

# ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURATION DU VERRE PAR ÉTINCELAGE ASSISTÉ PAR ATTAQUE CHIMIQUE: UNE APPROCHE ÉLECTROCHIMIQUE

THÈSE N° 2691 (2002)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

SECTION DE MICROTECHNIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

**Valia FASCIO**

ingénieur de l'Ecole Centrale de Nantes, France  
et de nationalité française

acceptée sur proposition du jury:

Prof. H. Bleuler, directeur de thèse

Prof. C. Cominellis, rapporteur

Dr H. Langen, rapporteur

Prof. V. Stankovic, rapporteur

Lausanne, EPFL  
2003



---

A David,  
A Laetitia, A Papé  
A mes parents et grands-parents





---

## Table des matières

Remerciements .....	v
Version Abrégée.....	vii
Abstract .....	ix
Liste de symboles.....	xi
<b>CHAPITRE I</b> Introduction .....	<b>1</b>
I.1. Contexte.....	<b>1</b>
I.2. Motivation et Objectifs .....	<b>1</b>
I.3. Fil d'Ariane .....	<b>2</b>
I.4. Originalité de la thèse .....	<b>3</b>
<b>CHAPITRE II</b> Le verre .....	<b>5</b>
II.1. Introduction .....	<b>5</b>
II.2. Structure et propriétés .....	<b>5</b>
II.3. Les mécanismes d'attaque chimique du verre par une solution <i>alcaline</i> .....	<b>11</b>
II.4. Conclusion .....	<b>16</b>
<b>CHAPITRE III</b> Les techniques de micro-usinage du verre .....	<b>17</b>
III.1. Introduction .....	<b>17</b>
III.2. Qu'est ce que le micro-usinage? .....	<b>17</b>
III.3. Les techniques de micro-usinage du verre .....	<b>20</b>
III.4. Conclusion .....	<b>30</b>
<b>CHAPITRE IV</b> Etat de l'art sur l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique .	<b>31</b>
IV.1. Introduction .....	<b>31</b>
IV.2. Historique .....	<b>31</b>
IV.3. Principe de l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique ...	<b>34</b>
IV.4. Etat de l'art sur l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique	<b>37</b>
IV.5. Parallèle avec d'autres phénomènes .....	<b>46</b>
IV.6. Applications .....	<b>51</b>
IV.7. Conclusion .....	<b>54</b>

---

<b>CHAPITRE V</b> Bases théoriques .....	<b>57</b>
v.1. Introduction .....	<b>57</b>
v.2. Distribution de la densité de courant et du potentiel dans une cellule électrochimique .....	<b>57</b>
v.3. Formation des bulles de gaz à l'interface électrode-électrolyte .....	<b>61</b>
v.4. La fraction de gaz .....	<b>68</b>
v.5. Variation de la conductivité de l'électrolyte avec la fraction de gaz ..	<b>70</b>
v.6. Variation de la résistance de l'électrolyte avec la fraction de gaz .....	<b>73</b>
v.7. Variation de la vitesse des bulles de gaz avec la fraction de gaz .....	<b>77</b>
v.8. Conclusion .....	<b>80</b>
<b>CHAPITRE VI</b> Etude théorique de l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique .....	<b>81</b>
vi.1. Introduction .....	<b>81</b>
vi.2. La configuration du système .....	<b>81</b>
vi.3. Distribution de la densité de courant et du potentiel dans le système.	<b>83</b>
vi.4. Estimation de la fraction de gaz .....	<b>90</b>
vi.5. Les résistances ohmiques du système .....	<b>94</b>
vi.6. Décomposition du potentiel dans une cellule électrochimique .....	<b>97</b>
vi.7. Conclusion .....	<b>101</b>
<b>CHAPITRE VII</b> Résultats: Etude électrochimique, les courbes à balayage du potentiel. ....	<b>103</b>
vii.1. Introduction .....	<b>103</b>
vii.2. Le montage expérimental .....	<b>103</b>
vii.3. Résultats .....	<b>106</b>
vii.4. Proposition d'un modèle .....	<b>127</b>
vii.5. Bilan .....	<b>148</b>
<b>CHAPITRE VIII</b> Etude expérimentale de la phase d'étincelage .....	<b>151</b>
viii.1. Introduction .....	<b>151</b>
viii.2. Etude du déclenchement de la phase d'étincelage .....	<b>151</b>
viii.3. Etude de la phase d'étincelage .....	<b>163</b>
viii.4. La phase d'étincelage et le micro-usinage du verre .....	<b>168</b>
viii.5. Conclusion .....	<b>172</b>
<b>CHAPITRE IX</b> Modélisation de l'enlèvement de matière .....	<b>173</b>
ix.1. Introduction .....	<b>173</b>
ix.2. Le modèle par éléments finis .....	<b>173</b>
ix.3. Détermination des caractéristiques des étincelles .....	<b>177</b>
ix.4. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques .....	<b>180</b>

---

---

ix.5. Bilan .....	183
<b>CHAPITRE X Applications .....</b>	<b>185</b>
x.1. Introduction .....	185
x.2. Développement d'un prototype pour le SACE .....	185
x.3. Expériences sur le prototype .....	189
x.4. Les structures réalisées .....	193
x.5. Perspectives pour d'autres matériaux .....	199
x.6. Conclusion .....	200
<b>CHAPITRE XI Conclusion .....</b>	<b>203</b>
<b>Annexe I Les techniques d'usinage basées sur l'électroérosion .....</b>	<b>209</b>
<b>Annexe II Les décharges dans les gaz .....</b>	<b>217</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>219</b>
<b>Curriculum Vitae .....</b>	<b>225</b>





## *Remerciements*

---

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Hannes Bleuler pour m'avoir permis de faire ma thèse au sein de son groupe. Il m'a également donné la chance de faire ce travail en tout indépendance.

Ce projet a associé la microtechnique et l'électrochimie. Je n'aurais pas pu le mener à bien sans la contribution du professeur Christos Comninellis. Son enthousiasme sans limite m'a permis d'améliorer constamment ce travail. Merci pour les rendez-vous matinaux, qui m'ont donné l'énergie nécessaire dans les moments difficiles.

De 1999 à 2002, j'ai été encadré par le Dr Hans Langen, qui est à l'origine de ce projet. Il a été un moteur constant.

Deux autres personnes ont beaucoup compté dans cette aventure et sont Didier Viquerat et (Dr) Rolf Wüthrich. Merci pour leurs encouragements, leurs conseils et remarques. Sans la contribution de Didier au niveau de l'électronique, il aurait été difficile de faire ce travail. Nous avons travaillé comme une équipe pendant trois ans pour mener à bien notre projet. Merci également à Yves Perret pour ses simulations et calculs nocturnes et pour sa relecture critique de la thèse.

Merci au Professeur Philippe Buffat, qui a accepté d'être président du jury.

Merci au Professeur Stankovic non seulement d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse mais aussi pour ses précieux conseils sur le rapport.

Un apport essentiel a été celui des personnes du Laboratoire des Machines Hydrauliques au sein de l'EPFL. Merci de nous avoir initié aux techniques de visualisation. Le professeur François Avellan, qui a accepté cette collaboration mais aussi Dr Mohamed Farhat pour ses conseils

---

---

techniques et sa disponibilité et Dr Philippe Couty pour avoir passé du temps avec nous pour nous expliquer patiemment et longuement le fonctionnement de tout son matériel.

Merci à Ricardo Perez Suarez et Arvid Bergander pour les films à la cinémathèque, le paléo (surtout Brigitte) et les bons petits plats.

Mes remerciements vont également aux collègues:

Ashwin Lal, François Barrot, Laurent Sache, Alexis Boletis, Alexandre Schammas, Roger Gassert, Dr Roland Moser, Thomas Moix, Dejan Illic, Ulrich Spaelter et le flying pig, qui font qu'il est agréable de faire partie du «groupe Bleuler». Je n'oublie pas les anciens doctorants et notamment Jurgen Zoethout. Mais aussi Dr Beat Aeschlimann et Dr Matthias Kümmerle.

Merci aussi aux doctorants du Professeur Comninellis. Merci pour leur bonne humeur et les discussions à la cafétéria: Ilaria Duo, Ivan Bolzanella, Béatrice Marselli, Pierre Reuse, Justina Eaves et Elena Baranova. Je garderais un excellent souvenir de la conférence à Varsovie.

Merci à Marie-Agnès Schneider, qui a eu le courage d'être la première utilisatrice du prototype et a été notre patient cobaye.

Je tiens à associer d'autres personnes à la réalisation de ce projet et je pense notamment au personnel de l'atelier mécanique (Jean-Jacques Crausaz, Georges Perrenoud, Claude Amendola, Pascal Zbinden) et au personnel administratif (Heidi Banz, Marie-Jo Pellaud, Evelyne Rovero, Katrin Schleiss).

Merci à Lynda Lemay et Brigitte Fontaine, qui m'ont accompagnées dans cette rédaction.

Merci à Laetitia et à Papé. Vous êtes ma boussole et mon rayon de soleil.

Merci à David pour la patiente relecture de ce pavé, pour tout son amour et son soutien inconditionnel. Il n'y a pas assez de mots pour te dire combien je t'aime.

Lausanne, le 6 décembre 2002

## Version Abrégée

---

Nous sommes entourés par le verre! C'est un matériau utilisé depuis des milliers d'années. Dans l'Égypte ancienne, le verre servait déjà à la fabrication de flacons de parfum. Ses premières utilisations furent ainsi essentiellement liées à la décoration et la bijouterie. Les chercheurs l'ont sorti de son emploi décoratif pour l'introduire dans les nouvelles technologies.

Aujourd'hui, la miniaturisation est un enjeu technologique majeur. L'usinage de matériaux à l'échelle micrométrique ou submicrométrique devient l'une des techniques clés du futur et le verre est souvent présent dans ces dispositifs miniaturisés. Cet intérêt s'explique par ses propriétés: le verre est transparent et a une bonne résistance chimique. De nombreuses techniques de micro-usinage du verre existent: du laser à la gravure par voie humide en passant par le sablage.

Dans ce travail de thèse, nous sommes intéressés à la microstructuration du *pyrex* (verre Corning 7740) par une technique, que nous nous proposons d'appeler *usinage par étincelage assisté par attaque chimique* (noté en anglais, Spark Assisted Chemical Engraving, *SACE*). Ce procédé a été présenté pour la première fois dans les années soixante pour percer des trous de faible diamètre ( $\cong 6 \mu\text{m}$ ) dans le verre sous le nom de *Electrical Discharge Drilling*.

Depuis la première utilisation du *SACE* en 1968 pour structurer du verre, des approches théoriques ont été proposées dans la littérature pour comprendre ce processus. Elles sont fondées sur des modèles thermiques par éléments finis ou une caractérisation électrique, en calculant les résistances ohmiques du système. Ces avancées donnent une bonne estimation quantitative de l'enlèvement de matière. Notre but est de présenter une compréhension *plus locale* du processus et de mettre en lumière les phénomènes électrochimiques et thermiques induits autour de l'électrode-outil *avant et pendant l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique*.

---

---

Cette thèse essaie de répondre à deux questions, posée de façon prosaïque: Comment ça marche? et comment exploiter cette technique pour microstructurer du verre?

Une nouvelle approche pour étudier le processus, basée sur le balayage du potentiel est proposée. L'originalité de ce travail consiste à mettre en correspondance les mesures réalisées en voltamétrie avec des images du processus pour comprendre les phénomènes électrochimiques présents.

Ce rapport s'articule en trois parties.

Une partie **bibliographique** qui présente non seulement le matériau verre, mais aussi les techniques actuelles de microstructuration du verre, dont le *SACE*.

Une partie **théorique** où l'étude se focalise sur les phases précédant la phase d'étincelage, qui permet l'usinage. Nous commençons par un rappel théorique sur la variation des paramètres électriques de l'électrolyte (conductivité, résistance) en fonction de la fraction de gaz dans le système étudié. Cette théorie est ensuite appliquée à notre système pour construire un modèle basé sur le calcul des résistances ohmiques. Le but de ce modèle sera d'expliquer les mesures de balayage du potentiel.

Une partie **expérimentale** qui permet de valider la théorie développée pour expliquer les domaines précédant l'étincelage. Les caractéristiques de la phase d'étincelage (et des étincelles) sont ensuite étudiées grâce à une technique basée sur des impulsions de tension et utilisées lors de la modélisation par éléments finis du procédé. Enfin, nous présenterons des résultats concrets de micro-usinage illustrant les possibilités du *SACE* pour réaliser des microtrous et des rainures dans du verre. La microstructuration du verre et d'autres matériaux est ainsi possible grâce à un prototype mécanique, qui a également été développé pendant ce travail de thèse.

# *Abstract*

---

We are surrounded by glass! This material has been greatly used for thousand years. More than 2000 years ago in ancient Egypt glass was used to manufacture bottles of perfume. So Its first uses were primarily related to decoration and jewellery. The researchers left its decorative use to introduce it to new technologies.

Today miniaturisation is a major technological challenge. Material machining to micrometric or submicrometric scale becomes one of the key techniques for the future. Glass is often involved in these miniaturized devices. This interest can be explained by its properties: glass is transparent and has a good chemical durability. Many techniques of glass micromachining exist from laser to HF etching and sand powder blasting.

In this work, we introduce a glass microstructuring technique, that we called *Spark Assisted Chemical Engraving (SACE)*. It was presented for the first time in the Sixties to drill microholes in glass (diameter  $\cong 6 \mu\text{m}$ ).

Since the first use of *SACE* as machining technology in 1968, theoretical approaches were proposed in literature to understand the process. They are based on thermal models by finite elements method or on electrical characterization, with ohmic resistances calculations. They give a good quantitative approximation of the material removal rate. The goals of the thesis are to achieve a *local* understanding of the process and to highlight *electrochemical* and *thermal* phenomena involved around tool-electrode tip *before* and *during* *SACE* process.

This thesis will try to answer two questions: How does *SACE* work? and how to apply it to microstructure glass?

---

---

A new approach based on potential sweep is proposed to study the process. The originality consists in matching electrochemical measurements with high resolution photographs from the tool-electrode.

This report is structured in three parts.

A **bibliographical** part, which introduces not only glass as a material but also presents technologies for glass microstructuration (including *SACE*).

A **theoretical** part, which focuses on describing current behaviour before spark formation, which allows material removal. It starts by a theoretical recall of variations of electric parameters (conductivity, resistance) as a function of gas hold-up. This theory is then applied to build a model, based on resistance calculations in the system. The goal of this model is to explain electrochemical measurements.

An **experimental** part, which validates the theory developed to explain what happens before spark formation. Characteristics of sparks are then studied by a technique based on voltage pulses and used in a finite elements model. Finally, we will present concrete results, illustrating *SACE* possibilities to drill microholes. A mechanical prototype for *SACE* was developed during this thesis and is presented for microreactors fabrication and other glass microstructurations.

---

## Liste de symboles

### Lettres latines

Symbole	Nom	Unité
C	Concentration de l'électrolyte en masse	
$C_p$	Capacité thermique massique (ou Chaleur massique)	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
d	Epaisseur du film de gaz autour de la contre-électrode	m
$D_d$	Diamètre de départ des bulles de gaz	m
$\Delta H_v$	Chaleur de vaporisation	$J\ kg^{-1}$
e	Epaisseur du film de gaz autour de l'électrode-outil	m
E	Champ électrique	$V\ m^{-1}$
$E_{cs}$	Densité d'énergie critique	$J\ mm^{-2}$
$E_{eq}$	Potentiel d'équilibre	V
f	Fréquence de départ des bulles de gaz	$s^{-1}$
F	Constante de Faraday	$C\ mol^{-1}$
h	Profondeur d'immersion de l'électrode-outil	m
H	Coefficient du transfert de chaleur	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$
I	Courant	A
j	Densité de courant	$A\ m^{-2}$
k	Conductivité thermique	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Vitesse d'usinage	$mg\ mn^{-1}$
n	Nombre d'électrons dans une réaction	
P	Pente des voltammogrammes	$\Omega^{-1}\ mm^{-2}$
$Q_d$	Energie fournie au système pendant une impulsion de tension	J
$Q_e$	Energie fournie par une étincelle	J
r	Rayon de la bulle de gaz	m
R	Constante des gaz	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$r_a$	Rayon de la contre-électrode	m
$r_b$	Rayon des bulles dans la phase de grossissement	m
$r_c$	Rayon de l'électrode-outil	m

---

<b>Symbole</b>	<b>Nom</b>	<b>Unité</b>
$r_d$	Rayon de départ des bulles de gaz	m
$R_{\text{globale}}$	Résistance ohmique du système	$\Omega$
$R_s$	Résistance ohmique de l'électrolyte	$\Omega$
$R_{sa}$	Résistance ohmique de la contre-électrode	$\Omega$
$R_{sc}$	Résistance ohmique de l'électrode-outil	$\Omega$
$S$	Surface de l'électrode-outil	$m^2$
$S_e$	Surface de l'étincelle	$m^2$
$T$	Température	K
$t$	Durée des impulsions	s
$t_a$	Temps d'attente entre deux impulsions	s
$t_d$	Temps de formation du film de gaz	s
$t_e$	Durée d'une étincelle	s
$T_f$	Température de fusion	K
$T_g$	Température de transition vitreuse	K
$T_{\text{inf}}$	Température à l'infini	K
$T_i$	Température initiale	K
$T_r$	Température de ramolissement du verre	K
$t_s$	Durée entre deux impulsions	s
$U$	Tension	V
$U_a$	Amplitude des impulsions de tension	V
$U_d$	Tension de décomposition	V
$v$	Vitesse	$m\ s^{-1}$
$V$	Potentiel	V
$V$	Volume	$m^3$
$V_{\text{mol}}$	Volume molaire	$m^3\ mol^{-1}$
$\dot{V}$	Débit volumique	$m^3\ s^{-1}$
$Wa$	Nombre de Wagner	

### Indices

2,3	Relatif aux phases 2 et 3 du voltamogramme
a	Relatif à la contre-électrode
ac	Acier
c	Relatif aux conditions critiques
chute	Relatif à la transition (4)-(5) dans le voltamogramme



---

Symbole	Nom	Unité
e	Electrolyte	
G	Gaz	
L	Liquide	
max	Relatif à la transition (3)-(4) dans le voltammogramme	
sc	Relatif à l'électrode-outil	
v	Verre	

#### Lettres grecques

$\alpha$	Coefficient d'efficacité	
$\beta$	Paramètre de grossissement	
$\gamma$	Tension de surface	$N m^{-1}$
$\varepsilon$	Fraction de gaz	
$\varepsilon_m$	Fraction de gaz maximale	
$\eta$	Surtension	V
$\theta$	Angle de contact	°
$\mu$	Résistivité électrique	$\Omega m$
$\rho$	Masse volumique	$kg m^{-3}$
$\sigma$	Conductivité du médium avec bulles de gaz	$\Omega^{-1} m^{-1}$
$\sigma_o$	Conductivité du médium sans bulle de gaz	$\Omega^{-1} m^{-1}$
$\tau$	Durée des impulsions de tension	s
$\tau_{NAOH}$	Pertes en masse	$mg cm^{-2}$
$\Phi$	Diamètre	m
$\Omega$	Domaine d'étude pour la méthode des éléments finis	

#### Acronymes

<i>EDM</i>	ElectroDischarge Machining	Usinage par électroérosion
<i>WEDM</i>	Wire ElectroDischarge Machining	Usinage par électroérosion à fil
<i>WEDG</i>	Wire ElectroDischarge Grinding	Meulage par électroérosion à fil
<i>ECM</i>	ElectroChemical Machining	Usinage électrochimique

---

---

<i>ECAM</i>	ElectroChemical Arc Machining	Usinage électrochimique par arc ou usinage mixte électroérosion-électrochimie
<i>ECDM</i> ou <i>SACE</i>	Electrochemical Discharge Machining	Usinage par étincelage assisté par attaque chimique

# CHAPITRE I

## *Introduction*

---

### **I.1 Contexte**

La miniaturisation est aujourd'hui un enjeu technologique majeur. L'usinage de matériaux à l'échelle micrométrique ou submicrométrique devient l'une des technologies clés du futur pour fabriquer des dispositifs miniaturisés. Avec le silicium, le verre est un matériau souvent présent dans les microsystèmes. Récemment de nouvelles applications telles que les microréacteurs en chimie sont apparues et le verre grâce à ses propriétés chimiques (bonne inertie) est très employé dans ces systèmes. Il existe ainsi une forte demande en technologies de micro-usinage du verre pour créer des microstructures.

### **I.2 Motivation et Objectifs**

Une technique de perçage du verre a été introduite pour la première fois dans les années soixante sous le nom de *Electrical Discharge Drilling*. Cette technique est étudiée dans ce travail sous le nom d'*Usinage par Etincelage Assisté par Attaque Chimique (Spark Assisted Chemical Engraving*, en anglais, noté *SACE*). Pour permettre l'usinage, l'échantillon de verre est plongé dans une solution de soude (*NaOH*) et une tension constante est appliquée entre deux électrodes, dont l'une l'électrode-outil est positionnée au-dessus du verre. La microstructuration est ainsi la combinaison de phénomènes chimiques (attaque par la solution de soude) et thermiques (étincelage au niveau de la pointe de l'électrode-outil).

Bien que cette technique ait été présentée pour la première fois en 1968, les mécanismes à la base de l'usinage n'ont toujours pas été clairement établis. Des approches théoriques, fondées sur des modèles thermiques (par éléments finis) ou une caractérisation électrique (calculs de résistances du système), ont été développées et donnent une bonne estimation quantitative de

---

l'enlèvement de matière. Notre but est d'avoir une compréhension plus *locale* du processus et de mettre en lumière les phénomènes électrochimiques et thermiques induits autour de l'électrode-outil *avant* et *pendant* l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique*.

L'un des objectifs de cette thèse est de comprendre quels sont les facteurs déclencheurs de la phase d'*étincelage* (également appelée phase d'*usinage*), qui permet la microstructuration du verre. Un autre enjeu est de modéliser le comportement de notre système *avant* cette phase d'*étincelage*.

### I.3 Fil d'Ariane

Nous avons choisi de structurer la thèse en trois parties:

Une *partie bibliographique* (chapitres II à IV). Le chapitre *II* est consacré à la description du verre, en tant que matériau et aux mécanismes d'attaque chimique par des solutions alcalines. Ce préambule sera utile lorsque nous identifierons le mécanisme d'attaque chimique dans le cadre du *SACE*. Le rôle essentiel du chapitre *III* est de décrire les techniques, qui permettent actuellement le micro-usinage du verre, en mettant l'accent sur leurs avantages et leurs limites. Dans le chapitre *IV*, nous rentrons dans le «vif du sujet» en décrivant l'état de l'art sur le *SACE*.

Une *partie théorique* (chapitres V et VI). Dans le chapitre *V*, nous présentons la théorie, qui servira de base à la construction de notre modèle des mesures expérimentales. Nous utiliserons essentiellement les théories basées sur l'évolution des propriétés électriques d'un milieu (conductivité par exemple) en fonction de la fraction de gaz. En appliquant ces théories, nous chercherons avec ce modèle à expliquer le comportement de notre système (cf. Chapitre *VI*).

Une *partie expérimentation et technologie* (chapitres VII à XI). Le chapitre *VII* est le coeur de la thèse, puisqu'il présente les principaux résultats. Il est intéressant à deux titres. Tout d'abord, nous effectuons des mesures expérimentales (balayage du potentiel). Ensuite, nous validons notre modèle théorique du chapitre *VI*. Le chapitre *VIII* est focalisé sur l'étude de la phase d'*étincelage*, domaine où l'*usinage* des matériaux est possible. A partir des enseignements de ce dernier chapitre, nous avons développé, dans le chapitre *IX*, un modèle par éléments finis pour expliquer le mécanisme d'*usinage* d'un point de vue thermique. Le chapitre *X* est la partie

la plus pratique de cette thèse, puisqu'elle présente le développement d'un prototype mécanique dédié à l'usinage du verre et les applications du *SACE* pour la microstructuration du verre. Le chapitre *XI* fait la synthèse des résultats et propose plusieurs voies à explorer.

#### I.4 Originalité de la thèse

Les principales nouveautés de cette thèse sont:

- Une analyse de l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique*, fondée sur le balayage du potentiel.
- Une étude théorique, qui s'appuie sur la notion de fraction de gaz.
- La mise en parallèle avec le phénomène d'ébullition.
- La mise en lumière de l'influence de l'effet Joule dans le déclenchement des «étincelles».
- L'introduction d'une technique, basée sur l'analyse stochastique du courant, pour caractériser les «étincelles» (durée et amplitude).
- Dans ce contexte, la démonstration que l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* est une technique compétitive pour percer des trous de faible diamètre dans le verre ( $\cong 100\text{-}200\ \mu\text{m}$ ).



# CHAPITRE II

## *Le verre*

---

### **II.1 Introduction**

Le but de ce chapitre est d'une part d'introduire le *borosilicate* (de type *Corning 7740*, appelé communément *Pyrex*), verre principalement structuré dans ce travail et d'autre part de se familiariser avec les mécanismes d'attaque chimique des verres par des solutions alcalines: Quels sont ils? Comment agissent ils? Les réponses à ces questions seront utiles dans le chapitre *VIII* centré sur le *micro-usinage du verre*. Ces données sont importantes, car comme évoqué dans l'introduction, lors du processus d'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique*, l'échantillon de verre est plongé dans une solution de soude (*NaOH*) et l'enlèvement de matière est une combinaison de phénomènes chimiques (attaque du verre par la soude), physiques (étincelage) et thermiques (fusion du matériau).

Nous présenterons d'abord le matériau *verre* de façon générale et plus particulièrement le *borosilicate*. Ensuite nous décrirons les mécanismes d'attaque du verre par des solutions alcalines.

### **II.2 Structure et propriétés**

#### **II.2.1 Définition**

Par *verre*, on désigne «*un solide non cristallin, présentant le phénomène de transition vitreuse*» [Zachariasen32]. Cette définition est plus générale que celle du langage courant où l'on comprend par verre un matériau fragile et transparent. Elle englobe les matériaux amorphes, c'est à dire les matériaux obtenus par refroidissement, mais exclut les matériaux non cristallins qui n'ont pas la stabilité interne requise. En effet, l'état vitreux est un état solide métastable, qui peut présenter un ordre au niveau des liaisons interatomiques mais qui est désordonné, tout

---

comme les liquides, à plus grande échelle.

### II.2.2 Structure des verres

L'histoire du verre est paradoxale, bien qu'il soit l'un des plus anciens matériaux utilisés, sa structure n'est pas encore connue dans tous ses détails. Ce n'est qu'en 1932 qu'une première théorie fut développée par Zachariasen: la théorie du réseau aléatoire. Les hypothèses sur la structure du verre sont ainsi regroupées en deux grands courants:

- les modèles atomistiques. Le plus connu est celui de Zachariasen, qui définit le verre comme un réseau continu.
- les modèles basés sur des considérations cinétiques de transformation de phase.

#### *La théorie du réseau aléatoire*

Cette théorie est basée sur un raisonnement empirique. Le postulat de départ suppose que le verre est un réseau tridimensionnel et que sa structure est composée de liaisons de polyèdres. La structure de base du réseau est donc le tétraèdre silicium-oxygène; le silicium est connecté à 4 atomes d'oxygène. Et Zachariasen a défini des critères pour joindre les polyèdres pour que ce réseau s'apparente à celui d'un cristal. Un oxyde doit ainsi satisfaire les règles suivantes:

- 1 - Chaque atome d'oxygène est lié au plus à deux cations.
- 2- Le nombre d'atome d'oxygène autour de chaque cation est de trois ou quatre.
- 3- Le polyèdre oxygène ne peut avoir que des sommets occupés et non des arêtes ou des faces.
- 4- Au moins trois sommets doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Outre ces quatre critères, trois autres règles, qui sont rappelées par Shelby, furent définies par Zachariasen pour des verres plus complexes [Shelby97]. Ces travaux furent complétés par ceux de Warren pour aboutir à la structure du verre présentée sur la figure II.1 [Warren42].

L'avantage de cette théorie est qu'elle permet d'expliquer de nombreuses propriétés du verre. Elle se vérifie pour les verres à base d'oxydes ( $\text{SiO}_2$ ) mais pas pour les autres types de verres comme les verres composés de titane. Néanmoins cette théorie a prévalu pendant de nombreuses années dans le monde scientifique malgré son manque de généralités.



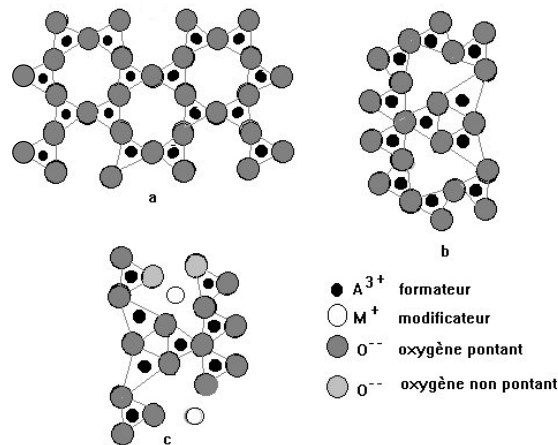


FIGURE II.1 Schématisation en deux dimensions d'un verre de formule  $A_2O_3$  d'après Zachariasen. a) Formule cristalline -b) Verre monocomposant (Forme vitreuse) -c) Verre multicomposant (d'après [Zachariasen32]).

### La théorie cinétique

La seconde théorie, dite *cinétique*, est basée sur les conditions de formation du verre et sur les liaisons interatomiques, tout comme la théorie précédente, elle repose sur des règles empiriques.

Le point de départ de cette théorie est la suivante: les liaisons covalentes, qui définissent la longueur des liaisons et l'angle ne sont pas compatibles avec les arrangements aléatoires d'atomes dans le verre. Selon cette théorie, les propriétés des silicates ne reposent pas sur la nature des ions du réseau mais sur les liaisons interatomiques. La connection entre la vitrification et les liaisons interatomiques dans la structure permet de déduire les propriétés du verre [Smekal51].

Cette dernière théorie amène à conclure que toutes les substances amorphes appartiennent à la famille des verres.

En conclusion, ces deux théories ne sont pas contredites par les mesures expérimentales et permettent d'expliquer la variation des propriétés des verres en fonction de leur composition.

### II.2.3 Formation du verre

Les procédés de fabrication peuvent être classés en trois catégories: le figeage du désordre d'une phase liquide, l'utilisation du caractère désordonné de la matière et la désorganisation d'une phase cristalline [Zachariasen32]. Le plus souvent, le verre est produit par figeage de la phase liquide. Il est refroidi progressivement jusqu'à sa solidification. En étudiant le processus de formation du verre, deux températures sont à définir:  $T_f$  la température de fusion du verre et  $T_g$  sa température de transition vitreuse.

Pour définir plus clairement ces températures, analysons l'évolution du volume spécifique  $V$  du verre avec la température (cf. figure II.2). A partir d'un état A, dont la température est supérieure à la température de fusion  $T_f$ , la viscosité augmente pendant que la température diminue. Quand la température atteint  $T_f$  en B, deux phénomènes peuvent se produire, soit le liquide se cristallise si la vitesse de refroidissement du verre est faible, ce qui se caractérise par une discontinuité (cas C), soit le liquide passe à l'état surfondu si la cristallisation n'a pas le temps d'avoir lieu (cas E). En E, la température est la température de transition vitreuse  $T_g$ , c'est à partir de cette température que l'on parle de verre. La température de transition vitreuse correspond à une viscosité de  $10^{13}$  Poise.

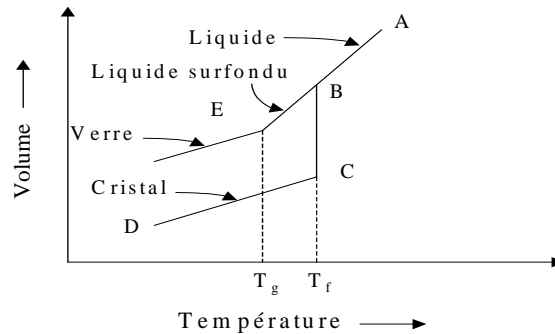


FIGURE II.2 Variation du volume spécifique du verre avec la température. Relation entre les états solide, liquide et vitreux (d'après [Paul82]).

$T_g$  est associée à une certaine viscosité, comme toutes les températures caractéristiques du verre. Ceci est illustré sur la figure II.3.

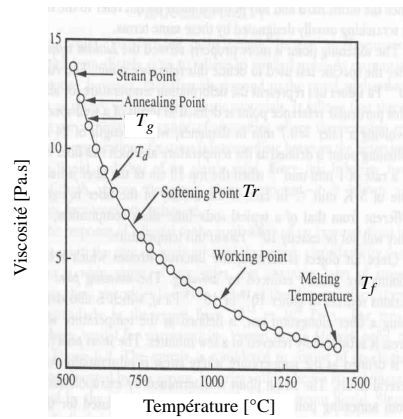


FIGURE II.3 Courbe représentant la viscosité du verre (ici un verre au sodium) en fonction de sa température [Shelby97].

