 & (c_{\text{sat}}) &= 7.10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \quad (53) \\ i/i_L &= 0,09\end{aligned}$$

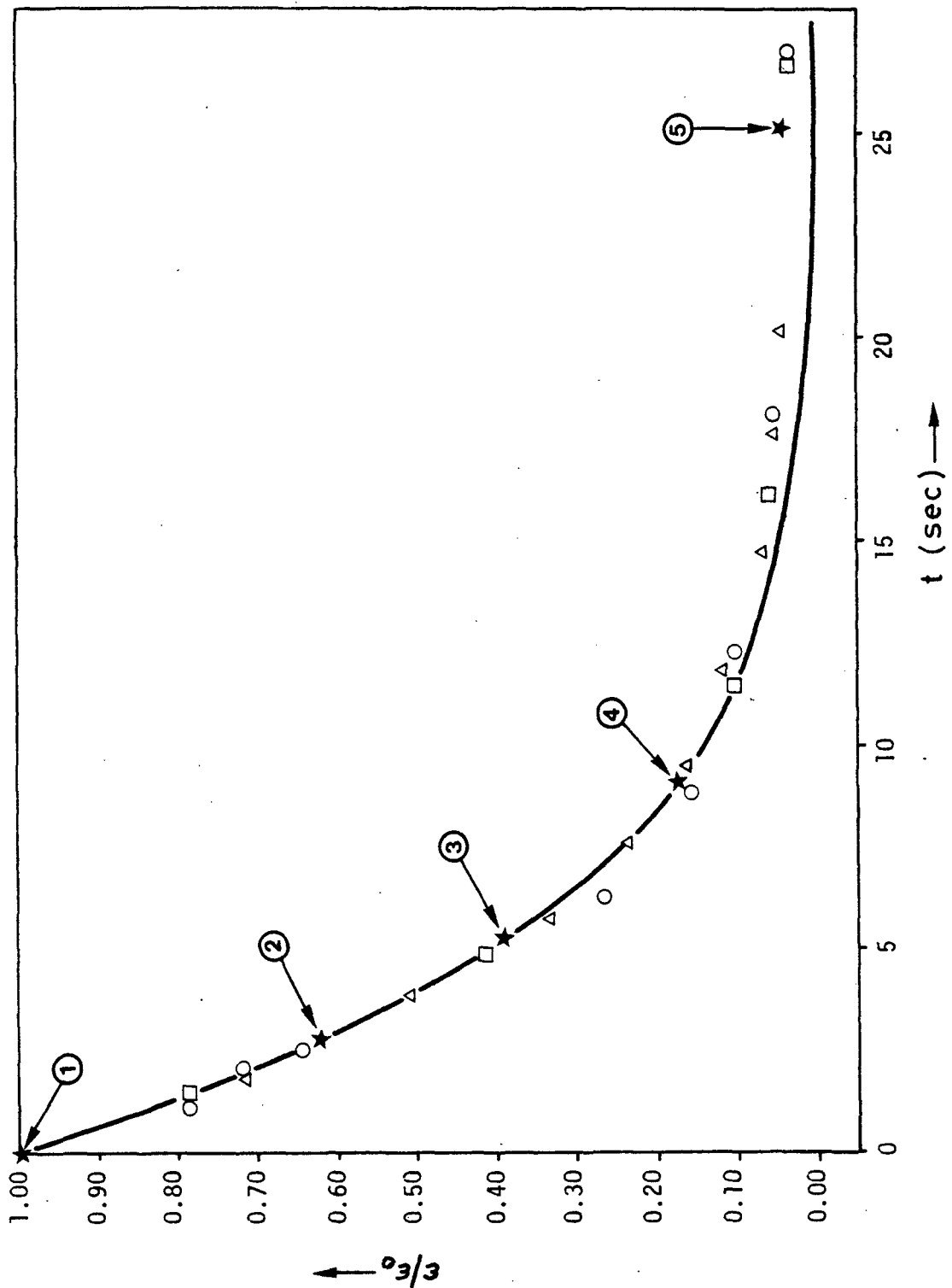


FIG.25. VITESSE DE PLANAGE THEORIQUE (—) ET EXPERIMENTAL EN FONCTION DU TEMPS DE DISSOLUTION, PROFIL ORIENTE PERPENDICULAIREMENT ( $\circ, \Delta$ ) ET PARALLELEMENT ( $\square$ ) A LA DIRECTION D'ECOULEMENT. LES SYMBOLES (\*) DESIGNENT DES POINTS EXPERIMENTAUX DE LA FIG. 26 ET 27,  $\beta = 95,5^{\circ}$ .

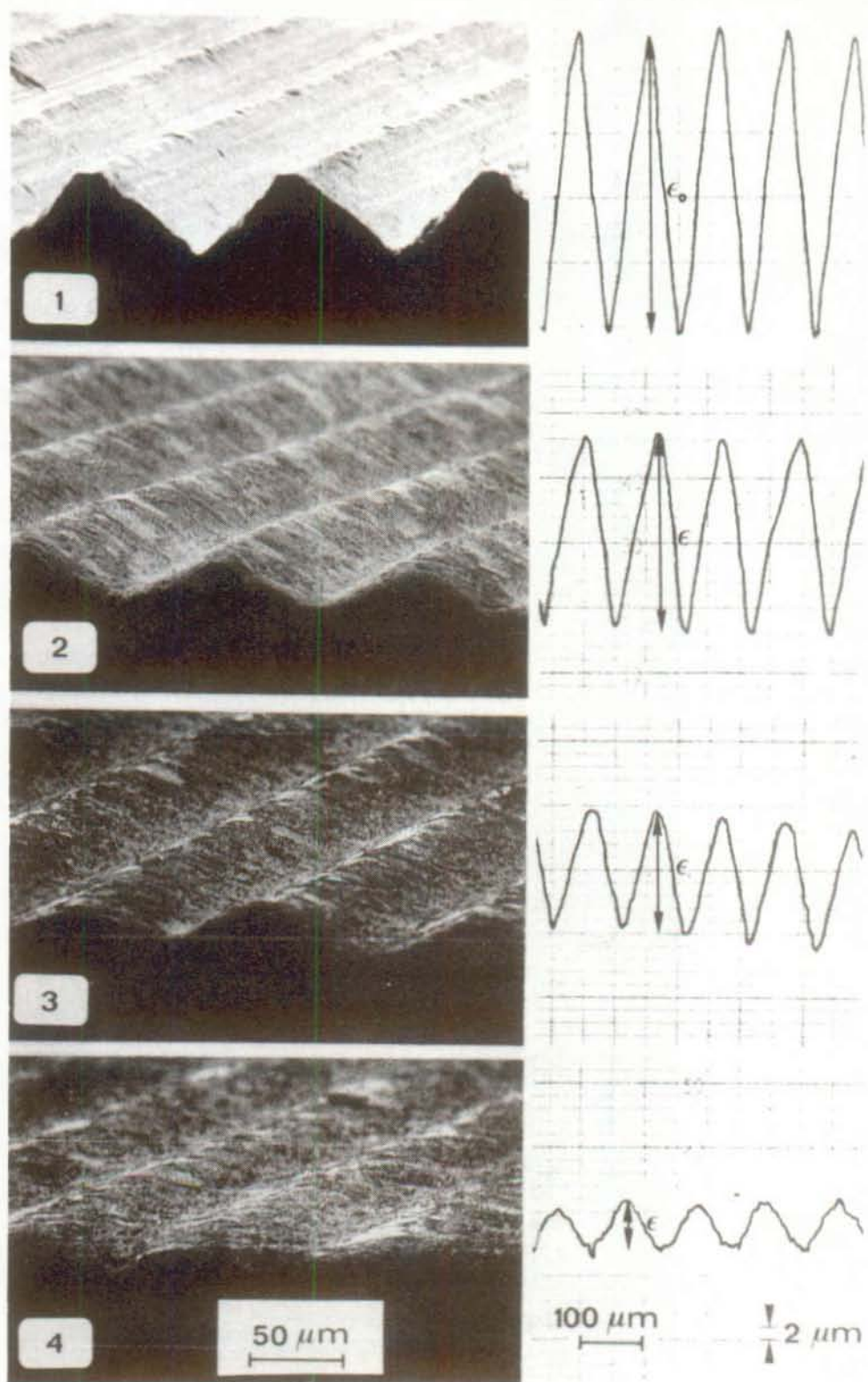


FIG. 26. MICROGRAPHIES AU MEB ET PROFILOGRAMMES ILLUSTRANT L'EVOLUTION D'UN PROFIL TRIANGULAIRE. LES IMAGES 1-4 CORRESPONDENT AUX POINTS MARQUES (\*) DE LA FIG. 25.

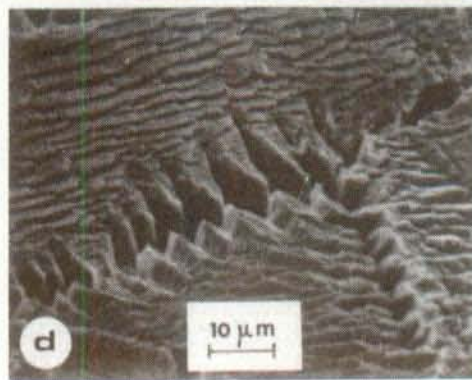
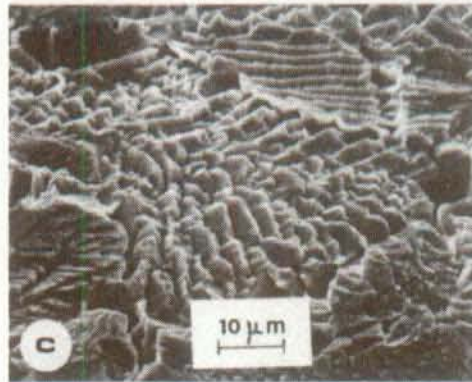
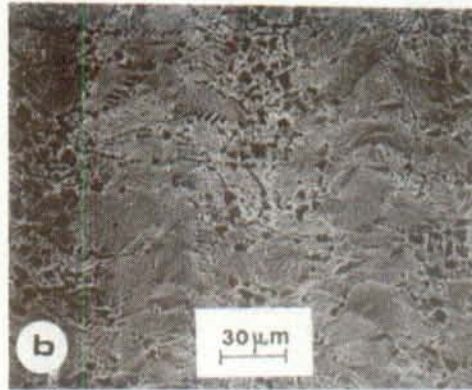
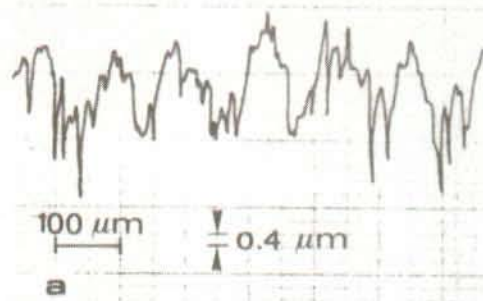


FIG. 27. MICROGRAPHIES AU MEB ET PROFILOGRAMME ILLUSTRANT LA MICRO-RUGOSITE RESIDUELLE. LES CONDITIONS EXPERIMENTALES CORRESPONDENT AU PT. 5. DE LA FIG. 28.

Ces micrographies sont prises quand le profil a presque complètement disparu (fig. 25, pt. 5). Elles révèlent la structure intime de la surface. Sur le profilogramme (a), on s'aperçoit qu'il se superpose une microrugosité de plus haute fréquence au vestige du profil initial. Cette microrugosité résiduelle provient d'une dissolution préférentielle, notamment aux joints de grains (image d) et sur les faces des polycristaux (image c). L'attaque cristallographique de la surface sous dissolution active confirme d'autres travaux (59) exécutés dans des conditions similaires. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication (60).

## V.2. DISTRIBUTION SECONDAIRE DE COURANT

Le décrochement des mesures expérimentales par rapport à la courbe théorique (fig. 28) se fait plus tôt qu'en distribution primaire, c'est-à-dire pour un  $\epsilon/\epsilon_0$  de près de 30 %.

Avant cette limite, les points expérimentaux confirment le calcul. Par la suite, on s'accroche à une rugosité résiduelle importante et qui vaut environ le double de celle enregistrée en distribution primaire.

La dispersion des mesures est aussi plus importante. Cela s'explique quand on regarde la figure 29. L'observation des micrographies et des profi-logrammes montre à l'évidence que la surface devient, au cours du planage, de plus en plus ravagée. Le tracé du profil devient irrégulier et sa mesure plus imprécise.

Lorsque la rugosité résiduelle ne diminue plus en fonction du temps de dissolution (fig. 28, pt. 5), la surface montre un relief important (fig.30).

Apparemment, l'attaque de la surface n'est plus essentiellement gouvernée par des facteurs cristallographiques bien qu'en certains endroits (image c et d) ils restent apparents.

Si en distribution primaire on peut parler d'attaque sélective, en distribution secondaire on peut la qualifier de sauvage.

Les conditions expérimentales et théoriques à partir desquelles ces figures sont établies sont reportées dans le tableau II. Il est intéressant de noter que le nombre de Wagner est plus de cinq fois supérieur à celui défini en distribution primaire.

De plus, la densité de courant utilisée n'est plus suffisante pour dissoudre les hydroxydes de Cu qui forment un film visqueux, adhérent à la surface et qui empêche la dissolution du Cu. On a donc acidifié la solution.

## TABLEAU II

Conditions expérimentales et théoriques utilisées lors du planage anodique du Cu 99,9 % sous distribution secondaire de courant à tension de cellule constante.

<u>Données géométriques</u>	$\epsilon_0$	=	$40 \cdot 10^{-4}$ cm		
	$l$	=	$500 \cdot 10^{-4}$ cm	$\epsilon_0/l$	= 0,08
	$A$	=	$0,184$ cm <sup>2</sup>		
<u>Données expérimentales</u>	Sels	:	NaNO <sub>3</sub> 2M + HNO <sub>3</sub>	pH	= 1,0
	$\kappa$	=	$0,138 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	T	= $25 \pm 1^\circ\text{C}$
	$b$	=	$55 \cdot 10^{-3}$ V		
	$U$	=	2,216 V		
	$i$	=	3,0 A/cm <sup>2</sup>		
	$Wa$	=	0,275		

### Comparaison des chutes ohmiques (pour $i_A = i_{\text{moyen}}$ )

$$\begin{aligned}\Delta\phi_{\Omega} &= 1,060 \text{ V} & \Delta\phi_{\Omega T} &= 1,016 \pm 0,160 \text{ V} \\ & & \Delta\phi_{\Omega E} &= 1,066 \pm 0,150 \text{ V} \\ & & \Delta\phi_{\Omega C} &= 1,087 \text{ V}\end{aligned}$$

### Estimation du courant limite

$$\begin{aligned}u &= 2230 \text{ cm/sec} \\ \text{Re} &= 19000 & \nu &= 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (53)} \\ & & D_h &= 8,57 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \\ (\delta) &= 1,24 \cdot 10^4 \text{ cm} & (D) &= 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (53)} \\ i_L &= 110 \text{ A/cm}^2 & (c_{\text{sat}}) &= 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \text{ (53)} \\ i/i_L &= 0,03\end{aligned}$$



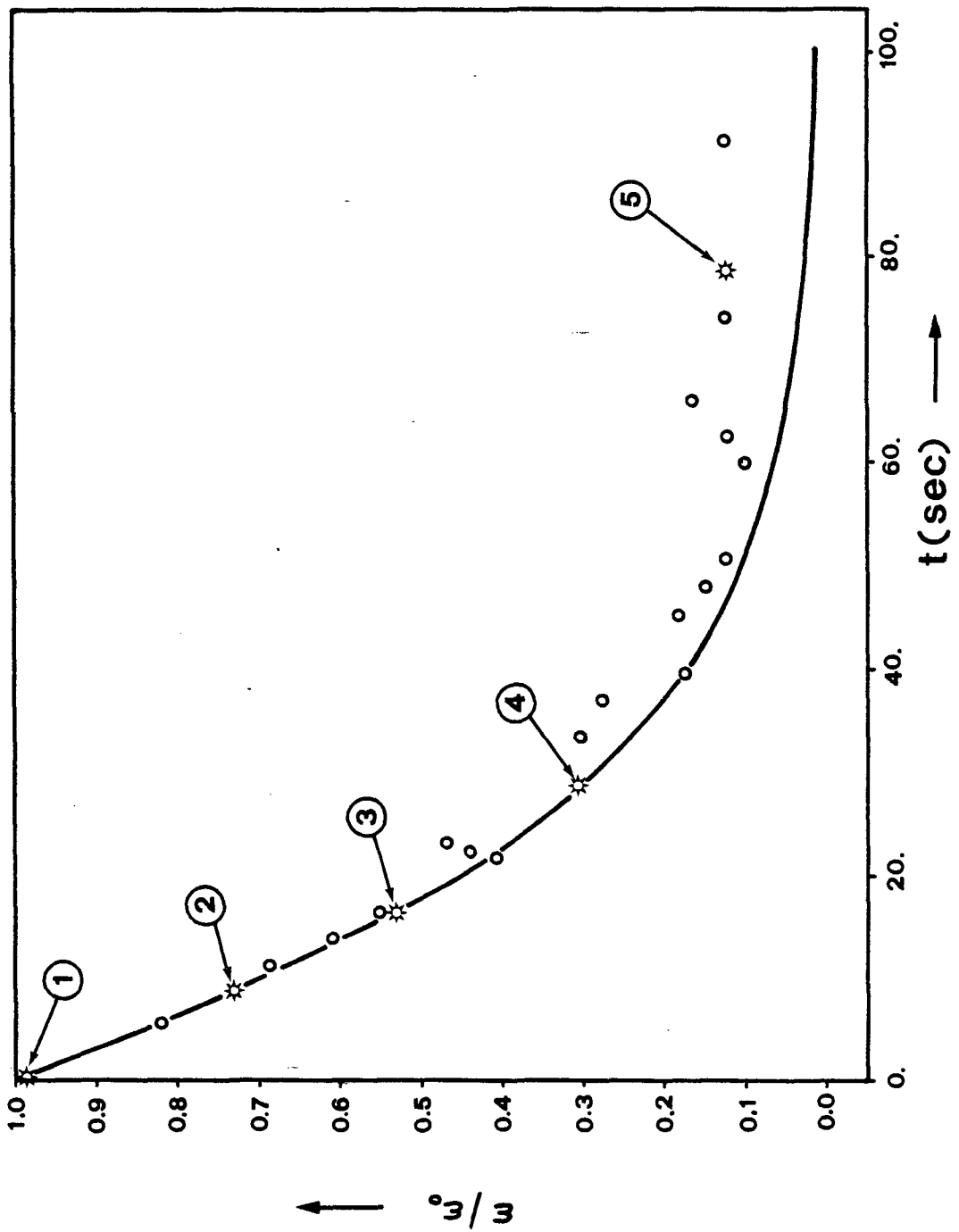


FIG. 28. VITESSE DE PLANAGE THEORIQUE (-) et EXPERIMENTALE (o) EN FONCTION DU TEMPS DE DISSOLUTION. LES SYMBOLES (\*) DESIGNENT DES POINTS EXPERIMENTAUX DE LA FIG. 29 ET 30,  $\beta = 95,5^{\circ}$ .

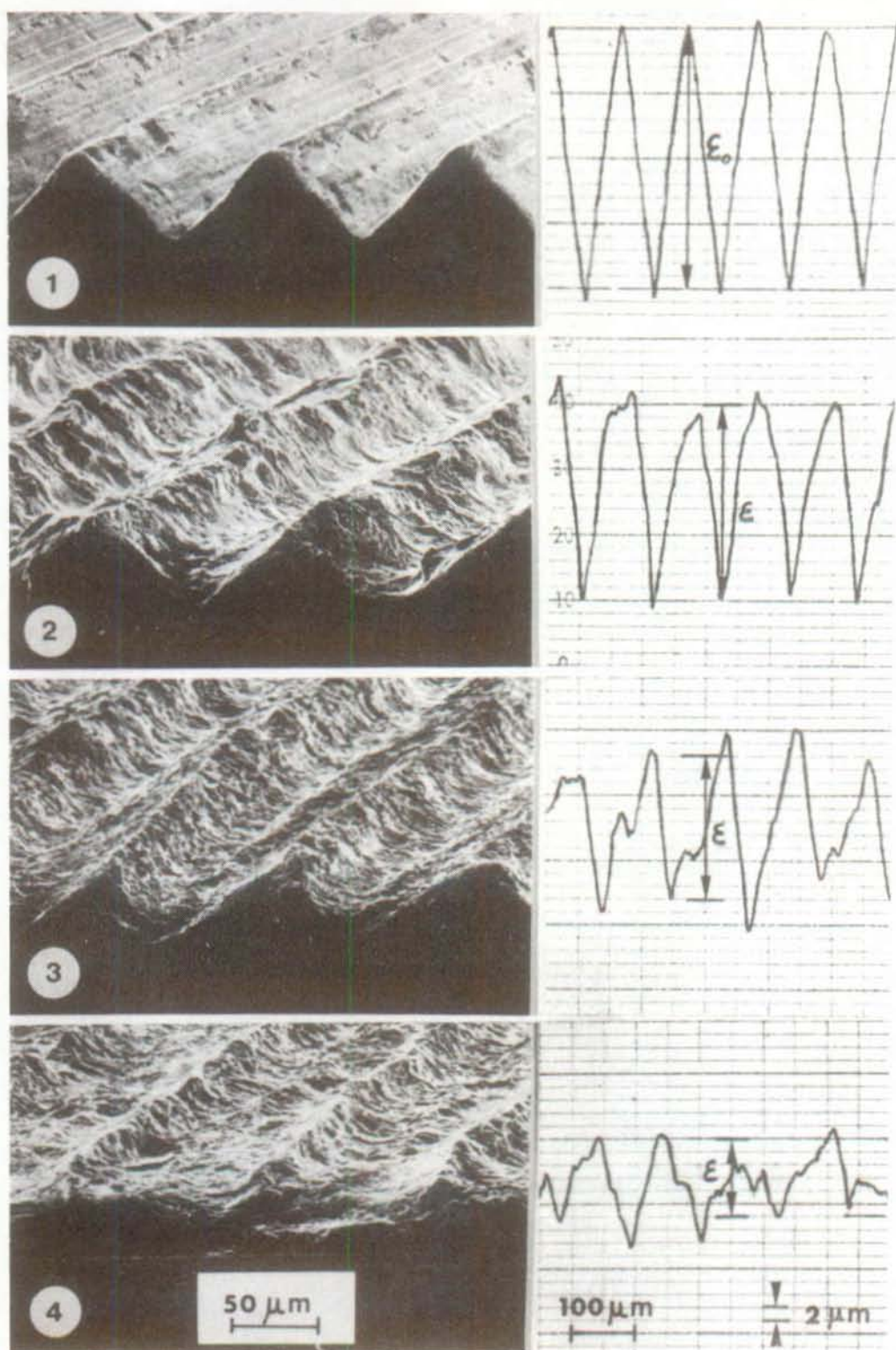


FIG. 29. MICROGRAPHIES AU MEB ET PROFILOGRAMMES ILLUSTRANT L'EVOLUTION D'UN PROFIL TRIANGULAIRE. LES IMAGES 1-4 CORRESPONDENT AUX POINTS MARQUES (\*) DE LA FIG. 28.