La température, qui va nous intéresser dans notre travail est la température de ramollissement du verre  $T_r$  (*softening temperature* en anglais). Elle est donnée pour plusieurs verres dont le *pyrex* dans le tableau II.1.

Verres	Température de ramollissement $T_r$ [°K]
SiO <sub>2</sub> (Corning 7940)	1853
Verres au sodium	969-999
Borosilicate (Corning 7740)	1093

TABLEAU II.1 Températures de ramollissement des verres les plus courants [McLellan84].

#### II.2.4 Composition des verres

Les propriétés du verre dépendent de sa structure. Les oxydes, qui composent le verre, peuvent être classés en trois catégories suivant leur rôle dans le réseau vitreux [Smekal51]: les formateurs, les intermédiaires et les modificateurs. Ils sont présentés dans le tableau II.2.

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	CaO	PbO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CdO

TABLEAU II.2 Liste (non exhaustive) des trois catégories d'oxydes composant un verre.

Les rôles des oxydes sont complémentaires:

- Les formateurs ( $\text{SiO}_2$ ) constituent le réseau aléatoire tridimensionnel.
- Les modificateurs ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) sont reliés aux anions et modifient des propriétés telles que la viscosité, la conductivité, l'expansion thermique et surtout la durabilité chimique.
- Les intermédiaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) stabilisent la phase cristalline.

La formule chimique d'un verre est ainsi  $A_m B_n \text{O}$  où  $A$  est un oxyde modificateur et  $B$  un oxyde formateur,  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers.

Les familles de verre les plus connues sont:

- Les verres de silice ( $\text{SiO}_2$  par exemple), qui sont formés par fusion de quartz ou de sable pur.
- Les verres sodocalciques (ou verres au sodium<sup>1</sup>), ce sont les verres les plus courants. Ils sont utilisés pour les lampes et les verres à vitre. Jusqu'à récemment, ils constituaient 90 % de verres produits dans le monde.
- Les borosilicates<sup>2</sup>. C'est à cette famille qu'appartient le *Pyrex* (Corning 7740). Ces verres ont une grande résistance chimique et thermique. On les retrouve dans la verrerie culinaire et chimique.
- Les verres au plomb<sup>3</sup>. Ces verres sont utilisés par exemple pour les télévisions (tubes cathodiques) et en électronique. Au delà de ces utilisations, le verre est appelé cristal si le pourcentage de plomb est supérieur à 24%. Si la teneur en plomb est supérieure à 60%, le verre est utilisé pour la protection des rayons X.

### II.2.5 Les propriétés du Pyrex (Corning 7740)

Dans ce travail, le pyrex (Corning 7740) est le verre que nous avons principalement structuré. Nous le présentons de façon plus détaillée dans cette section. Sa composition chimique est décrite dans le tableau II.3.

---

1. Exemple de la composition d'un verre sodo-calcique : 74 %  $\text{SiO}_2$ , 14 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 12 %  $\text{CaO}$ .

2. Composition du Pyrex (Corning 7740) : 81 %  $\text{SiO}_2$ , 13 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

3. Composition d'un verre au plomb (Corning 0010) : 63 %  $\text{SiO}_2$ , 22%  $\text{PbO}$ , 8 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Pyrex (Corning 7740)	81	13	2	4

TABLEAU II.3 Composition du Pyrex (Corning 7740) (en%).

Les propriétés d'un verre sont majoritairement influencées par sa composition chimique. Le verre est un matériau isotrope, ces propriétés autour d'un point sont les mêmes dans toutes les directions. De façon générale, le verre a une faible résilience, mais est élastique. C'est un isolant électrique et thermique. Si l'on compare avec un corps cristallin, sa résistivité à la température ambiante est 10 fois inférieure. Elle décroît très vite avec la température, les verres fondus sont d'assez bons conducteurs d'électricité.

Les propriétés physiques du Pyrex, que nous utiliserons par la suite, sont présentées dans le tableau II.4. Elles seront exploitées dans le chapitre IX.

Conductivité thermique $k$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Densité $\rho$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	Chaleur massique $C_p$ [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
1.2	2230	813

TABLEAU II.4 Propriétés physiques du Pyrex (Corning 7740) à 25 °C.

## II.3 Les mécanismes d'attaque chimique du verre par une solution alcaline

### II.3.1 Les mécanismes d'attaque

#### Introduction

Une idée répandue est que les verres sont des matériaux inertes d'un point de vue chimique. En effet, ils ont une plus grande résistance à la corrosion à température ambiante comparés aux autres matériaux. Mais quel que soit le type de verre considéré, quand celui-ci est mis en contact avec une solution aqueuse, il est dégradé à un degré plus ou moins important ce qui se traduit par la modification de la composition de la surface [Mc Lellan84].

Lavoisier a mis en évidence pour la première fois au XVIII<sup>e</sup> siècle l'altérabilité chimique du verre. A l'exception de l'acide fluorhydrique et l'acide phosphorique, ce sont les solutions alcalines qui sont les agents les plus actifs pour l'attaque du verre. Cette altérabilité dépend fortement

de la composition du verre et de la nature de la solution altérante. Par exemple un verre standard ne résistera pas à l'acide fluorhydrique. Deux mécanismes d'attaque chimique sont à distinguer: la dissolution des éléments alcalins du verre et la dissolution du réseau.

*Le mécanisme d'alcanisation (Leaching)*

Le premier mécanisme est l'échange d'ions entre la solution aqueuse et la surface du verre, c'est la *désalcanisation* de la surface [Zarzycki82]. Cette étape est appelée *leaching* en anglais. Les cations présents dans le réseau du verre,  $Na^+$  par exemple, sont échangés avec les ions  $H_3O^+$  provenant de la solution. Ces derniers forment des complexes  $\equiv SiOH$  dans le réseau. Non seulement, une couche se forme à la surface du verre mais le pH de la solution augmente aussi, quand cette réaction a lieu. Dans le cadre d'une attaque du verre par une solution d'acide chlorhydrique (HCl), ce mécanisme est illustré sur la figure II.4.

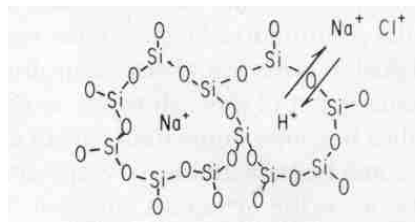


FIGURE II.4 Mécanisme de désalcanisation du verre (*leaching*). Ce type d'attaque est caractéristique des solutions acides [McLellan84].

L'équation de la réaction illustrée sur la figure II.4 s'écrit:



La vitesse d'attaque dépend de la vitesse de diffusion des ions  $Na^+$  dans le verre. Ces réactions prédominent quand le pH de la solution est inférieur à 9. Ce mécanisme est ainsi caractéristique de l'attaque du verre par une solution acide. Cette étape est contrôlée par la diffusion (dépendance du temps en  $t^{1/2}$ ).

*Le mécanisme de dissolution du réseau (etching)*

Le deuxième mécanisme, la dégradation du réseau silicique, est appelé *etching* en anglais. Le

verre est hydraté puis totalement dissous par rupture des ponts Si – O – Si à la surface du verre. Ce mécanisme est prédominant pour des pH supérieurs à 10. Il est donc caractéristique des attaques du verre par des solutions alcalines. Il est illustré sur la figure II.5.

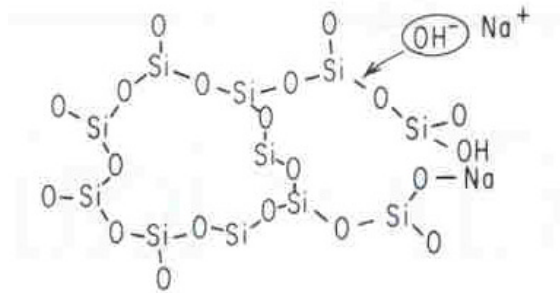
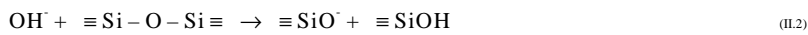


FIGURE II.5 Mécanisme d'attaque du verre par une solution alcaline: *etching* [McLellan84].

La réaction illustrée sur la figure II.5 s'écrit donc:



On parle alors d'attaque *nucléophile*. Les ions hydroxyle (OH<sup>-</sup>) contenus dans la solution rompent les liaisons  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  et forme des liaisons Si-O-Na et Si-OH. La réaction avec une solution de soude peut s'écrire comme suit:



Les composants sont détruits les uns après les autres. Si nous supposons qu'aucune couche de protection ne se forme à la surface du verre, et que la solution ne change pas, la réaction est linéaire en fonction du temps. Les modificateurs de réseau sont incorporés dans le verre et rompent le réseau.

Le taux d'extraction du silica (SiO<sup>-</sup>) est fortement lié à la quantité d'ions sodium dans la solution et dans le verre [El-Shamy67]. Les ions sodium apportés dans la solution par l'échange ionique sont très importants dans la rupture du réseau. Ils se combinent avec la silice pour former du silicate de sodium.

Le taux d'attaque chimique (ou pertes en masse)  $\tau$  varie essentiellement avec:

- La température.  $\tau$  est multiplié par 2 tous les 10°C. Si aucune couche protectrice ne se forme à la surface du verre, la variation du taux d'attaque suit généralement une loi d'Arrhenius telle que  $\tau = 10^{C/T}$ , où C est une constante et T la température [McLellan84].
- Le pH.  $\tau$  est augmenté de 2 à 3 pour chaque unité de pH.
- La surface de l'échantillon.

Mc Lellan a également précisé que ce taux d'attaque est linéaire avec le temps [McLellan84]. Il s'exprime en  $[\text{mg.cm}^{-2}]$ . Par la suite, ce taux d'attaque (ou perte en masse) sera noté  $\tau_{\text{NaOH}}$  (cf. VIII.5.3).

Le protocole expérimental joue un rôle important dans les analyses de résistance chimique. Si le rapport de la surface du verre  $S$  sur le volume de la solution  $V$  est grand, l'attaque chimique sature facilement. La thermodynamique permet d'expliquer ce dernier point. En effet, à partir d'un pH supérieur à 9, la décomposition du verre devient plus importante. L'activité des ions  $\text{HSiO}_3^-$  est significative à partir d'un pH 10. La figure II.6 nous permet de mieux comprendre ce dernier point.

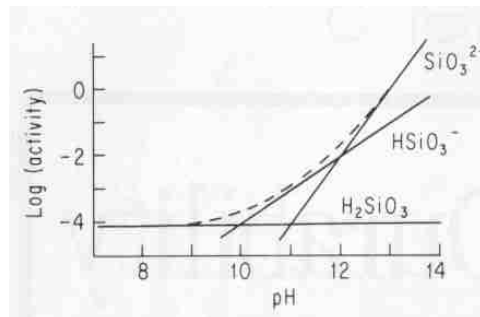


FIGURE II.6 Diagramme de stabilité du silica dans une solution aqueuse en fonction du pH à 25°C [McLellan84].

#### Etats de surface

Si la dissolution est totale, la surface du verre est «lisse», si elle est partielle, la surface du verre est «rugueuse». La figure II.7 présente la modification de la surface d'un verre qui subit à la fois le *leaching* des ions alcalins et la dissolution du réseau (*etching*). La réaction d'un verre à



l'attaque d'une solution aqueuse peut induire la coexistence des deux phénomènes, l'un prédominant sur l'autre. La durabilité du verre se retranscrit par la formation d'une couche protectrice à la surface du verre.

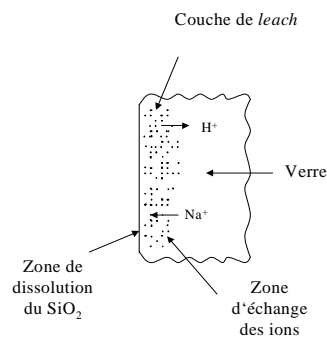


FIGURE II.7 Mécanismes d'attaque du réseau du verre par une solution de soude (d'après [McLelland84]).

### II.3.2 Comparaison de la résistance des verres à l'attaque alcaline

Le paragraphe précédent nous a permis de faire un bilan des mécanismes d'attaque des verres par des solutions aqueuses en général et alcalines en particulier. Dans le cadre de l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique*, le *pyrex* est plongé dans une solution de soude, nous allons regarder de plus près le comportement des verres dans ce type de solution. Tous les verres n'ont pas la même résistance face à une solution alcaline comme l'illustre le tableau II.5.

Verres	Pertes en 6 H à 100 °C dans du NaOH à 5% [mg.cm <sup>-2</sup> ]
<i>Pyrex</i> Corning 7740	1.4
Verre au sodium Corning 0080	1.1
Silica Corning 7940	0.9

TABLEAU II.5 Comparaison des taux d'attaque (ou pertes de masse) de différents types de verre par une solution de NaOH concentrée à 5% en masse (d'après [Filbert76]).

Le *pyrex* présente une résistance moyenne à l'attaque chimique par une solution de soude. Il est intéressant de noter que la proportion de sodium dans la composition du *pyrex* (Corning 7740) est de 4% contre 17% pour le verre au sodium (Corning 0080). Si nous comparons le taux

d'attaque de ces verres par la solution de soude concentrée à 5%, nous remarquons que le *pyrex* est plus corrodé que le *verre au sodium*. Ceci serait une conséquence de la moindre contribution du phénomène d'*etching* dans l'attaque du verre au sodium. En outre, ces pertes en masse sont augmentées avec la température comme l'illustre la figure II.8.

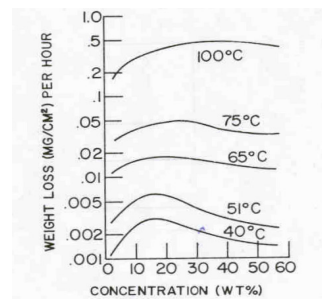


FIGURE II.8 Vitesse d'attaque (en  $[\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]$ ) du *pyrex* (Corning 7740) par une solution de NaOH en fonction de la température de la solution et de sa concentration [Filbert76].

#### II.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'appréhender les mécanismes d'attaque chimique du verre (*leaching* et *etching*) par des solutions aqueuses en général et alcalines en particulier. Les enseignements de ce chapitre nous seront utiles dans le chapitre VIII lors de l'identification des mécanismes d'attaque chimique induits par l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* pour le *pyrex*.

# CHAPITRE III

## *Les techniques de micro-usinage du verre*

---

### **III.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons introduire les différentes techniques disponibles à l'heure actuelle pour la microstructuration du verre. Nous les analyserons pour définir quelles sont leurs avantages et leur limites. Ces techniques seront classées en trois catégories suivant le mécanisme à la base de l'usinage (mécanique, chimique ou thermique). Nous ne rentrerons pas dans les détails. Pour une étude plus exhaustive, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de Madou, qui offre une vue globale des techniques de microfabrication [Madou97]. Ce chapitre servira de base au chapitre IV pour situer l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* (noté aussi *SA-CE*, Spark Assisted Chemical Engraving) parmi les autres techniques de micro-usinage du verre.

Nous définirons tout d'abord le terme de micro-usinage puis nous détaillerons les techniques de microstructuration du verre.

### **III.2 Qu'est ce que le micro-usinage?**

#### **III.2.1 Définition des familles de techniques d'usinage**

L'augmentation au cours de ces trente dernières années de l'utilisation de matériaux résistants à la température ou aux propriétés mécaniques élevées, notamment en aéronautique, a accéléré le développement de nouvelles techniques d'usinage. Même si, depuis les années 1930, le développement des nouvelles techniques d'usinage est une source de recherche, la course à l'espace a donné un coup de fouet à cette activité. Ces nouvelles techniques sont appelées procédés d'usinage *non-conventionnels*. Cette notion s'oppose à la notion d'usinage *conventionnel*, qui regroupe les techniques dont le mode d'enlèvement de matière est mécanique.

---

Que l'on parle d'usinage *conventionnel* ou d'usinage *non conventionnel*, deux familles de procédés sont distinguées: ceux par façonnage et ceux par enlèvement de matière. Dans le premier groupe, la matière est mise en forme (le moulage plastique par exemple). On cherche ainsi à créer une cohésion entre les particules. Au contraire, dans le cas de l'enlèvement de matière, les liaisons chimiques entre les atomes sont détruites. La source d'énergie peut être aussi bien mécanique (fraisage et tournage traditionnel), chimique (attaque chimique), électrochimique (usinage par étincelage) ou thermique (Laser).

La figure III.1 présente une classification des différents mécanismes d'usinage, selon la nature du procédé d'enlèvement de matière. L'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* n'apparaît pas dans ce diagramme, mais pourrait être situé dans une cinquième catégorie: Procédés thermiques /ablation chimique.

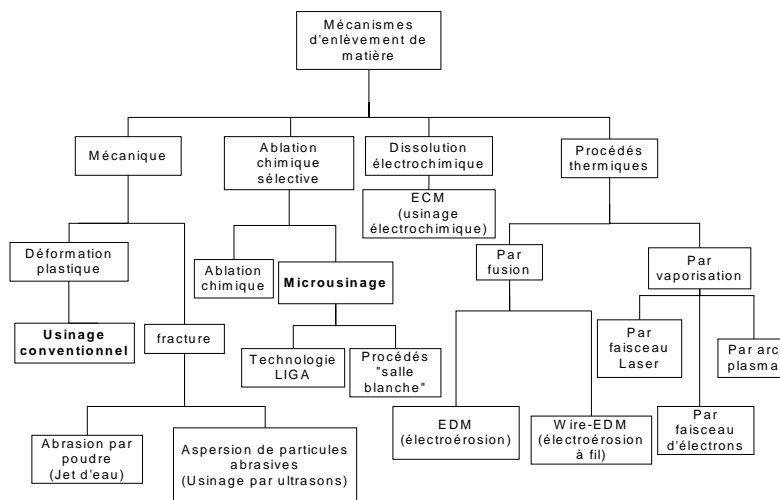


FIGURE III.1 Classification des techniques d'usinage (d'après [Ghosh97]).

Dans l'usinage *non-conventionnel*, la base des procédés n'est pas l'enlèvement de matière mécanique (par frottement, par meulage..) mais un phénomène thermique, chimique ou électrochimique. Ces techniques sont généralement associées à la réalisation de structures petites, précises et complexes. Elles se sont développées dans les années soixante-dix.

**II.2.2 Le micro-usinage**

*Nexus* (Network of Excellence in Multifunctional Microsystems), une entreprise de marketing spécialisée dans les microsystemes, a annoncé le 8 juillet 2002 que le marché mondial des microsystemes allait passer de 30 milliards de dollars en 2000 à 68 milliards de dollars en 2005. Ces chiffres vertigineux sont la conséquence du développement des technologies de fabrication des microsystemes.

Le *micro-usinage* est le terme générique qui regroupe les familles de technologies relatives à la fabrication de circuits imprimés et concerne aussi bien les procédés par enlèvement de matière que par façonnage. Les techniques de micro-usinage ont une histoire assez ancienne comme l'illustre le tableau III.1, qui présente quelques dates importantes.

1951	Photofabrication
1954	Effet piézo-résistif
1962	Attaque chimique anisotrope
1975	Capteur de pression intégré
1982	Procédé LIGA

**TABLEAU III.1 Dates clés des techniques de micro-usinage jusqu'en 1982 (d'après [Fujita97]).**

Avec le développement des techniques de micro-usinage, au cours de ces vingt dernières années, les microsystemes électromécaniques (*Micro Electrical Mechanical Systems* en anglais, noté *MEMS*) ont connu un formidable essor, que ce soit pour les systèmes fluidiques ou pour les systèmes de mesure. En moins de dix ans, les technologies planaires dérivées de la fabrication des circuits intégrés ont supplanté les techniques de fabrication unitaires, centrées depuis des siècles sur le recours à l'outil de coupe.

Ces nouvelles technologies sont souvent basées sur l'utilisation de masques, ce qui rend la fabrication coûteuse et fastidieuse. Les structures réalisées se caractérisent par un «rapport de forme» (*aspect ratio*, en anglais) très élevé. Le rapport de forme est le rapport de la hauteur de la structure sur sa largeur. Par exemple, un trou de 50 µm de diamètre et d'une profondeur de 500 µm aura un rapport de forme de 10. Cet essor a permis de concrétiser des «rêves», comme la fabrication de micro-réacteurs dans le domaine de la chimie: imaginés en 1934, réalisés pour la première fois dans les années...1990.

L'intérêt économique des *MEMS* est illustré sur la figure III.2. Dans le cadre de notre étude, il est intéressant de savoir que même si le silicium est le matériau le plus utilisé dans les technologies des microsystèmes, le verre est en plein essor. De part sa structure amorphe, il présente l'avantage de pouvoir être structuré dans toutes les directions. Ses propriétés chimiques (inertie chimique) et optique (transparence) font du verre un matériau très employé.

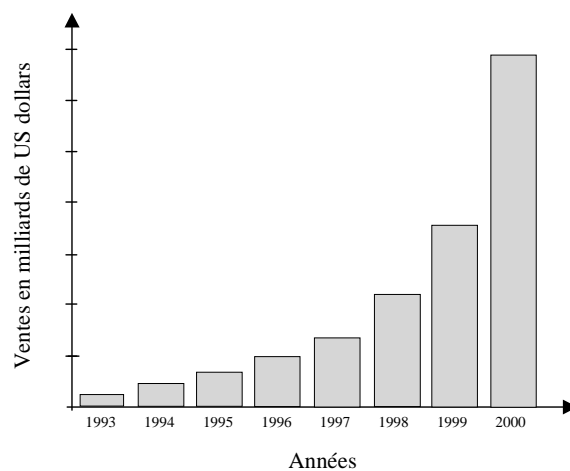


FIGURE III.2 Illustration de l'importance des MEMS et évolution des ventes en milliards de dollars entre 1993 et 2000 (d'après [Michalick00]).

Ce ne sont pas seulement des dispositifs que l'on souhaite miniaturiser, mais également des machines complètes. Tous les domaines tendent à atteindre cette diminution des dimensions. Les applications sont très variées et balayent une large palette des actuateurs aux microréacteurs. Pour relever ce défi, les procédés de lithographie ne sont plus les seules techniques disponibles, le micro-usinage a favorisé ces dernières années la minuaturation.

### III.3 Les techniques de micro-usinage du verre

#### III.3.1 Introduction

Les méthodes utilisées pour structurer du verre peuvent se diviser en trois grandes familles selon la nature du procédé à la base de l'enlèvement de matière: les techniques mécaniques (jet d'eau), les techniques chimiques (gravure par voie humide) et les techniques thermiques (La-

---

ser).

Cette thèse présente l'*usinage par étincelage assisté attaque chimique* (*Spark Assisted Chemical Engraving*, en anglais, noté *SACE*), une technique hybride, combinaison de procédés thermiques et chimiques. Elle sera décrite précisément dans la section IV.3.1.

### II.3.2 Les techniques mécaniques

#### *Le perçage mécanique (outils diamants)*

Cette technique se rapproche des techniques d'usinage conventionnel. Il est difficile de parler de micro-usinage. La principale limitation est la taille du foret ou de la scie utilisée. Le diamètre minimum usinable pour un trou est de 400 microns et dépend de la taille du foret [Lehmann96]. Un autre problème est intrinsèque à l'utilisation d'une technique d'usinage mécanique. Le verre étant un matériau friable, la qualité de surface est difficile à contrôler. L'arrachage de matière provoque un état de surface rugueux. En outre, la flexibilité de cette technique est assez limitée puisque seuls des trous ou une découpe sont réalisables mais pas de structuration en trois dimensions.

#### *Le jet d'eau*

Pour mettre en oeuvre cette technique, un jet d'eau porté à très haute pression est envoyé sur le verre par une buse de faible diamètre (en rubis synthétique ou en diamant). L'eau est mélangée à un produit abrasif (poudre de grenat ou olivine par exemple). Les caractéristiques du jet sont:

- une vitesse de  $300 \text{ m.s}^{-1}$ .
- une pression de 0.7 MPa.
- un diamètre entre 0.12 et 1.25 mm.

Un canon de focalisation guide la pièce vers la buse. Ce canon est en carbure de bore ou en tungstène. La buse et le canon ont des durées de vie de quelques centaines d'heures.

La vitesse d'enlèvement de matière  $15 \text{ mm}^3/\text{mn}$ . Les applications regroupent surtout la découpe de céramique ou de métaux et le perçage de trous peu profonds. Dans le cadre de la découpe, cette technologie permet d'éviter l'obtention d'une zone affectée thermiquement. Le diamètre

minimal des trous est limité à 350 microns.

Le coût est moins cher que le Laser. Afin d'améliorer l'efficacité de cette technique, elle est combinée avec le laser: Le laser placé à l'intérieur du jet joue le rôle de guide d'onde et ce dernier assure le refroidissement de la pièce. L'entreprise *Synova S.A.*<sup>4</sup> s'est spécialisée entre autres dans ce type d'usinage.

#### *Le sablage*

Tout comme la méthode précédente, la technique par sablage consiste à enlever de la matière par érosion grâce à la projection d'un jet sur le verre. Ici les particules érosives sont des grains de sable. Quand les particules arrivent sur la surface de la cible, avec une vitesse  $v$ , elles produisent une déformation locale du matériau. Si leur énergie est supérieure à la limite de fracture du matériau, des fissures apparaissent et le matériau est enlevé. La figure III.3 représente le principe du sablage [Belloy00]. Le substrat et la buse ont un mouvement de translation respectivement en  $x$  et  $y$ . En outre, la distance,  $d$ , entre la buse et le substrat peut varier jusqu'à 9 cm.

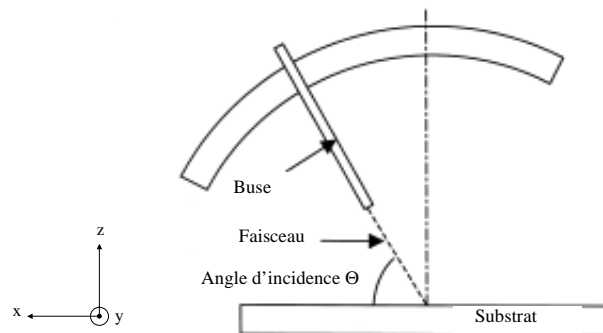


FIGURE III.3 Principe du sablage (d'après [Belloy00]).

La vitesse d'enlèvement de matière est d'environ  $2 \text{ mm}^3/\text{mn}$ . Le sablage présente l'avantage de ne pas limiter les dimensions de la pièce, elles peuvent atteindre plusieurs centimètres. Ces propriétés permettent à cette technique d'être particulièrement utilisée pour usiner des structures

4. Synova S.A.; PSE-A, CH-1015 Lausanne



complexes. On peut citer par exemple les cantilevers ou des micro canaux en chimie analytique. La figure III.4 montre un exemple d'une rainure fabriquée par sablage.

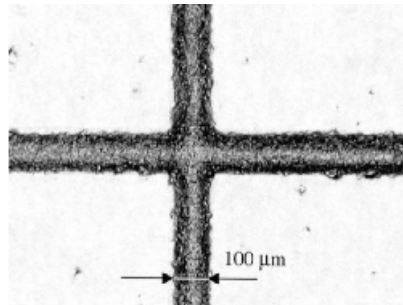


FIGURE III.4 Rainures d'une largeur de 100  $\mu\text{m}$  réalisées par sablage dans un verre au sodium [BelloyE00].

Comme l'illustre la figure III.4, l'état de surface de la rainure est un peu rugueux. La principale limitation de cette technique concerne les dimensions minimales des structures, qui sont imposées par la taille des particules érosives. D'autres particules que le sable peuvent être employées: Belloy utilise également des particules d'alumine de 30  $\mu\text{m}$  de diamètre [BelloyE00].

#### *Les ultrasons*

Cette technique est particulièrement performante pour réaliser des trous dans des matériaux durs. La figure III.5 illustre le principe de ce type d'usinage. Les éléments principaux constitutifs d'un système d'usinage par ultrasons sont le générateur haute-fréquence et le transducteur piézoélectrique. Le rôle du transducteur est de convertir une énergie électrique en un mouvement mécanique. La limite d'amplitude de l'outil est de 0.025 mm [Boothroyd89]. Des vibrations haute-fréquence (de 20 à 100 kHz) sont fournies à l'outil, qui baigne dans une émulsion abrasive. Cette émulsion est un mélange d'eau et de particules, de type oxyde d'aluminium ou carbure de bore. La concentration des particules est de 30 à 60% en masse.

L'avantage de cette technique est l'absence de pression de la part de l'outil sur la matière, l'érosion de l'outil est ainsi limitée. La vitesse d'usinage est de quelques 11  $\text{mm}^3/\text{mn}$  pour du verre [Madou97]. Il est rapporté que des trous de 75  $\mu\text{m}$  de diamètre peuvent être usinés, toutefois la norme reste autour de 250  $\mu\text{m}$  [Madou97]. Après l'usinage pour améliorer l'état des surfaces,

la pièce peut être plongée dans une solution d'acide fluorhydrique. Il est intéressant de noter que la répétabilité de ces structures est élevée, même si cette technique est assez coûteuse.

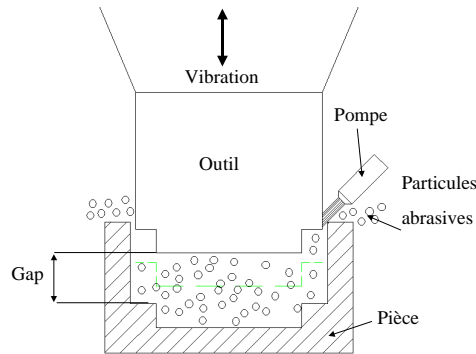


FIGURE III.5 Principe de l'usinage par ultrasons pour des matériaux durs (d'après [Moreland92]).

### II.3.3 Les techniques chimiques

#### *La photofabrication*

Cette technique concerne les verres sensibles aux ultra-violets appelés photoformables<sup>5</sup>. Différents types de verres sont utilisés pour cette application. Nous pouvons citer le Foturan<sup>TM</sup> de chez Glaswerk-Schott ou les verres photosensibles Fotoform<sup>TM</sup> de chez Corning.

La photofabrication permet de créer des structures dans du verre, des céramiques ou des plastiques en exploitant leurs propriétés optiques. Ainsi, quand ils sont exposés à un rayonnement UV à travers un masque (de type chrome), ils développent une image «latente» invisible et permanente.

La photofabrication se déroule donc en trois étapes, illustrées sur la figure III.6:

- L'exposition aux rayons ultra-violets, qui ont une longueur d'onde comprise entre 290 et 330 nm. Les photo-électrons libérés par le Cérium sont piégés dans le réseau du silicate

5. La structure de base des verres photosensibles est :  $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , à laquelle sont ajoutés des éléments photosensibles (Ag, Ce, Sn, Sb)

Ils se regroupent dans des sites préférentiels et forment ainsi une image «latente».

- Le chauffage entre 500 et 600°C. Les électrons sont libérés et les ions d'argent sont réduits en atomes d'argent. Ces atomes se regroupent dans des zones colloïdales, qui servent de noyaux aux cristaux, qui précipitent (bromure de sodium). Si les cristaux sont assez gros (~4 µm), ces zones deviennent opaques.

- L'attaque par une solution d'acide fluorhydrique (HF). La vitesse d'attaque est vingt fois supérieure dans les régions exposées, par rapport aux régions vitreuses. Il n'est ainsi pas nécessaire d'utiliser un masque lors de cette dernière phase attaque.

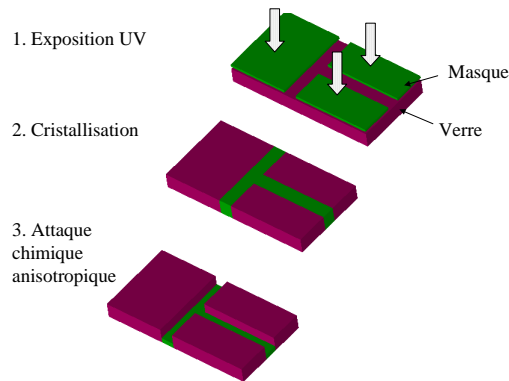


FIGURE III.6 Les trois étapes de la photofabrication du verre (d'après [Feindt98]).

L'avantage de cette technique est de pouvoir réaliser une grande variété de structures. Leur degré de complexité est assez élevée comme l'illustre la figure III.7. Au delà de ce point fort les «aspect ratio» obtenus peuvent être de 20. La profondeur d'attaque peut atteindre 6 mm. Toutefois, la vitesse d'attaque est faible et de 10 µm.mn<sup>-1</sup>.

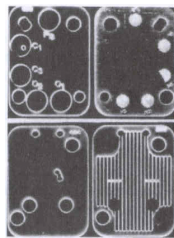


FIGURE III.7 Exemple de la complexité d'un système fluïdique réalisé par photofabrication [Madou97].