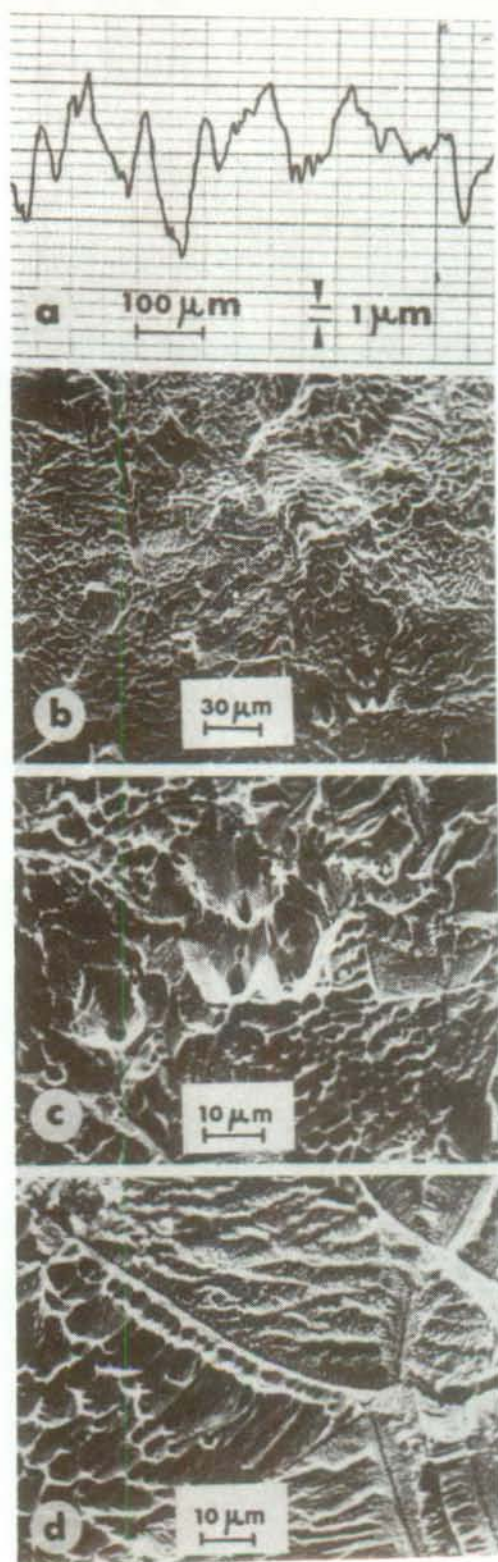


FIG. 30. MICROGRAPHIES AU MEB ET PROFILOGRAMME ILLUSTRANT LA MICRO-RUGOSITE RESIDUELLE. LES CONDITIONS EXPERIMENTALES CORRESPONDENT AU PT. 5. DE LA FIG. 28.

### V.3. DISTRIBUTION TERTIAIRE AU COURANT LIMITE (MICROPROFIL, Ni 200)

Par rapport aux vérifications précédentes, la figure 31 montre une différence importante. Les points expérimentaux confirment la totalité de la courbe théorique, c'est-à-dire jusqu'à des valeurs de  $\varepsilon/\varepsilon_0$  qui tendent vers zéro. Cela sous-entend qu'il n'y a plus de microrugosité résiduelle. Par ailleurs, la dispersion relativement grande des points expérimentaux provient de la fluctuation de l'épaisseur de la couche de diffusion. Il est en effet difficile d'obtenir un débit parfaitement stabilisé lorsque la vitesse d'écoulement est faible (tableau III).

Les photographies de la figure 32 montrent, qu'en plus du planage, il y a un brillantage de la surface. Les effets cristallographiques observés en distribution primaire ont complètement disparus. La trace du profil est parfaitement lisse.

Il se confirme (fig. 33) que la surface planée est, sous ces conditions opératoires (tableau III), exempte pratiquement de toute microrugosité et de flow-streaks. La rugosité moyenne  $R_a$  est inférieure à la longueur d'onde de la lumière ( $0,8 \mu\text{m}$ ). La surface apparaît très brillante.

Cette étape intermédiaire confirme la validité du modèle théorique sous contrôle de transport de matière. On peut maintenant l'appliquer à la dissolution du Cu.

### TABLEAU III

Conditions expérimentales et théoriques utilisées lors du planage anodique du Ni 200 sous distribution tertiaire au courant limite à tension de cellule constante (microprofil).

#### Données hydrodynamiques et géométriques

$$\begin{aligned}u &= 3 \pm 1 \text{ cm/sec} & \nu &= 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (56)} \\ \text{Re} &= 28 & D_h &= 0,15 \text{ cm} \\ & & D &= 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (56)} \\ \delta &= (35 \pm 10) \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ \varepsilon_o &= 40 \cdot 10^{-4} \text{ cm} & \varepsilon_o/\delta &= 1,14 \\ A &= 0,184 \text{ cm}^2\end{aligned}$$

#### Données expérimentales

$$\begin{aligned}\text{Sels} &: \text{NaCl } 5\text{M} & \text{pH} &= 6,0 \\ T &= 25 \pm 1^\circ\text{C} \\ U &= 2,5 \text{ V} \\ i &= 1,25 \text{ A/cm}^2\end{aligned}$$

#### Estimation du courant limite

$$\begin{aligned}i_L &= 1,16 \text{ A/cm}^2 \\ i/i_L &= 1,08\end{aligned}$$

#### Conditions de calcul

$$\begin{aligned}c_{\text{sat}} &= 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \text{ (56)} \\ \delta &= 30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}\end{aligned}$$

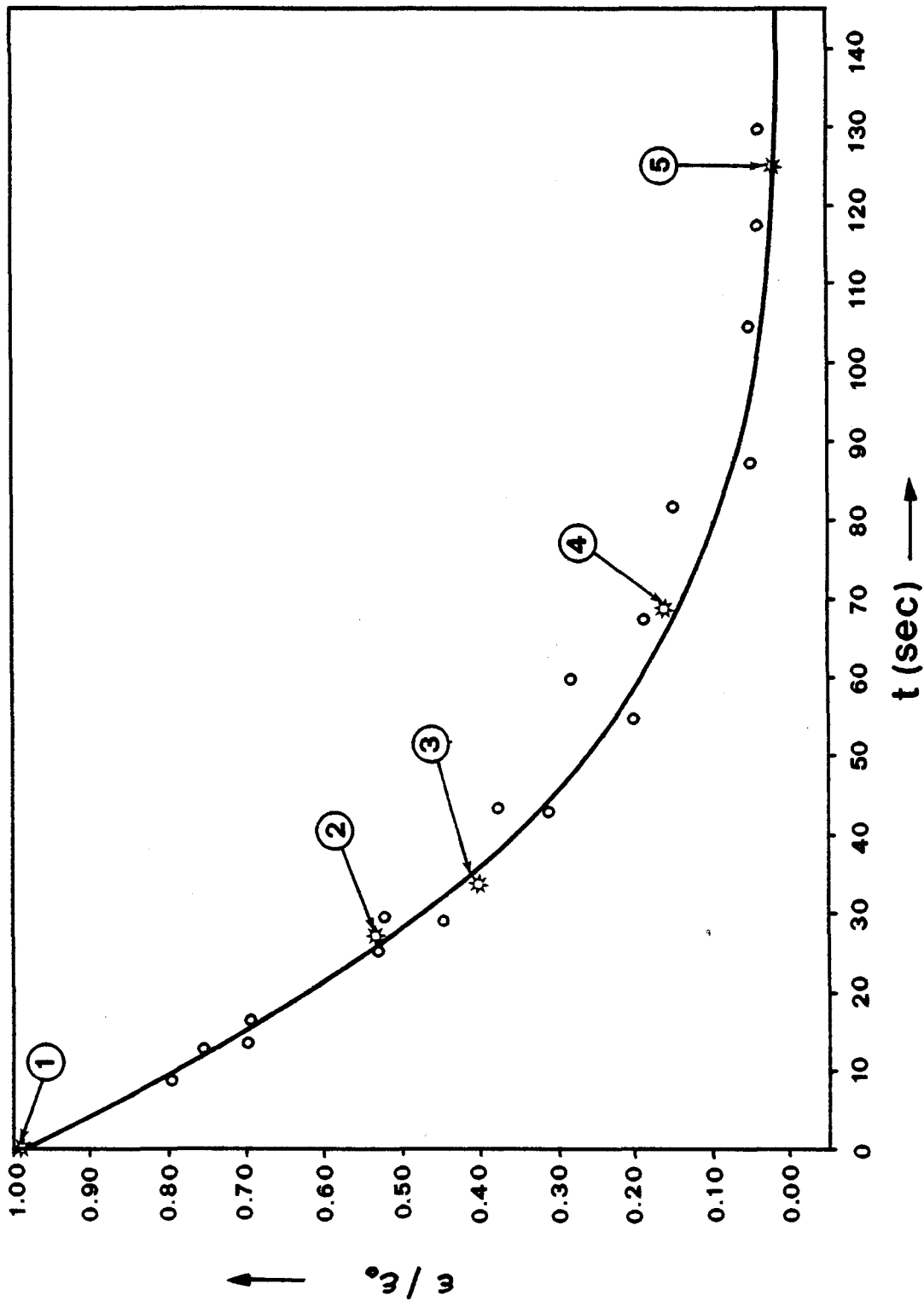


FIG. 31. VITESSE DE PLANAGE THEORIQUE (-) et EXPERIMENTAL (o) EN FONCTION DU TEMPS DE DISSOLUTION DU NI 200. LES SYMBOLES (\*) DESIGNENT DES POINTS EXPERIMENTAUX DE LA FIG. 32 ET 33,  $\beta = 95,5^{\circ}$ .



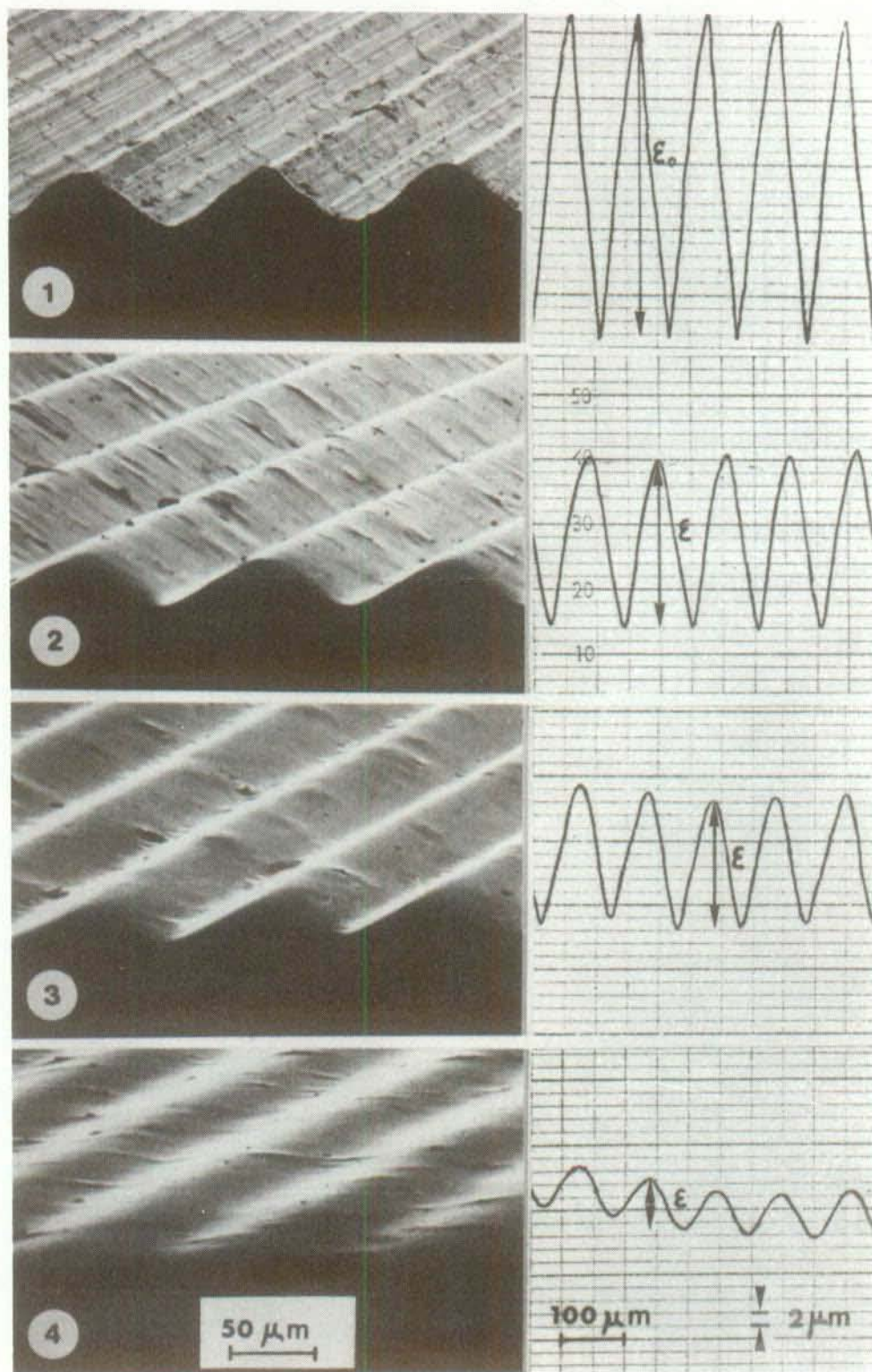


FIG. 32. MICROGRAPHIES AU MEB ET PROFILOGRAMMES ILLUSTRANT L'EVOLUTION D'UN PROFIL TRIANGULAIRE. LES IMAGES 1-4 CORRESPONDENT AUX POINTS MARQUES (\*) DE LA FIG. 31.

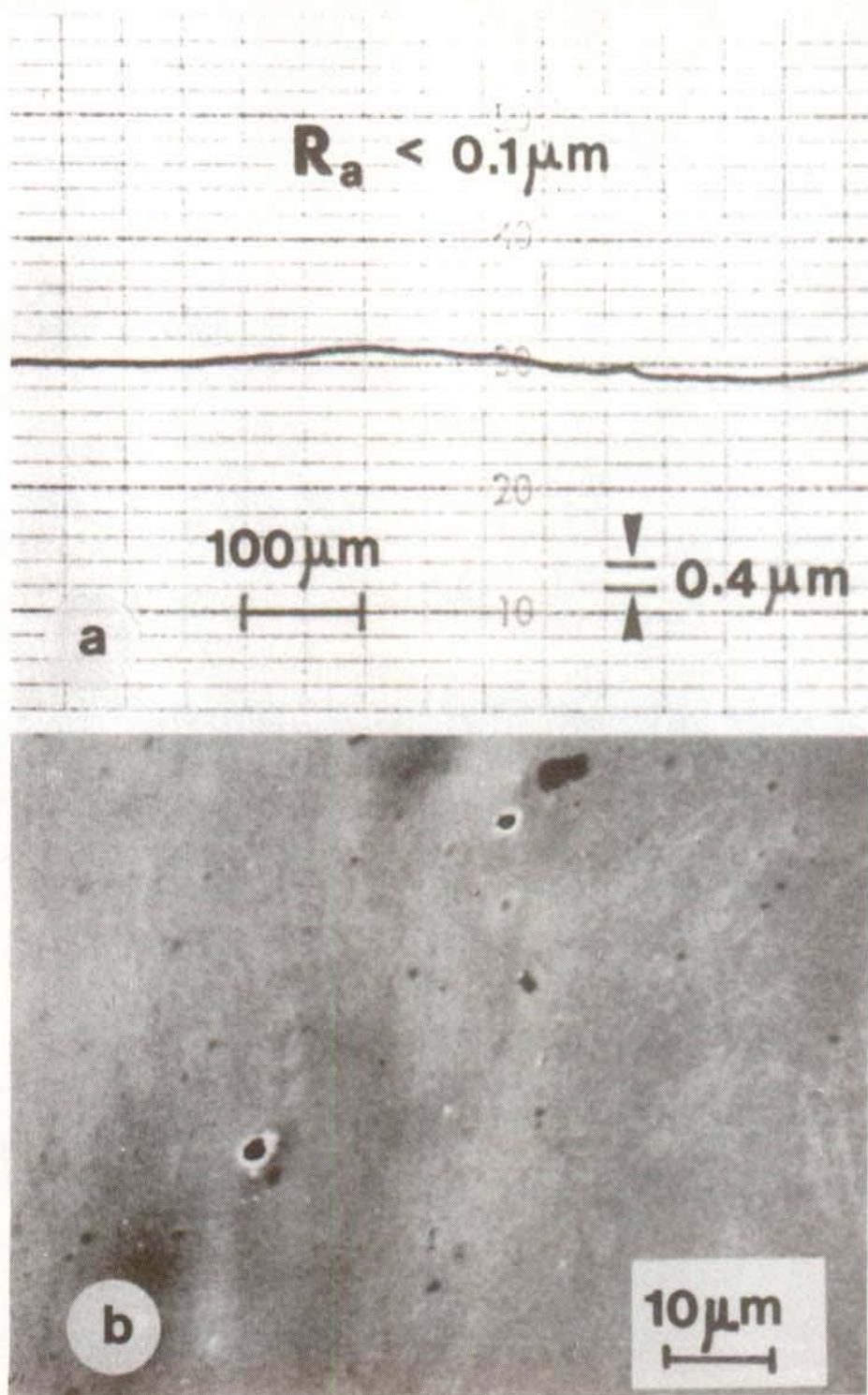


FIG. 33. MICROGRAPHIE AU MEB ET PROFILOGRAMME ILLUSTRANT LA MICRO-RUGOSITE RESIDUELLE. LES CONDITIONS EXPERIMENTALES CORRESPONDENT AU PT. 5. DE LA FIG. 31.



#### V.4. DISTRIBUTION TERTIAIRE AU COURANT LIMITE (MICROPROFIL)

Quand on estime, pour les conditions opératoires de cet essai (tableau IV), la concentration de saturation du  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à 7 mol/l et quand on prend une valeur de 1,6 (54) comme valence de dissolution du Cu, il y a correspondance entre les points expérimentaux et la courbe théorique de planage jusqu'à des valeurs de  $\varepsilon/\varepsilon_0$  qui tendent vers zéro (fig. 34).

Au cours du planage, la surface de Cu, au contraire de celle de Ni, se piquure (fig. 35). Cette observation n'apparaît pas sur les tracés des profils qui sont très réguliers.

Le détail de la surface planée et des piquures est montré à la figure 36. La rugosité moyenne (image a), sans être aussi bonne que dans le cas du Ni (fig. 33.a), est nettement plus faible qu'en distribution primaire (fig. 27.a). On constate que la surface est parsemée de dépressions (image b) à l'intérieur desquelles on trouve des boutons (image c) et des piquures (image d). Ces irrégularités sont très petites et ne sont pas suffisantes pour rendre l'apparence de la surface mate. Au contraire, elles apparaissent brillantes à l'oeil nu, mais avec un éclat inférieur à celles du Ni.

Les effets cristallographiques ont disparu sous réserve que les piquures, dont on ne connaît pas l'origine, n'en soient pas des indices sous dissolution transpassive.

Les essais effectués jusqu'ici avaient pour objectif le planage d'un profil.

Il en ressort qu'il y a :

## TABLEAU IV

Conditions expérimentales et théoriques utilisées lors du planage anodique du Cu 99,9 % sous distribution tertiaire au courant limite à tension de cellule constante (microprofil).