#### *Gravure par voie humide (Wet chemical etching)*

L'utilisation d'un produit chimique et d'un masque pour structurer un matériau n'est pas une idée nouvelle. Les chevaliers employaient déjà cette technique au XV<sup>ième</sup> siècle pour décorer leurs armures [Madou97].

Deux types d'attaque chimique sont à distinguer: Celles par voie humide, où le matériau est dissous quand il est en présence du liquide d'attaque, celles par voie sèche, où le matériau est dissous par des ions réactifs (type plasma).

La *microstructuration* du verre se fait par attaque par voie humide dans une solution d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium. Tout comme pour la photofabrication, un masque est nécessaire. Le matériau doit être résistant au liquide d'attaque. La plupart des *photoresist* sont attaqués par l'acide fluorhydrique, c'est pour cette raison qu'il est préférable d'utiliser un masque en métal. Le choix est toutefois restreint, puisque seuls l'or, le platine et l'argent ne sont pas attaqués par l'acide fluorhydrique. Néanmoins, des travaux ont montré qu'un dépôt de chrome, normalement sensible à l'attaque par HF, recouvert par un autre dépôt métallique comme chrome/cuivre ou chrome/or résiste à cette attaque. Heuschkel a présenté dans sa thèse la fabrication d'un masque, de faible coût, qui offre une bonne résistance à l'attaque par HF [Heuschkel01]. Au lieu d'évaporer une couche de protection de chrome/or ou chrome/cuivre sur le premier dépôt métallique, on recouvre ce dépôt par un *photorésist*. L'emploi du *photorésist* est une des alternatives possibles. Les étapes de la fabrication du masque sont:

- Le dépôt d'un film de chrome sur le wafer en verre.
- La photolithographie négative pour définir le masque de chrome sur le verre.
- L'attaque de la couche de chrome pour la réalisation du masque.

L'attaque du matériau peut être isotrope, c'est à dire qu'elle est identique dans toutes les directions (cf. figure III.8). En outre, le flan d'attaque est semi-circulaire. On oppose ce type d'attaque à l'attaque anisotrope, plus coûteuse, où les flans d'attaque sont plans. Au delà de cette différence, l'attaque isotropique permet la structuration de géométries plus larges.

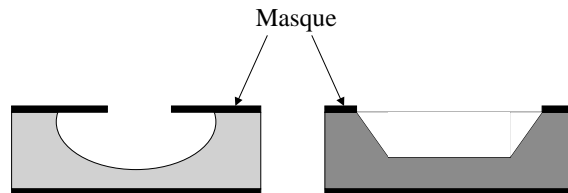


FIGURE III.8 Différence entre l'attaque isotrope (à gauche) et l'attaque anisotrope (à droite) (d'après [Danel00]).

Les étapes de la structuration du verre par gravure par voie humide sont:

- La fabrication du masque (photoresist).
- L'attaque du verre par l'acide fluorhydrique.
- L'enlèvement.
- La finition.

Dans le cadre de l'attaque par HF, la réaction est la suivante:  $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . La vitesse d'attaque est  $6 \mu\text{m} \cdot \text{mn}^{-1}$  pour une solution de HF concentré à 50% en masse et une température de la solution de 40 °C. Ce taux augmente avec la température et la concentration de la solution. Un autre liquide d'attaque est le KOH. Le taux d'attaque est alors de 80 nm/heure dans une solution de KOH (concentration 35% wt.) [Gijs01].

Cette technologie a trois limitations majeures, que sont la lenteur de la vitesse d'attaque, la fabrication de masque (procédure chère et excessive dans le cadre du prototypage) et l'emploi de produits chimiques très agressifs et toxiques. Néanmoins, les états de surface obtenus sont excellents, de même que la répétabilité des structures. Cette technique est ainsi utilisée pour fabriquer des microréacteurs, comme cela est illustré sur la figure III.9.

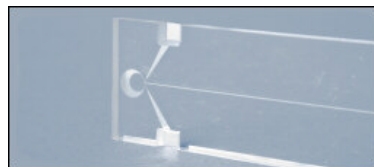


FIGURE III.9 Exemple de microcanaux et de cavités réalisées par gravure par voie humide par HF (Plaquette commerciale de Micronit<sup>6</sup>).

*L'usinage chimique*

Récemment une technique d'usinage chimique a été inventée par la *Nasa*. Elle est basée sur l'attaque chimique, mais le liquide d'attaque est injecté localement par l'intermédiaire d'une buse. Celle-ci est percée par au moins deux canaux: un canal d'entrée du liquide et un canal de sortie. Ils débouchent tous les deux à l'extrémité de la buse, comme l'illustre la figure III.10. La circulation du liquide est assurée par l'utilisation d'une pompe en entrée ou en sortie du système. L'avantage de la circulation du liquide est double: elle permet à la fois de dissoudre le verre et de transporter les produits de dissolution.

Le verre est donc attaqué au niveau du point d'injection du liquide. La buse est déplacée dans la matière pour l'usinage de trous ou de rainures profondes. Sa fabrication se fait par photolithographie.

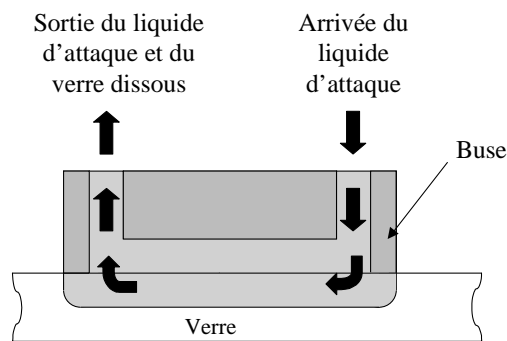


FIGURE III.10 Principe de l'usinage chimique [Nasa01].

Les inventeurs de cette technique annoncent qu'ils peuvent usiner des trous avec des diamètres compris entre 20  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Il est assez difficile de se procurer des articles pour analyser plus en détail cette technique. Pour cette raison, elle ne sera pas présentée dans le tableau comparatif avec les autres techniques de microstructuration du verre dans le chapitre IV.

---

6. Micronit Microfluidics bv, P.O. Box 545, 7500 AM Enschede, The Netherlands. (<http://www.micronit.com>).

---

### II.3.4 Les techniques électrothermiques

#### *Le Laser*

Le Laser (*Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation*) est un procédé thermique sans contact, qui permet d'enlever de la matière ou d'en rajouter. Depuis vingt ans, les lasers sont utilisés pour enlever de la matière. L'usinage n'est que l'une des ses nombreuses applications, parmi lesquelles le traitement de surface, l'ablation et la déposition. L'avantage de cette technique est la flexibilité de son fonctionnement et son utilisation in-situ. Dans le cadre de l'usinage du verre, les lasers au CO<sub>2</sub> et les lasers Nd:YAG (Neodymium Yttrium Aluminium Garnet), qui travaillent dans l'infrarouge, sont utilisés pour leur forte puissance.

Dès que la matière est touchée par le faisceau laser, elle est fondue localement et partiellement évaporée puis expulsée au moyen d'un gaz sous pression dans la direction incidente du faisceau.

Le laser est une technique rentable pour percer des trous dans les matériaux pour une gamme de diamètres de trous de 0.01 à 1.5 mm [Madou97]. Néanmoins pour le verre, la matière étant vaporisée, la qualité de surface du trou et la tolérance sur les dimensions sont deux paramètres difficiles à contrôler. Une faible zone affectée thermiquement <sup>7</sup> existe à la surface du verre.

La faible conductivité thermique du verre et sa capacité thermique élevée posent parfois des problèmes lors de l'usinage du verre. En effet, des craquelures «thermiques» peuvent apparaître lors de l'usinage et provoquer la destruction de la pièce. Plus le diamètre du trou est petit, moins la qualité de surface est bonne. Les alternatives avec l'eau comme guide d'onde permettent de réaliser des perçages de trous jusqu'à un diamètre de 40 µm (cf. section II.3.2).

Récemment le perçage de trous de faible diamètre avec le laser a progressé grâce à l'utilisation de Femto-impulsions, qui permettent d'éviter l'apparition de craquelures. En outre, nous pouvons citer l'entreprise *Resonetics Inc.*<sup>8</sup>, qui réalise avec un Laser au CO<sub>2</sub> des rainures de 5 µm

---

7. noté *Heat Affected Zone, HAZ*, en anglais.

8. *Resonetics Inc.*, 4 Bud Way, Nashua, NH 03063 USA

de large dans du verre (cf. figure III.11).



FIGURE III.11 Rainure de 5 microns de large dans des lamelles de microscope réalisées avec un laser au CO<sub>2</sub>.

Les avantages de cette technique sont la rapidité de la vitesse d'usinage, la flexibilité et la répétabilité.

#### III.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de nous familiariser avec les techniques de micro-usinage du verre. Nous allons utiliser les données pour situer le *SACE* en tant que technique de micro-usinage dans le chapitre suivant.

Les techniques chimiques (gravure par voie humide par exemple) offrent comme avantage un bon état de surface et une excellente répétabilité. En comparaison, les techniques thermiques et mécaniques offrent une grande flexibilité au niveau des structures usinées, même si l'état de surface n'est pas toujours optimal.

Un challenge pour ces techniques restent le perçage de trous de petits diamètres (100  $\mu\text{m}$ ) avec un bon état de surface. Par état de surface, nous comprenons faible rugosité. Les diamètres les plus petits sont obtenus grâce au Laser et à la photofabrication.



# CHAPITRE IV

## *Etat de l'art sur l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique*

---

### **IV.1 Introduction**

Ce chapitre décrit les travaux antérieurs à cette thèse qui traitent de l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* (noté *SACE*, *Spark Assisted Chemical Engraving* en anglais). Nous commencerons par présenter le principe du *SACE*. Nous nous intéresserons ensuite non seulement aux études théoriques (modèle prédictif des conditions critiques par exemple) mais également à l'utilisation de cette technique pour usiner le verre. Enfin, nous situerons l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* parmi les autres techniques de micro-usinage du verre.

Par la suite, nous emploierons indifféremment le terme de *SACE* ou d'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique*.

### **IV.2 Historique**

#### **IV.2.1 Introduction**

La technique du *SACE* est classée dans la famille des techniques d'électroérosion. La découverte du pouvoir abrasif des étincelles a été faite par l'anglais Priestley au XVIII<sup>ème</sup> siècle, mais ce n'est qu'en 1943 en Russie, que les Lazarenko eurent l'idée d'exploiter cette propriété pour usiner des matériaux conducteurs [Lazarenko44]. On parle d'usinage par électroérosion car une succession d'étincelles s'établit entre deux matériaux conducteurs plongés dans un diélectrique. Ce procédé a tout d'abord été appliqué pour les matériaux **électriquement conducteurs** sous le nom d'usinage par électroérosion (ElectroDischarge Machining, *EDM*, en anglais). Cette technique a été développée dans les années cinquante notamment par les firmes suisses *Agie SA* et *Charmilles SA*. Elle a une grande importance au niveau industriel et présente

---

une grande diversité au niveau des ses applications (fabrication de moules et d'outils). La figure IV.1 illustre les différentes possibilités de l'électroérosion. La combinaison de l'EDM avec d'autres technologies comme les ultrasons permet d'augmenter l'efficacité du procédé pour usiner des matériaux réfractaires ou friables [Langen94].

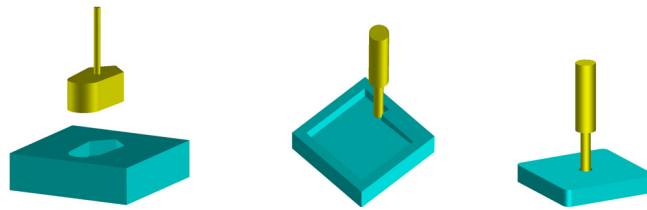


FIGURE IV.1 Les processus utilisant l'électroérosion. De gauche à droite: l'enfonçage, le fraisage et le perçage.

Une évolution de l'électroérosion traditionnelle est l'électroérosion à fil. L'électrode-outil est un fil, qui est entraîné verticalement et perpendiculairement à la pièce à usiner (cf. figure IV.2a). Une autre variante a été développée en 1985 au Japon sous le nom de **WEDG** (Wire ElectroDischarge Grinding) [Masuzawa85]. L'originalité de cette technique est le système de guidage du fil, qui est proche de la zone d'usinage (cf. figure VI.2b). Cette particularité permet d'améliorer la précision de l'usinage en réduisant les courbures du fil et en éliminant les excentricités des électrodes. Le laboratoire possède deux prototypes sur lesquels sont implémentés le **WEDG** [Ceausoglu97], [Langen02]. Nous avons fabriqué nos électrodes-outils avec cette technologie.

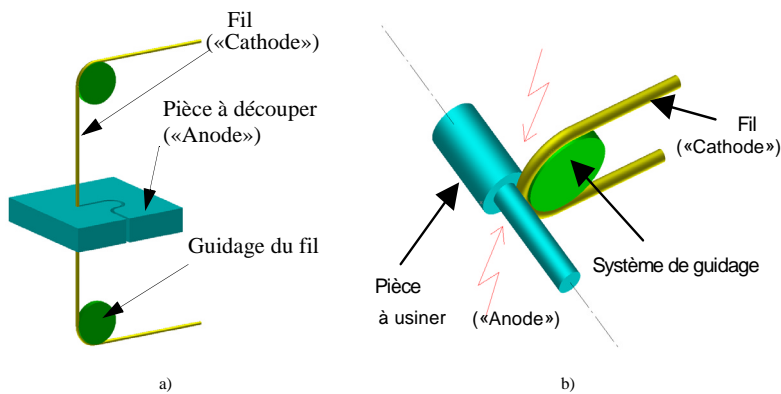


FIGURE IV.2 a) Principe de la découpe par électroérosion à fil et b) Principe du WEDG.

Dans cette famille de techniques d'usinage par étincelage, nous pouvons également noter l'usinage électrochimique, l'*ECM* (ElectroChemical Machining). La nature des matériaux usinés, électriquement conducteurs, est la principale limitation de ces méthodes. Mais depuis les années soixante dix, les décharges électrochimiques ont permis aussi bien l'usinage de matériaux conducteurs, sous le nom d'*ECAM* (ElectroChemical Arc Machining), que de **matériaux non conducteurs** sous le nom *ECDM* (ElectroChemical Discharge Machining). L'attrait de ces techniques réside dans l'augmentation du taux d'enlèvement de matière. Ainsi l'*ECAM* multiplie par 5 celui de l'*ECM* et par 40 celui de *EDM* pour les métaux [Mc Geough83]. Un descriptif plus complet de ces techniques est fourni dans l'annexe 1.

Toutes ces techniques sont utilisées en mécanique de précision, car les forces transmises à la pièce sont négligeables. L'absence de sollicitations mécaniques dans les matériaux lors de l'usinage permet ainsi obtenir des structures d'une grande précision.

#### IV.2.2 L'usinage par étincelage assisté par attaque chimique

En 1968, les premières recherches faisant état de l'utilisation des étincelles pour usiner des matériaux non conducteurs et en particulier du verre sont publiées [Kurafuji68]. La motivation de cette technique repose sur la problématique de percer des trous de faible diamètre ( $\cong 6 \mu\text{m}$ ) dans le verre avec une technique moins chère que le laser. Le *SACE* est ainsi introduit sous le nom d'«Electrical Discharge Drilling». Kurafuji s'est inspiré de la méthode développée précédemment par Hoh, Taniguchi, Tsutsui et Ikawa et couramment utilisée par l'industrie du diamant.

Le phénomène de décharges électriques dans un électrolyte n'est pas un phénomène nouveau, puisque l'*ECAM* est déjà étudié. Mais l'utilisation de ces décharges pour usiner des matériaux non-conducteurs est une innovation certaine. Kurafuji [Kurafuji68] et plus récemment Basak [Basak91] et Yang [Yang01] ont observé que l'usinage du verre n'est effectif qu'au delà d'une certaine tension appelée tension critique.

La complexité du phénomène limite les recherches sur le processus. Deux démarches sont présentées dans la littérature. La première approche est théorique et consiste à prédire l'apparition

des paramètres critiques la tension  $U_c$  et le courant  $I_c$  et les mécanismes d'enlèvement de matière. Nous verrons ces théories dans le paragraphe IV.4.2. La deuxième démarche est empirique et a pour but d'améliorer la qualité de surface des structures réalisées dans le verre. Kurafuji a ainsi étudié l'influence de paramètres comme la nature de la solution (acide ou base) et sa concentration sur la géométrie du trou. Récemment, Yang et al. ont approfondi les connaissances technologiques sur le *SACE* [Yang01]. Leur démarche est basée sur l'optimisation du procédé en photographiant la morphologie des trous. Ainsi, Yang a rapporté que l'emploi d'une solution acide ne permet pas l'usinage malgré la présence d'étincelles de couleur verte au niveau de l'électrode-outil. Ces auteurs ont trouvé la tension, la concentration de l'électrolyte, qui leur ont permis d'obtenir un bon état de surface sans toutefois expliciter les processus qui permettent l'usinage.

L'influence de facteurs décisifs (concentration et nature de la solution) sur les paramètres critiques ( $U_c$ ,  $I_c$ ) est présentée dans la littérature. La tension critique  $U_c$  diminue ainsi avec la température et la concentration de la solution [Yang01]. Il n'a jamais été mentionné l'étude de la nature du gaz à l'électrode-outil ( $H_2$ ,  $O_2$ ) ou de l'orientation (horizontale ou verticale) de l'électrode-outil sur ces paramètres critiques dans le cadre du micro-usinage du verre. Pourtant, ces facteurs sont essentiels car ils influent directement sur la formation du film de gaz, qui engendre l'apparition des étincelles.

### IV.3 Principe de l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique

#### IV.3.1 Présentation

Les techniques de micro-usinage du verre sont basées comme nous l'avons vu dans le chapitre III sur l'abrasion mécanique, l'attaque chimique ou des phénomènes thermiques. Le *SACE* est une combinaison de ces deux derniers modes. Il est souvent décrit dans la littérature comme une combinaison d'électro-érosion et d'usinage électrochimique [Kubota74], sous le nom de *ECDM* [Bhattacharyya99], *ECMS* (Electrochemical Spark Machining) [Jain99], *SAE* (Spark Assisted Etching) [Daridon01] ou *SACE* [Langen02].

Le processus du *SACE* est relativement simple à mettre en oeuvre. Deux électrodes sont plon-

gées dans une solution de soude concentrée à 30% en masse comme illustré sur la figure IV.3. Le paramètre important est le rapport des surfaces des deux électrodes, qui doit être très grand. Ce dernier point sera détaillé dans le paragraphe VI.2.2. Les électrodes-outils ont des diamètres compris entre 0.6 et 1.1 mm dans la littérature [Fascio99,Basak91]. Nous avons remarqué expérimentalement que pour une électrode cylindrique, un diamètre supérieur à 10 mm permet difficilement la génération des étincelles.

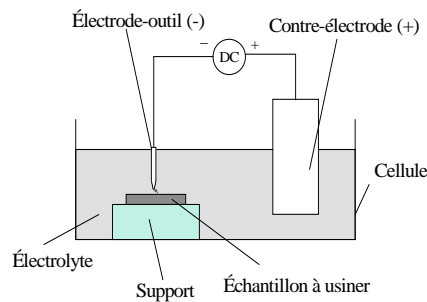


FIGURE IV.3 Principe de l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique (SACE en anglais).

Quand la tension est augmentée à partir de zéro, plusieurs événements se produisent successivement. Tout d'abord, des bulles d'hydrogène sont générées à la surface de l'électrode-outil et des bulles d'oxygène à la contre-électrode (phase 3). Cette réaction est un phénomène classique de l'électrolyse de l'eau. Après cette phase, le courant sature pour une valeur critique  $I_c$  (phase 4). Quand la tension appliquée est supérieure à la tension critique  $U_c$ , le courant chute et les premières étincelles apparaissent (phase 5). Dans cette dernière phase, le courant fluctue énormément (comportement stochastique), mais reste toujours supérieur à zéro, même si le courant moyen est faible ( $\approx 0.1$  A). La figure IV.4 illustre ces phénomènes.

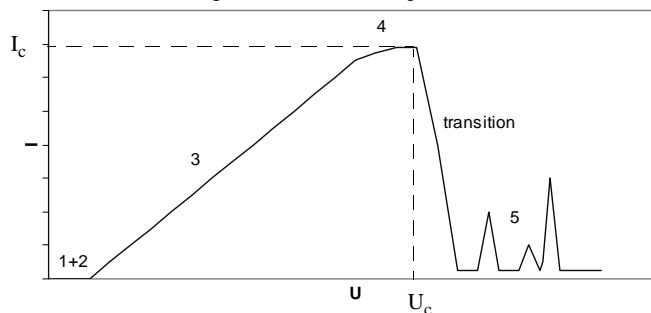


FIGURE IV.4 Courbe courant-tension caractéristique du SACE et illustration des 4 phases présentes avant le déclenchement des étincelles (d'après [Convers99]).

La transition en régime d'étincelage (5) est marquée par un couple tension et courant critique ( $U_c, I_c$ ). La chute de courant est provoquée par l'isolation de la surface de l'électrode-outil du reste de la solution [Basak97]. Cette isolation est la conséquence de la formation d'un film de gaz autour de l'électrode-outil (vapeur et  $H_2$ ). Le phénomène d'étincelage est auto-entretenu au delà de la tension critique. L'usinage du verre dans la phase (5) se fait par l'action des étincelles combinées avec l'attaque chimique, quand un échantillon est positionné à proximité de la pointe de l'électrode-outil.

#### IV.3.2 Les décharges dans le SACE

Les décharges sont possibles dans les gaz. Il existe différentes types de décharges, qui sont définies plus en détail dans l'annexe II. C'est toutefois l'occasion de définir deux termes, que nous reverrons dans les chapitres postérieurs. Rudorff a défini une *étincelle* comme «une décharge transitoire et soudaine entre deux électrodes» et un *arc* comme «un phénomène thermionique stable» [Rudorff57].

La condition de décharge dans un gaz est appliquée dans le cas d'un champ électrique non uniforme de géométrie cylindrique. En fonction du gaz, de sa pression et du matériau de la cathode, on peut prédire, grâce à la courbe de *Paschen*, la tension critique de décharge, qui permet que la décharge soit auto-entretenu (cf. Annexe II). La courbe de Paschen est valable pour les arcs et non pour les étincelles.

Toutefois, la courbe de *Paschen* ne permet pas, dans le cadre du SACE, d'expliquer l'apparition des décharges à 30 V. Sur cette courbe, la tension minimale à appliquer pour observer une telle décharge dans de l'hydrogène à pression atmosphérique est de 273 V. Ceci est une indication sur la nature des décharges, plutôt des étincelles que des arcs.

Pendant la phase d'étincelage, la pointe de l'électrode-outil est entourée par un «micro-plasma» de couleur orangée. Tokura a fait une analyse spectrale de ce plasma et a montré que la raie prédominante est la raie caractéristique du sodium ( $\lambda=590$  nm) [Tokura89]. Ce qui correspond à la formation d'un plasma à base d'ions  $Na^+$ .

Les chercheurs sont d'accord sur le lieu des décharges, qui se produisent entre l'électrode-outil et l'électrolyte mais pas sur leur nature. Toutefois pour préciser le type de décharges, qui apparaissent dans le cadre du *SACE*, Crichton a montré au moyen d'une caméra haute-vitesse que dans un électrolyte, il est possible d'obtenir aussi bien des étincelles que des arcs [Crichton85].

#### IV.4 Etat de l'art sur l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique

##### IV.4.1 Introduction

Dans ce paragraphe, nous allons rentrer plus en détail sur les théories, qui existent sur le processus pour prédire les conditions critiques ( $U_c$ ,  $I_c$ ) et pour expliquer les mécanismes à la base de l'usinage.

##### IV.4.2 Le déclenchement de la phase d'étincelage

*Explication [Basak96]*

Basak propose de faire le parallèle avec les étincelles qui apparaissent dans les circuits inductifs quand le circuit est brusquement ouvert («switch phenomena» en anglais). L'énergie stockée dans l'inductance est libérée sous forme d'une étincelle. La brusque variation du courant produit une tension électromotrice  $E$  telle que:

$$E = -L \frac{di}{dt} \quad (IV.1)$$

où  $L$  est l'inductance du circuit [H], qui devient le paramètre décisif dans cette explication. Pour étayer son modèle, Basak décrit à l'interface entre l'outil et la solution l'existence de «ponts» de bulles, qui sont les zones où il n'y a pas de bulles (cf. figure IV.5).

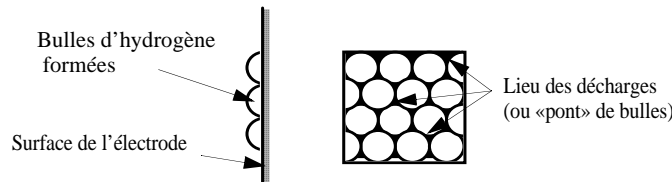


FIGURE IV.5 Définition des lieux des décharges ou «ponts» de bulles [Basak96].

---

Ainsi, la densité de bulles augmente avec la tension appliquée. La circulation du courant est de plus en plus limitée au niveau de l'interface électrode-outil/électrolyte. Les bulles étant proches les unes des autres, les lignes de champ se modifient fortement et les densités de courant augmentent. La solution est localement chauffée par effet Joule. Le déclenchement des étincelles est associé à la densité critique de sites de nucléation activés  $N_c$ . Quand  $N_c$  est atteint, l'électrode-outil est isolée du reste de la solution, les derniers points de contacts entre les bulles sont les «ponts». Ces ponts sont les lieux des étincelles pendant la phase de décharge. Ce mécanisme de décharge est illustré sur la figure IV.6.

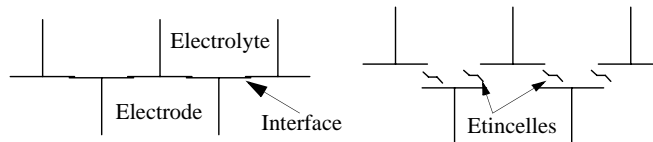


FIGURE IV.6 Mécanisme de décharge (Plusieurs étincelles sont générées en même temps).

La tension critique  $U_c$  est une fonction de la nature de l'électrolyte mais pas du diamètre de l'électrode-outil. Le parallèle est fait sur la figure IV.7 entre le courant mesuré (a) et le comportement des bulles à la surface de l'électrode-outil (b).

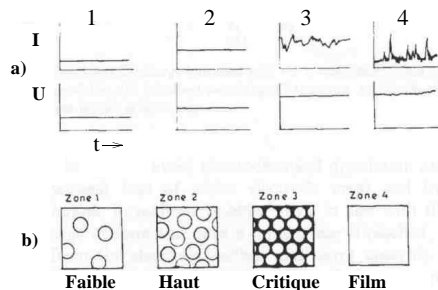


FIGURE IV.7 a) Comportement du courant pendant les 4 phases de la courbe courant-tension et b) Parallèle avec le processus de recouvrement de l'électrode-outil par des bulles de gaz (d'après [Basak96]).

#### Modèle électrique

Basak a développé un modèle pour prédire la tension critique  $U_c$  et le courant critique  $I_c$  pour lesquels apparaissent les premières étincelles.

Le point de départ est la modélisation du processus par un circuit électrique, caractéristique des



cellules électrolytiques en électrochimie. La tension dans la cellule pour des conditions critiques est ainsi définie par:

$$U_c = [(R_{\text{électrode-outil}})_c + (R_{\text{solution}})_c + (R_{\text{contre-électrode}})_c] j_c A_e \quad (\text{IV.2})$$

où  $R_{\text{électrode-outil}}$  est la résistance de l'électrode-outil [ $\Omega$ ],  $R_{\text{solution}}$  celle de la solution [ $\Omega$ ],  $R_{\text{contre-électrode}}$  celle de la contre-électrode [ $\Omega$ ],  $j_c$  la densité de courant critique [ $A.m^{-2}$ ] et  $A_e$  la surface de l'électrode-outil [ $m^2$ ]. L'indice  $c$  indique que ce sont les valeurs critiques qui sont prises en compte.

La première étape consiste à calculer le courant critique  $I_c$ . Pour ce faire, Basak se base sur une analyse du débit de gaz généré à l'électrode-outil. Il suppose que ce débit est la somme de la production d'hydrogène, conséquence de la réaction électrolytique et de la génération de vapeur, produit du chauffage ohmique local de la solution. La relation de départ est ainsi:

$$\dot{V}_c = (\dot{V}_{H_2})_c + (\dot{V}_{\text{vap}})_c \quad (\text{IV.3})$$

Les unités données par Basak sont en [ $cm^3.s^{-1}$ ].  $(\dot{V}_{H_2})_c$  est le débit volumique d'hydrogène. Il est donné par la loi de Faraday comme suit:

$$(\dot{V}_{H_2})_c = \alpha j_c A_e \quad (\text{IV.4})$$

avec  $\alpha$ , le coefficient de génération faradique d'hydrogène en [ $cm^3.A^{-1}.s^{-1}$ ].  $\alpha$  est le rapport de l'équivalent électrochimique de l'hydrogène sur sa densité. A 100 °C, qui est la température supposée au voisinage de l'électrode-outil, Basak donne une valeur de  $\alpha$  égale à 0.16 [ $cm^3.A^{-1}.s^{-1}$ ] [Basak91].

$(\dot{V}_{\text{vap}})_c$  est le débit de vapeur et est donnée par la loi de Joule selon:

$$(\dot{V}_{\text{vap}})_c = \delta (R_{\text{électrode-outil}})_c I_c^2 \quad (\text{IV.5})$$

avec  $\delta$ , la fraction de chaleur transférée à la solution en [ $cm^3.W^{-1}.s^{-1}$ ].

En remplaçant  $(\dot{V}_{\text{vap}})_c$  et  $(\dot{V}_{H_2})_c$  respectivement par les expressions (IV.5) et (IV.4) et  $\frac{I_c}{A_e}$ , par la densité de courant critique  $j_c$ , nous obtenons une nouvelle relation:

$$\dot{V}_c = \alpha j_c A_e + \delta (R_{\text{électrode-outil}})_c A_e^2 j_c^2 \quad (\text{IV.6})$$


---

Basak divise l'équation (IV.6) par la surface  $A_e$  et introduit  $\overline{\dot{V}}_c = \dot{V}_c A_e$  en  $[\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]$ , qui est défini comme le volume critique de gaz par unité de surface. Ce qui nous donne:

$$\overline{\dot{V}}_c = \alpha j_c + \delta (R_{\text{électrode-outil}})_c A_e j_c^2 \quad (\text{IV.7})$$

Nous en déduisons la valeur de la densité de courant critique  $j_c$ , qui est la racine positive de l'équation (IV.7) et par là même le courant critique:

$$j_c = \frac{-\alpha + (\alpha^2 + 4\delta (R_{\text{électrode-outil}})_c A_e \overline{\dot{V}}_c)^{1/2}}{2\delta (R_{\text{électrode-outil}})_c A_e} \quad (\text{IV.8})$$

Cette relation est nécessaire mais pas suffisante pour trouver la valeur du courant critique. Il faut encore étudier la variation de  $\overline{\dot{V}}_c$ . Pour trouver son expression, Basak est parti d'une assertion sur les conditions hydrodynamiques autour de l'électrode-outil. Il s'est basé sur les travaux de Ivey [Ivey76], qui relie le diamètre de départ des bulles d'hydrogène et leur fréquence de départ,  $f$ :

$$D_d f^n = k_1 \quad (\text{IV.9})$$

où  $D_d$  est le diamètre de départ des bulles [m],  $f$  la fréquence de départ des bulles d'hydrogène [ $\text{s}^{-1}$ ],  $k_1$  est une constante.  $n$  dépend du régime hydrodynamique, il varie entre 0.5 et 2 [Ivey76]. En outre, Van Stralen a donné une relation pour associer le temps de formation d'une bulle  $t$  et son diamètre de départ  $D_d$  selon [VanStralen79]:

$$t \propto (D_d)^2 \quad (\text{IV.10})$$

Ce qui s'exprime sous la forme d'une fréquence par:

$$f = k_2 (D_d)^{-2} \quad (\text{IV.11})$$

où  $k_2$  est une constante. En combinant les équations (IV.9) et (IV.11), Basak en déduit que  $D_d$  est constant comme l'avait déjà noté Venzcel [Venzcel70].

Le débit de gaz est donné par la relation:

$$\dot{V}_c = k_3 D_d f N_c \quad (\text{IV.12})$$

où  $k_3$  est une constante et  $N_c$  est le nombre de sites de nucléation activés. L'équation (IV.12)

---

peut encore s'écrire:

$$\overline{\dot{V}}_c = k_3 D_d f \overline{N}_c \quad (IV.13)$$

où  $\overline{N}_c$  est la densité de sites de nucléation et s'exprime en fonction de  $D_d$ , en supposant que la surface de l'électrode-outil est totalement recouverte par les bulles d'hydrogène dans les conditions critiques (c'est à dire  $k_c \frac{\pi}{4} D_d^2 \overline{N}_c = 1$ ,  $k_c$  étant une constante). A partir des expressions (IV.11) et (IV.13), Basak trouve une relation entre le débit de gaz et le diamètre des bulles:

$$\overline{\dot{V}}_c = \frac{k_4}{D_d} \quad (IV.14)$$

où  $k_4$  est une constante. Le débit de gaz est donc constant car il ne dépend que du diamètre de départ des bulles de  $H_2$ .

Dans l'équation (IV.8), la principale inconnue est  $(R_{\text{électrode-outil}})_c$ . La difficulté majeure du modèle réside dans l'obtention des valeurs des résistances critiques. La première hypothèse porte sur la résistance de la contre-électrode, qui est supposée négligeable car la densité de bulles est faible sur cette électrode de grande surface.

La résistance de la solution  $R_{\text{solution}}$  dépend de la concentration et de la géométrie de l'électrode-outil. Elle est indépendante de la tension appliquée et elle est donc constante. Ceci n'est pas directement démontré par Basak, mais nous le présenterons dans la partie théorique de cette thèse (cf. section VI.5.3). Pour déterminer la valeur de la résistance critique  $(R_{\text{solution}})_c$ , Basak applique une tension faible, très inférieure à la tension critique et mesure le courant. Dans ce cas, la résistance de l'électrode-outil est négligeable, car peu de bulles se forment sa surface. La résistance mesurée est  $(R_{\text{solution}})_c$ . Par ses expériences, Basak a trouvé que la résistance dépend uniquement de la concentration de l'électrolyte.

De même en se plaçant dans les conditions critiques ( $U_c, I_c$ ), Basak mesure le courant et connaissant  $(R_{\text{solution}})_c$  en déduit  $(R_{\text{électrode-outil}})_c$  par la relation:

$$(R_{\text{électrode-outil}})_c = \frac{U_c}{I_c} - (R_{\text{solution}})_c \quad (IV.15)$$

Cette procédure lui permet d'exprimer les résistances  $(R_{\text{solution}})_c$  et  $(R_{\text{électrode-outil}})_c$  en fonction

---

de la concentration de l'électrolyte et de la surface de l'électrode-outil.  $\bar{V}_c$  et  $\delta$  sont ensuite évalués en faisant des mesures du courant et en résolvant l'équation (IV.8).  $I_c$  et  $U_c$  s'expriment par les formules (IV.2) et (IV.8) en fonction de la concentration et la surface de l'électrode-outil. Ce modèle est validé pour plusieurs électrolytes (NaOH, KOH, KCl..) à des concentrations différentes (de 10 à 40%).

La résistance critique  $R_c = \frac{U_c}{I_c}$  trouvée par Basak varie entre 7.2 et 9.5  $\Omega$  pour de la soude concentrée à 30% et des profondeurs d'immersion de l'électrode-outil entre 0.1 et 0.2 cm. Les courants  $I_c$  correspondants sont de 1.9 et 2.5 A et la tension critique  $U_c$  de 18 V, indépendante de la surface de l'électrode-outil. Le diamètre de l'électrode-outil est de 0.11 cm. Ces valeurs seront comparées à nos valeurs expérimentales du chapitre VII. Ces calculs sont, selon leur auteur, également applicables aux phénomènes anodiques.

#### *Discussion du modèle*

D'après Basak, le modèle décrit fidèlement le comportement du système pour les différents électrolytes considérés. La modification de la hauteur de l'électrolyte engendre l'augmentation du courant critique. Il paraît plus intéressant de prendre en compte, non pas le courant, mais la densité de courant. En outre, Basak ne s'intéresse pas à la succession des événements qui provoquent l'apparition des paramètres critiques hormis le recouvrement maximal de la surface par les bulles de vapeur et d'hydrogène. Une meilleure compréhension de ces phases antérieures permettraient de mieux apprécier les phénomènes autour de l'électrode-outil. Enfin, les résistances sont évaluées de manière expérimentale, mais Basak n'a pas fait l'étude théorique pour comprendre la signification de ces résistances et valider son modèle.

### **IV.4.3 Les mécanismes d'usinage**

#### *Explication*

Si certains groupes de recherches comme celui de Cook [Cook73] s'interrogent sur la nature du processus en se demandant si l'enlèvement de matière est d'origine thermique ou chimique, d'autres publications comme celles de Jain font l'assertion que le procédé est purement thermique [Jain99]. Ces publications relatent même l'apparition de zones affectées thermiquement à

la surface du verre. Toutefois, il faut nuancer ces affirmations, car la tension d'usinage lors de ces expériences est comprise dans une plage 60-100 V. Ce sont les seuls chercheurs à parler de procédé purement thermique. On peut supposer que l'apparition de craquelures est due à une densité d'étincelles trop importante. Au delà d'une certaine tension, le mécanisme d'enlèvement de matière semble être effectivement d'origine purement thermique. Mais les publications comme celle de Yang [Yang01] démontrent bien que pour avoir un bon état de surface, la tension doit être inférieure à 60 V et Yang décrit alors de mécanisme d'attaque dans le cadre du *SACE* comme un *high temperature etching* (attaque chimique à haute température). L'enlèvement de matière est bien la combinaison des deux mécanismes. L'effet chimique a un rôle de polissage de la surface comme le souligne ce même auteur.

Une particularité du verre a été mis en évidence par Allesu [Allesu91]. Il semblerait que le courant circule à la surface du verre. Cet élément expliquerait pourquoi le courant est différent de zéro après chaque étincelle. De plus, cette circulation du courant augmenterait le taux d'enlèvement de matière pour le verre par rapport à d'autres matériaux non conducteurs (plastique par exemple). Allesu présente la réaction à la surface du verre comme étant celle que nous l'avons vu dans le paragraphe II.3.1:



#### Modèle thermique

Les modèles pour expliquer l'usinage du verre sont basés sur la résolution de l'équation de la chaleur qui s'écrit en coordonnées cartésiennes en trois dimensions:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} \quad (\text{IV.17})$$

où  $\rho$ ,  $\kappa$ ,  $C_p$ ,  $T$  sont respectivement la densité [ $\text{kg.m}^{-3}$ ], la conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ] la chaleur massique [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ] et la température [K].  $\dot{q}$  est la source interne de chaleur [ $\text{W.m}^{-3}$ ]. Le domaine considéré est le matériau usiné, ici le verre. Ce dernier est chauffé localement par les étincelles, provenant de l'électrode-outil. L'aspect chimique de l'enlèvement de matière n'est pas pris en compte. L'élément clé dans ces calculs réside dans la détermination des paramètres  $Q_e$  et  $t_e$ , où  $Q_e$  est la chaleur fournie par une étincelle (en J) et  $t_e$  sa durée (en s). Deux approches existent dans la littérature pour déterminer ces paramètres.

*Modèle «inductif»*

Basak a développé un modèle simplifié, en considérant qu'une étincelle est un cylindre de rayon  $a$  [Basak97]. Le traitement du problème est similaire à celui qui est réalisé dans le cadre de l'électroérosion traditionnelle [Koing75].

Le verre est supposé être un solide semi-infini. Afin de trouver la profondeur d'usinage, l'auteur suppose que la température maximale  $T_m$  est atteinte sur l'axe du cylindre et à la fin de la décharge,  $t_e$ . La solution exacte du problème existe et est donnée par:

$$T_m(0, z_m, t_e) = \frac{2\lambda Q_e \sqrt{\alpha t_s}}{\pi k a^2 t_s} \left[ \text{ierf}_c \left( \frac{z_m}{2\sqrt{\alpha t_e}} \right) - \text{ierf}_c \left( \frac{\sqrt{z_m^2 + a^2}}{2\sqrt{\alpha t_e}} \right) \right] \quad (\text{IV.18})$$

où  $\lambda$  est la fraction de la chaleur de l'étincelle, qui est fournie au verre et  $\text{erf}_c$  la fonction d'erreur.  $\text{ierf}_c$  est définie par:

$$\text{ierf}_c(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \text{erf}_c(x) \quad (\text{IV.19})$$

Avec  $\text{ierf}_c(x) = 1 - \text{erf}_c(x)$  et  $\text{erf}_c(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ ,  $\text{erf}_c$  est appelée la fonction d'erreur.  $\lambda$  est une donnée de l'électroérosion et est à égale à 0.2. La température maximale  $T_m$  est la *température de fusion* du verre atteinte à une profondeur  $z_m$ .

L'évaluation de  $t_e$  se fait en considérant un circuit R-L, dans lequel l'évolution temporelle du courant est donné par la relation:

$$i(t) = I_m \left( 1 - e^{-\frac{Rt}{L}} \right) \quad (\text{IV.20})$$

où  $I_m$  la valeur maximale du courant [A],  $L$  est l'inductance du circuit [H] et  $R$  la résistance du circuit [ $\Omega$ ]. Basak en déduit le temps  $t_e$  pour que le courant atteigne la valeur du courant de décharge  $I_o$ , donné par  $U_o/R_c$ .  $t_e$  est par défini par:

$$t_e = \frac{L}{(R_{\text{solution}})_c + 0,5(R_{\text{électrode-outil}})_c} \ln \left( \frac{2R_c}{(R_{\text{électrode-outil}})_c} \right) \quad (\text{IV.21})$$

où  $(R_{\text{solution}})_c$  est la résistance de l'électrolyte dans les conditions critiques et  $(R_{\text{électrode-outil}})_c$  la résistance de l'électrode-outil.  $R_c$  est la somme de ces deux résistances. Dans le cas d'un «*switch*», le temps de décharge doit être supérieur à  $10^{-5}$  s pour qu'un transfert de matière soit

possible entre les deux éléments en présence. En faisant l'application numérique, les valeurs de  $t_c$  sont comprises entre  $1,7 \cdot 10^{-3}$  et  $2,2 \cdot 10^{-3}$  s pour une profondeur de l'électrode-outil comprise entre 0,1 et 0,2 cm, dans une solution de NaOH 30%. Le diamètre de l'outil est 0,11 cm.

La quantité de chaleur fournie par une étincelle  $Q_e$  est donnée par:

$$Q_e = \frac{1}{2}LI^2 \quad (IV.22)$$

où  $I$  est le courant instantané [A] et  $L$  l'inductance du circuit [H]. Le courant doit être supérieur à  $I_c$  pour que l'enlèvement de matière soit effectif.  $Q_e$  a des valeurs comprises entre 95 et 130 J dans les mêmes conditions que  $t_c$  ( $1,7-2,2 \cdot 10^{-3}$  s).

Basak en déduit la vitesse d'enlèvement de matière ( $\dot{m} = \rho Vf$ ), qui est donc proportionnel à l'inductance du circuit et de l'ordre de  $5 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$  pour une électrode-outil de 1,6 mm de diamètre et une tension appliquée de 60V. Cook a donné un taux d'enlèvement de matière de  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$  dans une solution de NaOH 35% pour une électrode-outil de 1,6 mm de diamètre et une tension de 30V (profondeur d'immersion de l'électrode-outil de 3 mm) [Cook73]. Les résultats avec ce modèle «inductif» semblent être une bonne approximation des valeurs expérimentales.

#### *Modèle à plusieurs étincelles*

Jain et al. [Jain99] en se basant sur la courbe caractéristique des décharges électriques (cf. Annexe II), ont supposé que ces étincelles étaient des arcs électriques, qui sont caractérisés par des courants de  $10^{-2}$  et 100 A et des tensions de l'ordre de 13,5-50 V.

Ce modèle associe une analyse de la physique du procédé et un modèle par éléments finis. Jain suppose que les étincelles sont générées aléatoirement à la surface de l'électrode-outil pendant un temps  $t_e$  de  $5 \cdot 10^{-4}$  s. Cette valeur de  $t_e$  provient de l'analyse de la fréquence d'étincelage.

Pour l'estimation de la chaleur de l'étincelle  $Q_e$ , Jain fait un bilan énergétique et obtient la formule suivante:

$$Q_e = (UI - R_s I^2)t_e \quad (IV.23)$$

où  $U$  est la tension appliquée [V],  $I$ , courant dans le circuit [A] et  $R_s$  la résistance dans l'électrolyte [ $\Omega$ ] et  $t_e$  la durée de l'étincelle [s].  $Q_e$  s'exprime en [J].

Pour trouver le taux d'enlèvement de matière, Jain suppose que le matériau est enlevé dès que la température de ramollissement du verre est atteinte. Ce modèle surestime les résultats expérimentaux. Les profondeurs d'usinage sont de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . L'intérêt du modèle est de présenter le résultat d'un modèle «aléatoire», qui est proche de la réalité du processus.

#### *Conclusion*

Basak n'a considéré qu'une étincelle et extrapole à un taux d'enlèvement de matière en [ $\text{mg}\cdot\text{mn}^{-1}$ ]. L'approche de Jain est intéressante car elle permet d'étudier l'influence de plusieurs étincelles qui sont générées à la surface de l'électrode et de quantifier le volume de verre enlevé. La comparaison avec les résultats expérimentaux est alors plus aisée.

Dans ces modèles, nous pouvons voir que les données sur les étincelles varient fortement suivant les estimations ainsi  $t_e$  fluctue entre  $5\cdot 10^{-4}$  et  $2.2\cdot 10^{-3}$  s suivant la profondeur d'immersion de l'électrode-outil dans l'électrolyte. Les calculs théoriques permettent une estimation de  $Q_e$ . Toutefois, le bilan thermique n'est pas facile à faire dans notre processus, celui de Jain paraît même un peu trop simple.

Dans notre analyse thermique du problème, nous allons nous attacher à déterminer les caractéristiques des étincelles en faisant une analyse stochastique du courant. C'est à dire à partir des données expérimentales et non plus à partir de modèle théorique. En outre dans les publications, les auteurs occultent la partie chimique du processus, qui elle aussi, mais dans une moindre mesure, contribue à l'enlèvement de matière. Nous essayerons de la quantifier dans le chapitre VIII.

## **IV.5 Parallèle avec d'autres phénomènes**

### **IV.5.1 Introduction**

Le *SACE* n'est pas le seul procédé dans lequel les étincelles permettent l'enlèvement de matiè-

---



re. Ce paragraphe s'attache à présenter l'étude de phénomènes électriques dans le cadre du micro-usinage et l'électrochimie. Deux phénomènes sont présentés: les décharges dans l'électroérosion traditionnelle et l'*effet d'anode* (*anode effect* en anglais).

#### IV.5.2 L'électroérosion

Des décharges, dans un gaz, apparaissent dans le cadre de l'usinage électrochimique (*ECM*) et sont favorisées quand le flux d'électrolyte est faible [McGeough79]. Mais ces décharges sont un facteur limitatif du processus. Crichton et al. ont étudié ces phénomènes pour l'*ECAM* (ElectroChemical Arc Machining, cf. Annexe 1), où les décharges sont utilisées pour enlever la matière [Crichton85]. Ils ont montré en utilisant une caméra-haute vitesse que ces décharges peuvent être soit des arcs, soit des étincelles. La figure IV.8 montre la contribution de l'usinage électrochimique dans l'*ECAM*. Nous pouvons voir que pour des faibles tensions, c'est à dire inférieures à 16 V, l'usinage est électrochimique. Quand la tension augmente, c'est la contribution de la décharge qui permet l'enlèvement de matière.

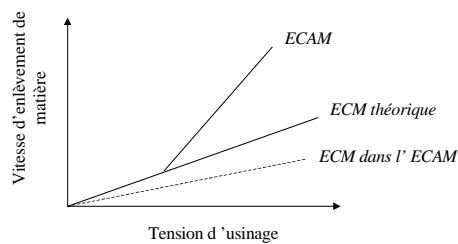


FIGURE IV.8 Vitesse d'enlèvement de matière dans le cadre de l'*ECAM* et contribution de l'usinage électrochimique (*ECM*) (d'après [McGeough83]).

#### IV.5.3 L'effet d'anode

Dans le cadre de l'électrochimie, l'apparition d'étincelles et de décharges électriques est un phénomène qui a déjà été observé et étudié par Vogt [Vogt96] et Sillen [Sillen83] notamment. L'apparition de ce phénomène est aussi inexplicable que les décharges dans le cadre du *SACE*. L'effet d'anode est courant dans les électrolyses de sels fondus, comme la production d'aluminium dans la cryolite en fusion [Thonstad72]. Thompson a décrit pour la première fois « l'effet d'anode » en 1909 [Thompson09]. Il a constaté que quand l'anode est recouverte d'un film de gaz, qui repousse l'électrolyte loin de l'électrode, des arcs sont formés entre l'anode et la solu-

tion. Dès 1916, l'effet d'anode a été connecté à l'apparition d'une densité de courant critique  $j_c$ .

*Mécanismes d'apparition*

Le déclenchement de cette effet électrochimique n'est pas sans rappeler le procédé du SACE. L'anode, un fil en platine, est entièrement recouverte d'un film de vapeur, l'électrolyte est repoussé loin de l'anode, des arcs sont générés entre cet électrolyte et l'anode. Le déclenchement de cette phase est connecté avec la température de l'anode (100 °C). Ce procédé est déclenché dans un acide ( $H_2SO_4$ ) et est observé aussi au niveau des cathodes [Kellogg50]. Toutefois, des chercheurs ont remarqué que si l'électrolyte contient du sodium, l'effet de cathode n'est plus obtenu [Kellogg50]. Les auteurs ont également montré que ce processus est indépendant de la géométrie de l'outil, de la position de l'électrode et de la solution (aqueuse ou non) [Piontelli67].

La figure IV.9 décrit le diagramme courant/tension caractéristique de l'effet d'anode et la température de l'anode où se déclenche l'effet d'anode. Tout comme pour le SACE, le courant augmente linéairement avec la tension jusqu'à 15 V. S'en suit une chute brutale du courant (point c). Après cette chute, une lueur (*glow* en anglais) apparaît autour de l'électrode.

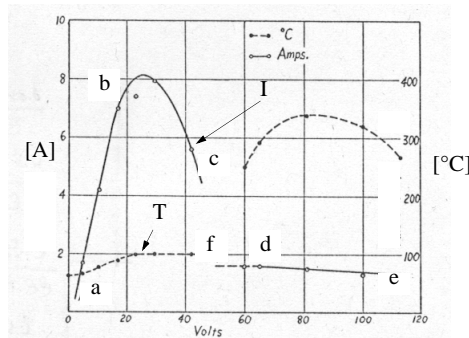


FIGURE IV.9 Effet d'anode pour une anode en acier inoxydable dans une solution soude à 66 °C pour une électrode de surface 0.956 cm<sup>2</sup>. Les lignes solides représentent la variation du courant et les lignes en pointillés, celles de la température (d'après [Kellogg50]).

*Théories explicatives*

Plusieurs groupes de théories existent. Le premier regroupe les théories basées sur l'importance

de la mouillabilité de l'électrode et le deuxième, les théories hydrodynamiques. En fait les théories les plus récentes associent la mouillabilité de l'électrode comme facteur déclencheur couplé aux effets hydrodynamiques. Vogt émet ainsi l'hypothèse que l'*effet d'anode* se déclenche chaque fois que la distance entre les bulles électrolytiques est minimale pour engendrer leur coalescence [Vogt99]. Le parallèle a été fait avec l'évolution des phases vapeurs dans des phénomènes d'ébullition. L'apparition d'un phénomène hydrodynamique (instabilité d'Helmholtz) est ainsi lié à l'apparition à une densité d'énergie critique.

- Théories basées sur la mouillabilité

Selon ces théories, c'est la variation de la mouillabilité, qui facilite l'adhésion du gaz à la surface de l'électrode et qui permet la formation d'une couche gazeuse isolante entre l'électrode et l'électrolyte.

Les bulles de gaz lors de l'*effet d'anode* se comportent différemment des bulles lors d'une électrolyse normale [Thonstad72]. Elles sont plus grosses et elles semblent adhérer plus facilement à la surface de l'électrode. Pour Vogt, cette taille est directement liée à la mouillabilité de l'électrode [Vogt96]. Quand l'angle de contact augmente, les bulles peuvent adhérer plus facilement et leur taille augmente ainsi. Pour certaines valeurs de l'angle de contact, ces bulles coalescent et forment un film continu, provoquant l'*effet d'anode*. Cette théorie peut être associée à l'étude de la fraction de la surface de l'électrode recouverte par des bulles de gaz, comme l'a fait Vogt [Vogt99]. Vogt considère alors une densité de courant critique et associe l'*effet d'anode* à la détérioration de la mouillabilité de l'électrode avec la dynamique du fluide autour de l'anode (modification de l'interface anode-électrolyte).

- Théories hydrodynamiques

Le parallèle entre les procédés d'électrolyse et d'ébullition (*burn-out* en anglais) a été fait en prenant des images avec des caméras haute-vitesse [Mazza78]. La justification de ce parallèle est liée non seulement à la caractéristique des courbes courant-potentiel pour l'*effet d'anode* mais aussi à la morphologie des poches gazeuses. Ces phases sont illustrées sur la figure IV.10. On peut noter que si l'on représentait la courbe d'ébullition (cf. p. 144), on retrouverait la même

forme de courbe. En associant le comportement du courant et celui des bulles de gaz autour de l'anode. Mazza a constaté que dans la région ohmique (*a* sur la courbe), la quantité de bulles formée augmente avec la densité de courant. Quand la densité de courant augmente à nouveau, les bulles grossissent plus rapidement, les sites de nucléation sont de plus en plus nombreux. La morphologie du film de gaz change alors complètement comme l'illustre la figure IV.10 *b'*). La densité de bulles augmente de même que le processus de coalescence et l'électrode est recouverte de «poches» gazeuse irrégulières. Cette phase se caractérise par des mouvements hydrodynamiques violents. Si l'on augmente encore la tension, l'électrode est recouverte un film stable. C'est la phase *b* du graphique. Pour Mazza, c'est la présence de cette enveloppe de nature hydrodynamique, qui déclenche l'effet d'anode.

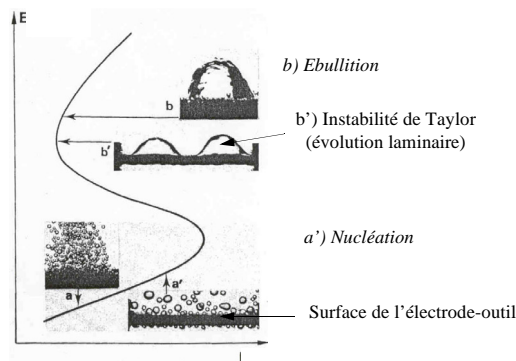


FIGURE IV.10 Courbe courant-potential (I-E) caractéristique de l'«effet d'anode» et images de la morphologie des bulles de gaz autour de l'électrode. Ces images ont été prises dans une solution de HCl à température ambiante. Elles montrent l'évolution de la chlorure sur des électrodes en platine (d'après [Mazza78]).

Ce sont ces trois régions d'électrolyse, d'instabilité et de stabilité que l'on retrouve dans la théorie de l'ébullition [VanStralen79]. Mazza ramène la densité de courant critique à une quantité de chaleur limite. La quantité de gaz formée augmente avec la densité de courant jusqu'à un taux critique  $V_i$ , qui s'exprime en  $m.s^{-1}$  [Mazza78]. Il a les dimensions d'un débit divisé par une surface. Mazza a déterminé le taux critique de gaz nécessaire à la transition vers un comportement laminaire (instabilité de Taylor).

$$V_i = \left( \frac{\rho_L \gamma}{\rho_G (\rho_L + \rho_G)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{g}{\gamma} (\rho_L - \rho_G) + \frac{1}{(r + \Delta r)^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (IV.24)$$

avec  $\gamma$  la tension de surface [ $\text{N.m}^{-1}$ ],  $\rho_L$  la densité du liquide [ $\text{kg.m}^{-3}$ ],  $\rho_G$  la densité du gaz [ $\text{kg.m}^{-3}$ ],  $r$ , le rayon de l'électrode-outil [m] et  $\Delta r$  l'épaisseur du film de vapeur [m]. Cette équation est valable pour des électrodes horizontales ou des surface «chauffées».

### Conclusion

La principale différence entre l'*effet d'anode* et le *SACE* réside dans les courbes courant-tension comme nous le verrons dans la partie expérimentale (Chapitre VII). Le *SACE* présente la particularité de posséder deux pics dans la phase de limitation de courant. Dans l'*effet d'anode*, la phase de limitation du courant n'existe pas et un seul pic est présent. [Vogt99].

Mc Geough et Mazza ont montré qu'une approche photographique du procédé permet de fournir de précieux renseignements sur la physique du processus. Nous essaierons d'adapter cette méthode pour le *SACE*.

## IV.6 Applications

### IV.6.1 Introduction

Le *SACE* est encore une technique exotique pour le micro-usinage du verre. Par verre, nous considérons le *pyrex* (Corning 7740). Le but de cette section est de présenter les possibilités du *SACE* comme technique pour l'usinage du verre et les résultats expérimentaux obtenus jusque là.

Depuis une dizaine d'années, quelques publications proposent d'utiliser le *SACE* pour structurer du verre (pyrex). Ainsi Esashi décrit l'emploi de cette technique pour réaliser des micro-trous lors de la fabrication de capteurs de pression [Esashi90]. Tout comme Langen et al., qui ont fabriqué un prototype pour démontrer la faisabilité du *SACE* pour micro structurer du verre [Langen98]. Récemment l'intérêt accru pour les micro-réacteurs et les puces en chimie analytique a ouvert un nouveau champ d'application. Pour ces designs, le besoin de microstructures est important. Les géométries induites dans les microstructures sont non seulement des trous mais également les rainures.

L'intérêt du verre est la vitesse d'usinage assez élevée, qui peut atteindre  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ , ce qui correspond à des taux de matériau enlevé de l'ordre  $0.3 \text{ mm}^3.\text{mn}^{-1}$  pour un outil de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre [Langen01]. Un autre atout de cette technique est la qualité des surfaces que l'on peut déjà obtenir avec un contrôle quasiment en boucle ouverte. Cette caractéristique a été soulignée par Yang [Yang01]. Non seulement ces qualités de surface sont très bonnes lors des phases de perçage des trous mais également lors de la réalisation de rainures comme l'atteste la figure IV.11 [Fascio99]. Ces essais ont également été réalisés sans "feed-back" au niveau du système. Kurafuji a constaté que pour que l'état de surface du verre soit «lisse», le courant moyen lors de la phase d'étincelage doit être faible ( $<0.1 \text{ A}$ ) [Kurafuji68].

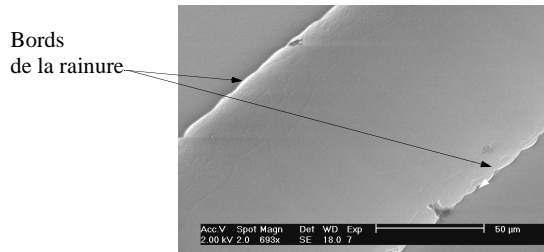


FIGURE IV.11 Vue de dessus d'une rainure de  $100 \mu\text{m}$  de largeur usinée par *SACE*. L'état de surface est comparable à ceux que l'on peut obtenir par attaque chimique.

#### IV.6.2 Comparaison des techniques de micro-usinage du verre

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de comparaison entre la technique du *SACE* et d'autres techniques pour l'usinage du verre. Sur la figure IV.12 sont présentés quatre trous usinés respectivement par *SACE*, ultra-sons, laser et photofabrication.

Les meilleurs états de surface sont obtenus par les ultra-sons et la photofabrication. Même si l'état de surface est un peu «rugueux». Avec le laser, une zone affectée thermiquement apparaît. Le trou usiné par *SACE* présente un bon état de surface, comparable à celui d'un trou réalisé par attaque chimique.

Le *SACE* est la seule technique qui a le potentiel de percer des trous de  $150 \mu\text{m}$  de diamètre avec le Laser et la photofabrication. Le jet d'eau et les ultra-sons permettent de réaliser des trous jusqu'à un diamètre minimum de  $250\text{-}300 \mu\text{m}$ .

Nous voyons au travers de ces images le *SACE* est une technique compétitive pour percer des trous. Toutefois ces trous sont de forme conique. Yang a trouvé qu'en faisant tourner l'outil la circularité du trou est améliorée [Yang01].

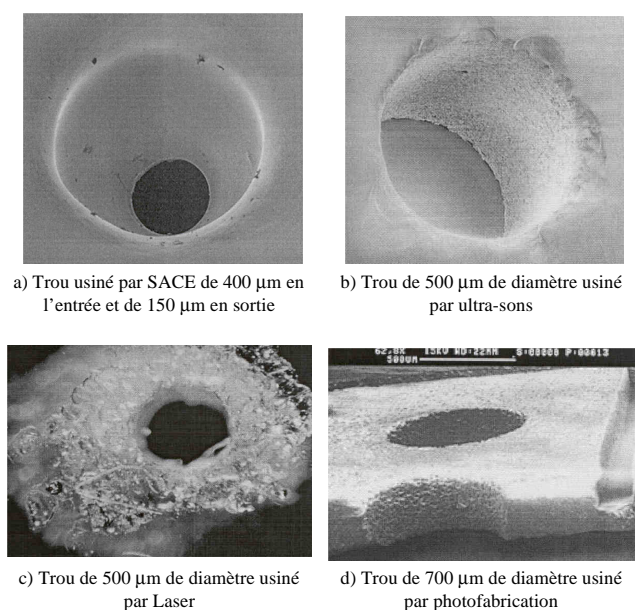


FIGURE IV.12 Exemples de trous percés par les techniques présentées dans le chapitre III. a) SACE, b) ultrasons, c) Laser, d) photofabrication.

#### IV.6.3 Caractéristiques de l'usinage

Le tableau IV.1 permet de comparer les caractéristiques (vitesse d'usinage, coût) des différentes techniques disponibles pour usiner du verre (cf. chapitre III). Les données de ce tableau montre que le *SACE* est une alternative intéressante pour usiner des microstructures dans du verre. Il combine des avantages comme les bons états de surface, les grands rapports de forme (environ 10) et une variété de structures usinables, même si la complexité de celles-ci n'atteint pas celles du sablage.

L'enlèvement de matière du *SACE* est l'ordre du sablage. Le point faible de cette technique res-

---

#### IV - Etat de l'art sur l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique

te la répétabilité au niveau des dimensions des structures et la qualité de surface de ces mêmes structures. Ce point faible est associé au manque de connaissances liées à la physique du procédé. Il est donc important d'étudier plus profondément les mécanismes physiques et thermiques du procédé.

Techniques d'usinage	Vitesse d'usinage	Répétabilité	Structures	Coût	Limitations
Usinage mécanique	rapide > 15 mm <sup>3</sup> /mn	+	trous/rainures	faible	Etat de surface taille des trous
Jet d'eau	15 mm <sup>3</sup> /mn	+	trous	faible	Vitesse d'usinage
Sablage	2 mm <sup>3</sup> /mn	++	trous/rainures	faible	Diamètre minimum des structures
Ultrasons	11 mm <sup>3</sup> /mn	++	trous	cher	Diamètre minimum des trous
Photofabrication	10 µm/mn	++	trous Rainures	moyen	L'utilisation de l'acide fluorhydrique
Gravure par voie humide	6µm/mn	++	rainures	faible si salle blanche	Produits chimiques
Laser	rapide > 15 mm <sup>3</sup> /mn	+	trous	cher	Diamètre des trous/ zone affectée thermiquement
SACE	>0.3 mm <sup>3</sup> /mn	-	trous/rainures	faible	Utilisation de la soude

TABLEAU IV.1 Comparaison des techniques de micro-usinage du verre.

#### IV.7 Conclusion

Nous voyons au travers de ces descriptions que le problème n'est donc pas tant les capacités du SACE en tant que technique pour usiner des structures dans du verre que la répétabilité du processus. Malgré toutes les recherches, qui ont été menées jusqu'à présent, le procédé n'est pas encore bien compris et donc difficilement contrôlable.

Le but de cette thèse sera donc d'étudier plus en détail les phases qui précèdent la phase d'étincelage. Cette phase est déclenchée par la formation d'un film de gaz isolant autour de l'électro-



de-outil. Basak dans son modèle prédictif n'a pas étudié la signification des résistances du système. Il nous est apparu important de comprendre les fondements théoriques de ces résistances et de les estimer expérimentalement par une autre méthode. Pour étudier le processus, nous avons donc décidé de faire des balayages du potentiel. Les différentes résistances calculées par Basak seront évaluées par notre modèle afin de comparer les deux approches. Cette analyse sera associée à une étude photographique du processus, qui a déjà été bénéfique pour l'analyse de l'*effet d'anode* (chapitre VII).

La phase d'étincelage est au coeur du mécanisme d'usinage du verre et nous allons proposer de l'étudier un peu plus en détail, ce qui n'a pas été décrit dans la littérature (chapitre VIII).