### Données hydrodynamiques et géométriques

$$u = 3 \pm 1 \text{ cm/sec} \quad v = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (53)$$

$$Re = 45 \quad D_h = 0,15 \text{ cm}$$

$$D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (53)$$

$$\delta = (34 \pm 10) \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\varepsilon_o = 40 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \quad \varepsilon_o/\delta = 1,17$$

$$A = 0,184 \text{ cm}^2$$

### Données expérimentales

$$\text{Sels : NaNO}_3 \text{ 2M} \quad \text{pH} = 5,7$$

$$T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$$

$$U = 13,5 \text{ V}$$

$$i = 3,55 \text{ A/cm}^2$$

### Estimation du courant limite

$$i_L = 3,18 \text{ A/cm}^2$$

$$i/i_L = 1,12$$

### Conditions de calcul

$$c_{\text{sat}} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \quad (53)$$

$$\delta = 33 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

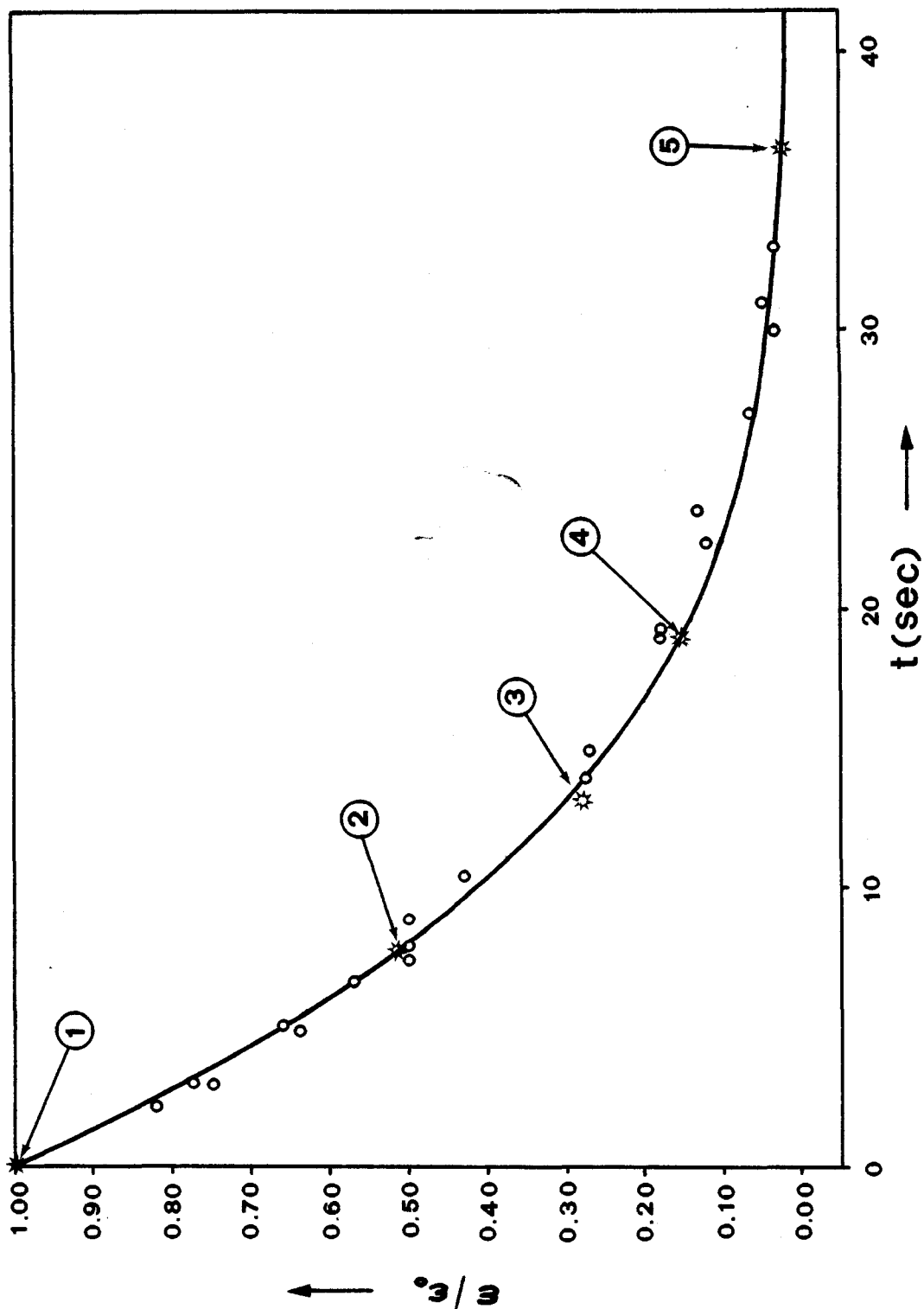


FIG. 34. VITESSE DE PLANAGE THEORIQUE (-) ET EXPERIMENTAL (o) EN FONCTION DU TEMPS DE DISSOLUTION. LES SYMBOLES (\*) DESIGNENT DES POINTS EXPERIMENTAUX DE LA FIG. 35 ET 36,  $\beta = 95,5^{\circ}$ .

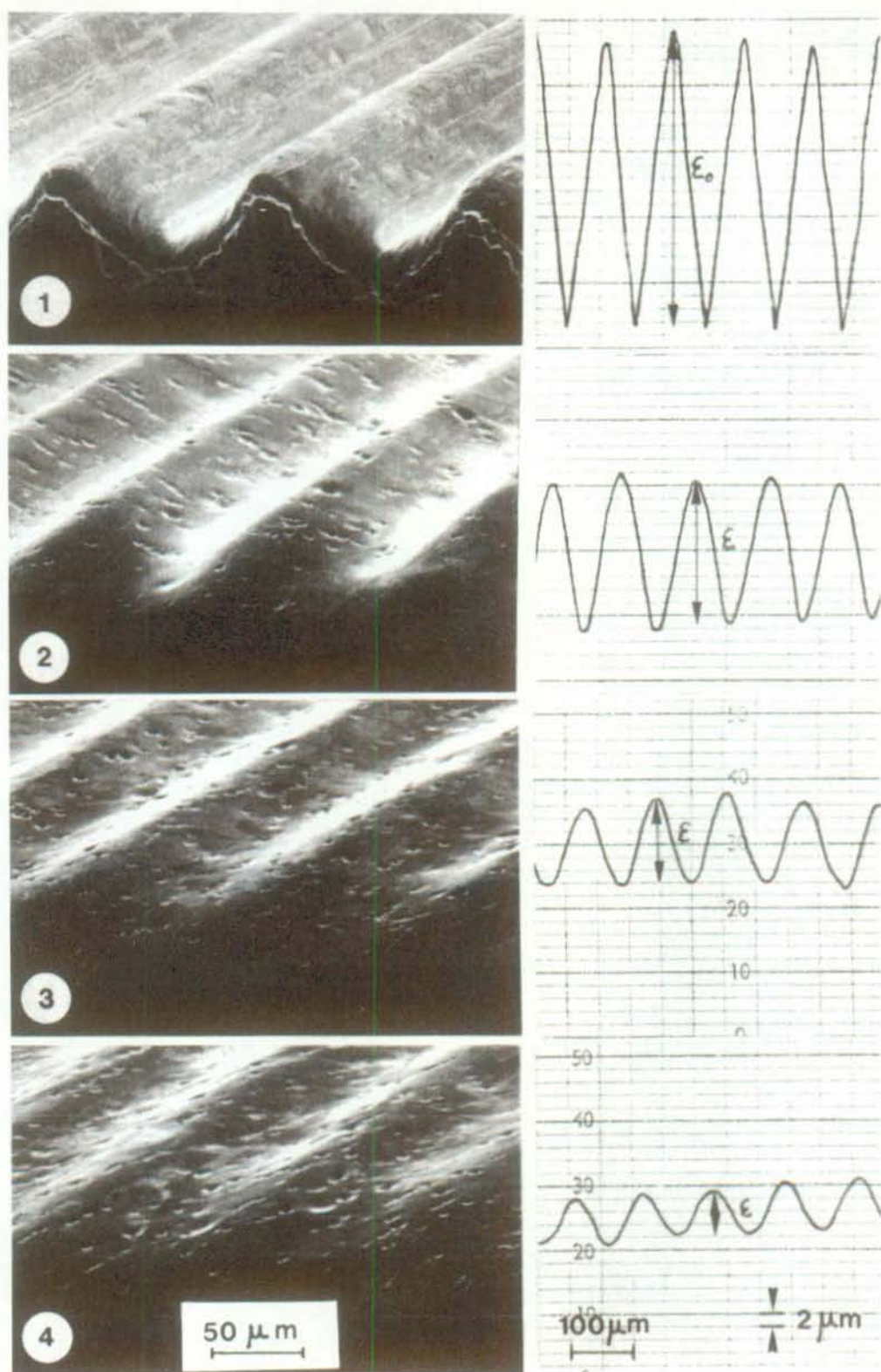


FIG. 35. MICROGRAPHIES AU MEB ET PROFILOGRAMMES ILLUSTRANT L'EVOLUTION D'UN PROFIL TRIANGULAIRE. LES IMAGES 1-4 CORRESPONDENT AUX POINTS MARQUES (\*) DE LA FIG. 34.

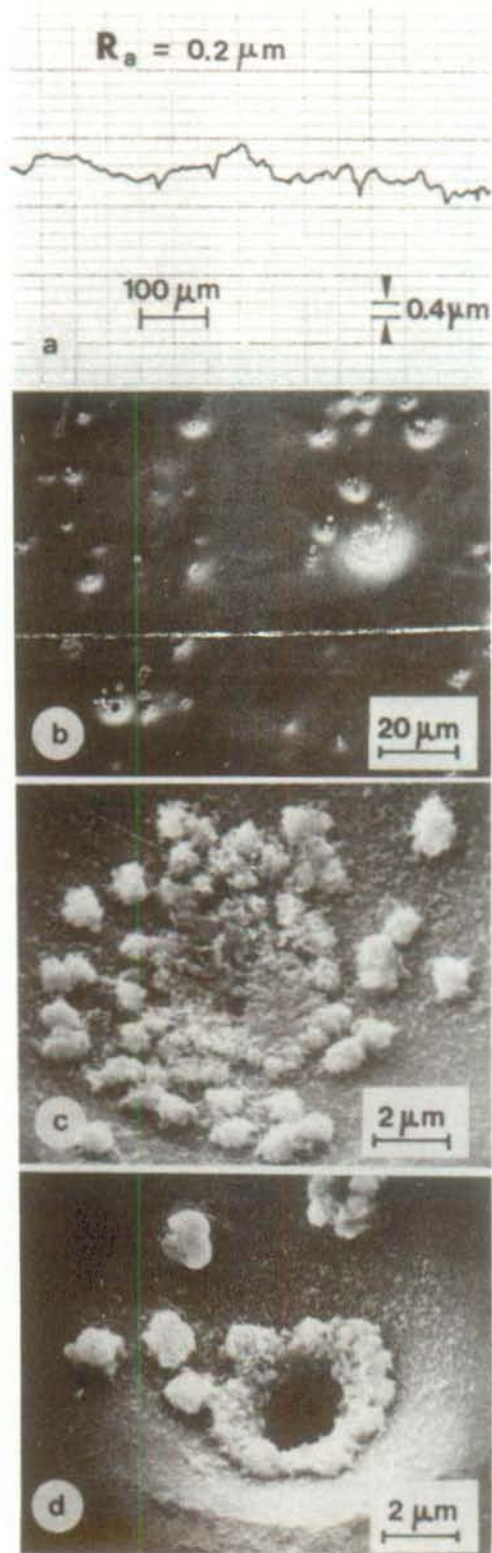


FIG. 36. MICROGRAPHIES AU MEB ET PROFILOGRAMME ILLUSTRANT LA MICRO-RUGOSITE RESIDUELLE. LES CONDITIONS EXPERIMENTALES CORRESPONDENT AU PT. 5. DE LA FIG. 34.

- un planage sans brillantage au-dessous du courant limite
- un planage accompagné d'un brillantage au courant limite.

L'essai suivant consiste à modéliser une situation géométrique qui devrait aboutir à la troisième possibilité, un brillantage sans planage (macroprofil).

#### V.5. DISTRIBUTION TERTIAIRE AU COURANT LIMITE (MACROPROFIL)

Pour simuler une situation de type macroprofil, on a d'une part diminué l'épaisseur de la couche de diffusion et d'autre part augmenté celle de la rugosité initiale dans les proportions indiquées au tableau V.

Sous ces conditions, la figure 37 montre trois micrographies (2-4) qui apparaissent brillantes à l'oeil nu et qui correspondent à des charges électriques croissantes. L'état de surface est comparable à celui illustré sous microprofil (fig. 36).

Si la brillance de la surface est indépendante de la charge, par contre la séquence des images 1-4 indique que l'amplitude du profil ne l'est pas. Autrement dit, on observe un brillantage mais accompagné d'un planage.

L'importance de la diminution de l'amplitude du profil en fonction de la charge électrique est montrée à la figure suivante (38). On peut rappeler que ce planage est contraire aux spéculations issues du modèle macroprofil.

Lors de ces essais, il est apparu une dimension dont le modèle théorique ne tient pas compte, l'état de surface qui peut être attaqué ou au contraire rendu brillant selon les conditions utilisées.

Dans l'intention de cerner davantage les mécanismes mis en jeu, on effectue un essai supplémentaire au-dessus du courant limite.

## TABLEAU V

Conditions expérimentales utilisées lors de la dissolution anodique du Cu 99,9 % sous distribution tertiaire au courant limite à tension de cellule constante (macroprofil).

### Données hydrodynamiques et géométriques

$$\begin{aligned} u &= 485 \text{ cm/sec} & \nu &= 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (53) \\ \text{Re} &= 7300 & D_h &= 0,15 \text{ cm} \\ & & D &= 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (53) \\ \delta &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ \epsilon_o &= 200 \cdot 10^{-4} \text{ cm} & \epsilon_o/\delta &= 40 \\ A &= 0,212 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

### Données expérimentales

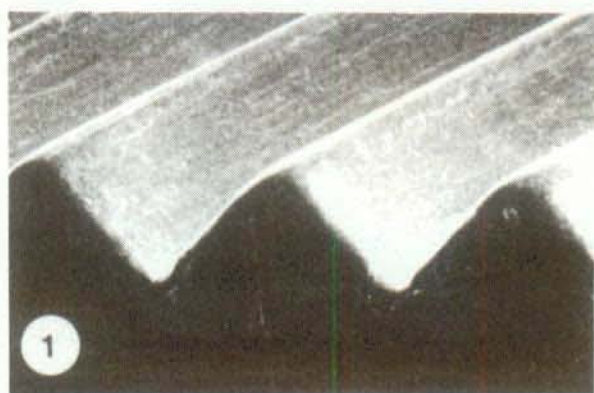
$$\begin{aligned} \text{Sels} &: \text{NaNO}_3 \text{ 2M} & \text{pH} &= 5,6 \\ T &= 25 \pm 1^\circ\text{C} \\ U &= 28 \text{ V} \\ i &= 23,75 \text{ A/cm}^2 \end{aligned}$$

### Estimation du courant limite

$$\begin{aligned} i_L &= 21,6 \text{ A/cm}^2 \\ i/i_L &= 1,1 \end{aligned}$$

Le profil est orienté parallèlement à la direction d'écoulement de l'électrolyte.



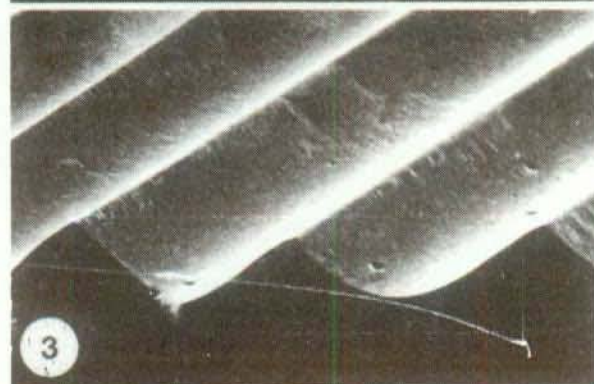


1



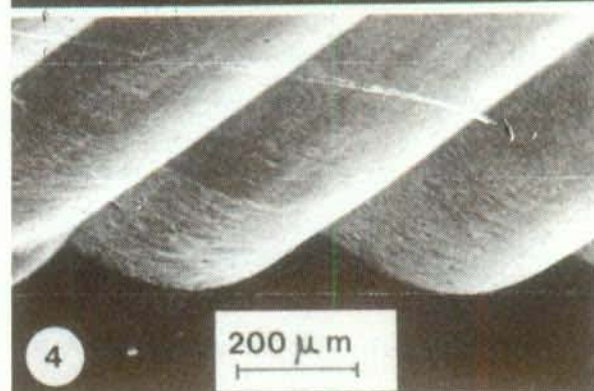
2

25 COULOMBS



3

52 COULOMBS



4

200  $\mu$ m

67 COULOMBS

FIG. 37. MICROGRAPHIES AU MEB ILLUSTRANT LE BRILLANTAGE D'UN PROFIL TRIANGULAIRE A DIFFERENTES CHARGES,  $i/i_L = 1,1$  (MACROPROFIL).

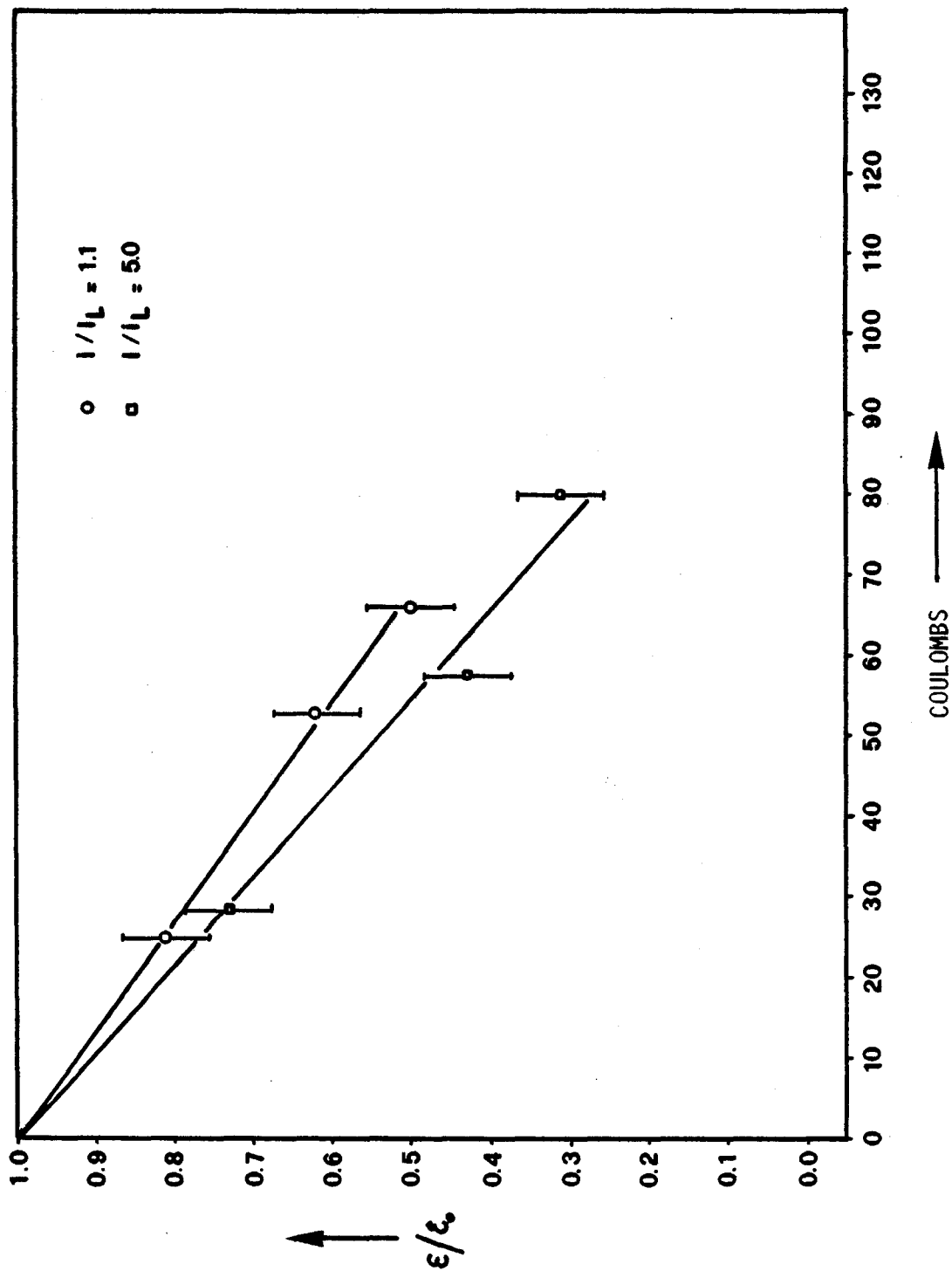


FIG. 38. REGRESSION DE LA RUGOSITE D'UN MACROPROFIL AU COURANT LIMITE (○) ET AU-DESSUS DU COURANT LIMITE (□) EN FONCTION DE LA CHARGE,  $\beta = 95,5^{\circ}$ .

## V.6. DISTRIBUTION TERTIAIRE AU-DESSUS DU COURANT LIMITE (MACROPROFIL)

Le courant d'essai utilisé est près de cinq fois supérieur au courant limite calculé (tableau VI). C'est une approximation qui ne tient pas compte de l'effet Joule sur  $i_L$ .

La valeur exacte du rapport  $i/i_L$  est discutée dans l'annexe I.

La figure 39 montre deux surfaces attaquées qui étaient initialement identiques à la surface de la figure 37.1.

Il apparaît que l'état de surface est rugueux et que l'amplitude initiale a diminué. Ce planage est comparé au précédent (V.5) en fonction de la charge électrique (fig. 38).

Malgré les imprécisions dues essentiellement à la mesure manuelle des profils, le planage observé au-dessus du courant limite est légèrement supérieur.

La microtexture de l'état de surface est montré à la figure 40. Le profilogramme, comme les images, révèlent une attaque sélective, comparable à celle observée en distribution primaire de courant (fig. 27).