Nous nous sommes également demandés si les estimations théoriques de la chaleur fournie par les étincelles et de leur durée étaient réalistes (chapitre IX). Pour cette raison, nous avons choisi d'avoir une approche expérimentale en analysant le courant pendant la phase d'étincelage pour estimer  $Q_e$  et  $t_e$ , les paramètres des étincelles. Nous allons donc considérer un nouveau modèle par éléments finis du procédé, qui permettra d'étudier la contribution des étincelles sur l'enlèvement de matière.

Sur le papier (cf. tableau IV.1), le *SACE* est une technique séduisante pour réaliser des microstructures. Ainsi dans le dernier chapitre X, nous présenterons un prototype mécanique, que nous avons développé, pour employer le savoir que nous avons acquis sur le *SACE* et l'appliquer au micro-usinage du verre. Nous avons ainsi fabriqué des micro-réacteurs.



# CHAPITRE V

## *Bases théoriques*

---

### **V.1 Introduction**

Ce chapitre établit les fondements théoriques à partir desquels nous développerons nos calculs pour comprendre le processus du *SACE*. Nous précisons ainsi les équations dont nous avons besoin pour modéliser le comportement de notre système jusqu'à la phase d'étincelage.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le déclenchement de la phase d'*étincelage*, marqué par le couple tension-courant critiques ( $U_c, I_c$ ), est la conséquence de l'isolation de la surface de l'électrode-outil du reste de la solution. La présence d'un film de gaz autour de cette même électrode contribue à cette isolation. L'évolution des bulles de gaz à la surface de l'électrode-outil joue ainsi un rôle important dans le déroulement du processus.

Tout d'abord, nous présenterons de façon générale le calcul des distributions de potentiel et de densité de courant dans les cellules électrochimiques. Nous décrirons ensuite les mécanismes de formation des bulles de gaz à la surface des électrodes. Puis, nous introduirons la notion de fraction de gaz (cf. V.4) et son influence sur des grandeurs telles que la conductivité (§ V.5), la résistance d'un médium (§ V.6) et la vitesse des bulles de gaz (§ V.7). Les grandeurs (résistance et vitesse) seront définies de façon générale dans ce chapitre sans simplification par rapport à la géométrie de notre système. Ces simplifications seront apportées dans le chapitre VI.

### **V.2 Distribution de la densité de courant et du potentiel dans une cellule électrochimique**

#### **V.2.1 Généralités sur les distributions de densité de courant**

Le courant circule dans les zones où il rencontre le moins de résistance. Les résistances qui s'of-

---

frent à lui seront détaillées dans le paragraphe VI.5.

La distribution de la densité de courant dans une cellule électrochimique dépend de plusieurs facteurs que sont [Newman73]: la géométrie de la cellule, la conductivité de l'électrolyte et les surtension aux électrodes (activation et concentration). Selon les conditions expérimentales, cette distribution peut être classée en trois catégories.

### V.2.2 La distribution de densité de courant primaire

La distribution est dite *primaire* si les surtensions et les propriétés de l'électrolyte sont négligées et si les seuls paramètres géométriques (cellule, électrodes) sont importants.

La distribution *primaire* du potentiel électrique  $V$  s'obtient directement en intégrant l'équation de Laplace, qui s'écrit en coordonnées cylindriques:

$$\nabla^2 V = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \Theta^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (V.1)$$

où  $V$  est le potentiel électrique dans la solution à une distance  $r$  de l'axe du cylindre. Les conditions limites à la frontière des phases électrode/électrolyte et électrode/paroi isolante sont:

- $V = \text{constante}$  à la surface de l'électrode.
- $\frac{\partial V}{\partial n} = 0$  sur les parois isolantes.

où  $n$  est la direction normale extérieure à la surface de l'électrode ou à une paroi isolante. La première condition signifie que l'électrode a une surface équipotentielle. La seconde condition indique qu'aucun courant ne traverse les surfaces isolées. On parle de surface isolée car l'électrolyte n'est pas seulement entouré par des électrodes mais également par des surface isolantes (paroi de la cellule, surface libre de l'électrolyte). Ces conditions limites permettent de trouver une solution unique à l'équation (V.1).

La distribution *primaire* de la densité de courant,  $j$ , est ensuite calculée par la *loi d'Ohm*:

$$\vec{j} = -\sigma \vec{\text{grad}} V \quad (V.2)$$

où  $j$  est la densité de courant [ $A.m^{-2}$ ] et  $\sigma$  est la conductivité de l'électrolyte [ $\Omega^{-1}.m^{-1}$ ].

Ainsi, le potentiel de l'électrode est strictement lié à la densité de courant. Une distribution de courant inégale est toujours accompagnée d'une distribution inégale de potentiel d'électrode. Le calcul de la distribution de courant n'est pas futile et peut devenir ardu même pour des géométries peu complexes [Newman73]. Les solutions analytiques existent pour des géométries simples (disque, cylindre de longueur infini). Ainsi, dans le cas d'une électrode à disque circulaire entourée par une contre-électrode hémisphérique (supposée à l'infini), la densité de courant à une distance  $r$  du centre du disque est donnée par la formule [Newman66]:

$$j(r) = \frac{0,5j_{moy}}{[1-(r/R)^2]^{0,5}} \tag{V.3}$$

où  $j(r)$  est la densité de courant à une distance  $r$  du centre du disque [ $A.m^{-2}$ ],  $j_{moy}$  la densité de courant moyenne [ $A.m^{-2}$ ],  $R$  le rayon du disque [m]. Les variations de  $\frac{j(r)}{j_{moy}}$  en fonction de  $(r/R)$  sont illustrées sur la figure V.1. Le disque est représenté sur cette même figure.

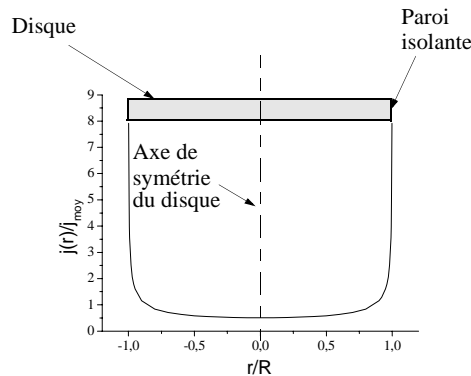


FIGURE V.1 Distribution primaire de la densité de courant calculée selon équation (V.3) pour une électrode circulaire de rayon  $R$  entourée d'une contre-électrode hémisphérique. Le disque est représenté, de même que la condition de bord à ses extrémités (paroi isolante).

Cette exemple illustre une chose importante. Le fait que la densité de courant peut devenir infinie. Ce cas limite existe quand la paroi isolante fait un angle de  $180^\circ$  avec la paroi conductrice. Ce cas n'est pas toujours réaliste dans les cellules électrochimiques, où il peut exister des aspérités à la surface de l'électrode par exemple. La figure V.2 illustre trois cas extrêmes des valeurs de la densité de courant  $j$ : Aux extrémités des électrodes,  $j$  peut être infinie ou nulle selon l'an-

gle de contact entre la surface de l'électrode et la paroi isolante.

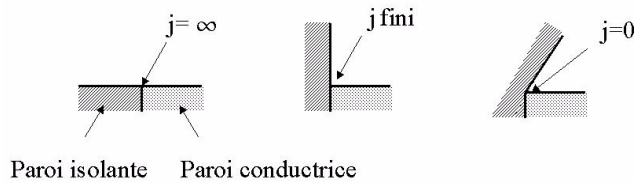


FIGURE V.2 Densité de courant primaire  $j$  à proximité du bord de l'électrode en fonction de l'angle entre l'électrode (paroi conductrice) et la paroi isolante (d'après [Wendt01]).

Nous pouvons remarquer que le calcul de la distribution de potentiel est similaire à celui de la distribution de température dans les solides. Le parallèle est possible en associant le potentiel à la température, le courant au flux de chaleur et la conductivité électrique à la conductivité thermique. La similitude des équations est précisée dans le tableau V.1.

Loi d'Ohm: conduction électrique	Loi de Fourier: conduction thermique
$\vec{j} = -\sigma \text{grad}V$	$\vec{j}_Q = -k \text{grad}T$
Potentiel électrique $V$ I: flux de $j$ à travers $S$	Température $T$ $\Phi_Q$ : flux de $j_Q$ à travers $S$
Conductivité électrique $\sigma$ [ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ] Résistance électrique	Conductivité thermique $k$ [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ] Résistance thermique

TABLEAU V.1 Parallèle entre le calcul de la distribution du potentiel et celui de la température.

### V.2.3 La distribution de densité de courant secondaire

La distribution est *secondaire* si la conductivité électrique du bain et les surtensions d'activation sont prises en compte. Cette distribution résulte de la discontinuité du potentiel à l'interface électrode/solution. Ce type de distribution s'établit pour de faibles densités de courant où la diffusion ne constitue pas l'étape limitant de la réaction. Elle est généralement plus homogène que la distribution *primaire*.

Le nombre de Wagner,  $W_a$ , est une grandeur adimensionnelle qui permet de quantifier les distributions de densité de courant *secondaires*. C'est le rapport entre la résistance de polarisation (rapportée à la surface) et la résistivité ionique (liée à la surface):

$$W_a = \frac{d\eta/dj}{(1/\sigma)L} \tag{V.4}$$

Avec  $\eta$  la surtension définie par la loi de Tafel [V],  $j$ , la densité de courant [ $A \cdot m^{-2}$ ],  $\sigma$ , la conductivité électrique de l'électrolyte [ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ] et  $L$  une grandeur caractéristique du système [m]. Pour aller plus loin, l'équation de Tafel nous donne (cf. équation VI.29):  $\eta = a + b \log j$ . La formule (V.4) s'écrit par conséquent:

$$W_a = \frac{b}{(1/\sigma)Lj} \quad (V.5)$$

où  $b$  est l'un des coefficients de Tafel. Plus ce nombre est élevé plus la distribution de densité de courant est uniforme. Si  $W_a \ll 1$ , la distribution se rapproche d'une distribution *primaire*. Si  $W_a \gg 1$ , la distribution se rapproche d'une distribution *secondaire*.

#### V.2.4 La distribution de densité de courant tertiaire

Dans le cas distribution de densité de courant, dite *tertiaire*, tous les facteurs influents sont pris en considération, notamment les surtensions de diffusion importantes pour les solutions diluées. La formulation mathématique devient complexe. Outre l'équation de Laplace et la loi d'Ohm, l'équation de Nernst doivent être prises en compte.

### V.3 Formation des bulles de gaz à l'interface électrode-électrolyte

#### V.3.1 Formation des bulles à la surface de l'électrode

##### *Lois d'évolution des bulles*

L'évolution d'une bulle de gaz à la surface d'une électrode se décompose en trois phases:

- la nucléation.
- le grossissement.
- le détachement ou départ.

Sillen a expliqué que le paramètre le plus important pour le grossissement des bulles est la densité de courant [Sillen79]. Toutefois, la formation d'une bulle de gaz et son évolution sont gouvernées par les forces en présence comme l'a décrit Ibl [Ibl71]. Si nous étudions le système composé de la bulle de gaz. Celle-ci est retenue par une force d'adhérence proportionnelle à

l'angle de contact et à la tension de surface de l'électrode. La poussée d'Archimède permet à la bulle de se détacher de l'électrode. La loi d'évolution des bulles est gouvernée par le rapport entre ces deux forces, qui sont représentées sur la figure V.3.

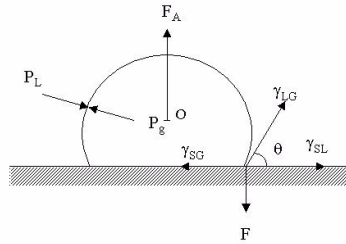


FIGURE V.3 Bilan des forces agissant sur une bulle avant son détachement de l'électrode.  $F_A$  est la poussée d'Archimède et  $F$  la force d'adhérence,  $P_L$  la pression hydrostatique,  $P_G$  la pression du gaz sur la bulle.  $\gamma$  est la tension superficielle,  $\theta$  l'angle de contact, résultat des tensions interfaciales entre les différentes interfaces: liquide-gaz,  $\gamma_{LG}$ , solide-liquide,  $\gamma_{SL}$  et solide-gaz,  $\gamma_{SG}$  (d'après [Ibl71]).

#### Phase de nucléation

La majorité de la théorie sur la nucléation a été développée à partir des connaissances sur le grossissement des bulles dans des liquides en ébullition [VanStralen79].

Au début de l'électrolyse de l'eau, à la surface des électrodes, le gaz dissous est diffusé dans le liquide environnant, qui devient saturé. Ce processus est appelé la *sursaturation*. En l'absence de convection et de formation de gaz, la sursaturation en gaz dissous à l'interface peut s'écrire:

$$\Delta C_w = \frac{2j}{nF(\pi D)^{\frac{1}{2}}} t^{\frac{1}{2}} \quad (V.6)$$

où  $j$  est la densité de courant [ $A.m^{-2}$ ],  $t$ , le temps [s],  $n$ , le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique,  $F$ , le nombre de Faraday [ $C.mol^{-1}$ ] et  $D$  le coefficient de diffusion du gaz dissous [ $m^2.s^{-1}$ ].  $\Delta C_w$  s'exprime en [ $mol.m^{-3}$ ].

Si la densité de courant continue d'augmenter, le processus de transport du gaz dissous par diffusion et convection naturelle est trop lent pour que la sursaturation  $\Delta C_w$  soit constante autour de l'électrode.  $\Delta C_w$  augmente donc jusqu'à atteindre une valeur seuil pour l'activation des cavités à la surface de l'électrode. C'est au niveau de ces cavités, appelées *sites de nucléation*,



que les bulles pourront se former périodiquement. Comme l'a décrit Vogt, ces sites sont les imperfections de la surface [Vogt84].

Pour déterminer la condition de formation d'une bulle à partir du gaz dissous dans une cavité, le point de départ est la loi empirique donnée par Henry. Cette loi dit que «la quantité en gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression exercée par ce gaz sur le liquide». Si nous transposons cette loi à l'état de sursaturation, nous obtenons:

$$\Delta p = \Delta C_w \kappa \quad (V.7)$$

où  $\Delta C_w$  est la quantité en gaz dissous [ $\text{mol.m}^{-3}$ ],  $\Delta p$  la différence de pression entre le gaz et le liquide [ $\text{N.m}^{-2}$ ] et  $\kappa$  une constante empirique.

D'autre part, soit une bulle de gaz de rayon  $r$  et de température  $T$  et de pression  $p$ . L'équation de Laplace décrit le mécanisme de formation d'une bulle de gaz par:

$$\Delta p + \frac{2\gamma}{r} = 0 \quad (V.8)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface [ $\text{N.m}^{-1}$ ],  $\Delta p$ , la différence de pression à l'interface de la bulle [ $\text{N.m}^{-2}$ ].

En combinant, les équations (V.7) et (V.8), nous obtenons une relation entre la sursaturation et le rayon critique de la cavité. La théorie de l'ébullition présupposant que le rayon de la bulle  $r$  est égal au rayon de la cavité  $r_c$  [VanStralen79], nous obtenons la relation:

$$r_c = \frac{2\gamma}{\kappa \Delta C_w} \quad (V.9)$$

Ainsi, le rayon des cavités doit être supérieur à  $r_c$ , donné par (V.9) pour que des bulles soient initiées pour une densité de courant donnée. Quand les densités de courant sont faibles, le nombre de sites activés est petit, le nombre de bulles est donc limité, ce qui empêche leur coalescence.

*Phase de grossissement*

La loi de grossissement d'une bulle depuis son rayon critique initial  $r_c$  a été étudiée par Rayleigh [Rayleigh17]. Ce traitement est basé sur les bilans de matière, de quantité de mouvement et d'énergie.

En faisant l'hypothèse d'un liquide incompressible et non visqueux et en explicitant l'équation du mouvement, le rayon de la bulle  $r_b$  peut être décrit par:

$$\frac{\rho_L}{2} \int_{r_b}^{\infty} 4\pi r^2 \left( \frac{r_b^2}{r^2} \cdot \frac{dr_b}{dt} \right)^2 dr = \int_{r_b}^R \Delta p 4\pi r^2 dr \quad (V.10)$$

Le terme de gauche est l'énergie cinétique et le terme de droite le travail des forces de pression. (V.10) devient après intégration et en supposant que  $\frac{r_b}{r_c} \rightarrow \infty$  :

$$r_b(t) = \left( \frac{2\Delta p}{3\rho_L} \right)^{\frac{1}{2}} t \quad (V.11)$$

où  $\rho_L$  est la densité du liquide [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]. Cette formule est connue sous le nom d'*équation de Rayleigh*. Glas a montré expérimentalement que cette formule n'est valable que pour un temps très court (0.6 ms)[Glas64].

L'étape suivante a été décrite par Scriven [Scriven59]. Durant cette phase, le grossissement de la bulle est limité par la diffusion. Scriven a proposé un traitement mathématique du problème en se basant sur les trois équations de conservation. En réduisant le problème au grossissement d'une bulle isotherme dans un milieu infini, il a ainsi montré que les solutions de l'équation de la diffusion se mettent sous la forme:

$$r_b(t) = 2\beta(Dt)^{\frac{1}{2}} \quad (V.12)$$

où  $\beta$  est le paramètre de grossissement des bulles est défini par la formule:

$$\beta = Ja \left( \frac{1 + \left( \frac{2\pi}{Ja} \right)^{\frac{1}{2}}}{2\pi} \right) \quad (V.13)$$

où  $Ja$  est le nombre de Jakob, donné par la formule  $Ja = \frac{\Delta C_w}{\rho_G}$  où  $\rho_G$  est la densité du gaz

[kg.m<sup>-3</sup>]. L'équation (V.12) décrit bien le grossissement d'une bulle de gaz, elle est appelée loi de *grossissement asymptotique*. Elle n'est pas valable à l'instant initial.

#### *Phase de détachement*

La bulle reste accrochée à la surface de l'électrode jusqu'à ce qu'elle ait atteint une taille critique. Cette taille est une fonction des conditions hydrodynamiques autour de l'électrode, c'est à dire des forces d'adhésion, de mouillabilité et de la pression. Fritz a donné l'expression suivante pour électrode horizontale, valable pour les bulles quasi-statiques et de forme sphérique [Fritz35]:

$$r_d = 0,0104\theta \left( \frac{\gamma}{g(\rho_L - \rho_G)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (V.14)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact [°],  $\gamma$  la tension de surface [N.m<sup>-1</sup>],  $\rho_L$  la densité du liquide [kg.m<sup>-3</sup>],  $\rho_G$  la densité du gaz [kg.m<sup>-3</sup>] et  $g$  l'accélération gravitationnelle [m.s<sup>-2</sup>]. La formule (V.14) montre bien que la tension de surface a un rôle prépondérant sur le diamètre de départ des bulles. Chesters a précisé que l'équation (V.14) est valable pour des angles de contact de 30° au maximum. Cette relation est restreinte à de faibles débits de gaz, surtout à cause de la géométrie et du flux de liquide [Vogt83]. En effet, Janssen a décrit pour des électrodes métalliques, en position horizontale ou verticale, des diamètres de départ des bulles est de l'ordre de 50 μm [Janssen70], ce qui est supérieur à ceux calculés par l'équation (V.14). Landolt a pris des photographies lors d'une électrolyse et a également mis en évidence la large distribution des diamètres des bulles entre 50 et 200 μm [Landolt76].

Une amélioration de la formule de Fritz a été proposée par Cole et Shulman pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique [Cole66]. Elle est basée sur des données expérimentales, à pression ambiante et introduit un facteur correcteur  $C$ . Le facteur  $C$  prend en considération les effets dynamiques.

Quand la bulle devient plus grosse que le diamètre de l'électrode (cas des micro électrodes), tout le gaz formé contribue à l'évolution du rayon de départ des bulles, ce qui nous donne la loi d'évolution suivante [Keddam89]:

$$r_d(t) = \left( \frac{3V_{\text{mol}}It}{4\pi nF} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.15})$$

où  $V_{\text{mol}}$  est le volume molaire [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $I$  le courant [A],  $t$  le temps [s],  $n$ , le nombre d'électrons dans la réaction et  $F$ , le nombre de Faraday [ $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ].

Les formules (V.14) et (V.15) sont valables pour des électrodes horizontales. L'étude de la génération de bulles sur des électrodes verticales est un processus plus complexe à étudier et peu détaillé dans la littérature. Néanmoins, Slooten a tenté de déterminer le volume maximum des bulles avant leur détachement de l'électrode, noté  $V_b$  [Slooten84].

$$V_b = \frac{4r\gamma}{\rho_L g} \quad (\text{V.16})$$

où  $\gamma$  est la tension de surface [ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ],  $\rho_L$  la densité du liquide [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $r$  le rayon de la bulle [m] et  $g$  l'accélération terrestre [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ].

Des auteurs comme Venzel et St-Pierre ont rapporté que quand les densités de courant augmentent, le diamètre de départ de la bulle reste constant par contre le nombre de bulles formées augmente [St-Pierre93] [Venzel70]. Basak l'a justifié par des calculs électrochimiques (cf. section IV.4.2).

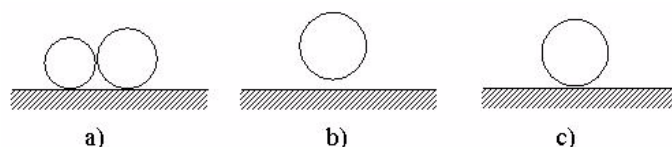
L'influence de paramètres comme la température ou la concentration de la solution sur le diamètre de départ des bulles dépend des propriétés des sites de nucléation à la surface de l'électrode considérée.

Les lois qui prédisent le rayon de départ des bulles ne sont vraies que si un phénomène ne vient pas interférer, la coalescence.

#### *La coalescence*

La coalescence est un phénomène limitatif des échanges, qui fait s'accroître le diamètre des bulles. Ce phénomène est illustré sur la figure V.4. La modification des lois de grossissements se produit quand deux bulles se touchent à la surface de l'électrode pendant leur phase de grossissement [Vogt83]. La coalescence est accentuée par le glissement des bulles le long de la sur-

face de l'électrode dans le cas d'une électrode verticale [Sillen83].



**FIGURE V.4** Les phases de la coalescence de deux bulles de gaz à la surface d'une électrode horizontale. a) Les deux bulles sont à proximité l'une de l'autre. b) Les deux bulles fusionnent et la bulle ainsi formée s'éloigne de la surface. c) La bulle formée par coalescence revient vers la surface de l'électrode (d'après [Vogt83]).

Les gaz ne sont pas tous égaux devant la coalescence. Sillen a écrit que dans les solutions alcalines, la majorité des collisions entre des bulles d'oxygène provoque leur coalescence [Sillen79].

#### Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons vu quels étaient les mécanismes, qui gouvernaient le grossissement des bulles de gaz et quelles formules utilisées à chaque étape. Nous nous servirons de des formules sur la diamètre de départ des bulles de gaz dans le chapitre VII. Elles sont résumées dans le tableau V.2.

Sillen a rapporté que la formule de Fritz reste la meilleure expression pour calculer le rayon de départ des bulles [Sillen83]. Dans le tableau V.2, la formule donnée par Keddam est une loi d'évolution temporelle pour déterminer le rayon de départ des bulles de gaz.

Formule	Numéro de l'équation	Référence
$r_d = 0,0104\theta \left( \frac{\gamma}{g(\rho_L - \rho_G)} \right)^{\frac{1}{2}}$	(V.14)	[Fritz35]
$r_d(t) = \left( \frac{3V_{mol}It}{4\pi nF} \right)^{\frac{1}{3}}$	(V.15)	[Keddam89]

**TABLEAU V.2** Récapitulatif des formules donnant le diamètre de départ des bulles de gaz.

## V.4 La fraction de gaz

### V.4.1 Définition

La présence de bulles de gaz à la surface et à proximité de la surface de l'électrode modifie fortement les propriétés électriques de l'électrolyte (la conductivité par exemple). Pour quantifier ces changements, la notion de fraction de gaz, notée  $\varepsilon$ , est introduite.  $\varepsilon$  est appelée *gas hold-up* (ou *void fraction*) en anglais.

$\varepsilon$  est définie comme le rapport du volume total des bulles de gaz dans l'électrolyte sur le volume total de l'électrolyte considéré [Sigrist78]:

$$\varepsilon = \frac{V_G}{V_G + V_L} \quad (\text{V.17})$$

Avec  $V_G$  est le volume de gaz occupé par les bulles [ $\text{m}^3$ ] et  $V_L$  le volume occupé par le liquide [ $\text{m}^3$ ]. L'équation (V.17) peut être simplifiée suivant les conditions expérimentales et notamment le rapport entre la vitesse du liquide et celle du gaz.

### V.4.2 Calcul de la fraction de gaz maximale

Pour connaître la valeur limite de  $\varepsilon$ , nous pouvons faire un parallèle entre l'arrangement des bulles de gaz autour de l'électrode-outil dans un volume  $V$  et les réseaux cristallographiques. Nous supposons que l'arrangement des bulles de gaz peut être assimilé à l'arrangement d'atomes dans une maille.

Si nous représentons un réseau cubique face centrée où il y a un atome à chacun des 8 sommets et un au centre de chaque face. Le diamètre d'une bulle est noté  $d_b$  et la distance entre deux bulles  $a_m$ .  $\varepsilon_m$  est le rapport du volume occupé par tous les atomes sur le volume total de la maille cubique  $(a_m + d_b)^3$ . Nous supposons que la coalescence des bulles est un phénomène négligeable, c'est à dire que les bulles se touchent.

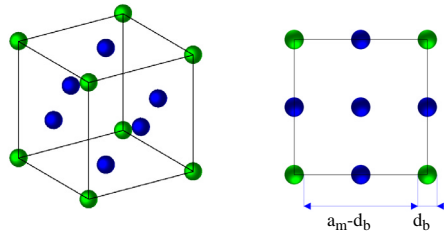


FIGURE V.5 Réseau cubique face centre. Définition de  $a_m$  et de  $d_b$ . Vue globale du réseau (gauche) et vue de dessus (droite).

L'arrangement est critique quand les bulles sont tangentes, c'est à dire quand  $a_m = 0$ . Nous obtenons  $\epsilon_m = 0,74$ . Nous en concluons que l'arrangement optimal, sans coalescence, sera obtenu pour  $\epsilon_m = 0.74$ .

Si nous supposons que les atomes dans le réseau ont deux diamètres différents (NaCl par exemple avec  $r_{Cl^-} = 2r_{Na^+}$ ). Dans le cas d'un réseau cubique face centré et d'un empilement compact,  $\epsilon_m$  vaudra alors 0.64. En faisant le parallèle avec la formation des bulles de gaz, ce type d'arrangement est à prendre en compte pour deux diamètres de bulles différents. Cette approche est peut être plus proche de la réalité de notre système dans le sens où nous n'avons pas de renseignements sur le diamètre des bulles de gaz à proximité de la surface de l'électrode-outil. Nous pouvons aller plus loin en supposant que si les diamètres des bulles autour de l'électrode-outil sont très différents, la valeur de  $\epsilon_m$  sera inférieure à 0.64.

Ces valeurs de  $\epsilon_m$  seront un outil pour dégager la signification des valeurs de  $\epsilon$  que nous nous calculerons dans la section VII.4.4.

### V.4.3 Conclusion

Ce paragraphe nous a permis de définir  $\epsilon$ . Nous présenterons dans la section VI.4 une méthode pour estimer sa valeur en fonction des conditions expérimentales. Dans les sections suivantes, nous verrons comment  $\epsilon$  influe sur les grandeurs électriques (résistance et conductivité) et physiques (vitesse des bulles de gaz) du système.

## V.5 Variation de la conductivité de l'électrolyte avec la fraction de gaz

### V.5.1 Introduction

L'apparition de bulles de gaz à l'électrode engendre une chute de la conductivité électrique  $\sigma$  à proximité de ce dégagement [Wendt01]. Nous allons voir dans cette section comment  $\sigma$  s'exprime en fonction de la fraction de gaz  $\varepsilon$ . La modification de la résistance de l'électrolyte et de la vitesse des bulles avec  $\varepsilon$  seront détaillées plus précisément dans les sections V.6 et V.7.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour calculer la variation de la conductivité en fonction de  $\varepsilon$ . Ils décrivent l'influence de dispersions de diamètre uniforme et de conductivité  $\sigma_d$  sur la conductivité  $\sigma_o$  du medium, où sont localisées ses dispersions. Une nouvelle conductivité  $\sigma$  est définie. Il s'agit de la conductivité du medium avec les bulles de gaz. Tous ces modèles sont basés sur la résolution de l'équation de Laplace  $\nabla^2 V = 0$ .

Les modèles les plus connus sont les modèles de Maxwell et de Bruggeman. Une hypothèse est faite sur la taille de ces particules, qui est supposée petite par rapport à la taille du système mais grande par rapport à celle des molécules. Nous comparerons ces différents modèles dans le paragraphe V.5.4.

### V.5.2 Le modèle de Maxwell

A la fin du siècle dernier, Maxwell a été le premier à calculer la conductivité d'une dispersion biphasique (liquide/gaz), pour le cas le plus simple, celui de particules sphériques [Maxwell73].

Dans ses hypothèses de départ, Maxwell suppose que la distance entre chaque particule est assez importante, afin que le champ électrique autour de chaque particule ne soit pas perturbé. De plus, il présuppose l'existence de  $n$  sphères de diamètre  $a_1$  et de conductivité  $\sigma_d$  dans une sphère de diamètre  $a_2$  et de conductivité  $\sigma_o$ . Maxwell obtient une relation de la forme:

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} = \frac{\sigma_d + 2\sigma_o - 2\varepsilon(\sigma_o - \sigma_d)}{\sigma_d + 2\sigma_o + \varepsilon(\sigma_o - \sigma_d)} \quad (V.18)$$



Les bulles étant isolantes, la conductivité des particules  $\sigma_d$  est nulle. Maxwell aboutit à l'équation simplifiée:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1-\varepsilon}{1 + \frac{\varepsilon}{2}} \quad (\text{V.19})$$

Pour avoir plus de détails sur les calculs, le lecteur pourra se référer à l'article de Maxwell [Maxwell73].

Tobias et De La Rue ont estimé que la condition portant sur la non perturbation du champ électrique ne peut être vérifiée que pour des fractions de gaz inférieures à 0.25 [DeLaRue59]. Au delà de cette valeur de  $\varepsilon$ , le rayon des particules isolantes devient trop grand et le champ électrique autour de chaque sphère est perturbé. L'équation (V.19) n'est valable que pour des sphères de taille identique, deux phases coexistant et pour des résistances de surface négligeable [DeLaRue59].

### V.5.3 Le modèle de Bruggeman

Dans le modèle de Maxwell, les bulles de gaz ont le même diamètre. Bruggeman a introduit en 1935, un nouveau modèle [Bruggeman35]. Bruggeman est parti de l'équation (V.18), mais a utilisé le fait que les particules ont toutes des tailles différentes et a effectué un développement en série de Taylor de cette équation autour de  $\varepsilon=0$ . Il a également supposé que la conductivité du médium était une valeur moyenne. La variation de la conductivité du milieu  $\sigma'$  avec la fraction de gaz  $\varepsilon'$  s'exprime sous forme différentielle selon:

$$\frac{d\sigma'}{d\varepsilon'} = \frac{-3\sigma' \sigma' - \sigma_d}{1 - \varepsilon' 2\sigma' + \sigma_d} \quad (\text{V.20})$$

Les notations sont identiques à celles du paragraphe précédent. En intégrant l'équation avec les conditions aux limites suivantes:  $\sigma' = \sigma_0$ , quand  $\varepsilon' = 0$  et  $\sigma' = \sigma$ , quand  $\varepsilon' = \varepsilon$ , nous obtenons la formule:

$$\frac{\sigma/\sigma_0 - \sigma_d/\sigma_0}{(\sigma/\sigma_0)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{\sigma_d}{\sigma_0}\right)} = 1 - \varepsilon \quad (\text{V.21})$$

La même hypothèse sur l'isolation est bulles est faite. Ce qui aboutit à la relation:

$$\sigma = \sigma_0(1 - \epsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{V.22})$$

Cette relation est appelée la *formule de Bruggeman*. D'après les vérifications expérimentales de De La Rue, cette formule s'applique uniquement à des sphères de tailles différentes, c'est à dire des émulsions gaz-électrolyte où il y a une distribution importante des diamètres (*large size-range*, en anglais) [DeLaRue59].

#### V.5.4 Comparaison des modèles

Les formules de Maxwell (V.19) et de Bruggeman (V.22) sont les plus citées dans la littérature mais d'autres modèles existent et sont représentés sur la figure V.6.

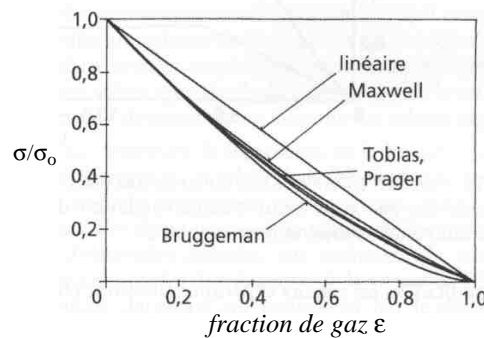


FIGURE V.6 Comparaison des différents modèles de prévision du rapport de la conductivité ( $\sigma/\sigma_0$ ) en fonction de la fraction de gaz  $\epsilon$ .  $\sigma_0$  est la conductivité de la solution en l'absence de bulles de gaz (d'après[Wendt01]).

Les relations représentées sur la figure V.6 sont détaillées par Wendt [Wendt01]. Ces équations ne sont pas exhaustives et nous pouvons également citer les travaux de Rayleigh, qui s'est intéressé au cas de cylindres infinis et parallèles [Rayleigh92]. Il est assez difficile de conclure quelle est la meilleure formule. En effet, les résultats divergent peu. Tobias a étudié les limites de chaque formule [Tobias62] et a également comparé avec les formules empiriques ([Mashovets51]), dont les résultats sont inférieurs aux formules théoriques. Sigrist a rappelé les travaux de Turner, qui a signalé que la formule de Maxwell serait valable jusqu'à une fraction

de gaz de 0.6 [Sigrist80].

Comme l'a souligné Vogt, les relations de Bruggeman (V.22) et de Maxwell (V.19) offrent un résultat assez proche [Vogt81]. Toutefois les vérifications expérimentales comme celles de Hine montrent que la formule de Bruggeman est souvent plus proche des résultats expérimentaux [Hine80]. Tout dépend en fait de la distribution de la taille des bulles de gaz, si cette distribution est large, la formule de Bruggeman est une meilleure approximation. Dans notre modèle, n'ayant aucune indication sur la tailles de bulles de gaz, nous utiliserons la formule de Bruggeman.

Ces modèles sont idéaux,  $\varepsilon$  est supposée constante. En réalité, pour une électrode verticale,  $\varepsilon$  varie de 0, du bas de l'électrode-outil, jusqu'à une valeur maximale dans la partie haute de l'électrode comme le rappelle Weijs [Weijs97]. Ceci est une conséquence de l'accumulation du gaz à la surface libre. Dans nos calculs par la suite, nous supposons que  $\varepsilon$  est indépendante de la hauteur de l'électrode, c'est à dire que nous considérons un  $\varepsilon$  global.

## V.6 Variation de la résistance de l'électrolyte avec la fraction de gaz

### V.6.1 Introduction

La fraction de gaz  $\varepsilon$  modifie directement la résistance de l'électrolyte. Nous allons exprimer la résistance de l'espace inter-électrode (ou de l'électrolyte)  $R_s$  en fonction de la conductivité de l'électrolyte.  $R_s$  sera calculée en fonction de différentes configurations géométriques.

### V.6.2 Calcul général de la résistance de l'électrolyte

#### *Symétrie sphérique*

Nous supposons que les deux électrodes sont de forme hémisphérique et concentriques de rayon  $r_a$  et  $r_c$  comme l'illustre la figure V.7. Pour calculer la résistance  $R_s$  de l'électrolyte, supposons que les deux électrodes sont séparées par un électrolyte de conductivité  $\sigma$ . Les électrodes sont équipotentielles de potentiels  $V_a$  et  $V_c$ .

Les lignes de courant sont perpendiculaires aux électrodes tout comme les lignes de champ. Nous pouvons considérer une surface hémisphérique S de rayon x. Le courant I qui traverse la surface S est donné par la formule :

$$I = \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = j2\pi x^2 \quad (V.23)$$

où j est la densité de courant au travers de cette même surface [A.m<sup>-2</sup>]. La loi d'Ohm *locale* nous donne la relation suivante:

$$E = \frac{j}{\sigma} \quad (V.24)$$

$$\text{et } E = -\text{grad}V = -\frac{dV}{dx} \quad (V.25)$$

où E est le champ électrique [V.m<sup>-1</sup>]. Les relations (V.23), (V.24) et (V.25) aboutissent à l'équation suivante:

$$V_a - V_c = \int_{r_c}^{r_a} \frac{I}{2\pi\sigma x^2} dx \quad (V.26)$$

En supposant que la conductivité de l'électrolyte  $\sigma$  est constante dans cet espace inter-électrode, l'intégration du deuxième terme de l'équation (V.26) permet d'obtenir:

$$V_a - V_c = \frac{I}{2\pi\sigma} \left[ \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_a} \right] = \frac{I}{2\pi\sigma} \frac{r_a - r_c}{r_c r_a} \quad (V.27)$$

Nous en déduisons  $R_s$ :

$$R_s = \frac{V_a - V_c}{I} = \frac{1}{2\pi\sigma} \frac{r_a - r_c}{r_c r_a} \quad (V.28)$$

La conductivité électrique  $\sigma$  s'exprime par la relation de Bruggeman (V.22). La conductivité électrique du milieu sans bulle  $\sigma_0$  dépend fortement de la température et de la concentration de l'électrolyte comme l'illustre la figure V.9.

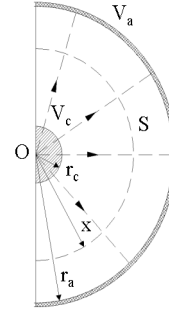


FIGURE V.7 Géométrie considérée pour la calcul de la résistance de l'électrolyte.

La formule (V.28) sera simplifiée en fonction des propriétés géométriques de notre système dans le chapitre VI.

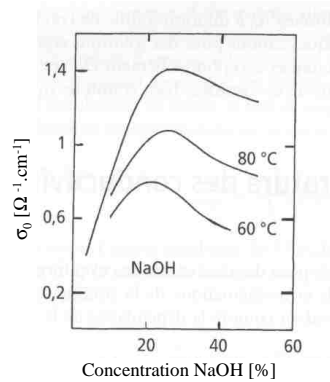


FIGURE V.9 Variation de la conductivité  $\sigma_0$  d'une solution de soude en fonction de sa température et de sa concentration [Wendt01].

*Symétrie cylindrique*

Si nous supposons que nous avons une géométrie cylindrique, les mêmes équations (V.23), (V.24) et (V.25) sont valables mais la surface  $S$  est maintenant l'enveloppe d'un cylindre. Les deux électrodes sont concentriques et cylindrique de rayon  $r_a$  et  $r_c$  et de hauteur  $h$ . Elles sont illustrées sur la figure V.10. Les lignes de courant sont radiales, de même que les lignes de champ.

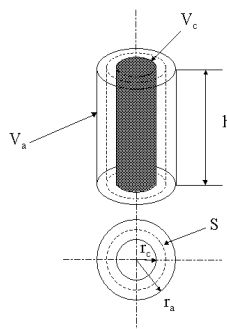


FIGURE V.10 Géométrie cylindrique pour le calcul de la résistance de l'électrolyte.

Considérons une surface cylindrique S de hauteur h et de rayon x. L'intensité I à travers S est le flux du vecteur  $\vec{j}$ :

$$I = \iint_S \vec{j} \cdot \vec{dS} = j\pi x h \quad (V.29)$$

En utilisant les équations (V.24), (V.25) et (V.29) nous obtenons une nouvelle relation:

$$V_a - V_c = \int_{r_c}^{r_a} \frac{1}{2\pi\sigma x h} dx \quad (V.30)$$

En intégrant nous obtenons l'expression de la circulation du champ le long d'une ligne de champ:

$$V_a - V_c = \frac{I}{2\pi\sigma h} \ln \left[ \frac{r_a}{r_c} \right] \quad (V.31)$$

Ce qui se traduit pour la résistance par la relation:

$$R_s = \frac{V_a - V_c}{I} = \frac{1}{2\pi\sigma h} \ln \left[ \frac{r_a}{r_c} \right] \quad (V.32)$$

La conductivité s'exprime également par la relation de Bruggeman (V.22). La résistance  $R_s$  dépend de la profondeur d'immersion de l'électrode-outil dans la solution  $h$  et des rayons des deux électrodes  $r_a$ , celui de la contre-électrode et  $r_c$ , celui de l'électrode-outil.

*Résistance de l'électrolyte en fonction de la géométrie*

Les valeurs de  $R_s$  suivant la géométrie des électrodes sont récapitulées dans le tableau V.3. La formule pour une géométrie plane est présentée à titre comparatif, mais n'est pas calculée.

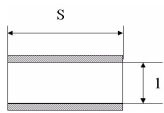
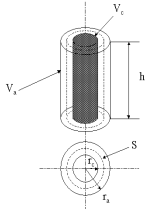
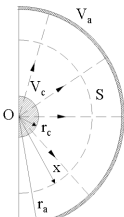
Géométrie	Montage	Résistance
Plane		$R = \frac{1}{\sigma S} \quad (\text{Lonchamp92})$ <p>Avec                      l: largeur de l'espace inter-électrode.                      S: surface des électrodes.  <math>\sigma</math>: conductivité de l'électrolyte.</p>
Cylindrique		$R = \frac{1}{2\pi\sigma h} \ln \left[ \frac{r_a}{r_c} \right] \quad (\text{V.32})$ <p>Avec                      h: hauteur du cylindre.  <math>r_c</math>: rayon de l'électrode-outil.  <math>r_a</math>: rayon de la contre-électrode.  <math>\sigma</math>: conductivité de l'électrolyte.</p>
Sphérique		$R_s = \frac{1}{2\pi\sigma} \frac{r_a - r_c}{r_c r_a} \quad (\text{V.28})$ <p>Avec  <math>r_c</math>: rayon de l'électrode-outil.  <math>r_a</math>: rayon de la contre-électrode.  <math>\sigma</math>: conductivité de l'électrolyte.</p>

TABLEAU V.3 Valeurs de la résistance de l'électrolyte en fonction de la géométrie considérée (parallèle, cylindrique ou sphérique) dans un montage à deux électrodes.

## V.7 Variation de la vitesse des bulles de gaz avec la fraction de gaz

### V.7.1 Introduction

Un modèle simple a été proposé par Nicklin pour évaluer la vitesse d'ascension des bulles en fonction des débits de gaz et de liquide dans une colonne de gaz.

### V.7.2 Le modèle de Nicklin

Nicklin a étudié un système biphasé liquide/gaz afin de déterminer comment évolue la vitesse des bulles en fonction de la fraction de gaz [Nicklin62]. La géométrie du système est une co-

lonne de gaz. Les hypothèses de départ de Nicklin sont que les bulles de gaz ont toutes une vitesse  $v_G$  et que leur répartition est uniforme dans le liquide comme l'illustre la figure V.11.

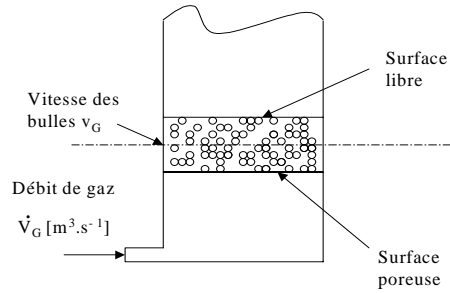


FIGURE V.11 Modèle de Nicklin (d'après [Nicklin62]).

Nous nous plaçons dans le cas de figure où le débit de liquide n'est pas négligé. Le fondement physique du modèle de Nicklin est que la vitesse réelle d'une bulle de gaz,  $v_G$ , est la conséquence de la superposition de trois vitesses. Les bulles de gaz sont générées régulièrement avec un débit  $\dot{V}_G$ . Nicklin propose la relation:

$$v_G = \frac{\dot{V}_L}{A} + \frac{\dot{V}_G}{A} + v_s \quad (V.33)$$

où  $\dot{V}_G$  est le débit volumique de production de gaz [ $m^3.s^{-1}$ ],  $\dot{V}_L$  le débit du liquide [ $m^3.s^{-1}$ ],  $A$  la surface d'entrée [ $m^2$ ] et  $v_s$  la vitesse ascensionnelle des bulles [ $m.s^{-1}$ ] (cf. V.7.3).

$\dot{V}_G$  s'exprime par la loi de Faraday (pour de l'hydrogène):

$$\dot{V}_G = \frac{IV_{mol}}{2F} \quad (V.34)$$

avec  $I$  le courant [A],  $F$ , la constante de Faraday [ $C.mol^{-1}$ ],  $V_{mol}$  le volume molaire [ $m^3.mol^{-1}$ ]. Cette expression du débit de gaz est valable à température constante.

$\dot{V}_L$  dépend des conditions hydrodynamiques et sera estimé dans la partie VII.4.4.

### V.7.3 La vitesse ascensionnelle des bulles de gaz

Pour calculer la vitesse ascensionnelle d'un groupe de bulles de gaz  $v_s$ , plusieurs relations exis-



tent dans la littérature. Elles permettent de corréler la vitesse d'ascension des bulles de gaz et la fraction de gaz. Les plus connues sont la relation de *Marucci* et celle de *Richardson* et *Zaki*.

Marucci a établi son équation en évaluant la dissipation énergétique d'un flux irrotationnel autour d'une bulle sphérique [Marucci65]

$$v_s = \frac{(1 - \epsilon)^2}{1 - \epsilon^{\frac{5}{3}}} v_0 \quad (V.35)$$

où  $v_0$  est la vitesse de montée de bulles isolées dans un medium infini. Cette relation est valable pour des nombres de Reynolds inférieurs à 300, ce qui permet de négliger les forces de viscosité. Dans notre système, il est difficile d'estimer le nombre de Reynolds.

La deuxième relation définie par *Richardson* et *Zaki* permet de prendre en compte l'influence des bulles environnantes selon [Richardson54]:

$$v_s = v_0(1 - \epsilon)^m \quad (V.36)$$

Vogt a donné des valeurs pour le coefficient  $m$  varie entre 4 pour un liquide «turbulent» à 4.65 pour un liquide stagnant [Vogt81].

La vitesse d'ascension d'une bulle dans un medium infini,  $v_0$ , qui apparaît dans les formules de Marucci et de Richardson, est calculée en égalant la force de friction  $F_f$  et la poussée d'Archimède  $F_a$ . Le bilan des forces nous donne:  $F_a = F_f$  c'est à dire  $\rho Vg = 6\pi\mu v_0$ . Nous en déduisons la vitesse  $v_0$ :

$$v_0 = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 g}{6\pi\mu} \quad (V.37)$$

où  $r$  est le rayon de la bulle [m],  $\mu$  la viscosité dynamique [Pa.s].

La vitesse d'ascension des bulles de gaz est modifiée par la fraction de gaz selon les relations de Marucci et de Richardson et Zaki. Kreysa a montré que la formule de Marucci ne décrit pas les valeurs expérimentales de façon satisfaisante pour un liquide stationnaire [Kreysa85]. Un

liquide stationnaire signifie qu'il n'y a pas de flux de liquide à l'interface de l'espace inter-électrode, cette définition ne signifie pas que le liquide soit stagnant. Dans nos calculs théoriques, nous appliquerons la formule de *Richardson et Zaki*, en première approche avec un coefficient  $m$  de 4, qui correspond à un liquide turbulent.

### V.8 Conclusion

Nous avons défini les formules qui définissent le diamètre de départ des bulles de gaz, nous les confronterons avec nos résultats expérimentaux dans la section VII.4.4.

Nous avons introduit la notion de fraction de gaz  $\epsilon$ . Elle a une influence significative sur la conductivité de l'électrolyte à proximité des électrodes, qui peut être quantifiée par la relation définie par Bruggeman (V.22) quand la fraction de gaz est connue.

En outre, nous avons également détaillé la variation de la résistance de l'électrolyte (formules V.28 et V.32) et de la vitesse d'ascension des bulles de gaz (formule V.35 et V.36) avec la fraction de gaz.

Ces formules vont nous servir à établir un modèle de nos mesures dans le chapitre VI et à le valider dans le chapitre VII de ce travail.

# CHAPITRE VI

## *Etude théorique de l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique*

---

### **VI.1 Introduction**

A partir de la théorie présentée dans le chapitre V, nous allons étudier plus précisément le comportement de notre système quand nous appliquons une tension entre les deux électrodes. Nous nous attacherons à décrire uniquement les étapes précédant la phase d'*usinage* (ou phase d'*étincelage*). C'est à dire que nous ne prendrons pas en compte l'interaction avec le verre. Ce domaine fera l'objet d'une étude spécifique dans les chapitres VIII, IX, et X de ce travail.

Nous commençons par détailler le système que nous étudierons par la suite. Nous introduisons les simplifications apportées par rapport au montage expérimental. Ensuite, nous décrivons la répartition de la densité de courant et du potentiel dans notre système, puis, nous analysons en détail les résistances présentes dans ce même système.

### **VI.2 La configuration du système**

#### **VI.2.1 Simplification du système étudié**

Nous avons vu que pour générer le processus du *SACE*, deux électrodes sont d'abord plongées dans un électrolyte (généralement de la soude concentrée à 30% en masse). L'électrode-outil (cathode) est une aiguille en acier inoxydable et la contre-électrode une feuille de platine (anode). L'électrode-outil est de faible dimension par rapport à la contre-électrode, ce qui favorise le déclenchement de la phase d'*étincelage* dans le *SACE*.

Le processus est complexe. Afin de mieux comprendre et de modéliser notre système, nous allons supposer d'une part que nous avons une géométrie cylindrique et d'autre part l'absence d'échantillon à usiner (verre). Ces simplifications sont admissibles car dans le prochain chap-

---

tre notre étude sera focalisée sur le comportement du système *avant* la phase d'étincelage qui permet l'usinage. Le système simplifié est présenté sur la figure VI.1.

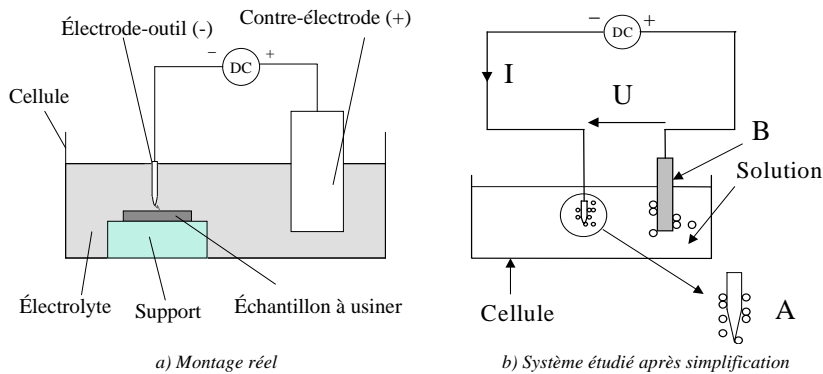


FIGURE VI.1 a) Montage expérimental pour réaliser le SACE. b) Système étudié après simplification. A est l'électrode-outil (cathode) de faible dimension par rapport à la contre-électrode de forme cylindrique notée B (anneau autour de A).

### VI.2.2 Les montages électrochimiques

Avant d'aller plus loin, apportons une précision sur notre système. En électrochimie les montages sont réalisés avec deux électrodes (électrode de travail et contre-électrode) ou trois électrodes (une électrode de référence est insérée dans le montage). Pour les expériences de balayage du potentiel du chapitre VII, nous avons utilisé une cellule avec deux électrodes.

Quand les deux électrodes sont strictement identiques sur le plan géométrique et sur le plan réactif, on parle de montage *symétrique*. Pour un montage différent, le terme *dissymétrique* est employé [Déportes94]. Comme nous le verrons dans le chapitre VII pour les expériences de voltamétrie, les deux électrodes utilisées dans nos expériences ont des surfaces très inégales. Le rapport entre la surface de l'électrode-outil et celle de la contre-électrode, qui fait office d'électrode de référence, est de 100 environ. Ce montage est donc *dissymétrique*. L'intérêt d'utiliser ce type de montage est de limiter la contribution de l'électrode choisie comme référence. L'électrode de travail est «ponctuelle» par rapport à la contre-électrode de grande surface. La polarisation de la contre-électrode de grande surface est minimale car les densités de courant, présentes à la surface sont négligeables. Dans ce cas précis, la chute de potentiel est

surtout influencée par la surface de l'électrode de travail, de faible dimension, et non plus par la distance entre les deux électrodes,  $l$ . La réponse que nous obtiendrons sera la contribution de l'électrode de travail. L'emploi de troisième électrode, comme référence, ne sera donc pas nécessaire dans nos expériences.

### VI.3 Distribution de la densité de courant et du potentiel dans le système

#### VI.3.1 Introduction

La tension appliquée entre les deux électrodes est comprise entre 2 et 35 V. Les surtensions, de quelques centaines de millivolts (0.1-0.5 V), peuvent être négligées. L'électrode-outil a une grande conductivité électrique et nous pouvons supposer que la surface de cette électrode constitue une équipotentielle. Les densités de courant mesurées sont très grandes de l'ordre de 1 A.mm<sup>-2</sup> et le nombre de Wagner  $W_a$  (formule V.5) a des valeurs inférieures à 1 (dans notre système 0.002). Ce calcul nous permet de considérer par la suite que la distribution de la densité de courant dans notre système est *primaire*.

Le calcul de la distribution du courant et du potentiel a été réalisé avec le logiciel *Femlab*<sup>®</sup> 2.0, de la firme Comsol. *Femlab*<sup>®</sup> est un puissant programme de calculs par éléments finis. Nous présentons de façon très succincte la méthode par éléments finis, mais nous n'en traiterons pas les aspects théoriques fondamentaux<sup>9</sup>. La méthode par éléments finis (MEF) est une méthode de calcul numérique adaptée à la résolution d'équations aux dérivées partielles modélisant des situations physiques stationnaires ou transitoires. L'espace de travail est divisé en sous-domaines, appelés *éléments* (ou cellules). Dans notre cas, les éléments sont des triangles, dont les sommets sont appelés des *noeuds*. Dans chacun de ces sous-domaines, une solution du problème est calculable. L'opération du partage du domaine est appelé discrétisation (ou maillage). La méthode par *éléments finis* consiste à passer de la formulation de l'équation aux dérivées partielles, dite forte, à une formulation intégrale, dite faible, par la méthode des résidus pondérés ou par intégration par parties par exemple. La distribution du courant est établie sur le domaine  $\Omega$  à partir des valeurs du potentiel en chaque noeud et en appliquant la loi d'Ohm sur chaque élément. La MEF présente l'avantage de pouvoir être appliquée à une géométrie sans

---

9. Pour plus de détail sur la MEF, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de Quarteroni [Quarteroni00].

alourdir les calculs.

Un atout du logiciel *Femlab*<sup>®</sup> consiste en la possibilité du couplage de plusieurs équations, comme les effets thermo-électriques par exemple. Dans notre cas, il s'agit d'un pseudo-couplage. Nous verrons un tel exemple dans le chapitre VIII. Dans *Femlab*<sup>®</sup>, les étapes successives à valider pour résoudre un problème sont:

- Choisir l'équation à résoudre,
- Construction la géométrie du problème à traiter,
- Définir les régions interfaciales (si besoin est),
- Imposer des conditions au bords et initiales, dans le cas d'un problème dépendant du temps.
- Choisir le maillage (affinage si besoin),
- Choisir l'algorithme de résolution,
- Visualiser les résultats et les exploiter (exportation des données dans *Matlab*<sup>®</sup> pour les traiter).

#### *Validation de l'utilisation du logiciel Femlab*<sup>®</sup>

Pour valider l'utilisation de *Femlab*<sup>®</sup>, nous allons résoudre un problème dont nous possédons la solution analytique. Prenons comme exemple le disque isolé, que nous avons vu dans la section V.2.2. La distribution de densité de courant est donnée par la formule (V.3). Nous avons introduit dans *Femlab*<sup>®</sup> un modèle axisymétrique en deux dimensions comme celui spécifié sur la figure VI.2 et résolu l'équation de Laplace, qui régit la distribution du potentiel. Les conditions de bords sont également présentées sur cette figure.

La région semi-infinie est remplacée par un quart de cercle de dimension finie dans le modèle axisymétrique. Le rayon de la contre-électrode est 1000 fois supérieur à celui du disque, ses dimensions sont importantes pour que les frontières du domaine n'affecte pas le phénomène à la surface du disque.

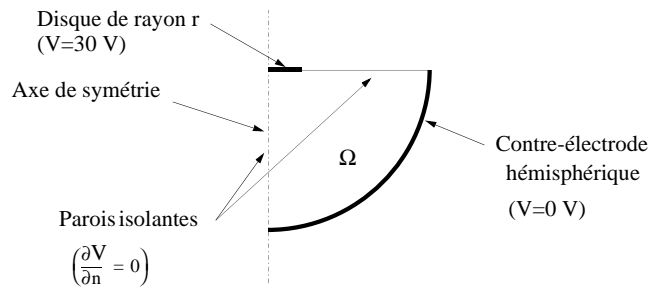


FIGURE VI.2 Domaine choisi  $\Omega$  et conditions de bord pour la résolution de l'équation de Laplace.

Le maillage n'est pas homogène sur l'ensemble de la géométrie mais a été affiné à proximité de l'interface disque/isolant où nous supposons avoir une forte fluctuation de la densité de courant. Il est illustré sur la figure VI.3. Les éléments sont triangulaires et avec le maillage choisi, le nombre de noeuds est de 711 et le nombre de triangles de 1323.

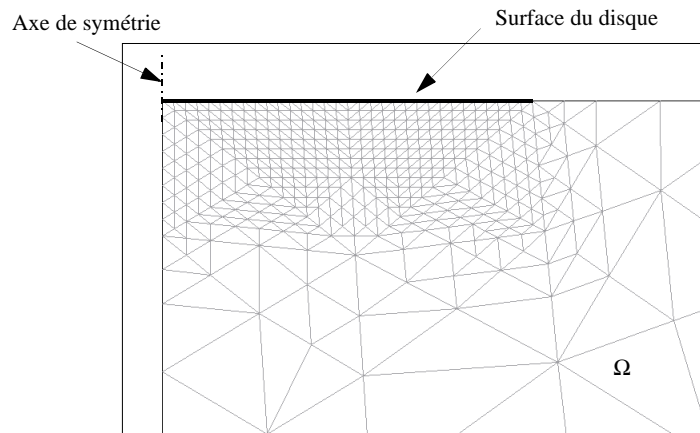


FIGURE VI.3 Maillage du domaine  $\Omega$  à proximité du disque, où il est affiné.

La comparaison de la solution analytique et des valeurs calculées par *Femlab*<sup>®</sup> est présentée sur la figure VI.4.

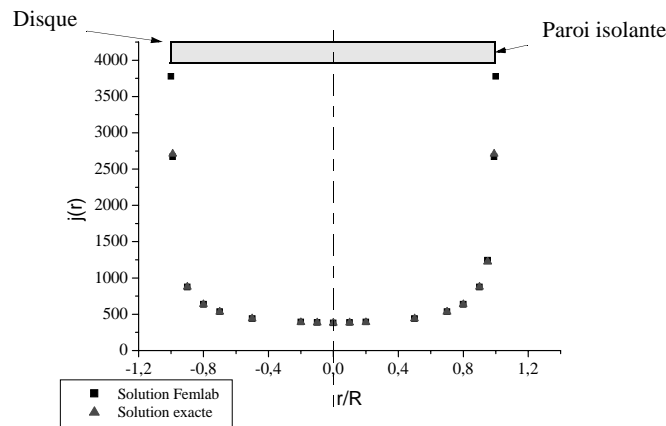


FIGURE VI.4 Comparaison des valeurs de la densité de courant à partir de la solution analytique et du modèle réalisé avec FEMlab<sup>®</sup>.

Les valeurs de FEMlab<sup>®</sup> sont proches de la solution analytique, il n'y a que sur le bord du disque, où la distribution de courant devrait inévitablement tendre vers l'infini (cf. figure V.2), que les valeurs calculées ne décrivent pas correctement la solution exacte. Il existe une singularité à cet endroit, qui pose souvent des problèmes dans les calculs par élément finis puisqu'elle est située sur les noeuds discrétisant la frontière entre le disque et l'environnement isolant. Cette singularité se caractérise soit par un manque de précision du problème, soit par une difficulté à converger lorsque le maillage est affiné. Nous nous trouvons dans ce dernier cas de figure puisque même en affinant le maillage, il est impossible de rendre compte du caractère infini de la densité de courant sur le périmètre du disque: les valeurs restent finies. Le choix de maillage est un compromis entre les impératifs de précision et les temps nécessaires à la résolution du problème. Si nous affinons encore le maillage, nous atteignons les limites de calculs de notre ordinateur.

Hormis aux extrémités du disque, FEMlab<sup>®</sup> permet de décrire de façon précise la distribution du courant dans le problème du disque isolé. Nous allons maintenant utiliser FEMlab<sup>®</sup> pour décrire la distribution du courant et du potentiel dans notre système.



### VI.3.2 Calcul numérique de la distribution du potentiel et de la densité de courant dans l'électrolyte

Nous analyserons dans ce calcul, le comportement du courant et du potentiel dans notre montage simplifié (cf. figure VI.1). Le *domaine* est ainsi constitué des deux électrodes et l'espace inter-électrode. Le but de cette modélisation est de nous aider à mieux visualiser la répartition de la densité de courant avant de calculer les résistances électriques du système.

#### Domaine du modèle

Nous avons choisi de calculer la distribution du potentiel et de la densité de courant pour un modèle axisymétrique en deux dimensions. En raison de la symétrie, seule la moitié du système est représentée sur la figure VI.5.

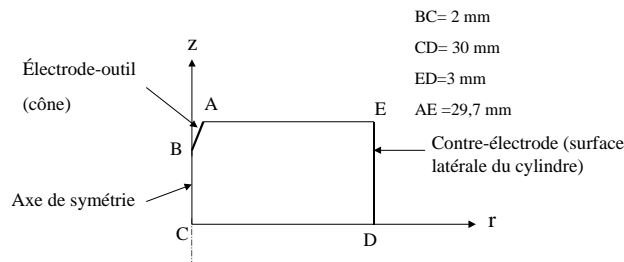


FIGURE VI.5 Représentation du domaine étudié en raison de la symétrie. [AB] est l'électrode-outil et [ED] la contre-électrode.

Le segment [AB] représente une coupe de la surface latérale de l'électrode-outil et le segment [ED] une coupe de la surface latérale de la contre-électrode.

#### Conditions au bord

- Sur AB: Le potentiel est fixé à 30V.
- Sur BCD et AE: Ces segments correspondent aux parois isolantes et satisfont les conditions de Neumann, qui s'écrivent  $\frac{\partial V}{\partial n} = 0$  où n est le vecteur unitaire perpendiculaire extérieur à la surface considérée. Le segment [BC] n'est pas à proprement parlé une surface isolée, la condition de Neumann sur cette paroi provient de la symétrie du système.
- Sur ED: Le potentiel est fixé à 0 V.

Les conditions aux limites sont représentées sur la figure VI.6.

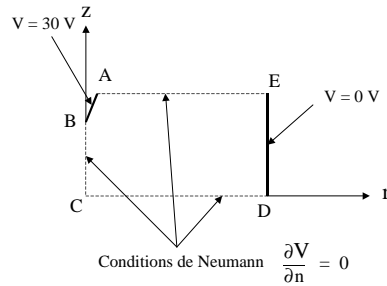


FIGURE VI.6 Conditions limites pour la configuration étudiée. [AB] est l'électrode-outil et [ED] la contre-électrode.

*Discrétisation du système*

Nous avons effectué une triangulation (ou maillage) du domaine, générée automatiquement par *Femlab*<sup>®</sup>, selon l'algorithme de Delaunay (cf. figure VI.7). Cet algorithme permet d'obtenir la meilleure triangulation possible (c'est à dire les triangles les moins allongés possibles). La méthode par éléments finis permet une étude locale du potentiel. Le maillage a été affiné à proximité de l'électrode-outil (segment [AB]) où nous supposons qu'il apparaît une importante variation du potentiel. La réunion de tous les triangles représente le domaine étudié.

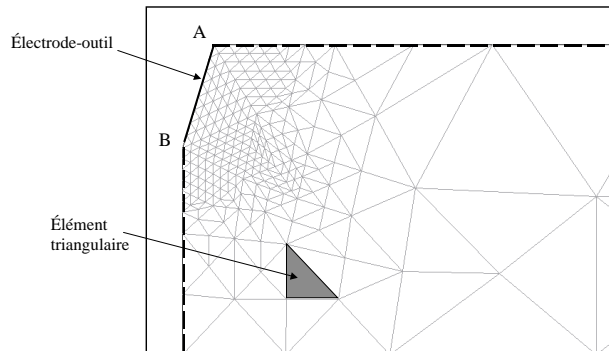


FIGURE VI.7 Détail de la triangulation du domaine pour le calcul de la distribution de densité de courant primaire. Le maillage est affiné au niveau de l'électrode-outil (segment [AB]).

Les caractéristiques de la discrétisation, pour le maillage décrit sur la figure VI.6 sont un nombre de noeuds égal à 283 et un nombre de cellules triangulaires de 506.

Résultats

Les équipotentiels sont bien perpendiculaires aux surfaces isolantes, comme l'illustre la figure VI.8.