## TABEAU VI

Conditions expérimentales utilisées lors de la dissolution anodique de Cu 99,9 % au-dessus du courant limite à tension de cellule stabilisée (macroprofil).

### Données hydrodynamiques et géométriques

$$\begin{aligned} u &= 485 \text{ cm/sec} & v &= 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (53) \\ \text{Re} &= 7300 & D_h &= 0,15 \text{ cm} \\ & & D &= 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (53) \\ \delta &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ \epsilon_0 &= 200 \cdot 10^{-4} \text{ cm} & \epsilon_0/\delta &= 40 \\ A &= 0,212 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

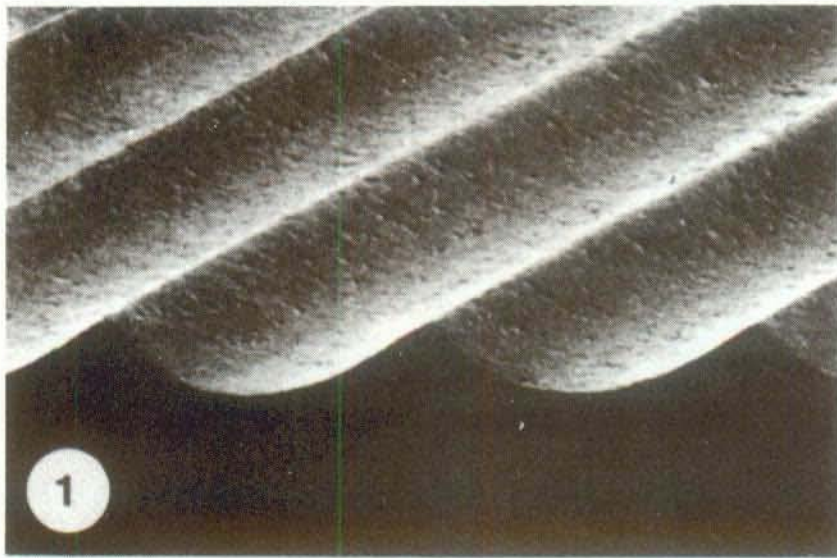
### Données expérimentales

$$\begin{aligned} \text{Sels} &: \text{NaNO}_3 \text{ 2M} & \text{pH} &= 5,6 \\ T &= 25 \pm 1^\circ\text{C} \\ U &= 50 \text{ V} \\ i &= 106,5 \text{ A/cm}^2 \end{aligned}$$

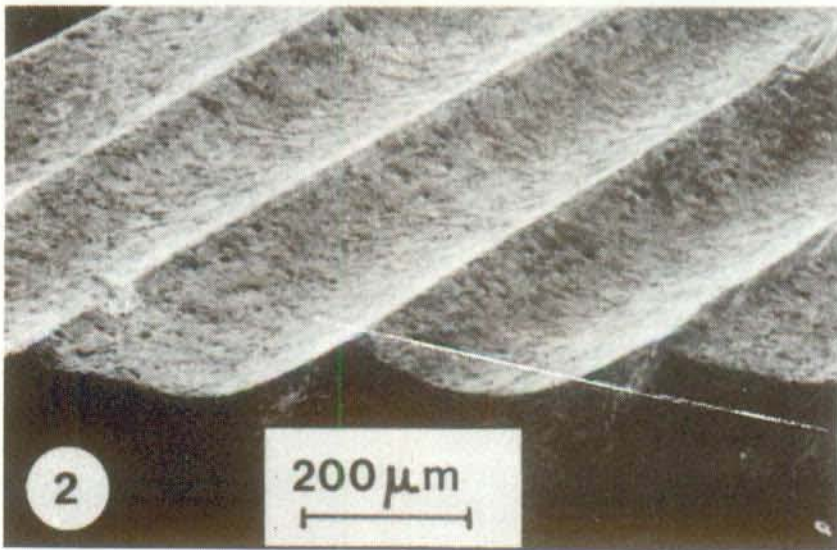
### Estimation du courant limite

$$\begin{aligned} i_L &= 21,6 \text{ A/cm}^2 \\ i/i_L &= 4,95 \end{aligned}$$

Le profil est orienté parallèlement à la direction d'écoulement de l'électrolyte.



58 COULOMBS



80 COULOMBS

FIG. 39. MICROGRAPHIES AU MEB ILLUSTRANT L'EVOLUTION D'UN PROFIL TRIANGULAIRE ET L'ETAT DE SURFACE AU-DESSUS DU COURANT LIMITE,  $i/i_L = 5$ .



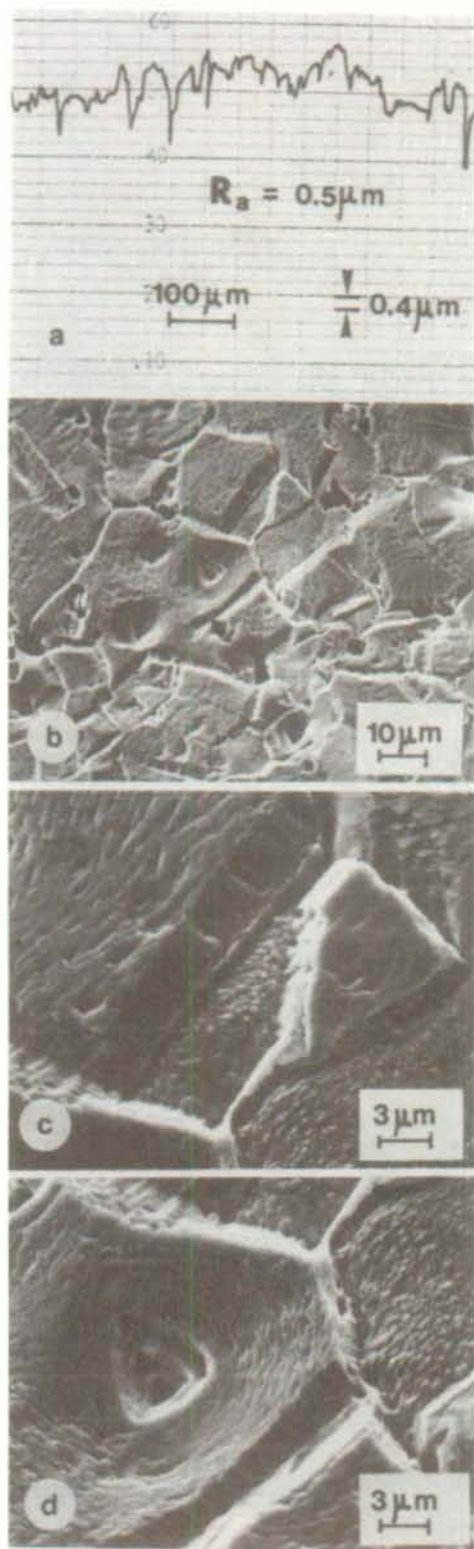


FIG. 40. MICROGRAPHIES AU MEB ET PROFILOGRAMME ILLUSTRANT LA MICRO-RUGOSITE RESIDUELLE AU-DESSUS DU COURANT LIMITE,  $i/i_L = 5$ , 80 COULOMBS.

## V.7. PLANAGE ANODIQUE A ELECTRODES FIXES

On exécute un planage à électrodes fixes sous distribution primaire (fig. 41) et tertiaire au courant limite (fig. 42). Les conditions expérimentales sont identiques à celles rassemblées respectivement dans le tableau I et IV.

Néanmoins, il faut préciser pour la distribution primaire que la valeur tabulée de  $i$  est à prendre comme valeur initiale.

De plus, le mode pseudo-galvanostatique, tel qu'il est décrit dans le mode opératoire (IV.1) pour le planage au courant limite, utilise une densité de courant de fond de plateau de  $3,75 \text{ A/cm}^2$  et d'une tension initiale de 14,5 V.

La comparaison attentive des figures 41 et 42 avec leur homologue à distance inter-électrode constante (fig. 25 et 34) indique que la vitesse de planage à électrodes fixes est à peine plus lente.

L'explication pour l'essai sous distribution primaire est que l'augmentation de la distance inter-électrode est faible par rapport à sa valeur initiale. Par exemple, pour une rugosité relative  $\epsilon_0/\ell = 0,1$ , le 85 % de la surface est déjà planée quand l'augmentation de  $\ell$  représente le 10 % de sa valeur initiale.

Autrement dit, le fait de planer à électrodes fixes ne change pratiquement pas les conditions géométriques quand  $\epsilon_0/\ell \ll 1$ .

En distribution tertiaire au courant limite, l'argument dont on vient de discuter n'est plus valable car la rugosité relative ( $\epsilon_0/\delta$ ) vaut  $\sim 1$  pour les conditions expérimentales utilisées.

L'explication est celle dont on a déjà discuté au paragraphe III.4, à savoir que l'accroissement de la couche de diffusion est faible par rapport à celui de la distance inter-électrode en régime hydrodynamique laminaire.

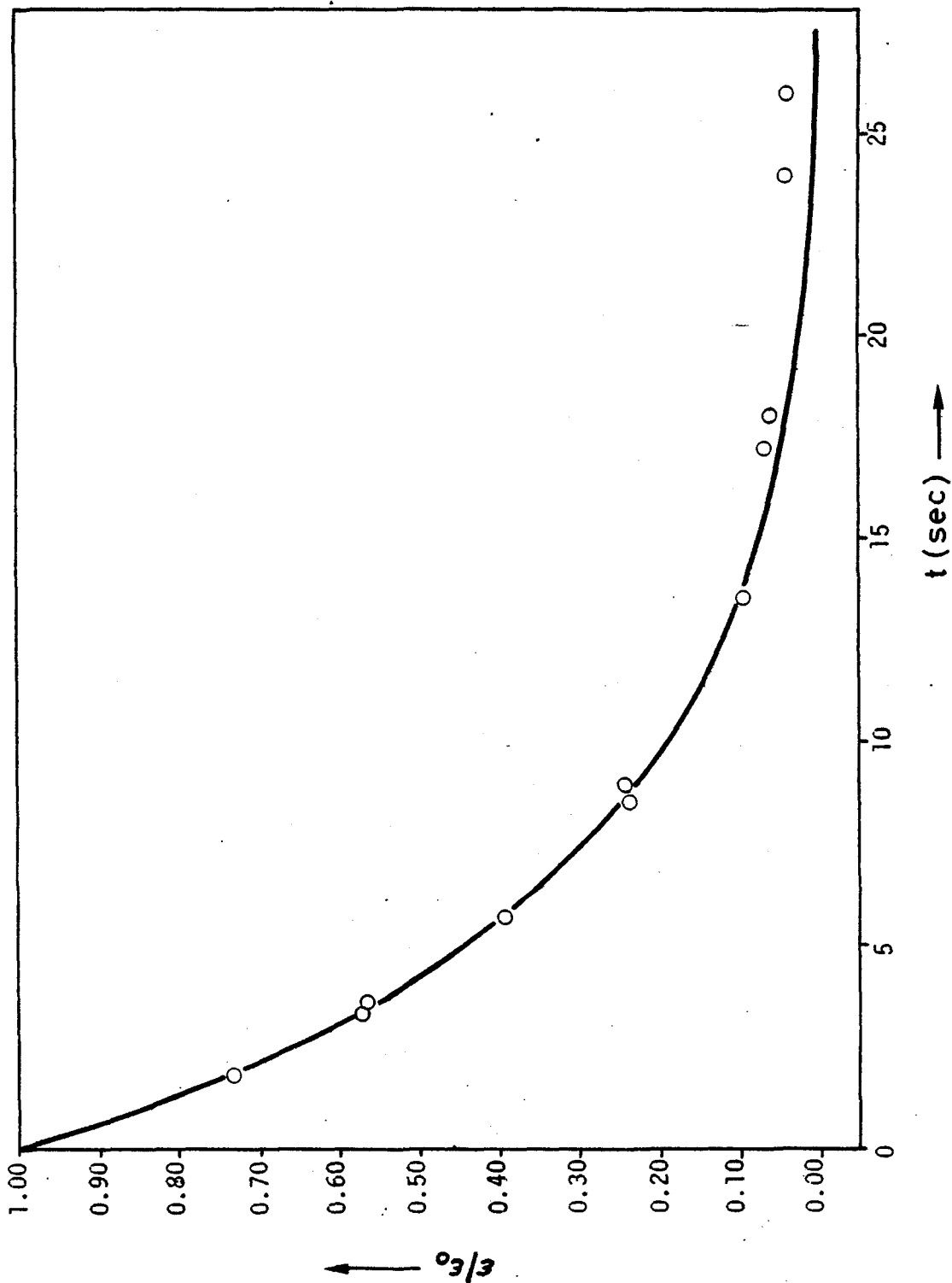


FIG.41. VITESSE DE PLANAGE THEORIQUE (—) ET EXPERIMENTAL (o) EN FONCTION DU TEMPS DE DISSOLUTION A ELECTRODES FIXES EN DISTRIBUTION PRIMAIRE DE COURANT,  $\beta = 95,5^{\circ}$ .



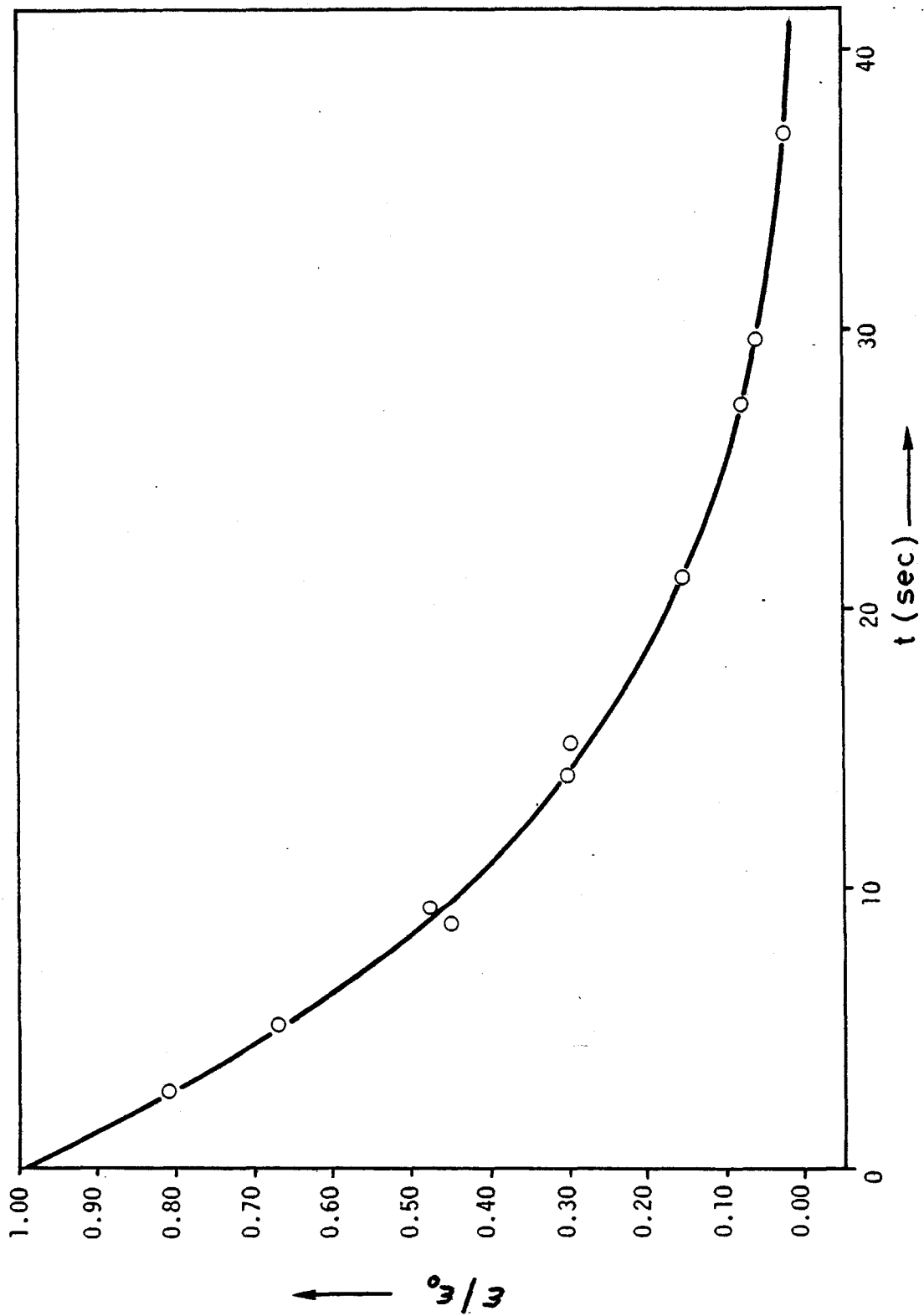


FIG.42. VITESSE DE PLANAGE THEORIQUE (—) ET EXPERIMENTAL (o) EN FONCTION DU TEMPS DE DISSOLUTION A ELECTRODES FIXES AU COURANT LIMITE,  $\beta = 95,5^{\circ}$ .

Pour l'évolution des profils ainsi que leurs états de surface, on se reportera aux micrographies du planage à distance inter-électrode constante (V.1. et V.4.).

## VI. DISCUSSION

### VI.1. VALIDITE ET LIMITES DES HYPOTHESES DE TRAVAIL

Les hypothèses qui servent de support au modèle expérimental et théorique sont nombreuses. La discussion de leur validité individuelle est délicate dans la mesure où, le plus souvent, les effets qu'elles produisent se chevauchent.

Par ailleurs, deux spéculations inexactes peuvent avoir un effet global nul quand leur action se compense. Comme exemple typique, on citera l'action de l'élévation de température et celle du dégagement d'hydrogène sur la conductivité de l'électrolyte.

Néanmoins, au cours de ce travail, on a fait des hypothèses tacites sur l'évaluation numérique des gradients et sur les conditions hydrodynamiques régnant sur un profil triangulaire.

Tout d'abord, le calcul des gradients n'est pas trivial sur les aspérités et dans les vallées d'un profil triangulaire. A ces endroits, ils sont théoriquement nuls ou infinis en distribution primaire de courant.

En réalité et comme l'indique l'équation (42), la valeur numérique d'un gradient est approchée par l'évaluation de la moyenne des gradients de son voisinage immédiat. Cette façon de faire a pour conséquence, par exemple, de rendre finie la valeur d'un gradient qui règne sur un pic d'un profil triangulaire. La précision de cette substitution dépend de la densité des éléments finis.

Parallèlement, le nombre de Wagner n'est jamais nul dans les essais. Cela signifie que sur une aspérité, il y a toujours une surtension, même faible, qui s'oppose à ce que le courant ne devienne infini.

Or, il se trouve qu'apparemment l'effet de cette surtension compense l'approximation du calcul.

Les équations hydrodynamiques (12) et (13) ont été établies pour une surface plane.

Il apparaît au cours des essais, qui se réfèrent au modèle microprofil, que la densité du courant de planage représente en moyenne le 110 % du  $i_L$  calculé.

Ces 10 % supplémentaires peuvent être interprétés en fonction de l'épaisseur de la couche de diffusion. On peut en effet supposer que les autres termes de l'équation de la diffusion convective ( $n$ ,  $D_{ef}$ ,  $c_{sat}$ ) ne dépendent pas de la rugosité de surface.

Dès lors, l'épaisseur de la couche de diffusion fictive serait en moyenne plus faible sur un profil triangulaire que sur une électrode plane.

Il est vraisemblable que la limite entre la couche de diffusion et la solution n'est pas plane comme l'indique la figure 2. En restant schématique, elle serait en réalité ondulée à la même fréquence que le profil triangulaire. Dans l'épaisseur définie par les extrêmes de l'ondulation, il y aurait une contribution de la convection au transport de masse. Cette explication est d'autant plus probable que lors des essais,  $\epsilon_0/\delta \approx 1,15$ .

Si cette rugosité relative ne s'approche pas mieux de la condition idéale qu'implique la situation géométrique du modèle microprofil ( $\epsilon_0/\delta \ll 1$ ), c'est à cause des raisons suivantes :

- Tout d'abord, l'usinage mécanique a des limites. On ne peut pas diminuer autant que l'on voudrait la rugosité initiale. Au-dessous d'une trentaine de microns, la profondeur et la régularité des sillons n'est plus garantie.
- Ensuite, l'épaisseur de la couche de diffusion est, elle aussi, limitée. Pour garantir l'évacuation des produits de réaction et éliminer les calories produites par le passage du courant, il est nécessaire d'assurer une vitesse minimale de l'électrolyte.

A l'opposé, dans la reconstitution d'un modèle macroprofil dont la rugosité relative était pourtant favorable ( $\epsilon_0/\delta = 40$ ), on a remarqué un planage (fig. 37).

L'observation attentive des profils de la figure 37 montrent que la partie supérieure du profil reste triangulaire. En revanche, les vallées s'arron-

dissent avec l'augmentation de la charge électrique.

On peut expliquer schématiquement ce phénomène et par conséquent le planage du profil qui en résulte en postulant que la couche de diffusion reste constante sur la moitié supérieure et s'épaissit sur la moitié inférieure du profil. C'est une situation qui n'est plus en accord avec le modèle de départ.

On peut pousser ce raisonnement plus loin. Lorsque l'angle d'ouverture du profil devient petit, on tend vers une situation de type microprofil sans modifier pour autant les conditions hydrodynamiques.

Autrement dit, bien que partant de modèles dont la situation géométrique est très différente l'une de l'autre, on tend dans la réalité à se rapprocher d'une situation intermédiaire aux modèles microprofil et macroprofil.

Le dernier point de ce paragraphe concerne la valeur des gradients de concentration quand la vitesse de planage est sous contrôle ohmique.