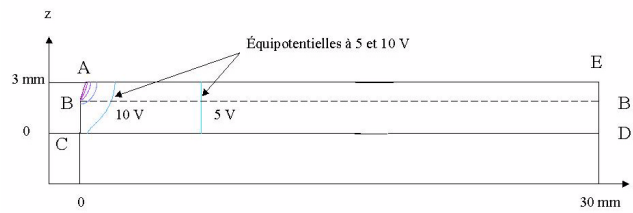


FIGURE VI.8 Représentation des lignes équipotentiels à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 V. Les segments [AB] et [ED] représentent les deux électrodes.

Quand on s'approche la contre-électrode [ED], les équipotentiels deviennent parallèles (cf. équipotentiels à 2 et 5 V). Quand on s'approche de [AB], les équipotentiels se «tordent» pour avoir la forme de l'électrode. Si nous faisons une coupe selon B-B', nous obtenons la répartition de la chute de potentiel illustrée sur la figure VI.9. La majorité de la chute de potentiel (50%) a lieu à moins de 0.5 mm de l'électrode-outil (position de l'équipotentielle à 15 V).

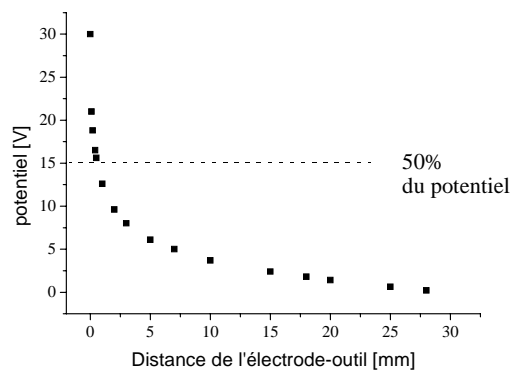


FIGURE VI.9 Distribution du potentiel selon B-B'.

La distribution de la densité de courant devient uniforme, quand on s'éloigne de [AB]. Les lignes de courant sont parallèles à proximité de [ED], ce qui découle directement de la distribution du potentiel. Une chose est intéressante à remarquer: si la distance CD (distance inter-électrode) augmente la distribution du courant ne sera pas modifiée à proximité de [BC]: Ainsi

la contre-électrode peut être positionnée à l'infini. Par extrapolation à notre montage expérimental, cela signifie que la distance entre l'électrode-outil et la contre-électrode n'est pas un paramètre significatif sur le comportement du système. Cette assertion sera vérifiée dans la partie expérimentale (Chapitre VII).

La figure VI.10 présente les valeurs de la densité de courant le long de la surface de l'électrode-outil (AB).

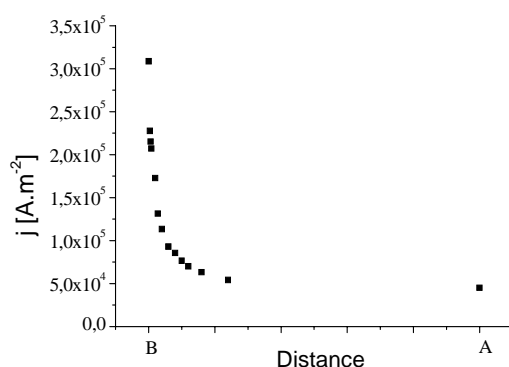


FIGURE VI.10 Représentation de la densité de courant le long de l'électrode-outil entre les points A et B. B est la pointe de l'électrode-outil.

Comme nous pouvions nous y attendre la valeur maximale de  $j$  ( $3 \cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est obtenue à la pointe de l'électrode-outil. (Point B). *Théoriquement*, cette densité de courant est infinie à la pointe de l'électrode-outil. Comme pour le cas du disque isolé, nous sommes confrontés à une singularité (densité infinie), ce qui empêche d'avoir une meilleure précision sur notre résultat par rapport à la solution exacte.

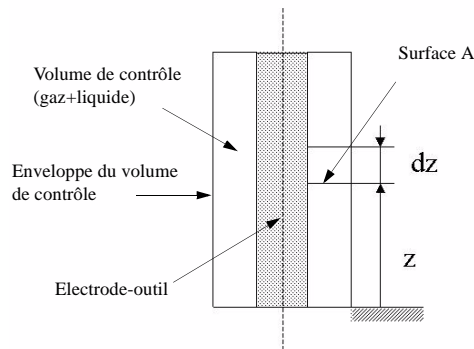
## VI.4 Estimation de la fraction de gaz

### VI.4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans la section V.4, la fraction de gaz influe directement sur la conductivité de la solution et donc sur sa résistance. Dans cette section, nous proposons une approche pour estimer  $\epsilon$  en fonction des conditions expérimentales.

**VI.4.2 Calcul de la fraction de gaz**

Pour reformuler la valeur de la fraction de gaz, nous pouvons considérer un élément de volume autour de l'électrode. L'espace autour de l'électrode-outil est schématisé par un cylindre comme illustré sur la figure VI.11.



**FIGURE VI.11 Représentation de l'espace autour de l'électrode-outil.**

Si nous considérons un élément de volume  $dV$ , tel que:  $dV = Adz$ , où  $A$  est la surface traversée. Le volume de gaz dans cet élément de volume  $dV_G$  s'écrit:

$$dV_G = \dot{V}_G \frac{dz}{v_T} \tag{VI.1}$$

où  $\dot{V}_G$  est le débit du gaz [ $m^3.s^{-1}$ ],  $v_T$  est la vitesse des bulles [ $m.s^{-1}$ ], somme des vitesses relatives par rapport à l'électrolyte  $v_L$  et au gaz  $v_G$ . c'est à dire:

$$v_T = v_G + v_L \tag{VI.2}$$

En combinant la définition de la fraction de gaz (V.17) et les équations (VI.1), (VI.2), la fraction de gaz s'écrit:

$$\varepsilon = \frac{dV_G}{dV} = \frac{\dot{V}_G}{A(v_G + v_L)} \tag{VI.3}$$

Trois cas sont à envisager, suivant la valeur de  $v_T$ :

- $v_L \ll v_G$

La relation (VI.3) devient:

## VI - Etude théorique de l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique

---

$$\varepsilon = \frac{\dot{V}_G}{A v_G} \quad (VI.4)$$

- $v_G \ll v_L$

$v_T = v_L$  et la relation (VI.3) s'écrit:

$$\varepsilon = \frac{\dot{V}_G}{A v_L} \quad (VI.5)$$

La vitesse du liquide dans le volume d'étude peut s'exprimer en fonction de la vitesse d'entrée du liquide dans le système et de la fraction de gaz ainsi:

$$v_{L0} = v_L(1-\varepsilon) \quad (VI.6)$$

En combinant cette dernière relation avec la relation (VI.3), nous obtenons:

$$\varepsilon = \frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_G + \dot{V}_L} \quad (VI.7)$$

où  $\dot{V}_L$  est le débit du liquide [ $m^3 \cdot s^{-1}$ ].

- Les deux vitesses sont prises en compte  $v_G; v_L$

$$\varepsilon = \frac{\dot{V}_G}{A(v_L + v_G)} \quad (VI.8)$$

Nous avons ainsi trois formules de la fraction de gaz, définies en fonction des conditions hydrodynamiques autour de l'électrode-outil.

Nous considérons toute la surface de l'électrode dans nos calculs.  $A$  est la surface géométrique de l'électrode-outil.

### VI.4.3 Conclusion

La fraction de gaz s'exprime de trois façons différentes suivant les conditions hydrodynamiques. Nous faisons l'hypothèse qu'elle est constante et que tout le flux passe par la surface de l'électrode-outil. Le tableau VI.1 résume les valeurs de  $\varepsilon$ .

VI - Etude théorique de l'usinage par étincelage assisté par attaque chimique

Validité de la formule	Valeur de $\varepsilon$
$v_L \ll v_G$	$\frac{\dot{V}_G}{A v_G}$ (VI.4)
$v_G \ll v_L$	$\frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_G + \dot{V}_L}$ (VI.7)
$v_G; v_L$	$\frac{\dot{V}_G}{A(v_L + v_G)}$ (VI.8)

TABLEAU VI.1 Variation de la fraction de gaz avec les conditions hydrodynamiques.  $v$  sont des vitesses et  $\dot{V}$  des débits. Les indices L et G font référence au liquide et au gaz.  $A$  est la surface de l'électrode-outil.

En combinant ces équations avec la relation de Nicklin (V.33) et la vitesse définie par la relation de *Richardson* et *Zaki* (VI.36), nous obtenons pour chaque cas limite, une équation à résoudre pour calculer la fraction de gaz. Ces équations sont décrites dans le tableau VI.2.

Comme nous l'avons,  $\dot{V}_G$  peut être calculé par la loi de Faraday (V.34) et  $\dot{V}_L$  à partir des conditions hydrodynamiques autour de l'électrode-outil.  $\dot{V}_L$  sera estimé la section VII.4.4.

Validité de la formule	Equations à résoudre pour calculer $\varepsilon$
$v_L \ll v_G$	$\frac{\dot{V}_G}{A} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) = \frac{\dot{V}_L}{A} + g(\varepsilon)$ (VI.9)
$v_G \ll v_L$	$\varepsilon = \frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_G + \dot{V}_L}$ (VI.10)
$v_G; v_L$ ne sont pas négligées	$\frac{\dot{V}_G}{A} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) = \frac{\dot{V}_L}{A} \left( \frac{2-\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) + g(\varepsilon)$ (VI.11)

TABLEAU VI.2 Equations à résoudre pour calculer  $\varepsilon$  dans différents cas limites.  $g(\varepsilon)$  désigne la relation de *Richardson* et *Zaki*.

Dans la littérature, Vogt a mentionné que la formule (VI.10) permet d'estimer de façon satisfaisante  $\varepsilon$  dans les systèmes électrochimiques quand  $\dot{V}_L$  est négligé. Ces différentes formules seront appliquées à l'étude des voltammogrammes dans le chapitre VII.

## VI.5 Les résistances ohmiques du système

### VI.5.1 Introduction

Dans ce paragraphe nous allons expliciter la résistance globale de notre système suivant la géométrie considérée (cylindrique ou sphérique). Nous apporterons les simplifications liées à la géométrie de notre système. La géométrie plane est écartée, car il s'agit d'une approximation trop grossière.

### VI.5.2 Symétrie sphérique

Pour rappel, la formule de la résistance dans une géométrie sphérique est donnée par la formule (V.28):

$$R_s = \frac{1}{2\pi\sigma} \frac{r_a - r_c}{r_c r_a} \quad (\text{VI.12})$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique [ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ],  $r_c$  le rayon de l'électrode-outil [m],  $r_a$  le rayon de la contre-électrode [m]. Nous pouvons faire l'hypothèse que  $r_a$  est grand devant  $r_c$ , puisque la surface de la contre-électrode est très grande devant celle de l'électrode-outil. La résistance  $R_s$  de l'électrolyte s'écrit donc:

$$R_s = \frac{1}{2\pi\sigma r_c} \quad (\text{VI.13})$$

Si nous introduisons  $S_c$ , la surface de l'électrode-outil, qui est donnée par la relation  $S_c = \frac{4\pi r_c^2}{2}$ , nous obtenons une relation entre la résistance de l'électrolyte,  $R_s$ , et la surface de l'électrode-outil  $S$ .

Dans ce cas, il n'y a qu'une seule résistance, donnée par la formule:

$$R_{\text{globale}} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi S_c}} \quad (\text{VI.14})$$

où  $\sigma$  est donnée par la formule de Bruggeman (V.22). Il est intéressant de remarquer que cette résistance est inversement proportionnelle à la racine carrée de la surface de l'électrode-outil et est indépendante de la distance entre les deux électrodes et de la surface de la contre-électrode.



VI.5.3 Symétrie cylindrique

Dans ce cas, la résistance de l'électrolyte  $R_s$  n'est pas la seule résistance du système. La résistance globale peut être décomposée en plusieurs résistances en série comme l'a montré Storck [Storck84] et s'écrit:

$$R_{\text{globale}} = R_{sc} + R_s + R_{sa} \tag{VI.15}$$

avec  $R_{sc}$ , la résistance de la solution à proximité de l'électrode-outil due à la présence de bulles de  $H_2$ ,  $R_{sa}$ , la résistance de la solution à proximité de la contre-électrode due à la présence de bulles de  $O_2$ , et  $R_s$  la résistance de la solution. Ces trois résistances sont explicitées sur la figure VI.12.

Il est important de scinder la résistance globale en plusieurs résistances. En effet, la formation de bulles de gaz modifie la conductivité de l'électrolyte et doit être prise en compte.

Notre électrode-outil est une aiguille et sa forme est approximée par un cylindre. Nous faisons ainsi l'hypothèse que les résistances du système peuvent être calculées à partir de la formule (V.32):  $R_s = \frac{1}{2\pi\sigma h} \ln \left[ \frac{r_a}{r_c} \right]$ , où  $r_c$  est le rayon de l'électrode-outil et de  $r_a$  le rayon de la contre-électrode.

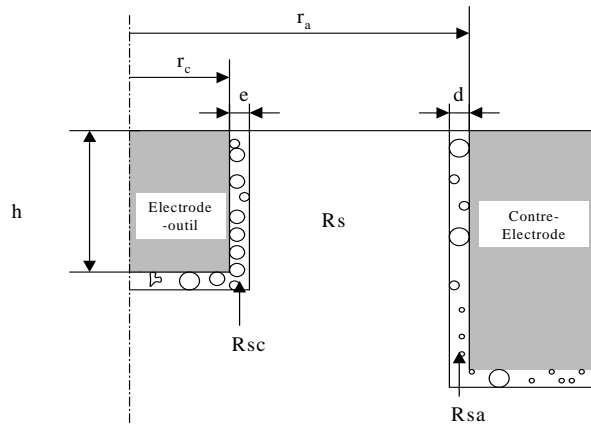


FIGURE VI.12 Description des différentes résistances dans le montage cylindrique où d et e sont respectivement les épaisseurs des films de gaz au niveau de la contre-électrode et de l'électrode-outil.

En nous basant sur la figure VI.12, nous pouvons calculer les résistances avec la formule (V.32). La résistance de la contre-électrode s'écrit ainsi:

$$R_{sa} = \frac{1}{2\pi\sigma_a h} \ln \left[ \frac{r_a}{r_a - d} \right] \quad (VI.16)$$

où  $\sigma_a$ ,  $d$ ,  $r_a$ ,  $h$  sont respectivement la conductivité dans le film de gaz [ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ], l'épaisseur du film de gaz autour de la contre-électrode [m], son rayon [m] et la profondeur d'immersion dans la solution.  $\sigma_a$  est donnée par la formule de Bruggeman. Dans notre système, l'épaisseur du film de gaz (inférieure au millimètre) est négligeable par rapport au rayon de la contre électrode (quelques centimètres). Nous en déduisons que:

$$R_{sa} \cong 0 \quad (VI.17)$$

La résistance à l'électrode-outil s'exprime par:

$$R_{es} = \frac{1}{2\pi\sigma_c h} \ln \left[ \frac{r_c + e}{r_c} \right] \quad (VI.18)$$

où  $\sigma_c$  est la conductivité dans le film de gaz autour de l'électrode-outil,  $e$  est l'épaisseur de ce film de gaz [m] et  $r_c$  le rayon de l'électrode-outil [m].

$R_s$  s'écrit avec les nouvelles notations:

$$R_s = \frac{1}{2\pi\sigma_0 h} \ln \left[ \frac{r_a - d}{r_c + e} \right] \quad (VI.19)$$

Pour cette dernière résistance, la conductivité  $\sigma_0$  est supposée constante en l'absence de bulles gaz. Cette remarque traduit le fait que  $R_s$  sera une constante dans les calculs. Basak avait supposé cette assertion sans la démontrer [Basak96].

Dans le cas de la géométrie cylindrique, la résistance globale du système s'écrit:

$$R_{globale} = \frac{1}{2\pi\sigma_0(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}} h} \ln \left[ \frac{r_c + e}{r_c} \right] + \frac{1}{2\pi\sigma_0 h} \ln \left[ \frac{r_a - d}{r_c + e} \right] \quad (VI.20)$$

où  $\sigma_0$  est la conductivité de la soude sans gaz [ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ] et  $\varepsilon$  est la fraction de gaz autour de l'électrode-outil.

## VI.6 Décomposition du potentiel dans une cellule électrochimique

### VI.6.1 Formule générale

Pour un système électrochimique simple, la tension de la cellule  $U$  peut être définie par rapport au courant d'électrolyse  $I$ , comme suit [Bockris70]:

$$U = (E_{eq,a} + \eta_{a,a} + \eta_{c,a}) - (E_{eq,c} - \eta_{a,c} - \eta_{c,c}) + R_{globale} I \quad (VI.21)$$

où  $E_{eq,i}$  est le potentiel d'équilibre [V],  $\eta_{a,i}$  et  $\eta_{c,i}$  sont les surtensions d'activation et de concentration [V],  $R_{globale}$  la résistance dans l'espace entre les électrodes [ $\Omega$ ] et  $I$  est le courant d'électrolyse [A]. L'indice  $i$  correspond à  $a$  et  $c$  et fait référence à l'anode et à la cathode. Ce profil de potentiel est illustré sur la figure VI.13.

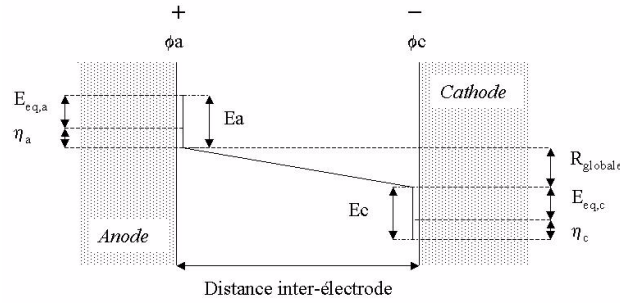


FIGURE VI.13 Représentation du profil du potentiel dans l'espace inter-électrode. Les surtensions  $\eta_a$  et  $\eta_c$  sont les surtensions globales à l'anode et à la cathode, c'est à dire la somme des surtensions d'activation et de concentration.  $E_{eq}$  sont les potentiels d'équilibre (d'après [Schweich01])

L'équation (VI.21) peut aussi s'écrire:

$$U = (V_o + (\eta_{a,c} + \eta_{c,c} + \eta_{a,a} + \eta_{c,a}) + R_{globale} I) \quad (VI.22)$$

où  $V_o$  est le potentiel d'équilibre, c'est un terme thermodynamique, qui dépend des réactions ayant lieu aux électrodes. La relation (VI.22) est générale et reste valable quelle que soit les densités de courant. Pour de grandes densités de courant, ce qui est le cas dans nos expériences, le terme de surtension varie moins que la résistance interne du système et est supposée être un terme constant dans l'équation VI.22. Ainsi:

$$U = (V_o + constante + R_{globale} I) = U_d + R_{globale} I \quad (VI.23)$$

où  $U_d$  est la tension de décomposition et  $R_{\text{globale}}$  la résistance globale du système.  $U_d$  se calcule expérimentalement à partir des voltammogrammes comme illustré sur la figure VI.14.

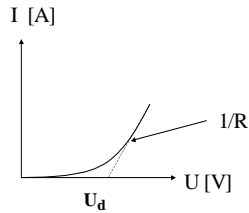


FIGURE VI.14 Détermination expérimentale du tension de décomposition  $U_d$  par l'intermédiaire des voltammogrammes.  $R$  est la résistance du système.

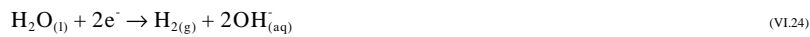
### VI.6.2 Détail des termes du potentiel

Nous allons évaluer dans ce paragraphe les différents termes de l'équation (VI.23) pour la réaction de décomposition de l'eau (équation VI.26).

*Le potentiel d'équilibre: le terme thermodynamique*

$V_o$  est le potentiel standard pour la réaction de décomposition de l'eau. Pour le calculer, commençons par définir les réactions aux électrodes.

Au niveau de l'électrode-outil (Cathode), la réaction électrochimique est la suivante:



De même à la contre-électrode:



La réaction globale<sup>10</sup> dans la cellule est donc:



La variation d'énergie libre standard  $\Delta G^\circ$  de la réaction globale est égale à 238,140 kJ et peut

10. Dans les équations (VI.24, VI.25 et VI.26), l'indice g signifie que le composé est en phase gazeuse, l'indice l que le composé est en phase liquide et l'indice (aq) que le composé est dissous dans la solution.

être définie comme suit:

$$\Delta G^{\circ} = -nFV_0 \quad (\text{VI.27})$$

où  $V_0$  est le potentiel standard de la réaction [V],  $F$  la constante de Faraday,  $96485 \text{ [C.mol}^{-1}\text{]}$  et  $n$  le nombre d'électrons échangés dans la réaction (VI.24).

$\Delta G^{\circ}$  se calcule également à partir de l'entropie  $\Delta S^{\circ}$  et de l'enthalpie  $\Delta H^{\circ}$  par la relation:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{VI.28})$$

Si nous supposons dans un premier temps que la température  $T$  est constante, l'énergie libre standard est constante et nous pouvons en déduire que le potentiel standard de la réaction,  $V_0$ , est égal à  $1,23 \text{ V}$  environ.

*Les surtensions: le terme cinétique*

Pour chaque électrode, nous employons le terme de surtension globale. Cette surtension est la somme de la surtension d'activation, liée à l'irréversibilité de la réaction à l'électrode, et de la surtension de concentration (ou de diffusion), liée aux gradients de concentration à l'électrode. La première surtension est due à la barrière d'énergie d'activation pour déclencher le processus aux électrodes [Gabrielli89,Leistra87]. La deuxième surtension existe quand les ions ne sont pas transportés à (ou de) l'électrode aussi rapidement qu'ils sont consommés ou créés. En ajoutant un flux de l'électrolyte ou en augmentant la température, cette surtension peut être minimisée. Ces surtensions dépendent du matériau de l'électrode et de l'état de surface. La surtension de diffusion est négligeable quand les électrolytes sont très concentrés [DeMolliens96]. Dans ce cas, nous pouvons utiliser, pour calculer la surtension d'activation, l'équation de Tafel, qui est définie pour des surtensions supérieures à  $100 \text{ mV}$ :

$$\eta = a + b \log j \quad \text{pour } \eta > 100 \text{ [mV]} \quad (\text{VI.29})$$

avec  $a = -\left(2,302 \frac{RT}{\alpha F}\right) \log j_0$  et  $b = 2,302 \frac{RT}{\alpha F}$

$\eta$  est la surtension d'activation et  $a$  et  $b$  sont appelés les coefficients de Tafel.  $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge (entre 0 et 1),  $j$  la densité de courant en  $[\text{A.cm}^{-2}]$ ,  $j_0$  la densité de courant

d'échange ( $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$  pour une électrode en Nickel dans une solution de NaOH 50% en masse à  $80^\circ\text{C}$ , R la constante des gaz parfaits [ $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ] et T la température [K].

*La chute ohmique*

La chute de tension obéit à la loi d'Ohm. Le terme  $R_{\text{globale}}I$ , dans l'équation (VI.22), désigne la chute ohmique non seulement au sein de l'électrolyte mais aussi dans toutes surfaces conductrices et en particulier les électrodes [DeMolliens96].  $R_{\text{globale}}$  a été définie dans la section VI.5 pour des géométries sphérique et cylindrique:

$$R_{\text{globale}} = \frac{1}{2\pi\sigma_0(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}h} \ln\left[\frac{r_c+e}{r_c}\right] + \frac{1}{2\pi\sigma_0h} \ln\left[\frac{r_a-d}{r_c+e}\right] \quad (\text{VI.30})$$

où  $\sigma_0$  est la conductivité de la soude sans gaz [ $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ],  $\varepsilon$  est la fraction de gaz autour de l'électrode-outil. De même pour une symétrie sphérique:

$$R_{\text{globale}} = \frac{1}{\sigma_0(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}\sqrt{2\pi S_c}} \quad (\text{VI.31})$$

où  $S_c$  est la surface de l'électrode-outil [ $\text{m}^2$ ].

En conclusion, la chute de potentiel dans notre système s'écrit de la façon suivante pour géométrie sphérique:

$$U = U_d + \frac{I}{\sigma_0(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}\sqrt{2\pi S_c}} \quad (\text{VI.32})$$

et pour une géométrie cylindrique:

$$U = U_d + I \left( \frac{1}{2\pi\sigma_0(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}h} \ln\left[\frac{r_c+e}{r_c}\right] + \frac{1}{2\pi\sigma_0h} \ln\left[\frac{r_a-d}{r_c+e}\right] \right) \quad (\text{VI.33})$$

### VI.7 Conclusion

Ce chapitre a permis de théoriser le comportement du courant pour notre système simplifié. Nous comparerons cette approche avec les résultats expérimentaux du balayage du potentiel (chapitre VII).

Dans notre étude, nous avons justifié le fait que la distribution de la densité de courant dans notre système est primaire. Les lignes de courant sont resserrées à proximité de l'outil et favorise l'effet Joule.

Nous avons pu constater que 50% de la chute de potentiel a lieu à moins de 0.5 mm de la surface de l'électrode-outil. Le comportement de la contre-électrode n'a pas d'influence significative sur le comportement global du système.

La fraction de gaz  $\epsilon$  a été exprimée en fonction des conditions hydrodynamiques autour de l'électrode-outil. Nous avons ainsi déterminé 3 formules, qui seront utilisées dans le chapitre VII (équations VI.9, VI.10 et VI.11).

Finalement, nous avons défini les composantes du potentiel dans la cellule et exprimé la résistance globale du système comme une fonction de la fraction de gaz  $\epsilon$  (relations VI.30 et VI.31) en considérant deux symétries différentes (sphérique ou cylindrique).





# CHAPITRE VII

*Résultats:*

*Etude électrochimique, les courbes de balayage du potentiel*

---

## VII.1 Introduction

Pour mieux comprendre les phénomènes électrochimiques induits dans notre système *avant* et *pendant* la phase d'*étincelage* (ou d'*usinage*), la technique de balayage du potentiel a été choisie. La base de la voltamétrie est la mesure du courant dans une cellule électrochimique suite à une perturbation en tension. Parmi toutes ces méthodes voltamétriques la plus employée est la voltamétrie cyclique, dans laquelle le signal d'excitation est triangulaire. L'influence sur les voltamogrammes (courbes U-j) de quelques paramètres déterminants, comme les paramètres géométriques (la surface de l'électrode-outil), les paramètres opérationnels (la température et la concentration de l'électrolyte) et la polarité de l'électrode-outil ont été étudiés.

Dans ce chapitre, nous étudierons le processus jusqu'à la phase d'*étincelage* et sans interaction avec le verre. Les phénomènes induits lors du *SACE* sont complexes et l'ajout du verre à proximité de l'électrode-outil modifie localement les flux de liquide et de gaz. Nous analyserons ainsi notre processus dans les conditions de fonctionnement les plus «simples».

Tout d'abord, nous présenterons les mesures voltamétriques avant de valider le modèle, développé dans le chapitre VI, pour décrire la réponse du système à l'excitation en tension.

## VII.2 Le montage expérimental

### VII.2.1 La cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est une cellule de type 6.1418.250 fabriquée par *Metrohm*. Le volume maximal qu'elle peut contenir est de 150 ml.

---

Les électrodes-outils sont des aiguilles en acier inoxydable (type aiguille à coudre), choisies pour leurs caractéristiques géométriques. La forme pointue de ces aiguilles permet d'obtenir de forts champs électriques à l'extrémité de l'électrode-outil (effet de pointe).

Les électrodes ainsi obtenues sont ensuite caractérisées par une observation au microscope électronique à balayage (*Scanning Electron Microscopy* en anglais, noté SEM). On approxime la géométrie de l'aiguille par un cône. La surface de l'électrode est ainsi définie par les paramètres  $d$  et  $l$  où  $d$  est le diamètre de l'aiguille à la base du cône et  $l$ , sa longueur. Ces données sont illustrées sur la figure VII.1.

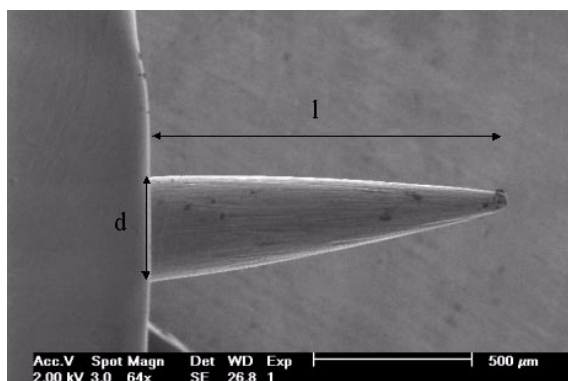


FIGURE VII.1 Image d'une aiguille. Les dimensions caractéristiques de l'aiguille: son diamètre  $d$  et sa longueur  $l$ , sont indiquées.

La surface géométrique de l'aiguille (électrode-outil) est déterminée en mesurant le courant. Une tension constante est appliquée entre les deux électrodes et l'aiguille est abaissée vers la surface de la solution jusqu'à ce qu'un courant soit détecté, cela signifie que l'extrémité de l'électrode-outil est en contact avec la soude. Nous supposons alors que nous sommes à la surface de la solution ( $z=0$ ). Nous descendons ensuite l'électrode-outil de la hauteur  $h$  désirée. Un prototype mécanique est utilisé à cet effet, il est présenté plus en détails dans le chapitre X.

Aucune protection (dépôt céramique..) n'a été utilisée pour délimiter la surface géométrique de l'aiguille, la justification de ce choix est présentée dans la section VII.3.5. La variation du niveau de soude n'est pas assez importante pour modifier la réponse en courant du système. En outre, l'utilisation de protections telles que les capillaires en verre ou les dépôts céramiques a

---

pour principal effet de créer une bulle de gaz «perturbatrice» à l'extrémité de l'électrode-outil, ce qui modifie la réponse en courant, quand la tension est proche de 20 V.

La contre-électrode est un anneau en acier inoxydable. La surface géométrique de cette contre-électrode est de 14 cm<sup>2</sup>.

La température du bain est mesurée à l'aide de sondes de température de type Pt 100 de chez *MTS*, qui peuvent mesurer des températures comprises entre 0 et 180 °C. En connectant, ces sondes à un boîtier, nous pouvons fixer une plage de température admissible pour la solution [Buchilly00]. Nous avons également utilisé des thermocouples de type K (Chromega<sup>TM</sup>-Alo-mega<sup>TM</sup>) de chez *Omega*<sup>®</sup>, qui correspondent à une plage de température de -200 à 1250 °C. Ces thermocouples sont connectés à un multimètre digital de chez *Metex*<sup>®</sup> pour mesurer la température.

Les solutions de soude ont été préparées en diluant la quantité appropriée de produit dans de l'eau. Les produits proviennent de chez *Merck*<sup>®</sup>. La solution est changée pour chaque série de voltammogrammes.

### VII.2.2 Description du système d'acquisition des mesures

L'appareillage permet de balayer la tension ( $U$ ) appliquée entre les deux électrodes et de mesurer le courant ( $I$ ) qui circule dans la cellule. La figure VII.2 illustre ce dispositif expérimental. Les deux électrodes sont plongées dans un volume  $V$  d'électrolyte (NaOH ou autre) dans la cellule électrochimique.

Le générateur (0-150 V/0-4 A) est contrôlé en tension via un PC. Le courant aux bornes des électrodes est enregistré à l'aide d'une carte d'acquisition (ANALOG DEVICES) reliée à ce même ordinateur. Le capteur de courant employé a été développé au sein de notre laboratoire. Sa bande passante est de 200 kHz de -0.5 à -1 dB. Le système d'acquisition est géré par le PC via un DSP. Le multiprocesseur *PCI44* d'*Innovative Integration* a été utilisé. La programmation du DSP se fait en langage C par l'intermédiaire du logiciel *CODE COMPOSER* (version 4) et du débogueur *JTAG*. La fréquence d'échantillonnage des mesures choisie est de 2 kHz. A

partir de ces mesures, nous faisons une moyenne sur 200 valeurs. Les valeurs du courant et de la tension sont donc enregistrées toutes les 0.1 s.

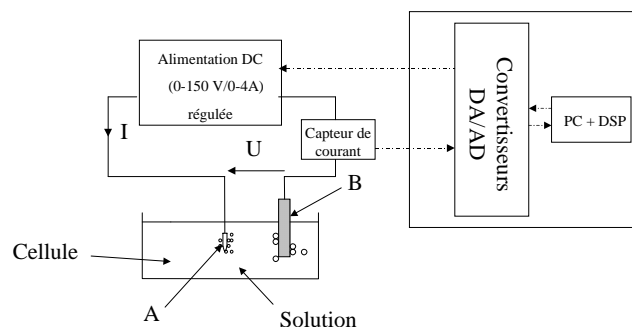


FIGURE VII.2 Dispositif d'acquisition des données. Les pointillés caractérisent la transmission des données. La lettre A désigne l'électrode-outil et B la coupe de la contre-électrode de forme cylindrique, qui entoure l'électrode-outil.