En toute rigueur, dès qu'il y a un courant dans une cellule électrochimique, il y a un gradient de concentration au voisinage de l'électrode. Pourtant, dans les conditions hydrodynamiques utilisées en distribution primaire et secondaire de courant, l'épaisseur de la couche de diffusion est très faible (1,24  $\mu\text{m}$ ). De plus, le courant de planage ne représente au plus que le 9 % du courant limite. Dans ces conditions, il est raisonnable de négliger l'influence du transport de matière sur la vitesse de dissolution. Les points expérimentaux ( $\square$ ) de la figure 25 étendent ce raisonnement à la totalité de la surface, c'est-à-dire dans les vallées comme sur les aspérités du profil.

## VI.2. COMPARAISON AVEC LES SOLUTIONS ANALYTIQUES

Les solutions analytiques de l'équation de Laplace qui s'approchent le mieux des solutions proposées par ce travail sont celles de Wagner (19) et de Fitz-Gerald et McGeough (22). Ces auteurs ont calculé la vitesse de planage

d'un profil sinusoïdal sous les conditions géométriques suivantes :

- une amplitude du profil  $\varepsilon_0$  beaucoup plus petite que sa longueur d'onde  $\lambda$
- la longueur d'onde  $\lambda$  beaucoup plus petite que la distance inter-électrode  $\ell$  (McGeough) ou que l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  (Wagner).

Leur solution commune s'exprime par :

$$\varepsilon/\varepsilon_0 = \exp (-2\pi\Delta\ell/\lambda) \quad (66)$$

avec  $\Delta\ell$  : déplacement moyen de la surface

$\varepsilon$  : rugosité restante après une dissolution d'une épaisseur moyenne  $\Delta\ell$ .

Les conditions géométriques que l'on vient d'énoncer signifient en fait que le profil sinusoïdal est très plat. Dans ces conditions, on peut le remplacer par un profil triangulaire de même amplitude et de même longueur d'onde.  $\lambda$  s'exprime alors en fonction du demi-angle d'ouverture du profil  $\beta/2$  par :

$$\lambda = 2 \varepsilon_0 \operatorname{tg} (\beta/2) \quad (67)$$

Le logarithme décimal de l'équation (66) dans laquelle on remplace  $\lambda$  par sa valeur s'écrit :

$$\log \varepsilon/\varepsilon_0 = - \frac{\pi \Delta\ell}{2,3 \varepsilon_0 \operatorname{tg} (\beta/2)} \quad (68)$$

L'épaisseur moyenne de dissolution  $\Delta\ell$  représente la vitesse moyenne de dissolution  $v$  multipliée par le temps de dissolution  $t$ . En se référant à l'équation (45), on obtient :

$$\Delta l / \varepsilon_0 = t v / \varepsilon_0 = \tau \quad (69)$$

En introduisant l'équation (69) dans l'équation (68), on obtient une formulation de la vitesse de planage analytique qui est identique à la formulation de la vitesse de planage évaluée par MEF [équation (44)].

$$\log \varepsilon / \varepsilon_0 = - \frac{\pi}{2,3 \operatorname{tg} (\beta/2)} \tau \quad (70)$$

Ainsi, on peut définir comme élément de comparaison entre les équations (70) et (44) la pente  $k$  des courbes de planage. Dans les solutions évaluées par MEF,  $k$  se calcule à partir de l'équation (71)

$$k = - (\log \varepsilon / \varepsilon_0) / \tau \quad (71)$$

En prenant comme exemple la figure 12, on constate que  $k$  n'est pas constant sur toutes les courbes. On a choisi de le calculer pour des conditions géométriques qui s'approchent le plus possible des conditions de validité des solutions analytiques. Autrement dit, la pente  $k$  est prise quand  $\varepsilon / \varepsilon_0$  tend vers zéro.

Dans les solutions analytiques,  $k$  est déduit de l'équation (70), et vaut :

$$k = \pi / 2,3 \operatorname{tg} (\beta/2) \quad (72)$$

La figure 43 montre la variation de  $k$  en fonction de l'angle d'ouverture  $\beta$  pour différentes rugosités relatives à distance inter-électrode constante sous distribution primaire de courant (ou tertiaire au courant limite). On constate que la vitesse de planage s'égalise avec l'augmentation de  $\beta$ . Quand  $\beta \rightarrow 180^\circ$  et que  $\varepsilon_0 / \ell \rightarrow 0$ , on s'approche de plus en plus des prévisions analytiques ( $W_a$ ).

A  $\beta = 150^\circ$ , l'approche de  $W_a$  a lieu par des valeurs supérieures. Cela s'explique par le fait que si les rugosités relatives  $\varepsilon_0 / \ell$  des points expérimentaux tendent à devenir petites, elles restent néanmoins toujours plus grandes que celle définie pour  $W_a$  ( $\varepsilon_0 \ll \lambda \ll \ell$ ).

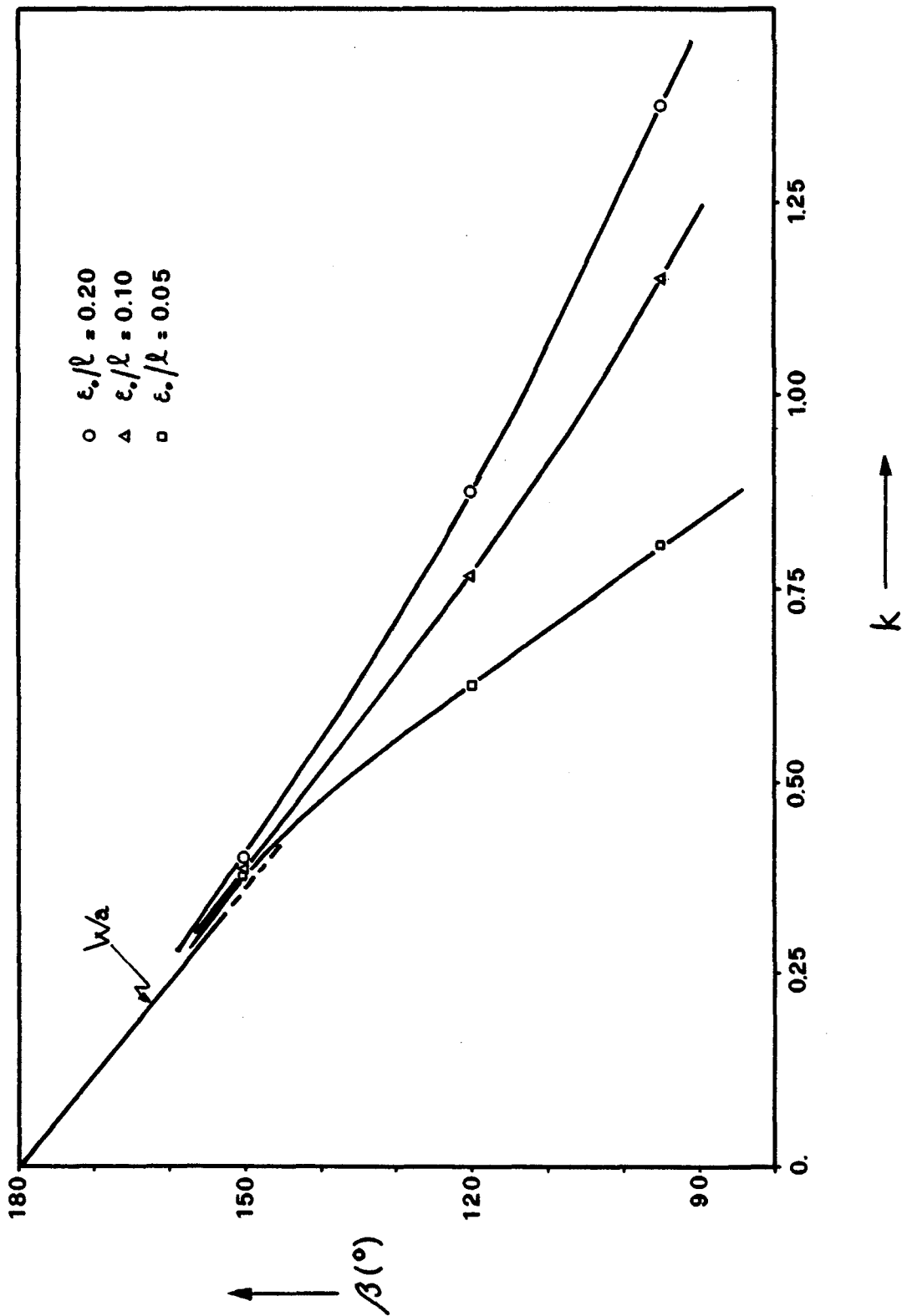


FIG. 43. COMPARAISON DE L'EVALUATION PAR MEF ( $\circ$ ,  $\triangle$ ,  $\square$ ) AVEC UNE SOLUTION ANALYTIQUE ( $W_a$ ) DE LA VITESSE DE PLANAGE ANODIQUE LORSQUE  $\epsilon_0/l \rightarrow 0$  ET QUE  $\beta \rightarrow 180^{\circ}$ .



Bien que ce soit un cas limite dans les conditions géométriques et de polarisation, cette comparaison est un point de repère important pour situer les résultats de ce travail par rapport à des solutions analytiques établies.

On peut mettre en relation avec cette discussion les observations faites à partir des vitesses de planage présentées à la fin du chapitre III. L'allure des courbes laissait supposer qu'il y avait une relation exponentielle entre  $\varepsilon/\varepsilon_0$  et  $\tau$  quand :

$$\varepsilon_0/l \rightarrow 0$$

$$\beta \rightarrow 180^\circ.$$

### VI.3. ETAT DE SURFACE

L'état des surfaces planées s'est révélé être très différent d'une distribution de courant à l'autre. A l'oeil nu, elles apparaissent mates ou brillantes. Le microscope électronique à balayage révèle pourtant des nuances plus subtiles.

Selon le modèle théorique, toutes les surfaces planées devraient avoir une microrugosité résiduelle de dimension atomique ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ), elles devraient donc avoir une apparence lisse et brillante.

En réalité, ces prédictions sont satisfaites seulement lorsque la vitesse de dissolution est contrôlée par le transport de masse et accompagnée d'une précipitation de sels (17, 53, 61, 62). Il apparaît que le courant limite est la seule situation qui rassemble les conditions nécessaires au polissage électrochimique.

En dehors du courant limite ( $i/i_L = 0,95$ ), l'état de surface n'est pas uni-

forme.

Des travaux de brillantage du Ni effectués dans un flow-channel (63) ont montré, dans des conditions de courant similaires, qu'une surface plane est partiellement brillante. La zone polie est en aval de l'échantillon, là où la couche de diffusion est complètement développée.

Si la surface est profilée, on observe une situation différente (fig. 44). Seuls les pics sont polis.

L'explication est que la densité de courant dans les creux n'est pas suffisante ( $i/i_L < 1$ ) pour que la dissolution soit entièrement contrôlée par le transport de masse. Alors que sur les pics, cette condition est remplie ( $i/i_L \geq 1$ ).

Une densité de courant qui se trouve un peu au-dessus du courant limite ( $i/i_L = 1,5$ ) laisse apparaître une microrugosité à l'état naissant (fig. 45). Cette texture en forme de paillettes enchevêtrées n'augmente pourtant pas de façon significative la rugosité moyenne. Elle semble noyée dans le reste de la surface polie.

Ces deux situations qui se situent au voisinage du courant limite illustrent l'effet égalisant et polissant des phénomènes de transport de masse.

Sous distribution primaire de courant, les facteurs cristallographiques ne devraient jouer en principe aucun rôle puisque, par définition, le système est entièrement gouverné par les facteurs géométriques.

Pour expliquer la microrugosité résiduelle constatée sous ces conditions, il faut considérer la valeur locale du nombre de Wagner.

Aux conditions initiales,  $W_a$  était conforme à sa définition pour la distribution primaire de courant ( $W_a = 0,054$ ). Cependant, au fur et à mesure que l'amplitude du profil décroît, la valeur de  $W_a$  augmente. Quand finalement  $\epsilon/\epsilon_0 \approx 0,05$ ,  $W_a \approx 1$  et les conditions de distribution primaire ne sont plus remplies.

Dès lors, la polarisation de l'anode n'est plus négligeable et les facteurs cristallographiques, qui introduisent à l'échelle microscopique une variation locale de la surtension, deviennent significatifs.

En distribution secondaire de courant, bien que l'attaque soit sauvage, on

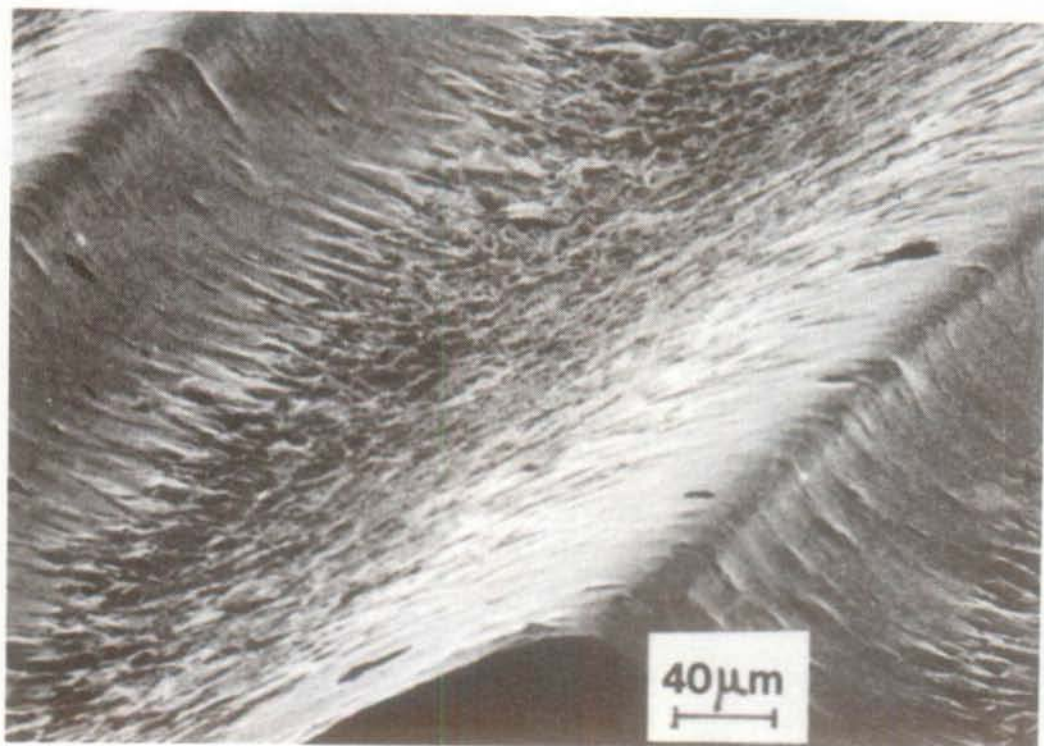


FIG. 44. MICROGRAPHIE ILLUSTRANT LE BRILLANTAGE PARTIEL D'UNE SURFACE  
PROFILÉE TRIANGULAIRE AU VOISINAGE DU COURANT LIMITE  
( $i/i_L = 0,95$ , Ni 200, MACROPROFIL, 15 COULOMBS).

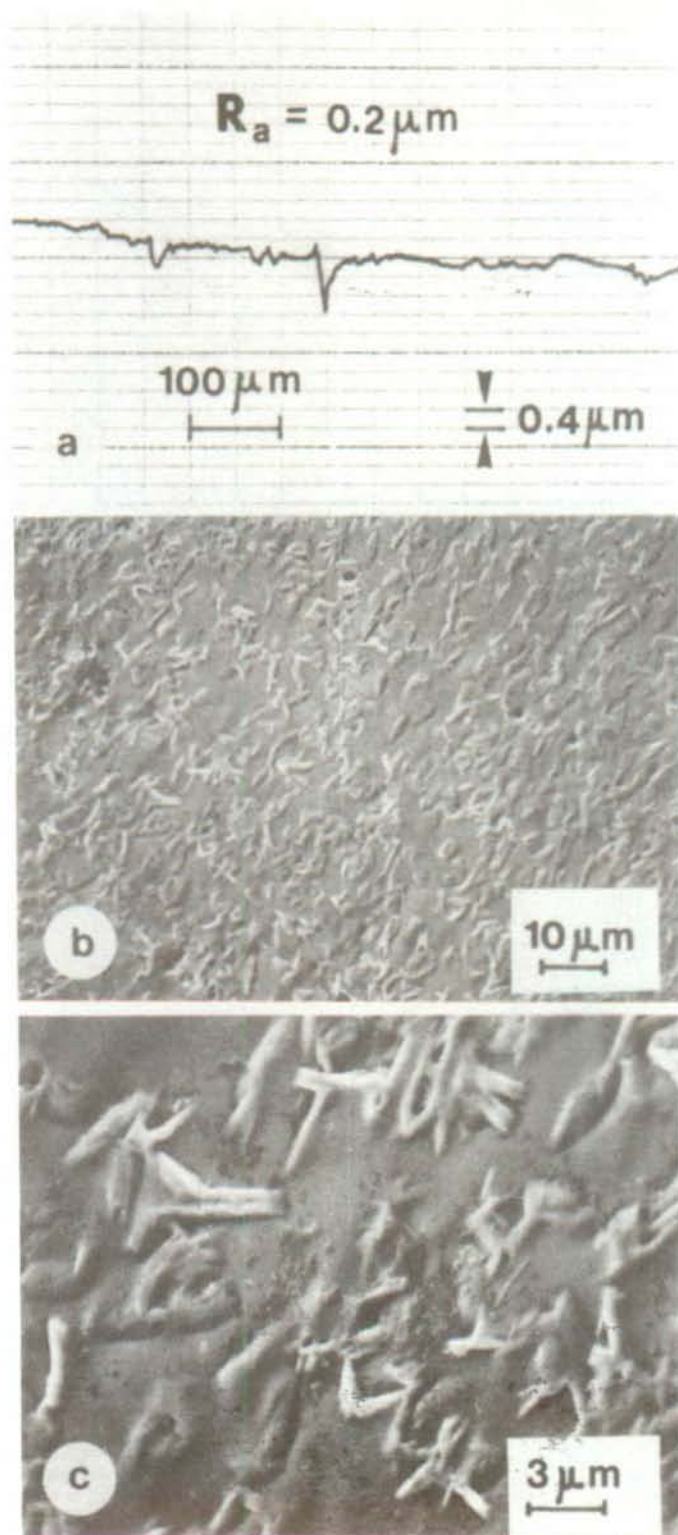


FIG. 45. MICROGRAPHIES ET PROFILOGRAMME ILLUSTRANT LE BRILLANTAGE PARTIEL D'UNE SURFACE AU VOISINAGE DU COURANT LIMITE ( $i/i_L = 1,5, 15$  COULOMBS).

peut tenir qualitativement le même raisonnement. On constate en effet que la rugosité résiduelle augmente avec  $W_a$ .

Au-dessus du courant limite ( $i/i_L = 5$ ), l'observation de la surface laisse supposer que l'attaque est sélective et de même nature qu'en distribution primaire de courant. Dans ce cas, il est probable que les conditions de distribution de courant sont complexes. Pour simplifier, on peut postuler l'existence d'une distribution secondaire qui se superposerait à la distribution tertiaire. En d'autres termes, la vitesse de planage ne serait plus uniquement contrôlée par le transport de masse.

Il ressort de cette discussion que, en dehors du courant limite, l'attaque d'une surface est gouvernée par les facteurs cristallographiques dont l'importance dépend et augmente avec le nombre de Wagner.

Au courant limite, le nombre de Wagner, qui tend à devenir infini, laisserait supposer que l'état de surface devienne complètement ravagé. Or, le transport de matière, qui gouverne sous ces conditions la dissolution du métal, laisse un état de surface brillant.

Puisque l'efficacité au planage, sous des conditions de bords identiques, est aussi bonne en distribution primaire qu'en distribution tertiaire au courant limite, et que l'épaisseur de la couche de diffusion joue le même rôle que la distance inter-électrode, on peut dire que la précipitation de sels à la surface de l'électrode est responsable du brillantage.

Schématiquement, on peut donc se référer au modèle de la figure 5 pour expliquer le polissage électrochimique, quand il y a précipitation et diffusion de produits de réaction vers le sein de la solution.

#### VI.4. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LE CALCUL DE LA VITESSE DE PLANAGE

Lors de la vérification expérimentale de la vitesse de planage calculée, on

utilise une chute ohmique théorique qui est comprise dans la dispersion des mesures expérimentales, soit la chute ohmique ( $\Delta\phi_{\Omega T}$ ) déterminée à partir des droites de Tafel (fig. 24) et de la chute ohmique extrapolée ( $\Delta\phi_{\Omega E}$ ).

L'écart entre les valeurs tabulées de  $\Delta\phi_{\Omega T}$  et  $\Delta\phi_{\Omega E}$  est admissible, compte tenu qu'une différence de 0,1 V sur la chute ohmique ( $\Delta\phi_{\Omega}$ ), utilisée pour le calcul, représente une erreur maximale sur le rapport  $\epsilon/\epsilon_0$  de 2,5 % en distribution primaire de courant et d'environ 9,5% en distribution secondaire de courant. L'estimation de ces pourcentages n'est valable que pour les conditions opératoires de ces deux essais (tableaux I et II).

Lors de la comparaison de ces chutes ohmiques, on constate que la troisième ( $\Delta\phi_{\Omega C}$ ) est notablement supérieure aux deux autres ( $\Delta\phi_{\Omega T}$  et  $\Delta\phi_{\Omega E}$ ).

Cela est vraisemblablement dû au fait que le calcul de  $\Delta\phi_{\Omega C}$  au moyen de l'équation (64) ne tient pas compte des effets de bords qui ont pour conséquence de diminuer la résistance moyenne de l'électrolyte à cause de l'augmentation de la section libre.

Par ailleurs, on constate qu'en distribution secondaire de courant,  $\Delta\phi_{\Omega C}$  est plus proche de  $\Delta\phi_{\Omega T}$  et  $\Delta\phi_{\Omega E}$  qu'en distribution primaire. Cette constatation est cohérente avec l'explication précédente, car l'effet de bord est moins important puisque la distribution de courant est plus uniforme.

## VI.5. OPTIMALISATION DE LA VITESSE DE PLANAGE

En pratique, il n'est pas possible de varier sans précautions les paramètres géométriques car certains sont donnés par les conditions du problème. Il s'agit typiquement de la rugosité qui est fournie par les dimensions des irrégularités de la surface à planer.

Ainsi, l'optimisation de la vitesse de planage se reporte principalement sur le dimensionnement de la distance inter-électrode ou de l'épaisseur de la couche de diffusion. Si  $\ell$  peut être varié dans des proportions très larges, en revanche  $\delta$  a des limites.

Il faut se méfier tout particulièrement d'une épaisseur de couche de diffusion trop faible qui selon les courbes théoriques (fig. 17 et 19) donnerait la meilleure vitesse de planage.

En réalité, elle a un effet contraire. Trop petit,  $\delta$  tend à épouser le contour du profil et par conséquent à diminuer la vitesse de planage.

A l'opposé, une épaisseur de couche de diffusion trop grande conduit à la même conclusion (fig. 17 et 19).

L'optimum est obtenu dans une situation géométrique intermédiaire, à savoir lorsque  $\delta$  est le plus faible possible sans pour autant tomber dans une situation de type macroprofil.

Cet optimum varie de cas en cas. Il est non seulement fonction de la rugosité relative, mais aussi de la viscosité de l'électrolyte.

Les conditions expérimentales reportées aux tableaux III et IV sont représentatives des valeurs des rugosités relatives ( $\epsilon_0/\delta$ ) qui produisent une vitesse de planage optimale en distribution tertiaire au courant limite.

Si techniquement la variation de la distance inter-électrode ne pose pas de problèmes particuliers, il faut se souvenir que plus  $\ell$  est faible et plus l'énergie de pompage, nécessaire à maintenir un débit d'électrolyte convenable, est grande. Par rapport à la vitesse de planage, il y a donc un optimum économique qui ne coïncide pas forcément avec l'optimisation théorique.

Vu strictement dans l'optique du planage anodique, on constate qu'il y a des similitudes entre une distribution tertiaire au courant limite de type macroprofil et une distribution secondaire de courant. L'action égalisante de la surtension est comparable à celle de l'épaisseur de la couche de diffusion. Elles représentent toutes deux des situations géométriques et cinétiques à éviter dans le planage anodique.

Entre une distribution tertiaire au courant limite de type microprofil et une distribution primaire il y a une égalité apparente quant à leur aptitude au planage anodique.

Dans la réalité, les gradients de concentrations sont plus importants que ceux de potentiels parce que l'épaisseur de la couche de diffusion est généralement beaucoup plus faible que la distance inter-électrode. Dans le calcul de la distribution tertiaire au courant limite, la vitesse de planage est, contrairement à la distribution primaire [équation (26)], indépendante de la valence de dissolution du métal, du rendement en courant et de la conductivité [équation (33)].

Sur la base des essais effectués au cours de ce travail, on peut dire que la condition nécessaire et suffisante pour qu'il y ait planage anodique est que la résistance sur un pic soit plus faible que dans un creux. Cette résistance s'oppose au passage du courant ou au transport de matière.



## VII. CONCLUSIONS

L'originalité de ce travail consiste à calculer la vitesse de planage anodique par étapes stationnaires sous distribution primaire et secondaire de courant ainsi que sous distribution tertiaire au courant limite.

La méthode des éléments finis, fréquemment utilisée dans d'autres domaines (47 - 50), est appliquée à l'usinage électrochimique comme moyen d'évaluation de la vitesse de planage.

Sa caractéristique la plus séduisante est une remarquable souplesse d'adaptation aux conditions limites les plus variées.

Il ressort du modèle mathématique que le planage anodique d'une surface est déterminé par les facteurs géométriques et les conditions hydrodynamiques de la cellule électrochimique ainsi que par la cinétique des réactions à l'électrode.

L'optimum de la vitesse théorique du planage d'un profil triangulaire s'obtient en distribution primaire ou tertiaire au courant limite quand la distance inter-électrode ou l'épaisseur de la couche de diffusion est la plus petite et quand l'angle d'ouverture du profil est le plus petit.

Les essais expérimentaux confirment les prévisions théoriques. Cependant, il apparaît que la meilleure efficacité du planage s'obtient sous contrôle de transport de matière dans une situation géométrique intermédiaire aux modèles microprofil et macroprofil.

Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche de diffusion est beaucoup plus petite que la distance inter-électrode de la cellule électrochimique et l'état de surface est meilleur qu'en distribution primaire de courant.

Ce travail confirme qu'il y a deux mécanismes distincts dans le polissage électrochimique.

Lorsque le courant est limité par la solubilité des produits de réaction à l'électrode, la précipitation de sels est responsable du brillantage et la couche de diffusion du planage de la surface d'un métal.

ANNEXE IEstimation de l'effet Joule

Il est utile de s'assurer que l'augmentation de la température produite par l'effet Joule dans l'espace inter-électrode n'affecte pas de façon significative la valeur de paramètres utilisés dans les équations tels que la viscosité, la conductivité et le coefficient de diffusion.

En considérant le cas le plus défavorable, c'est-à-dire des conditions adiabatiques, la variation de la température est donnée par l'équation (73) :

$$\Delta T = \frac{i^2 l}{\kappa \rho_e C_e u} \quad (73)$$

dont  $l$  : longueur de l'électrode (cm)

$\kappa$  : conductivité de l'électrolyte ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

$\rho_e$  : densité de l'électrolyte ( $\text{g/cm}^3$ )

$C_e$  : chaleur spécifique de l'électrolyte ( $\text{J/g}^\circ$ )

$u$  : vitesse d'écoulement de l'électrolyte (cm/sec)

L'évaluation de  $\Delta T$  est effectuée pour toutes les solutions utilisées avec les valeurs suivantes (64) :

	NaNO <sub>3</sub> 2M pH = 5,5	NaNO <sub>3</sub> 2M pH = 1,0	NaCl 5M pH = 6,0
$\kappa$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	0,112	0,138	0,250
$\rho_e$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,11	1,11	1,11
$C_e$ (J/g °)	4,2	4,2	4,2

La longueur de l'électrode est toujours la même et vaut  $l = 0,5$  cm.

Les écarts de température  $\Delta T$  sont rassemblés au tableau VII pour les vitesses d'écoulement de l'électrolyte et les densités de courant utilisées lors des essais.

TABLEAU VII

Estimation de l'effet Joule dans l'espace inter-électrode

Distribution de courant			$i$ (A/cm <sup>2</sup> )	$v$ (cm/sec)	$\Delta T$ (°C)
Primaire			10,0	2230	0,04
Secondaire			3,0	2230	-
Tertiaire	microprofil	Ni	1,25	3	0,2
		Cu	3,55	3	3,5
	macroprofil	au courant limite	25,75	485	1,25
		au-dessus du courant limite	106,5	485	22,5

On peut en conclure que l'effet Joule est négligeable et que par conséquent il n'y a pas de modifications dues à la température à apporter aux résultats présentés.

Il y a pourtant une exception où  $\Delta T$  est d'une vingtaine de degrés. On se souvient que cet essai a été effectué pour voir l'état d'une surface au-dessus du courant limite. Pour que les conclusions qu'on en a tirées restent valables, il suffit de s'assurer que, malgré l'augmentation de température, l'essai s'est bien déroulé au-dessus du  $i_L$  à définir à 47,5°C.

Les paramètres qui dépendent de la température et qui influencent  $i_L$  sont :  $D$ ,  $\delta$  et  $c_{\text{saturation}}$ .

Le coefficient de diffusion est relié à  $\Delta T$  par :

$$D = D_0 (1 + 0,02 \Delta T) \quad (74)$$

Pour  $\Delta T = 22,5^\circ\text{C}$ , le coefficient de diffusion du  $\text{Cu}^{2+}$  vaut :

$$D = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Quant à  $\delta$ , il subit deux variations de sens contraire, celle de  $D$  qui augmente et celle de  $\nu$  qui diminue avec l'élévation de la température. Finalement, pour le régime hydrodynamique utilisé au-dessus du courant limite (turbulent, tableau VI), on a :

$$\delta = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

On a pris, dans le calcul de  $\delta$ , une viscosité à  $45^\circ\text{C}$  de :

$$\nu = 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (64)$$

La concentration de saturation à la même température est estimée à partir du Gmelin (65) et vaut :

$$c_{\text{sat}} = 7,25 \text{ mol/l}$$

De ces valeurs, on peut calculer le courant limite à  $47,5^\circ\text{C}$ .

$$i_L = 39,2 \text{ A/cm}^2$$

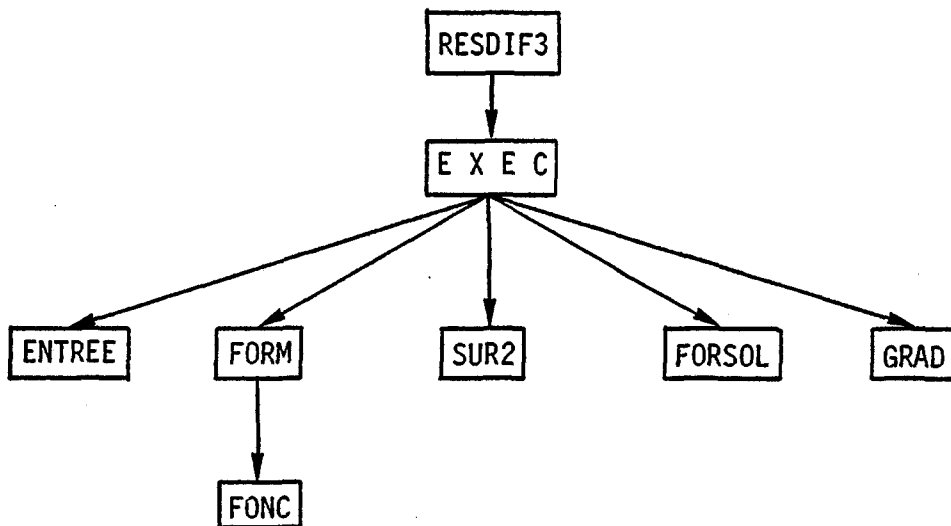
Si la valeur de  $i_L$  est plus grande que celle primitivement calculée, il n'en reste pas moins que l'on se trouve encore largement ( $i/i_L = 2,7$ ) au-dessus du courant limite.

## ANNEXE II

*Listage du programme d'évaluation par MEF de la vitesse de planage anodique sous distribution primaire, secondaire et tertiaire au courant limite*

---

Articulation des sous-programmes



Description des sous-programmes

- \* RESDIF3 : lit les variables entières permettant le calcul des dimensions.
- \* EXEC : programme commandant l'exécution et l'appel des sous-programmes à l'exception de FONC.
- \* ENTREE : sous-programme qui construit toutes les données attachées au domaine et qui modifie les conditions de bords sur les électrodes.  
On donne aussi NEUM = 1 s'il y a des conditions de Neumann et NEUM = 0 dans le cas contraire.
- \* FORM : sous-programme qui construit la matrice de rigidité.



- \* FONC : sous-programme qui construit les données attachées à la matrice de rigidité.
- \* SUR2 : sous-programme de résolution du système linéaire par une méthode de surrelaxation.
- \* FORSOL : sous-programme qui forme la solution en tenant compte des conditions aux limites.
- \* GRAD : sous-programme qui calcule les gradients et le saut de potentiel à l'électrode.  
Il modifie la géométrie de l'anode et imprime les résultats.

#### Présentation du listage

Durant ce travail, on a utilisé trois programmes différents se rapportant à la distribution primaire et secondaire de courant ainsi qu'à la distribution tertiaire au courant limite.

Etant donné que leurs différences sont relativement peu importantes, on a choisi par souci de concision de présenter le listage de la distribution primaire de courant auquel on a ajouté les instructions supplémentaires nécessaires au calcul des deux autres.

Autrement dit, il faut utiliser :

- le programme de base pour la distribution primaire de courant
- le programme de base plus les instructions encadrées par C(2) pour la distribution secondaire de courant.
- le programme de base plus les instructions encadrées par C(3) pour la distribution tertiaire au courant limite.

PROGRAM RESDIF3(INPUT=65,OUTPUT=65)  
COMMON Z(15100)

LA DIMENSION DE Z, C-A-D LIM, DOIT ETRE PLUS GRANDE OU EGALE A  
 $KN**2 + KN*KM + 3*NTE + 7*NTN + 5*NTI + 2*NLN + KM$

DATA LIM / 15100/

READ 60, ITEST, IGAP, ITEMPS

60 FORMAT (3I1)

CALL PLOTS (1,100., ITEST, 0)

READ 2, NN

READ 30, NTN, NLN, NTI, NI, NTE, NLE, KM, KN

2 FORMAT (I5)

30 FORMAT(8I5)

PRINT 50

50 FORMAT(1H1, 9X, 16HPLANAGE ANODIQUE, /, 10X, 16H\*\*\*\*\* , ///, 10

1X,

29HCU 99.9 %,

3//, 10X, 21HDISTRIBUTION PRIMAIRE, //, 10X, 29HPOTENTIEL DE CELLULE CON

4STANT)

C(2) PRINT 50

50 FORMAT(1H1, 9X, 16HPLANAGE ANODIQUE, /, 10X, 16H\*\*\*\*\* , ///, 10

1X,

29HCU 99.9 %,

3//, 10X, 23HDISTRIBUTION SECONDAIRE, //, 10X, 29HPOTENTIEL DE CELLULE C

4ONSTANT)

C(2)

C(3)

PRINT 50

50 FORMAT(1H1, 9X, 16HPLANAGE ANODIQUE, /, 10X, 16H\*\*\*\*\* , ///, 10

1X,

29HCU 99.9 %,

3//, 10X, 22HDISTRIBUTION TERTIAIRE, //, 10X, 30HPRODUIT DE SOLUBILITE C

4ONSTANT)

C(3)

IF(IGAP.GT.0) GO TO 5

PRINT 6

6 FORMAT (/, 10X, 34HDISTANCE INTER-ELECTRODE CONSTANTE)

C(3)

PRINT 6

6 FORMAT (/, 10X, 29HCOUCHE DE DIFFUSION CONSTANTE)

C(3)

GO TO 8

5 PRINT 7

7 FORMAT (/, 10X, 16HELECTRODES FIXES)

8 CONTINUE

IF(ITEMPS.GT.0) GO TO 15

PRINT 16

16 FORMAT(/, 10X, 32HRESULTATS EN TEMPS ADIMENTIONNEL)

GO TO 17

15 PRINT 18

18 FORMAT(/, 10X, 23HRESULTATS EN TEMPS REEL)

17 CONTINUE

NTN=NTN+1

NLN=NLN+1

NTE=NTE+1

NLE=NLE+1

DO 1 JJ=1, NN

C(2)

DO 70 LL=1, 6

C(2)

LECTURE DES VARIABLES ENTIERES PERMETTANT DE DETERMINER  
LES DIMENSIONS DU PROBLEME.

LX = 1  
LY = LX + NTN  
LLEM = LY + NTN  
LNON = LLEM + 3 \* NTE  
LNEL = LNON + NLN  
LR = LNEL + NLN  
LU = LR + KN \* KM  
LF = LU + NTN  
LAA = LF + KM  
LBS = LAA + NTI

```

LCC = LBB + NTI
LDD = LCC + NTI
LFF = LDD + NTI
LG = LFF + NTI
LCL = LG + NTN
LNP = LCL + NTN
LTT = LNP + NTN
LMP = LTT + KN * KN
LETA = LMP + NTN
LGLT = LETA + NTN
LEND = LGLT + NLN
IF (LENC.LE.LJM) GO TO 10
PRINT 2000, LIM, LEND
GO TO 20

```

```

10 CALL EXEC(Z(LX) ,Z(LY) ,Z(LLEM),Z(LNDN),Z(LNEL),Z(LR) ,Z(LU) ,
1 Z(LF) ,Z(LAA) ,Z(LBB) ,Z(LCC) ,Z(LDD) ,Z(LFF) ,Z(LG) ,
2 Z(LCL) ,Z(LNP) ,Z(LTT) ,Z(LMP) ,NTN ,NLN ,NTI ,
3 NI ,NTE ,NLE ,KM ,KN ,JJ ,NN ,
4 KK ,LL ,IJ ,Z(LETA),IGAP ,Z(LGLT),ITEMPS )
2000 FORMAT(1H1, 55HDEPASSEMENT DE LA PLACE RESERVEE DANS LE BLANK COMM
10N (,I5, 47H). IL FAUT REDEFINIR LES INSTRUCTIONS SUIVANTES ,
2/, 80X, 13HCOMMON Z(...),
3/, 80X, 13HDATA LIM/.../,
4/, 38H EN FONCTION DE LA DIMENSION DESIREE =, I6)

```

```

C(2)
70 CONTINUE

```

```

C(2)
1 CONTINUE
CALL PLOT (0.,0.,999)
20 STOP
END

```

```

SUBROUTINE EXEC(X ,Y ,LEM ,NDN ,NEL ,R ,U ,F ,AA ,BB ,
1 CC ,DD ,FF ,G ,CL ,NP ,TT ,MP ,NTN ,NLN ,
2 NTI ,NI ,NTE ,NLE ,KM ,KN ,JJ ,NN ,KK ,LL ,
3 IJ ,ETA ,IGAP ,GLT ,ITEMPS
DIMENSION X(NTN) ,Y(NTN) ,LEM(NTE,3) ,NDN(NLN) ,NEL(NLN)
1 ,R(KN,KM) ,U(NTN) ,F(KM) ,AA(NTI) ,BB(NTI)
2 ,CC(NTI) ,DO(NTI) ,FF(NTI) ,G(NTN) ,CL(NTN)
3 ,NP(NTN) ,MP(NTN) ,TT(KN,KN)

```

LECTURE DES DONNEES AUXILIAIRES

```

NEUM=1
DPSI=0.
ND=16

```

```

IF(LL.GT.1) GO TO 30

```

```

IF (JJ.GT.1) GO TO 30

```

```

READ 101,GL,RU,AL,NLC,NLA,LP
READ 10,AMA,CAPA,ENE,RO,ALPHA,BETA,DENL

```

```

101 FORMAT (3F10.5,3I5)
10 FORMAT (7F10.4)
ALR=AL*3.1416/180.
PL=4*RU*TAN(ALR/2.)
PRINT 40
40 FORMAT (//////,10X,22H DONNEES EXPERIMENTALES,/,10X,22H-----
1 -----)
PRINT 20,GL,RU,AL,CAPA,ENE,AMA,RO
20 FORMAT (//,10X,26HDISTANCE INTER-ELECTRODE =,F10.2,2X,6HMICRON,/,10
1X,26HRUGOSITE =,F10.2,2X,6HMICRON,/,10X,26HANGLE D
2 OUVERTURE =,F10.2,2X,5HDEGRE,/,11X,26HCONDUCTIVITE
3 =,F10.4,2X,10H(OHM.CM)-1,/,10X,26HVALENCE =,
4 F10.2,2X,9HEQUIV/MOL,/,10X,26HMASSE ATOMIQUE =,F10.2,2X,
56HGR/MOL,/,10X,26HDENSITE =,F10.2,2X,6HGR/CM3)
PRINT 25,ALPHA,BETA
25 FORMAT (//,10X,19HPARAMETRES DE TAFEL,/,10X,10HA =,F10.3,2
1X,4HVOLT,/,10X,10HB =,F10.3,2X,4HVOLT)
RUL=RU/GL

```

APPEL DU SOUS-PROGRAMME FOURNISSANT LES DONNEES NECESSAIRES

```

30 CONTINUE
CALL ENTREE ( X, Y, NP, NDN, NEL, LEM, CL, MP, NTN, NLN, NTE, ND,
1 DPSI, NEUM, GL, PL, NLC, NLA, LP, JJ, ETA, LL, CAPA,
2 DENL, RUL, IGAP, GLT )
DO 50 I=1,NTI
AA(I) = BR(I) = CC(I) = DD(I) = FF(I) = 0.0
CONTINUE
CALL FORM(R ,KM ,KN ,F ,NI ,NTI ,AA ,BB ,CC ,OD ,FF ;
1 CL ,NP ,TT ,NTN ,G ,ND ,X ,Y ,LEM ,NDN ,NLE ;
2 NEL ,NLN ,NTE ,NEUM)
DO 160 K=1,NTN
U(K) = 0.
CONTINUE
150 CALL SUR2(NTI ,AA ,BB ,CC ,DD ,FF ,U ,G ,MP ,DPSI,NI ,
1 NTN ,ND )
CALL FORSOL(U,NP,G,CL,NTN)
CALL GRAD (X, Y, U, LEM, NTN, NTE, AMA, CAPA, DELT, ENE, RO, LP,
1 NLC, NLA, GL, JJ, NN, KK, RU, PL, CL, ALPHA, BETA, LL,
2 ETAS, AL, IJ, ETA, RUL, IGAP, GLT, NLN, ITEMPS)
RETURN
END

```

CC  
SUBROUTINE FORSOL (U, NP, G, CL, NTN)  
RECONSTITUTION DU VECTEUR SOLUTION

DIMENSION U(NTN), NP(NTN), G(NTN), CL(NTN)

K=J=0

3 K=K+1

IF(K.EQ.NTN+1) GOTO 4

IF(NP(K)) 1,2,1

2 J=J+1

G(K)=U(J)

GOTO 3

1 G(K)=CL(K)

GOTO 3

4 CONTINUE

DO 5 I=1, NTN

5 U(I)=G(I)

RETURN

END

```

SUBROUTINE FCRM(R ,KM ,KN ,F ,NI ,NTI ,AA ,BB ,CC ,DD ;
1          FF ,CL ,NP ,TT ,NTN ,G ,NO ,X ,Y ,LEM ;
2          NON ,NLE ,NEL ,NLN ,NTE ,NEUM)
DIMENSION X(NTN) ,Y(NTN) ,LEM(NTE,3) ,NDN(NLN) ,NEL(NLN)
1          ,R(KN,KM) ,F(KM) ,AA(NTI) ,BB(NTI) ,CC(NTI)
2          ,DD(NTI) ,FF(NTI) ,G(NTN) ,CL(NTN) ,NP(NTN)
3          ,TT(KN,KN)
DO 105 II=1,KN
DO 105 JJ=1,KM
F(JJ)=0.
105 R(II, JJ)=0.
LIN = MM = N = 0
DO 120 J=1,NLE
NN=NEL(J)
DO 100 I=1,NN
NPI = N + I
N1 = LEM(NPI,1)
N2 = LEM(NPI,2)
N3 = LEM(NPI,3)
X1=X(N1)
X2=X(N2)
X3=X(N3)
Y1=Y(N1)
Y2=Y(N2)
Y3=Y(N3)
DE =ABS((X2-X1)*(Y3-Y1)-(X3-X1)*(Y2-Y1))
T1=Y3-Y1
T2=X1-X3
T3=Y1-Y2
T4=X2-X1
CALL FCNC(A, B, C1, C2, F1, F2, F3, N1, N2, N3, NTN)
TT1=A*T1*T1+B*T2*T2 C2, F1, F2, F3, N1, N2, N3, NTN)
TT2=A*T1*T3+B*T2*T4
TT3=A*T3*T3+B*T4*T4
IF(J.GT.1) GOTO 124
M=0
L=0
GOTO 113
124 IF(J.GT.2) GOTO 112
M=0
L=NDN(1)
GOTO 113
112 M=NDN(J-2)
L=NDN(J-1)
113 M1=N1-M
M2=N2-M
M3=N3-M
L1=N1-L
L2=N2-L
L3=N3-L
L4=M2-MM
L5=M3-MM
M4=L1+MM
M5=L2+MM
F(L1)=F(L1)-DE*((F1/12.)+(F2/24.)+(F3/24.))
F(L2)=F(L2)-DE*((F1/24.)+(F2/12.)+(F3/24.))
F(L3)=F(L3)-DE*((F1/24.)+(F2/24.)+(F3/12.))
DET=6.*DE
IF(NPI.EQ.NTE) DET=1.
T13=T1*T3
T24=T2*T4
T14=T1*T4

```

```

T23=T2*T3
R(L1,M1)=R(L1,M1)+(TT1+2*TT2+TT3)/DET
R(L1,M2)=R(L1,M2)-(TT1+TT2)/DET
R(L1,M3)=R(L1,M3)-(TT3+TT2)/DET
R(L2,M2)=R(L2,M2)+TT1/DET
R(L2,M3)=R(L2,M3)+TT2/DET
R(L3,M3)=R(L3,M3)+TT3/DET
R(L4,M4)=R(L1,M2)
R(L5,M4)=R(L1,M3)
R(L5,M5)=R(L2,M3)
R(L1,M1)=R(L1,M1)+(
(C1+C2)*(T13+T24+T14+T23))/DET
R(L1,M2)=R(L1,M2)-(
(C1+C2)*T13+C1*T23+C2*T14)/DET
R(L1,M3)=R(L1,M3)-(
(C1+C2)*T24+C1*T14+C2*T23)/DET
R(L2,M2)=R(L2,M2)
+(C1+C2)*T13/DET
R(L2,M3)=R(L2,M3)
+(C1*T14+C2*T23)/DET
R(L3,M3)=R(L3,M3)+(
(C1+C2)*T24)/DET
R(L4,M4)=R(L4,M4)-(
(C1+C2)*T13+C1*T14+C2*T23)/DET
R(L5,M4)=R(L5,M4)-(
(C1+C2)*T24+C1*T23+C2*T14)/DET
100 R(L5,M5)=R(L5,M5)+(C1*T23+C2*T14)/DET

```

TRANSFERT

```

IF(J.GT.1) GOTO 114
MM=NDN(1)
GOTO 115

```

```

114 MM=NDN(J)-NDN(J-1)
115 CONTINUE

```

SCHIFT

```

IF(J.GT.1) GOTO 150
ML=0
MO=NDN(2)
GOTO 152
150 IF(J.GT.2) GOTO 151
ML=NDN(1)
MO=NDN(3)-NDN(1)
GOTO 152
151 ML=NDN(J-1)-NDN(J-2)
MO=NDN(J+1)-NDN(J-1)
152 MN=NDN(J+1)-NDN(J)
MLO=ML+MO
DO 300 II=1,MM
DO 300 JJ=1,MLO
300 F(II)=F(II)-R(II,JJ)*CL(JJ+M)

```

MODIFICATION DE LA MATRICE PAR LES CONDITIONS AUX LIMITES

```

DO 506 II=1,KN
DO 506 JJ=1,KN
506 TT(II,JJ)=0.
M7=NDN(J+1)
KK=K=0
507 K=K+1
M8=L+K
IF(M8.GT.M7) GOTO 509
M9=NP(M8)
IF(M9.GT.0) GOTO 507
KKK=ML+K
KK=KK+1
DO 508 I=1,MM
508 TT(I,KK)=R(I,KKK)

```

```

GOTO 507
509 CONTINUE
KK=K+0
510 K=K+1
M8=L+K
IF (M8.GT.M7) GOTO 511
M9=NF(M8)
IF (M9.GT.0) GOTO 510
KK=KK+1
DO 513 I=1,KN
513 TT(KK,I)=TT(K,I)
F(KK)=F(K)
GOTO 510
511 CONTINUE

FORMATION DES VECTEURS AA,BB,CC,DD,FF

IF (NEUM.EQ.0.AND.J.EQ.1) GO TO 515
NII=NI
NR=NO
DO 514 MIN=1,NII
LIN=LIN+1
AA(LIN)=TT(MIN,MIN)
BB(LIN)=TT(MIN,MIN+1)
CC(LIN)=TT(MIN,MIN+NR-2)
DD(LIN)=TT(MIN,MIN+NR-1)
FF(LIN)=F(MIN)
514 CONTINUE
515 CONTINUE
DO 101 II=1,MN
DO 101 JJ=1,MO
F(II)=F(II+MM)
101 R(II,JJ)=R(II+MM,JJ+ML)
118 MK=MN+1
DO 102 II=MK,KN
DO 102 JJ=1,KM
F(II)=0.
102 R(II,JJ)=0.
MO=MN+MM+1
DO 155 II=1,MN
DO 155 JJ=MO,KM
F(II)=0.
155 R(II,JJ)=0.
N = NPI
120 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE FONC(A, B, C1, C2, F1, F2, F3, I, J, K, NTN)
A=B=1.
C1=C2=F1=F2=F3=0.
RETURN
END

```



```

SUBROUTINE SUR2(N ,A ,B ,C ,D ,F ,X ,G ,MP ,DPSI,
1 NI ,NTN ,ND )
1 DIMENSION A(N) ,B(N) ,C(N) ,D(N) ,F(N) ,X(N) ,
1 G(N) ,MP(NTN)
DATA OM, EPS / 1.8, 1.E-4/
II = 1
N1 = NI - 1
180 L = M = 0
E = 0.
R4 = 0.
1 M = M + 1
L = M - (M/N) * N
IF (L.EQ.1) E = 0.
IF (L.EQ.0) L = N
K1 = MP(L) / 10
GO TO (32, 36) , II
32 IF (K1.EQ.3) GO TO 28
GO TO 100
36 IF (K1.EQ.2) GO TO 24
100 J1 = J = ND
R = A(L)
S = X(L)
IF (L - (N - J + 2)) 9, 8, 7
9 R1 = -(B(L) * X(L + 1) + C(L) * X(L + J - 2) + D(L) * X(L + J - 1) - F(L)) / R
IF (L.EQ.1) GO TO 10
GO TO 6
8 R1 = -(B(L) * X(L + 1) + C(L) * X(L + J - 2) - F(L)) / R
GO TO 6
7 IF (L.EQ.N) GO TO 5
R1 = -(B(L) * X(L + 1) - F(L)) / R.
GO TO 6
5 R1 = F(N) / R
6 R2 = -(B(L - 1) * X(L - 1)) / R
R1 = R1 + R2
IF (L.LT.J1 - 1) GO TO 10
R3 = (-C(L - J1 + 2) * X(L - J1 + 2)) / R
R1 = R1 + R3
IF (L.EQ.J - 1) GO TO 10
R3 = (-D(L - J1 + 1) * X(L - J1 + 1)) / R
R1 = R1 + R3
R4 = R1 - S
GO TO 10
24 X(L) = X(L - N1) - DPSI
GO TO 25
28 X(L) = X(L + N1) + DPSI
GO TO 25
10 CONTINUE
X(L) = S + OM * (R1 - S)
E = AMAX1 (ABS (F4), E)
25 IF (L - N) 1, 11, 1
11 IF (E.GT.EPS) GO TO 1
II = II + 1
IF (II.EQ.2) GO TO 160
GO TO 150
160 DO 170 I = 1, N
170 G(I) = X(I)
GO TO 180
150 DO 190 I = 1, N
190 X(I) = (X(I) + G(I)) / 2.
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE ENTREE ( X, Y, NP, NDN, NEL, LEM, CL, MP, NTN, NLN,
1 NTE, ND, DPSI, NEUM, GL, PL, NLC, NLA, LP, JJ,
2 ETA, LL, CAPA, DENL, RUL, IGAP, GLT
)
DIMENSION X(NTN) ,Y(NTN) ,NP(NTN) ,MP(NTN) ,NDN(NLN)
1 ,NEL(NLN) ,LEM(NTE,3) ,CL(NTN) ,T(35) ,V(35)
2 ,ETA(NTN) ,GLT(NLN)

```

INTRODUCTION DU PARAMETRE NEUM QUI DOIT ETRE MIS A 1 POUR  
POUVOIR INTRODUIRE DES CONDITIONS DE NEUMANN SUR LA PREMIERE  
LIGNE DE NOEUDS.

C  
C  
C  
C  
C

C(2)  
C(2)

```
IF(LL.GT.1) GO TO 15
```

```

NTN=NTN-1
NLN=NLN-1
NTE=NTE-1
NLE=NLE-1
IF (JJ.GT.1) GO TO 15
Y(64)=Y(160)=Y(256)=Y(352)=0.
Y(80)=Y(144)=Y(272)=Y(336)=8.33
Y(96)=Y(128)=Y(288)=Y(320)=16.666
Y(112)=Y(304)=25.
Y(48)=Y(176)=Y(240)=Y(368)=-8.33
Y(32)=Y(192)=Y(224)=Y(384)=-16.666
Y(16)=Y(208)=Y(400)=-25.
GLT(1)=GL
NLP=LP*8
NLP1=NLP+1
LPP=LP*2
LPC=LP*4+1
LPP2=LP*6
EL3=PL/NLP
EL4=(3.*GL)/(4.*(NLC-1))
NLNX=NLC+NLA
NLNY=NLP1
NLNY1=NLNY-1
NLC1=NLC+1
L6=NLP*NLNX+1
M7=NLC1+NLP*NLNX
N8=NLNX*NLP1
N10=NLNX*NLNY1
N11=N10+1
DO 5 I=2,NLP1
5 GLT(I)=0.
DO 19 I=1,NLP1
N1=1+(I-1)*NLNX
N2=I*NLNX
DO 19 J=N1,N2
X(J)=(I-1)*EL3
19 CONTINUE
IF(RUL.GT.0.2) GO TO 26
N=0
DO 20 I=1,L6,NLNX
N=N+1
K=NLC+(N-1)*NLNX
M=0
DO 21 J=I,K
M=M+1
21 Y(J)=GL-(M-1)*EL4
20 CONTINUE
N=-1
DO 22 I=NLC1,M7,NLNX
N=N+1
K=NLNX+N*NLNX

```

```

ELP=(GL/4.-Y(K))/NLA
M=0
DO 30 J=I,K
M=M+1
30 Y(J)=GL/4.-M*ELP
22 CONTINUE
GO TO 27
26 CONTINUE
N=0
DO 25 I=1,L6,NLNX
N=N+1
K=NLNX+(N-1)*NLNX
ELP=(GL-Y(K))/(NLNX-1)
M=0
DO 25 J=I,K
M=M+1
25 Y(J)=GL-(M-1)*ELP
27 CONTINUE
DO 10 I=1,NLP1
N=I*NLNX
T(I)=X(N)
10 V(I)=Y(N)
NNL=(NLNX-1)*2
NLE=NLP
NTE=NLE*NNL
DO 37 J=1,NLE
M1=(J-1)*(NLNX-2)
M3=J*(NLNX-1)-(J-1)*1
N1=1+(J-1)*NNL
N2=N1+NLNX-2
N12=N2+1
N22=N2+NLNX-1
DO 38 K=N1,N2
IF(J.GT.LPP.AND.J.LT.LPC) GO TO 1
IF(J.GT.LPP2) GO TO 1
LEM(K,1)=K-M1
LEM(K,2)=K+1-M1
LEM(K,3)=K+1+NLNX-M1
GO TO 38
1 CONTINUE
IF(K.EQ.N2) GO TO 2
LEM(K,1)=K-M1
LEM(K,2)=K+1-M1
LEM(K,3)=K+1+NLNX-M1
GO TO 38
2 CONTINUE
LEM(K,1)=K-M1
LEM(K,2)=K+1-M1
LEM(K,3)=K+NLNX-M1
38 CONTINUE
DO 39 L=N12,N22
IF(J.GT.LPP.AND.J.LT.LPC) GO TO 3
IF(J.GT.LPP2) GO TO 3
LEM(L,1)=L-M3
LEM(L,2)=L+NLNX-M3
LEM(L,3)=L+NLNX+1-M3
GO TO 39
3 CONTINUE
IF(L.EQ.N22) GO TO 4
LEM(L,1)=L-M3
LEM(L,2)=L+NLNX-M3
LEM(L,3)=L+NLNX+1-M3

```

```

GO TO 39
4 CONTINUE
LEM(L,1)=L+1-M3
LEM(L,2)=L+1+NLNX-M3
LEM(L,3)=L+NLNX-M3
39 CONTINUE
37 CONTINUE
15 CONTINUE
DO 50 I=1,NLNY
50 NON(I)=I*NLNX
DO 51 I=1,NLNY1
51 NEL(I)=NNL
DO 52 I=1,NTN
CL(I)=0.
52 NP(I)=MP(I)=0
C(2)
IF(LL.GT.1) GO TO 40
C(2)
DO 54 I=1,M11,NLNX
J=I+NLNX-1
CL(J)=1.
MP(I)=NP(I)=1
54 MP(J)=NP(J)=1
C(2)
GO TO 43
40 CONTINUE
DO 41 I=1,M11,NLNX
J=I+NLNX-1
CL(J)=1. -ETA(J)
MP(I)=NP(I)=1
41 MP(J)=NP(J)=1
GO TO 5
43 CONTINUE
C(2)
NTN=NTN+1
NLN=NLN+1
NTE=NTE+1
NLE=NLE+1
NA=NTN-1
X(NTN)=X(NA)
Y(NTN)=Y(NA)
LEM(NTE,1)=NTN
LEM(NTE,2)=NA
LEM(NTE,3)=NA
CL(NTN)=0.
NP(NTN)=MP(NTN)=1
NON(NLN)=NTN
NEL(NLE)=1
RETURN
END

```

```

1 SUBRCUTINE GRAD ( X, Y, U, LEM, NTN, NTE, AMA, CAPA, DELT, ENE,
2 RO, LP, NLC, NLA, GL, JJ, NN, KK, RU, PL, CL,
3 ALPHA, BETA, LL, ETAS, AL, IJ, ETA, RUL, IGAP,
4 GLT, NLN, ITEMS )
5 DIMENSION X(NTN), Y(NTN), U(NTN), LEM(NTE,3), A(4), B(4), C(4),
  ATAGA(530), DEPY(530), GRAX(530), GRAY(530), AA(4), DDEPY(20),
  W(35), V(35), YV(5), E(200), T(200), DEPM(100),
  TT(200), EE(200), CL(NTN), DENY(530), ETA(NTN),
  DDENY(530), VAL(100), WA(50), DENM(50), OLOG(50),
  GLT(NLN)

```

LP NE PEUT PAS ETRE SUPERIEUR A 6, SINON IL FAUT AUGMENTER Z DE DEPX(Z)

```

LJ=JJ+1
GLT(1)=GL
CF=96448.
K0=10**8*AMA*CAPA/(ENE*CF*RO)
EO=RU
KEO=ENE*CF*RO*EO/(AMA*10**4)

```

```

C(3) K0=10**8*AMA*CDIF/RO
C(3) KEO=10**8*AMA*CDIF/(RO*EO)

```

```

ALR=AL*3.1416/180.
NLP=LP*8
NLP1=NLP+1
NLNX=NLC+NLA
LP1=LP*2
LP2=NLNX*LP1
LP3=LP+1
LP4=NLP1-LP
LP5=NLNX*(LP+1)
L6=NLP*NLNX+1
NLNX1=NLNX-1
NLNXX=NLNX*2
N8=NLNX*NLP1
LP6=N8-(NLNX*LP)
N9=N8-NLNX
EL4=(3.*GL)/(4.*(NLC-1))
NLC1=NLC+1
M7=NLC1+NLP*NLNX
DELT=GL*RU*TAN(ALR/2.)/(NN*CL(LP5)*250.)

```

```

C(2) DELT=GL*RU*TAN(ALR/2.)/(NN*CL(LP5)*CAPA*1515.)

```

```

C(3) DELT=GL*RU*TAN(ALR/2.)/(NN*CL(LP5)*5000.)

```

```

ETAI=0.
DENT=0.
DO 1 I=NLNX,N8,NLNX
DO 4 K=1,3
4 A(K)=B(K)=C(K)=0.
N=0
DO 2 J=NLNX1,NTE,NLNX1
L1=LEM(J,1)
L2=LEM(J,2)
L3=LEM(J,3)
IF(L1.EQ.I) GO TO 3
IF(L2.EQ.I) GO TO 3
IF(L3.EQ.I) GO TO 3
GO TO 2
3 N=N+1
X1=X(L1)
X2=X(L2)
X3=X(L3)
Y1=Y(L1)
Y2=Y(L2)
Y3=Y(L3)
U1=U(L1)
U2=U(L2)

```

```

U3=U(L3)
A(N)=X1*(Y2-Y3)-X2*(Y1-Y3)+X3*(Y1-Y2)
B(N)=U1*(Y2-Y3)-U2*(Y1-Y3)+U3*(Y1-Y2)
C(N)=U1*(X2-X3)-U2*(X1-X3)+U3*(X1-X2)
AA(N)=ABS(A(N))
2 CONTINUE
IF(N.EQ.4) GO TO 13
IF(N.EQ.3) GO TO 6
IF(N.EQ.2) GO TO 7
GRAX(I)=(B(1)*AA(1)/A(1))/AA(1)
GRAY(I)=-(C(1)*AA(1)/A(1))/AA(1)
GO TO 5
7 GRAX(I)=(B(1)*AA(1)/A(1)+B(2)*AA(2)/A(2))/(AA(1)+AA(2))
GRAY(I)=-(C(1)*AA(1)/A(1)+C(2)*AA(2)/A(2))/(AA(1)+AA(2))
GO TO 5
6 GRAX(I)=(B(1)*AA(1)/A(1)+B(2)*AA(2)/A(2)+B(3)*AA(3)/A(3))/
1 (AA(1)+AA(2)+AA(3))
1 GRAY(I)=-(C(1)*AA(1)/A(1)+C(2)*AA(2)/A(2)+C(3)*AA(3)/A(3))/
1 (AA(1)+AA(2)+AA(3))
GO TO 5
13 GRAX(I)=(B(1)*AA(1)/A(1)+B(2)*AA(2)/A(2)+B(3)*AA(3)/A(3)+
1 B(4)*AA(4)/A(4))/(AA(1)+AA(2)+AA(3)+AA(4))
GRAY(I)=-(C(1)*AA(1)/A(1)+C(2)*AA(2)/A(2)+C(3)*AA(3)/A(3)+
1 C(4)*AA(4)/A(4))/(AA(1)+AA(2)+AA(3)+AA(4))
5 CONTINUE
DENY(I)=-CAPA*GRAY(I)
DDENY(I)=ABS(DENY(I)*10**4)
C(2)
ETA(I)=ALPHA+BETA*ALOG10(DDENY(I))
C(2)
DEPX=KO*DELT*GRAX(I)
DEPY(I)=KO*DELT*GRAY(I)
DENT=DENT+DDENY(I)
1 CONTINUE
C(2)
IF(LL.LT.6) GO TO 20
C(2)
DENM(JJ)=DENT/NLP1
M=0
DO 10 I=LP5,LP6,LP2
M=M+1
10 DDEPY(M)=DEPY(I)
DEPM(JJ)=(DDEPY(1)+DDEPY(2)+DDEPY(3)+DDEPY(4))/4.
VAL(JJ)=DEPM(JJ)/DELT
IF(IGAP.EQ.1) GO TO 23
DO 12 I=NLNX,N8,NLNX
12 Y(I)=Y(I)+DEPY(I)-DEPM(JJ)
GO TO 21
23 CONTINUE
DO 22 I=NLNX,N8,NLNX
22 Y(I)=Y(I)+DEPY(I)
C(3)
22 Y(I)=Y(I)+DEPY(I)-DEPM(JJ)+((GL**3+GL**2*DEPM(JJ))(1+LAR*DEPM(JJ)/
1 (LAR*GL+GL**2+GL*DEPM(JJ))))** .33333-G
C(3)
GLTT=0.
DO 28 I=LP3,LP4,LP1
K=I*NLNX
28 GLTT=GLTT+(Y(1)-Y(K))/4.
GLT(LJ)=GLTT
21 CONTINUE
DO 30 I=1,NLP1
N=I*NLNX
W(I)=X(N)
30 V(I)=Y(N)
N=0
DO 19 I=1,NLP1,LP1
N=N+1
19 YV(N)=V(I)
ET=(YV(2)+YV(4))/2.-(YV(1)+YV(3)+YV(5))/3.
E(LJ)=ET/E0

```

```
IF(ITEMPS.EQ.1) GO TO 42
T(LJ)=CAPA*JJ*DELT*CL(LP5)*10**4/(KEO*GL)
```

```
C(3) T(LJ)=KEO*JJ*DELT*CL(LP5)/GL
```

```
C(3)
```

```
GO TO 41
42 T(LJ)=JJ*DELT
41 CONTINUE
WA(JJ)=CAPA*BETA*10**4/(2.3*ET*DENM(JJ))
IF(E(LJ).LT.0.) GO TO 24
OLOG(LJ)=ALOG10(E(LJ))
24 CONTINUE
IF(RUL.GT.0.2) GO TO 26
N=0
DO 15 I=1,L6,NLNX
N=N+1
K=NLC+(N-1)*NLNX
M=0
DO 15 J=I,K
M=M+1
15 Y(J)=GL-(M-1)*EL4
N=0
DO 16 I=NLC1,M7,NLNX
N=N+1
K=N*NLNX
ELP=(GL/4.-Y(K))/NLA
M=0
DO 17 J=I,K
M=M+1
17 Y(J)=GL/4.-M*ELP
16 CONTINUE
GO TO 27
26 CONTINUE
N=0
DO 25 I=1,L6,NLNX
N=N+1
K=NLNX+(N-1)*NLNX
ELP=(GL-Y(K))/(NLNX-1)
M=0
DO 25 J=I,K
M=M+1
25 Y(J)=GL-(M-1)*ELP
27 CONTINUE
IF(JJ.LT.NN) GO TO 20
E(1)=1.
T(1)=0.
EMIN=0.
TMIN=0.
N1=NN+1
DEPT=0.
DENMT=0.
DO 8 I=1,NN
DENMI=DENMT+DENM(I)
8 DEPT=DEPT+ABS(DEPM(I))
VA=DEPT/(DELT*NN)
DENMM=CAPA*CL(LP5)*10**4/GL
WAI=CAPA*BETA*10**4/(2.3*EO*DENMM)
PRINT 100,CL(NLNX)
100 FORMAT(//,10X,25HPOTENTIEL DE L'ANODE =,F10.3,2X,4HVOLT)
PRINT 60,DEPT,VA,WAI,DENMM,DELT
60 FORMAT(///,10X,19HPARAMETRES CALCULES,/,10X,19H-----
1,/,10X,32HPAISSEUR DISSOUTE =,F10.3,2X,6HMICRON,/,10X
2X,32HVITESSE MOYENNE DE DISSOLUTION =,F10.3,2X,10HMICRON/SEC,/,10X
3,32HPARAMETRE DE WAGNER =,F10.3,/,10X,32HDENSITE DE COU
4RANT GEOMETRIQUE =,F10.3,2X,5HA/CM2,/,10X,32HINCREMENT DE TEMPS
5 =,F10.2,2X,5H(SEC))
```

```

C(3)
PRINT 100,CL(NLNX)
100 FORMAT(//,10X,26HPRODUIT DE SOLUBILITE      =,E10.3,2X,7HMOL/CM3)
PRINT 60,DEPT,VA,DENMM,DELT
60 FORMAT(///,10X,19HPARAMETRES CALCULES,/,10X,19H-----
1,/,10X,32HEPAISSEUR DISSOUTE      =,F10.3,2X,6HMICRON,/,10
2X,32HVITESSE MOYENNE DE DISSOLUTION =,F10.3,2X,10HMICRON/SEC,/,10X
3,32HDENSITE DE COURANT GEOMETRIQUE =,E10.3,2X,5HA/CM2,/,10X,32HINC
4REMENT DE TEMPS                      =,F10.2,2X,5H(SEC))

```

```

C(3)
EMAX =1.
TMAX=T(N1)
DE=EMAX/15.
DT=TMAX/30.
CALL PLOT (10.,4.,-3)
CALL SYMBOL (5.,19.,0.7,25HEPS(T)/EPS(0) = F(T), EF.,0.,25)
CALL SYMBOL (5.,18.,0.4,43H*****
1****,0.,43)
CALL SYMBOL (5.,15.5,0.3,9HEPS(0) = ,0.,9)
CALL SYMBOL (15.,15.5,0.3,8HALPHA = ,0.,8)
CALL AXIS (0.,0.,30.,0.,TMIN,DT,5HT (S),5)
CALL AXIS (0.,0.,15.,90.,EMIN,DE,13HEPS(T)/EPS(0),-13)
CALL NUMBER (7.5,15.5,0.3,RU,0.,2)
CALL NUMBER (17.2,15.5,0.3,AL,0.,2)
CALL LINE (T(1),E(1),N1,1,-1,TMIN,DT,EMIN,DE,0.)
PRINT 70
70 FORMAT(////////,50X,17H R E S U L T A T S,/,50X,17H*****
1////////,5X,13HEPS(T)/EPS(0),5X,17HLOG(EPS(T)/EPS(0),5X,5HTEMPS,5X,2
22HVITESSE DE DISSOLUTION,5X,15HPARAMETRE DE WA,5X,18HDENSITE DE CO
3URANT,/)
PRINT 50,(E(I),OLOG(I),T(I),VAL(I),WA(I),DENM(I),I=1,N1)
50 FORMAT(9X,F5.2,13X,F7.2,10X,F6.2,10X,F8.3,18X,F6.3,15X,F7.3)

```

```

C(3)
PRINT 70
70 FORMAT(////////,50X,17H R E S U L T A T S,/,50X,17H*****
1////////,5X,13HEPS(T)/EPS(0),5X,17HLOG(EPS(T)/EPS(0),5X,5HTEMPS,5X,2
22HVITESSE DE DISSOLUTION,5X,18HDENSITE DE COURANT,/)
PRINT 50,(E(I),OLOG(I),T(I),VAL(I),DENM(I),I=1,N1)
50 FORMAT(9X,F5.2,13X,F7.2,8X,F8.2,11X,F8.3,17X,E10.3)

```

```

C(3)
20 CONTINUE
RETURN
END

```



## RESUME

La vitesse de planage anodique d'un profil triangulaire est calculée par étapes stationnaires sous conditions d'usinage électrochimique (UEC) en distribution primaire et secondaire de courant ainsi qu'en distribution tertiaire au courant limite. Dans ces conditions, la vitesse de planage est soit sous contrôle ohmique, soit sous contrôle de transport de matière. La méthode des éléments finis (MEF) est utilisée comme technique d'évaluation de la distribution de courant.

Deux situations physiques différentes sont simulées, l'une où la distance inter-électrode reste constante au cours du planage, l'autre où les électrodes sont fixes. La première situation nécessite que la vitesse de dissolution de l'anode soit compensée, au contraire de la deuxième où la distance inter-électrode augmente au fur et à mesure que l'anode se dissout.

Les résultats issus de ce modèle théorique sont représentés par la variation de la vitesse de planage exprimée sous forme adimensionnelle en fonction des paramètres géométriques et des conditions hydrodynamiques de la cellule ainsi que de la cinétique des réactions à l'électrode. Pour ne pas trahir les conditions UEC, on a tenu compte de la loi cinétique de Tafel. Il ressort des résultats théoriques que la vitesse optimale de planage anodique d'un profil triangulaire s'obtient, à distance inter-électrode constante, en distribution primaire de courant ou tertiaire au courant limite quand la distance inter-électrode ou l'épaisseur de la couche de diffusion est la plus petite et quand l'angle d'ouverture du profil est le plus aigu.

Parallèlement, un modèle expérimental a été développé pour tester les prévisions issues du modèle mathématique. Les conditions UEC sont reproduites dans un canal rectangulaire permettant une convection forcée (flow-channel). On s'est servi d'un moteur pas-à-pas ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ) pour les essais où la distance inter-électrode est constante au cours de l'usinage.

Les résultats obtenus représentent la régression de la rugosité en fonction du temps de dissolution. L'évolution du profil ainsi que l'état de surface final sont illustrés par des micrographies prises au microscope électronique à balayage et des profilogrammes effectués par un rugosimètre.

Les essais entrepris confirment les prévisions théoriques et en plus caractérisent l'état de surface qui, selon la distribution de courant, peut être mate ou brillant. Ainsi, il apparaît que la distribution tertiaire au courant limite est plus favorable au planage anodique que la distribution primaire de courant car l'épaisseur de la couche de diffusion est généralement beaucoup plus petite que la distance inter-électrode. De plus, au courant limite, on observe un brillantage de la surface.

Finalement, on peut déduire des résultats tant théoriques qu'expérimentaux que, dans le mécanisme complexe du polissage électrochimique, la précipitation de sels est responsable du brillantage et la couche de diffusion du planage d'une surface lorsque le courant est limité par la solubilité des produits de réaction à l'électrode.

SYMBOLES

- $A$  : surface réelle de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )  
 $A_0$  : surface géométrique de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )  
 $C_e$  : chaleur spécifique de l'électrolyte ( $\text{J/g}^0$ )  
 $c_i$  : concentration à l'interface métal-solution ( $\text{mol/cm}^3$ )  
 $c_s$  : concentration au sein de la solution ( $\text{mol/cm}^3$ )  
 $c_{\text{sat}}$  : concentration de saturation ( $\text{mol/cm}^3$ )  
 $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
 $D_{\text{ef}}$  : coefficient de diffusion efficace ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
 $D_h$  : diamètre hydraulique (cm)  
 $F$  : constante de Faraday (96 500 C/équiv.)  
 $h$  : épaisseur de métal déposé (cm)  
 $h_r$  : épaisseur de métal déposé dans une dépression (cm)  
 $I$  : intensité de courant (A)  
 $i$  : densité de courant ( $\text{A/cm}^2$ )  
 $i_A$  : densité de courant anodique ( $\text{A/cm}^2$ )  
 $i_L$  : densité de courant limite ( $\text{A/cm}^2$ )  
 $i_m$  : densité de courant moyenne ( $\text{A/cm}^2$ )  
 $L$  : longueur caractéristique du système (cm)  
 $l$  : longueur de l'électrode (cm)  
 $\ell$  : distance inter-électrode (cm)  
 $M$  : masse atomique (g/mol)  
 $n$  : nombre d'équivalents transférés par mol (équiv./mol)  
 $Nu$  : nombre de Nusselt  
 $R_a$  : rugosité moyenne (cm)  
 $Re$  : nombre de Reynolds  
 $R_s$  : réflexion spéculaire  
 $R_t$  : réflexion totale  
 $Sc$  : nombre de Schmidt  
 $S_i$  : surface d'un triangle  $i$  ( $\text{cm}^2$ )  
 $T$  : température ( $^0\text{C}$  ou  $^0\text{K}$ )  
 $t$  : temps de dissolution (sec)  
 $U$  : tension appliquée (V)  
 $u$  : vitesse d'écoulement de l'électrolyte (cm/sec)  
 $v$  : vitesse de dissolution (cm/sec)

- $v_a$  : vitesse de dissolution d'une aspérité (cm/sec)  
 $v_v$  : vitesse de dissolution d'une vallée (cm/sec)  
 $Wa$  : nombre de Wagner  
  
 $\beta$  : angle d'ouverture d'un profil triangulaire ( $^\circ$ )  
 $\delta$  : épaisseur de la couche de diffusion (cm)  
 $\varepsilon_0$  : rugosité initiale du profil (cm)  
 $\eta_a$  : surtension d'activation (V)  
 $\eta_c$  : surtension de concentration (V)  
 $\theta$  : rendement en courant de la réaction de dissolution  
 $\kappa$  : conductivité de l'électrolyte ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )  
 $\lambda$  : longueur d'onde (cm)  
 $\nu$  : viscosité cinématique ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
 $\rho$  : densité du métal ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 $\rho_e$  : densité de l'électrolyte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 $\tau$  : temps de dissolution adimensionnel  
 $\phi$  : potentiel électrique (V)  
 $\phi_{iA}$  : potentiel à l'interface de l'anode (V)  
 $\phi_{iC}$  : potentiel à l'interface de la cathode (V)  
 $\phi_m$  : potentiel du métal (V)  
 $\Delta c$  : écart de concentration pris aux extrémités de la couche de diffusion ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $\Delta\phi$  : saut de potentiel à l'interface d'une électrode (V)  
 $\Delta\phi_A$  : saut de potentiel à l'interface de l'anode (V)  
 $\Delta\phi_C$  : saut de potentiel à l'interface de la cathode (V)  
 $\Delta\phi_{\text{éq}}$  : saut de potentiel lorsque la réaction électrochimique est à l'équilibre (V),  $i = 0$   
 $\Delta\phi_{\Omega}$  : chute ohmique (V), fig. 23  
 $\Delta\phi_{\Omega C}$  : chute ohmique (V), calculée par équation (64)  
 $\Delta\phi_{\Omega E}$  : chute ohmique (V), extrapolée p. 59  
 $\Delta\phi_{\Omega T}$  : chute ohmique (V), déduite des droites de Tafel p. 58

## REFERENCES

---

- (1) D. Landolt, Usinage et polissage électrochimiques, Techniques de l'ingénieur, Paris, D 950 (1979)
- (2) J.F. Wilson, Practice and Theory of Electrochemical Machining, Wiley-Interscience (1971)
- (3) J.A. McGeough, Principles of Electrochemical Machining, Chapman and Hall (1974)
- (4) W.J.Mc.G. Tegart, Polissage électrolytique et chimique des métaux, Dunod Paris (1960)
- (5) J. Newman, Electrochemical Systems, Prentice-Hall (1973)
- (6) N. Ibl, Distribution de courant dans les systèmes électrochimiques, Techniques de l'ingénieur, Paris, D 902 (1976)
- (7) J. Newman, Ind. Eng. Chem., 60, 12 (1968)
- (8) R.E. Acosta, Transport Processes in High Rate Electrolysis, Ph.D. Thesis, Univ. of California, Berkeley, LBL Report No. 2242 (1974)
- (9) R. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, Wiley-Interscience (1966)
- (10) R.G. Deissler, NACA Report 1210 (1955)
- (11) P. Van Shaw, L.P. Reiss, T.J. Hanratty, AIChE, 9, 362 (1963)
- (12) D. Landolt, Rev. Sci. Instr., 43, 592 (1972)

- (13) M. Datta, Thèse No. 222, EPF Lausanne (1975)
- (14) I. Epelboin, Proc. of Surface 66, Forster Verlag, Zurich, 161 (1966)
- (15) T.P. Hoar, G.P. Rothwell, Electrochem. Acta, 9, 135 (1964)
- (16) H.F. Walton, J.E.C.S., 97, 219 (1950)
- (17) K. Kojima, C.W. Tobias, J.E.C.S., 120, 1026 (1973)
- (18) W.C. Elmore, J. Appl. Physics, 11, 797 (1940)
- (19) C. Wagner, J.E.C.S., 101, 225 (1954)
- (20) J. Edwards, J.E.C.S., 100, 189C (1953)
- (21) J. Edwards, J.E.C.S., 100, 223C (1953)
- (22) J.M. Fitz-Gerald, J.A. McGeough, J. Inst. Math. and Applic., 5, 387 (1969)
- (23) O. Kardos, D.G. Foulke, Adv. Electrochemistry and Electrochemical Eng., 2, Ed. C.W. Tobias (1962)
- (24) F.A. Lowenheim Editor, Modern Electroplating, 2nd Edition, Wiley-Interscience (1963)
- (25) N. Ibl, Proc. of Surface 66, Forster Verlag, Zürich, 48 (1966)
- (26) J. Schulz-Harder, Doctoral Thesis, Technische Universität, Berlin, D 83 (1971)
- (27) O. Kardos, Plating, 61, 129, 229, 316 (1974)
- (28) R. Weil, R.A. Paquin, J.E.C.S., 107, 87 (1960)

- (29) T.P. Hoar, J.A.S. Mowat, *Nature*, 165, 64 (1950)
- (30) T.P. Hoar, T.W. Farthing, *Nature*, 169, 324 (1952)
- (31) M. Daguenet, M. Froment, *C.R. Acad. Sc., Paris*, 260, 5534 (1965)
- (32) C. Kasper, *Trans. Electrochem. Soc.*, 77, 365 (1940), 78, 131 (1940),  
82, 153 (1942)
- (33) C. Wagner, *J.E.C.S.*, 98, 116 (1951)
- (34) C. Wagner, *Plating*, 48, 997 (1961)
- (35) N.P. Gnusin, N.P. Poddubnyi, E.N. Rudenko, A.G. Fomin, *Elektrokhimiya*,  
1, 452 (1965)
- (36) W.R. Parrish, J. Newman, *J.E.C.S.*, 116, 169 (1969)
- (37) W.R. Parrish, J. Newman, *J.E.C.S.*, 117, 43 (1970)
- (38) R.N. Fleck, MS Thesis, Univ. of California, Berkeley (1964)
- (39) R.H. Rousselot, *Traitements de surface contre la corrosion*, Forster  
Verlag Bâle, 39 (1966)
- (40) R.H. Rousselot, *J. Rech. CNRS*, 47, 141 (1959)
- (41) J.A. Klingert, S. Lynn, C.W. Tobias, *Electrochem. Acta*, 9, 297 (1964)
- (42) J. Riggs, Ph. D. Thesis, Univ. of California, Berkeley (1977)
- (43) L.C. Wellford, R.M. Ayer, *Int. J. Num. Methods in Eng.*, 11, 933 (1977)
- (44) F.M. Orr, L.E. Scriven, *J. Fluid Mech.*, 84, 145 (1978)

- (45) J.J. Oden, Finite Elements of Non-linear Continua, McGraw-Hill Book Co., New-York (1972)
- (46) R. Alkire, T. Bergh, J.E.C.S., 125, 1981 (1978)
- (47) O. Zienkiewicz, La méthode des éléments finis, Ediscience, Paris (1973)
- (48) O. Zienkiewicz, Appl. Mech. Rev., 23, 249 (1970)
- (49) G. Strand, G. Fix, An Analysis of Finite Element Method, Prentice-Hall (1973)
- (50) D.H. Norrie, G. de Vries, The Application of the Finite Element Technique to Potential Flow Problems, Part I, II, III, Univ. Calgary, Dept. Mech. Eng. (1969-1973)
- (51) H. Froidevaux, Mode d'emploi d'un programme de résolution de problèmes aux limites, EPF, Dpt. Math., Lausanne (1974)
- (52) D. Landolt, R.H. Muller, C.W. Tobias, J.E.C.S., 118, 40 (1971)
- (53) D. Landolt, R.H. Muller, C.W. Tobias, J.E.C.S., 116, 1384 (1969)
- (54) K. Kinoshita, D. Landolt, R.H. Muller, C.W. Tobias, J.E.C.S., 117, 1246 (1970)
- (55) M. Datta, D. Landolt, Corr. Sci., 13, 187 (1973)
- (56) M. Datta, D. Landolt, "On the Role of Mass Transport in High Rate Dissolution of Iron and Nickel in ECM Electrolytes", en public. Electrochem. Acta.
- (57) D. Landolt, R. Acosta, R.H. Muller, C.W. Tobias, J.E.C.S., 117, 839 (1970)
- (58) B.N. Kabanov, N.N. Tomashova, I.G. Kiseleva, Elektrokimiya, 6, 612 (1970)



- (59) D.Landolt, R.H. Muller, C.W. Tobias, J.E.C.S., 118, 36 (1971)
- (60) R. Sautebin, H. Froidevaux, D. Landolt, J.E.C.S., 127, 1096 (1980)
- (61) T.P. Hoar, The Anodic Behavior of Metals, 2, Ed. J. O'M. Bockris, 262 (1959)
- (62) M. Datta, D. Landolt, J. Appl. Electrochem., 7, 247 (1977)
- (63) M. Datta, D. Landolt, J.E.C.S., 122, 1466 (1975)
- (64) Handbook of Chem. and Phys., 53rd Ed. (1972-1973)
- (65) Gmelin, Handbuch der Anorg. Chemie, 8, Aufl. System Nr 60, Teil B, 165 (1958)

## CURRICULUM VITAE

Raoul SAUTEBIN

né le 21 août 1948 à Delémont (Jura)

marié, 2 enfants

- 1962 entrée au collège St-Charles de Romont (FR) en section latin-grecque
- 1964 collège-lycée de St-Maurice (VS) en section classique
- 1970 maturité fédérale type B
- 1971 école d'officiers, Bière (VD)
- 1975 diplôme d'ingénieur-chimiste présenté au Département de Chimie de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.  
Travail de diplôme sur l'"Initiation des piqûres dans les couches d'oxyde d'aluminium en milieu chlorure", chez le Professeur Dr D. LANDOLT.
- 1976 assistant et doctorant chez le Professeur Dr D. LANDOLT au Département des Matériaux
- 1977 école centrale IA à Drognens (FR)