Dans les expériences de voltamétrie «classique», une électrode de référence est employée pour imposer le potentiel de l'électrode de travail (électrode-outil) par rapport à l'électrode de référence. Pour pouvoir assimiler la tension mesurée à la tension de l'électrode étudiée (électrode-outil dans nos expériences), il faut minimiser la contribution de l'électrode de référence et la chute ohmique. La géométrie de la cellule est un paramètre déterminant pour résoudre ce problème. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe VI.2.2, l'utilisation d'un montage *dissymétrique*, c'est à dire un montage où la surface de l'électrode-outil est très inférieure à celle de la contre-électrode, permet de réduire les surtensions sur la contre-électrode. La réponse que nous obtenons suite à l'excitation en tension peut être considérée comme la contribution de l'électrode de travail. Notre montage expérimental étant de type *dissymétrique*, aucune électrode de référence ne sera utilisée dans la suite de nos expériences de balayage en tension.

## VII.3 Résultats

### VII.3.1 Description générale des voltammogrammes

Nous parlons de technique de *balayage du potentiel*, en fait il serait plus juste de parler de balayage de la différence de potentiel. Pour être rigoureux, nous devons préciser que nous balayons la tension appliquée entre les deux électrodes. Par la suite, nous emploierons le terme

de balayage en tension.

Lors des expériences, un balayage de la tension  $U$  entre les deux électrodes de 0 à 30 V avec une vitesse de balayage  $v$  a été réalisé. La tension maximale appliquée dans le cycle «aller» du balayage est de 30 V, car les premières étincelles se produisent avant cette tension. La tension est définie à tout instant  $t$  dans le cycle «aller» du voltamogramme par la formule (VII.1):

$$U(t) = U_{\text{initial}} + vt \quad (\text{VII.1})$$

Dans notre étude,  $U_{\text{initial}}$  est égal à 0. On appelle voltamogramme le graphique représentant le courant mesuré en fonction de la tension appliquée. L'examen du voltamogramme obtenu pour de la soude concentrée à 30% en masse permet de définir cinq régimes différents du courant entre 0 et 30 V pour une vitesse de balayage de 1V/s. Sur nos voltamogrammes, c'est la densité de courant  $j$ , qui sera représentée.  $j$  est calculée en divisant le courant mesuré  $I$  par la surface géométrique de l'électrode-outil,  $S$ . Un voltamogramme appelé *caractéristique* est présenté sur la figure VII.3 et il servira de référence dans la suite de chapitre.

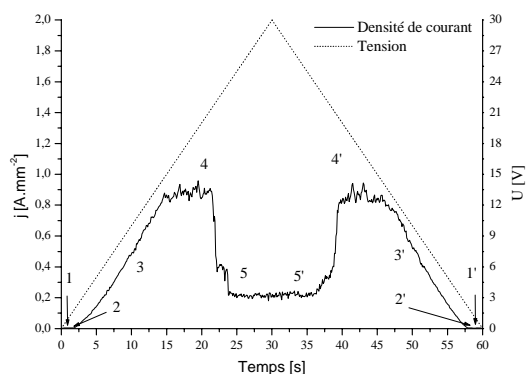


FIGURE VII.3 Résultat du balayage en tension entre 0 et 30 V avec une vitesse de balayage de 1V/s. La rampe de tension appliquée (pointillés) et la densité de courant mesurée (traits pleins) sont représentés.

Les cinq domaines sont:

1. Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau (0-1.23 V vs. SHE). SHE signifie Standard Hydrogen Electrode. Le zéro du potentiel de l'électrode est par convention le potentiel de l'électrode de référence standard à hydrogène.

2. Le domaine où la résistance de transfert de charge prédomine (1.23-2.23 V).
3. Le domaine où la résistance ohmique de l'électrolyte est la résistance la plus importante. (2.23-10 V).
4. Le domaine de limitation du courant (10-20 V).
5. Le domaine de fluctuation du courant et la formation des étincelles (> 20 V).

Dans le balayage inverse, de 30 à 0 V, les domaines sont analogues et sont notés (1'), (2'), (3'), (4'), (5'). Le micro-usinage du verre n'est réalisable que dans les phases (5) et (5'). Par la suite, cette dernière phase est appelée indifféremment phase d'*usinage* ou d'*étincelage*.

Afin d'analyser plus en détail la réponse du courant à une excitation en tension, nous nous intéresserons à sept grandeurs caractéristiques des voltamogrammes. Comme décrit sur la figure VII.4, nous introduisons:

1. La pente  $P_2$  dans le domaine (3) en [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ ].
2.  $U_{max}$ , la tension d'apparition de la phase (4) exprimée en [V];  $j_{max}$ , la densité de courant d'apparition de la phase (4) en [ $\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ ].
3.  $P_3$  la pente dans le domaine (4) en [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ ].
4.  $U_{chute}$ , la tension d'apparition de la phase (5) en [V],  $j_{chute}$ , la densité de courant d'apparition de la phase (5) en [ $\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ ].
5.  $E_{cs}$ , la densité d'énergie critique au début de la phase (5) en [ $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]. Elle correspond à l'aire se trouvant sous la courbe du voltamogramme (U-j). Les bornes d'intégration sont respectivement  $U_d$ , la tension de décomposition et  $U_{chute}$  définie précédemment.

$$E_{cs} = \int_{U_d}^{U_{chute}} U(t)j(t)dt \quad (\text{VII.2})$$

Pour une meilleure compréhension, il est important de préciser que les caractéristiques  $U_{chute}$  et  $I_{chute}$  ( $=j_{chute}S$ ) de notre voltamogramme, correspondent aux conditions critiques ( $U_c, I_c$ )

---

présentées dans la littérature (cf. section IV.3.1).

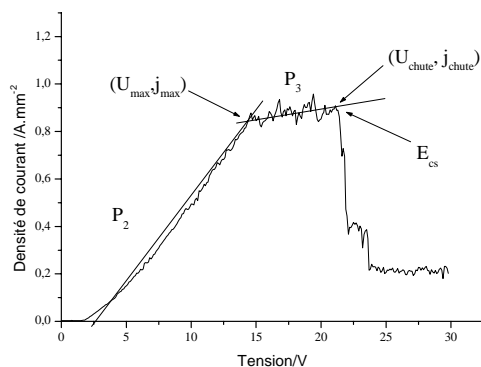


FIGURE VII.4 Voltammogramme caractéristique avec l'indication des grandeurs caractéristiques.

### VII.3.2 La réversibilité du système

Si nous superposons les mesures réalisées dans le cycle «aller» du voltammogramme et celles du cycle «retour» pour les quatre premières phases, nous constatons une faible variation des valeurs. Les valeurs de  $j$  dans le cycle «retour» sont légèrement supérieures à celles mesurées dans le cycle «aller». Van Stralen a déjà décrit ce phénomène dans le cas de l'électrolyse de l'eau et l'a attribué au nombre de sites de nucléation activés, qui est supérieur quand  $j$  diminue [VanStralen79]. Ces variations restent dans les proportions de l'incertitude de mesures pour les domaines (3) et (4) comme l'illustre la figure VII.5. Ces mesures font partie de la même série d'expériences que les résultats de la figure VII.4.

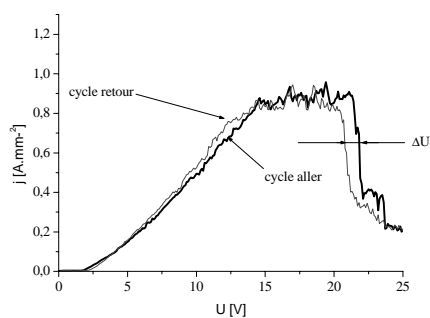


FIGURE VII.5 Comparaison des mesures réalisées dans les cycles «aller» et «retour» du voltammogramme pour les 4 premières phases. La phase aller est représentée en trait fort et la phase retour en trait fin. La vitesse de balayage est de 1 V/s et l'électrode-outil a une surface de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ .

La correspondance de  $U_{chute}$  dans les phases «aller» et «retour» est moins évidente. Pour comprendre cette variation, notée  $\Delta U$ , nous avons fait une analyse statistique de la valeur de  $U_{chute}$  pour une vitesse de balayage de 1V/s. Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment et le nombre d'essais est fixé à 500. Nous avons choisi une température constante de 25 °C et un intervalle de temps de 4 s entre chaque voltamogramme. Nous obtenons les résultats illustrés sur la figure VII.6. Cette étude montre que la loi de Gauss décrit la distribution de  $U_{chute}$ , qui est centrée sur 20.61 V avec un écart-type de 0.79.

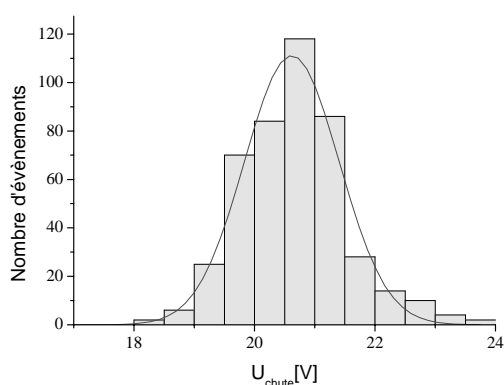


FIGURE VII.6 Statistique sur 500 essais concernant la valeur de  $U_{chute}$  pour une vitesse de balayage de 1 V/s et une température de l'électrolyte de 25 °C dans une solution de soude concentrée à 30% en masse.

L'analyse statistique permet d'affiner les valeurs de  $U_{chute}$  estimées à partir de la voltamétrie, en analysant un grand échantillon de données. En effet, le processus devient instable à la fin de la phase (4) et la voltamétrie devient un outil moins performant. En complétant par l'analyse statistique de  $U_{chute}$ , nous avons une meilleure image du comportement du système pendant la transition (4)-(5).

Dans la phase (5) du voltamogramme, le changement entre les cycles «aller» et «retour», illustré sur la figure VII.7, s'explique principalement par la nature aléatoire du courant dans cette phase (processus de Poisson). Nous nous intéresserons plus en détail à la phase (5) dans le chapitre VIII.



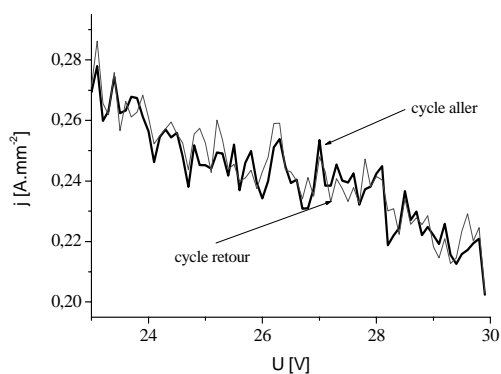


FIGURE VII.7 Comparaison des mesures réalisées dans les cycles «aller» et «retour» du voltamogramme pour la phase (5). Le cycle «aller» est représenté en trait épais et le «retour» en trait fin.

Les expériences en cycle «aller» et «retour» montrent que les conditions électrochimiques varient donc faiblement pendant les expériences. Il est possible d'obtenir une certaine répétabilité notamment dans les domaines (1), (2), (3) et (4). Nous expliciterons les mesures relatives à la phase (5) dans le chapitre VIII. Par la suite, nous ne détaillerons dans les voltamogrammes présentés, que les cycles «aller», par rapport auxquels sont définis les grandeurs caractéristiques.

### VII.3.3 L'influence de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage de la tension sur des grandeurs caractéristiques est illustrée dans le tableau VII.1. La surface de l'électrode-outil dans cette série d'expériences est de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ . Pour chaque vitesse de balayage, 10 essais ont été effectués.

Vitesse de balayage [V/s]	0.1	1	2	5	10
$P_2 [\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$0.089 \pm 0.008$	$0.087 \pm 0.011$	$0.11 \pm 0.01$	$0.090 \pm 0.003$	$0.091 \pm 0.004$
$j_{\max} [\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$1.06 \pm 0.06$	$0.85 \pm 0.10$	$1.12 \pm 0.11$	$0.96 \pm 0.03$	$0.97 \pm 0.02$
$U_{\max} [\text{V}]$	$14.58 \pm 0.2$	$14.75 \pm 0.06$	$14.51 \pm 0.25$	$15.92 \pm 0.06$	$16 \pm 0.5$
$P_3 [\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$0.028 \pm 0.005$	$0.008 \pm 0.001$	$0.012 \pm 0.003$	$0.011 \pm 0.002$	$0.028 \pm 0.003$
$j_{\text{chute}} [\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$1.14 \pm 0.08$	$0.89 \pm 0.07$	$1.18 \pm 0.13$	$1.00 \pm 0.12$	$1.075 \pm 0.05$
$U_{\text{chute}} [\text{V}]$	$18.65 \pm 0.55$	$21.3 \pm 0.16$	$20.83 \pm 0.52$	$21 \pm 0.51$	$21.03 \pm 1.6$

TABLEAU VII.1. Variation des grandeurs caractéristiques pour des vitesses de balayage comprises entre 0.1 et 10 V/s. L'électrode-outil utilisée à une surface  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ .

Quand la vitesse de balayage est de 0.1 V/s, les grandeurs caractéristiques changent fortement,

notamment  $U_{\text{chute}}$ . Une explication possible peut être l'échauffement local de la solution. En effet, la durée du voltamogramme est de 5 mn pour une vitesse de balayage de 0.1V/s contre 60 s pour 1V/s. Localement, la température augmente et peut provoquer la baisse des tensions caractéristiques ( $U_{\text{max}}$  et  $U_{\text{chute}}$ ).

Ces mesures montrent que les valeurs de  $P_3$  fluctuent légèrement quand  $\nu$  augmente.  $P_2$ ,  $j_{\text{max}}$ ,  $j_{\text{chute}}$ ,  $U_{\text{chute}}$  et  $U_{\text{max}}$  varient faiblement avec  $\nu$ , supérieure à 1V/s.

Ces mesures permettent de vérifier expérimentalement que même quand la vitesse de balayage est élevée, au delà de 2 V/s, l'état d'équilibre est toujours atteint et la réversibilité du système est à nouveau vérifiée. La figure VII.8 illustre cette dernière remarque.

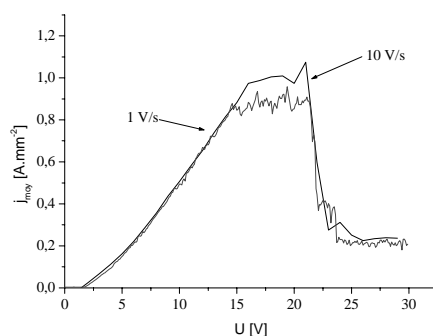


FIGURE VII.8 Influence de la vitesse de balayage sur les voltamogrammes. Comparaison de 1 V/s et 10 V/s.

Avec ces mesures, nous pouvons constater que le changement de la vitesse de balayage influe peu sur la forme du voltamogramme et ne semble pas modifier la valeur de  $U_{\text{chute}}$  en phase «aller». Si nous faisons une analyse statistique de  $U_{\text{chute}}$  à d'autres vitesses de balayage (5 et 10 V/s), nous obtenons une valeur moyenne qui est également proche de 21 V (cf. tableau VII.2).

Vitesse de balayage [V/s]	Valeur moyenne de $U_{\text{chute}}$	Ecart-type
1	20.61	0.79
5	20.98	1.45
10	21.05	0.85

TABLEAU VII.2. Statistique sur 500 essais de  $U_{\text{chute}}$  en fonction de la vitesse de balayage (1, 5 et 10 V/s).

Dans ces expériences, il est important d'avoir un bain thermostaté pour éviter que l'augmenta-

tion de la température pendant les cycles n'influe sur la distribution statistique de la tension critique. En contrôlant la température de l'électrolyte, 1V/s peut être choisie comme vitesse de balayage.

Ces mesures nous montrent que la variation entre les valeurs de  $U_{\text{chute}}$  dans les cycles «aller» et «retour» des voltammogrammes sont comprises dans la plage de variation pour les trois vitesses de balayage. En définitive, le choix de 1V/s comme vitesse de balayage permet d'atteindre l'état d'équilibre pour chaque point de mesure et d'analyser de façon répétable les grandeurs caractéristiques.

#### VII.3.4 Influence des paramètres d'usinage sur le voltammogramme

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'influence des paramètres d'usinage sur les quatre premiers domaines du voltammogramme. Nous avons classé ces paramètres en trois catégories:

- Les paramètres géométriques du système: la distance entre l'électrode-outil et la contre-électrode  $l$ , la surface de l'électrode-outil  $S$ , le volume de la solution  $V$ .
- Les paramètres opérationnels, c'est à dire la température de la solution  $T$ , la concentration de la solution  $C$ .
- La polarité de l'électrode-outil (cathode ou anode).

Nous avons effectué nos essais (10 à chaque fois) en cherchant à déterminer avec la plus grande précision possible, malgré les turbulences du système, les grandeurs caractéristiques des voltammogrammes. Quand cela nous est apparu nécessaire, nous avons complété notre analyse par l'étude statistique d'une grandeur, principalement  $U_{\text{chute}}$ .

Les données du voltammogramme caractéristique seront indiquées en italique dans chaque tableau comparatif.

*Influence des paramètres géométriques*

*Influence de la distance inter électrode*

Dans ces expériences, nous avons fait varier la distance entre l'électrode-outil et la contre-électrode de 1 mm à 40 mm. La surface de l'électrode-outil est de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ . Nous constatons qu'au delà de 3 mm environ, la position de la contre-électrode ne modifie pas les caractéristiques du voltamogramme. La position de la contre-électrode est alors équivalente à une position à l'infini. Si nous rapprochons la contre-électrode de l'électrode-outil ( $< 3 \text{ mm}$ ), le courant pendant la phase (4) augmente et le début de cette même phase est avancé. Ce résultat est à relier au résultat de la modélisation par éléments finis où nous avons vu que la position de la contre-électrode est équivalente à une position à l'infini et n'a d'influence sur la distribution du courant à proximité de l'électrode-outil. En définitive, notre processus est la conséquence de phénomènes *localisés* au niveau de l'électrode-outil et la contre-électrode n'est donc pas un paramètre influent dans notre configuration. Ce premier résultat montre également que la résistance globale, qui est l'inverse de la pente  $P_2$  du voltamogramme multipliée par  $S$ , est indépendante de la distance entre les deux électrodes (électrode-outil et contre-électrode) dans la plage de valeurs pour l'usinage ( $> 3 \text{ mm}$ ). Par la suite, la contre-électrode utilisée sera toujours un anneau cylindrique de 80 mm de diamètre (Pour rappel,  $S_{\text{anneau}} = 14 \text{ cm}^2$ ).

*Influence de la surface de l'électrode-outil*

Nous avons fait varier le paramètre  $S$ , la surface géométrique de l'électrode-outil, entre 0.08 et  $2.95 \text{ mm}^2$ . Le tableau VII.3 regroupe les résultats obtenus pour les différentes surfaces d'électrodes-outils dans une solution de soude concentrée à 30% en masse.

Le principal résultat est que pour les grandes surfaces ( $S > 1.34 \text{ mm}^2$ ), les grandeurs caractéristiques ( $j_{\text{max}}$ ,  $j_{\text{chute}}$ ) ne changent pas. Toutefois  $U_{\text{max}}$  et  $U_{\text{chute}}$ , augmentent légèrement avec  $S$ . Pour les deux plus grandes surfaces  $U_{\text{chute}}$  ne change pas, cette observation fait écho à celle de Basak, qui a noté que la tension critique n'est pas modifiée par la surface de l'électrode-outil [Basak91].

L'électrode-outil de petite dimension présente un comportement différent de celui des trois

autres électrodes-outils. Ceci est peut être la conséquence de la non uniformité de la densité de courant. Une autre explication peut être que le rayon de cette électrode est plus petit que celui des autres trois autres électrodes de surfaces plus élevées. Ceci est à rapprocher des remarques de Mazza sur l'effet d'anode, qui a relaté le fait que  $j r^{0.5} = \text{constante}$  pour le déclenchement de l'effet d'anode [Mazza78].

Surface S [mm <sup>2</sup> ]	0.08 ± 0.02	1.34 ± 0.05	2.22 ± 0.05	2.95 ± 0.05
P <sub>2</sub> [Ω <sup>-1</sup> .mm <sup>-2</sup> ]	0.185 ± 0.022	0.087 ± 0.011	0.086 ± 0.007	0.086 ± 0.020
j <sub>max</sub> [A.mm <sup>-2</sup> ]	1.21 ± 0.09	0.85 ± 0.10	0.90 ± 0.07	0.91 ± 0.19
U <sub>max</sub> [V]	10.45 ± 0.47	14.75 ± 0.06	15.75 ± 0.13	15.44 ± 0.02
P <sub>3</sub> [Ω <sup>-1</sup> .mm <sup>-2</sup> ]	0.032 ± 0.01	0.008 ± 0.001	0.011 ± 0.004	0.011 ± 0.006
j <sub>chute</sub> [A.mm <sup>-2</sup> ]	1.38 ± 0.25	0.89 ± 0.07	0.95 ± 0.26	0.96 ± 0.29
U <sub>chute</sub> [V]	17.37 ± 0.19	21.3 ± 0.16	21.8 ± 0.57	21.74 ± 0.12
E <sub>cs</sub> [J.mm <sup>-2</sup> ]	274 ± 55	234 ± 21	246 ± 76	255 ± 73

TABLEAU VII.3. Variation des grandeurs caractéristiques avec la surface géométrique de l'électrode-outil.

L'élément le plus intéressant dans ces mesures est que l'apparition du domaine (4) est connectée à une densité de courant limite, j<sub>max</sub>. Hormis pour la plus petite surface, j<sub>max</sub> vaut 0.90 ± 0.05 A.mm<sup>-2</sup>.

Les résultats des expériences montrent également que les pentes P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub> restent stables avec S. Soit la résistance globale du système R<sub>2</sub>, nous supposons qu'elle est donnée par la relation:

$$R_2 = \frac{1}{P_2 S} \quad (\text{VII.3})$$

Si nous traçons la variation de R<sub>2</sub> avec h, la profondeur d'immersion de l'électrode-outil, nous obtenons la caractéristique représentée sur la figure VII.9. Ce graphique semble illustrer une relation de linéarité entre R<sub>2</sub> et h. La relation définie dans le chapitre VI pour une symétrie cylindrique, R<sub>globale</sub> ∝  $\frac{1}{h}$ , semble être conséquente dans le domaine (3).

Pour la transition entre les phases (4) et (5), la grandeur caractéristique étudiée est E<sub>cs</sub>. Elle est du même ordre de grandeur pour les quatre surfaces (250 J.mm<sup>-2</sup>). Ceci tend à montrer que le facteur énergétique est important pour la transition de la phase (4) à (5). Toutefois ces mesures sont à prendre avec précaution car l'incertitude est grande, ceci est la conséquence des fortes turbulences qui accompagnent la transition (3)-(4).

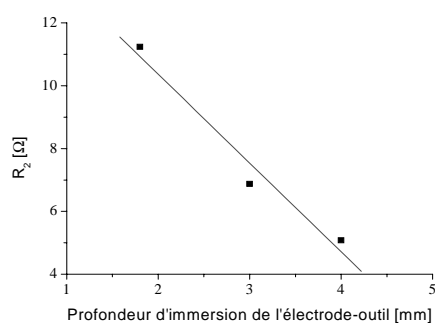


FIGURE VII.9 Variation de  $R_2$  la résistance globale du système dans le domaine (3) avec  $h$ , la profondeur d'immersion de l'électrode-outil.

En conclusion, les expériences sur la variation de la surface de l'électrode-outil tendent à montrer que l'apparition la phase (4) est liée à une densité de courant  $j_{\max}$ ,  $0.90 \pm 0.05 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$ . Le déclenchement de la phase (5) serait plutôt induit par un facteur énergétique, c'est à dire un apport minimal d'énergie.

#### *Influence du volume de la solution*

Nous avons fait varier le paramètre  $V$ , volume de la solution, de 40 à 80 ml. La surface de l'électrode-outil est de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ . Les résultats sont présentés dans le tableau VII.4.

Volume $V$ [ml]	40	60	80
$P_2$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0.090 \pm 0.004$	$0.093 \pm 0.005$	$0.087 \pm 0.011$
$j_{\max}$ [ $\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0.82 \pm 0.03$	$0.85 \pm 0.03$	$0.85 \pm 0.10$
$U_{\max}$ [V]	$13.92 \pm 0.09$	$13.96 \pm 0.26$	$14.75 \pm 0.06$
$P_3$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0.003 \pm 0.0003$	$0.006 \pm 0.001$	$0.008 \pm 0.001$
$j_{\text{chute}}$ [ $\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0.83 \pm 0.07$	$0.87 \pm 0.12$	$0.89 \pm 0.07$
$U_{\text{chute}}$ [V]	$18.77 \pm 0.13$	$18.7 \pm 0.1$	$21.3 \pm 0.16$
Ecs [ $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$191 \pm 18$	$222 \pm 32$	$234 \pm 21$

TABLEAU VII.4. Variation des grandeurs caractéristiques avec le volume  $V$  de l'électrolyte. La surface de l'électrode-outil est de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$  et la vitesse de balayage de 1 V/s.

Ces mesures montrent que les valeurs de  $j_{\max}$ ,  $j_{\text{chute}}$  restent stables avec l'augmentation du volume. Nous observons que ce sont principalement les tensions caractéristiques ( $U_{\max}$  et  $U_{\text{chute}}$ ) qui sont influencées par la variation du volume de l'électrolyte. L'analyse de ces résultats mon-

tre que le volume de l'électrolyte a une influence limitée sur le phénomène étudié dans la phase (3).

Quand  $V$  augmente,  $E_{cs}$  augmente également. Cette remarque tend à montrer que le volume a une influence sur l'énergie fournie au système. Nous pouvons tenter de faire un parallèle entre l'influence sur la forme du voltamogramme de la température et du volume de la solution. Nous pouvons ainsi nous demander si modifier le volume de solution ne revient pas à modifier la répartition de la température autour de l'électrode-outil. Pour valider cette hypothèse, il faudra comparer ces résultats avec ceux obtenus sur l'influence de la température de la solution  $T$ .

Ces mesures permettent de supposer que les phénomènes, qui influent sur le comportement du courant sont plutôt locaux. Si le volume de la solution est assez grand, c'est à dire supérieur un volume «critique», ici à 80 ml, il n'est plus d'aucune influence sur le voltamogramme. Il faut nuancer cette dernière remarque, ce volume «critique» est associé à notre montage expérimental. En modifiant le montage, le volume «critique» changera.

#### *Conclusion sur les paramètres géométriques*

Les expériences concernant les paramètres géométriques ont permis d'établir quelques pistes d'explication sur les facteurs influençant les voltamogrammes:

- L'apparition de la phase (4) semblerait correspondre à l'apparition d'une densité de courant limite,  $j_{\max}$  qui est de l'ordre de  $0.90 \pm 0.05 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$ .
- L'apparition de la phase (5) serait liée à un apport minimal d'énergie.
- Le volume de la solution, s'il est suffisamment grand n'est plus un paramètre influent du voltamogramme.
- La réponse du système à l'excitation en tension semble être la conséquence de phénomènes locaux.

#### *Influence des paramètres opérationnels*

##### *Influence de la température de l'électrolyte*

Les expériences sur l'influence de la température ont été menées pour des températures com-

---

## VII - Résultats : Etude électrochimique, les courbes à balayage du potentiel

prises entre 25 et 60 °C dans une solution de soude concentrée à 30% en masse avec une électrode-outil d'une surface de  $1,34 \pm 0,05 \text{ mm}^2$ . Les résultats sont présentés dans le tableau VII.5.

Nous observons principalement que les grandeurs caractéristiques liées aux transitions entre les domaines, ( $U_{\max}$ ,  $j_{\max}$ ) et ( $U_{\text{chute}}$ ,  $j_{\text{chute}}$ ), sont les plus affectées par l'augmentation de la température. Le déclenchement des phases (4) et (5), marquées par  $U_{\text{chute}}$  et  $U_{\max}$ , est avancé quand  $T$  augmente.

La pente  $P_2$  augmente légèrement avec la température, mais  $P_3$  diminue. La résistance globale du système  $R_2$  diminue ainsi avec la température. Cette tendance pourrait s'expliquer par l'augmentation de la conductivité de la solution avec la température. Si cette hypothèse est valide alors nous devrions trouver la même variation en diminuant la concentration de la solution de soude, puisque elle a également un effet sur sa conductivité. C'est ce que nous vérifierons dans le prochain paragraphe.

Température [°C]	$25 \pm 0,5$	$40 \pm 0,5$	$60 \pm 0,5$
$P_2$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0,087 \pm 0,011$	$0,118 \pm 0,016$	$0,123 \pm 0,019$
$j_{\max}$ [ $\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0,85 \pm 0,10$	$0,78 \pm 0,08$	$0,78 \pm 0,09$
$U_{\max}$ [V]	$14,75 \pm 0,06$	$10,56 \pm 0,4$	$10,22 \pm 0,39$
$P_3$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0,008 \pm 0,001$	$0,029 \pm 0,013$	$0,0022 \pm 0,008$
$j_{\text{chute}}$ [ $\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0,89 \pm 0,07$	$0,94 \pm 0,28$	$0,79 \pm 0,14$
$U_{\text{chute}}$ [V]	$21,3 \pm 0,16$	$17,8 \pm 0,19$	$16,08 \pm 0,35$
Ecs [ $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$234 \pm 21$	$162 \pm 51$	$114 \pm 25$

TABLEAU VII.5. Variation des grandeurs caractéristiques avec la température de la solution [°C].  
L'électrode-outil est de  $1,34 \pm 0,05 \text{ mm}^2$  et la vitesse de balayage de 1 V/s.

Pour être plus précis, nous avons fait une étude statistique de  $U_{\text{chute}}$  sur 500 essais avec une vitesse de balayage de 10 V/s pour des températures comprises entre 25 et 80 °C. Nous obtenons les résultats illustrés sur la figure VII.10. Les valeurs de  $U_{\text{chute}}$  déduites de l'étude statistique pour une vitesse de balayage de 10 V/s sont supérieures à celles déduites du voltamogramme. Une explication possible peut être une plus forte variation de la température pour les voltamogrammes avec une vitesse de balayage de 1 V/s, ce qui a eu pour effet d'abaisser les valeurs de  $U_{\text{chute}}$ . La conclusion de cette analyse statistique est qu'il existe bien une relation linéaire entre  $U_{\text{chute}}$  et  $T$ , ainsi  $U_{\text{chute}}$  diminue quand  $T$  augmente.



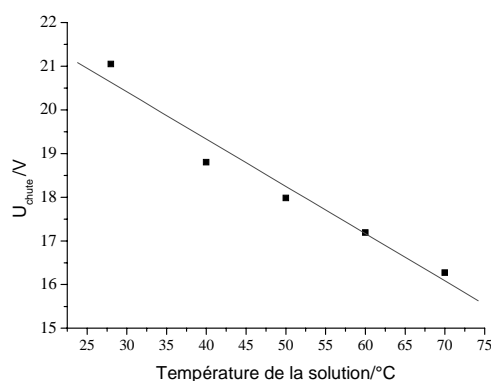


FIGURE VII.10 Influence de la température de la solution  $T$  sur  $U_{\text{chute}}$ . Etude statistique sur 500 essais pour une vitesse de balayage de 10 V/s.

En même temps la densité critique d'énergie  $E_{cs}$  décroît linéairement avec  $T$ : en augmentant la température de départ de l'électrolyte de 25 à 60 °C,  $E_{cs}$  est divisée par deux. Ces observations permettent de mettre en évidence l'importance du facteur thermique dans le déclenchement de la phase (5). Dans tous les cas de figure, la température de l'électrolyte  $T_{\text{global}}$  augmente de 0.5 °C pendant la durée de l'expérience de voltamétrie, 60 s.

Nous avons également constaté qu'en augmentant la température de l'électrolyte a les mêmes effets sur le voltamogramme que diminuer le volume total de la solution. C'est à dire quand la température augmente ou quand le volume de la solution diminue, les tensions critiques chutent.

#### *Influence de la concentration de l'électrolyte*

Si nous faisons varier la concentration de la solution  $C$ , nous changeons également la conductivité de cette solution  $\sigma$  (cf. figure VII.11). L'effet est le suivant: la conductivité électrique  $\sigma$  diminue quand la concentration de la solution  $C$  augmente, à partir de 20% en masse et pour une température donnée. En changeant la concentration de la solution de soude de 20 à 50%,  $\sigma$  est divisée par 2 à température constante [Wendt01].

Ce changement dans les propriétés électrochimiques se traduit dans le voltamogramme par une modification de l'aspect général, comme l'illustre la figure VII.12. Les pentes  $P_2$  et  $P_3$  diminuent légèrement avec la concentration de l'électrolyte. Néanmoins, pour une concentration élevée (50% en masse), le plateau de limitation n'existe plus ou plutôt il est réduit à un point et les domaines (3) et (4) sont confondus.

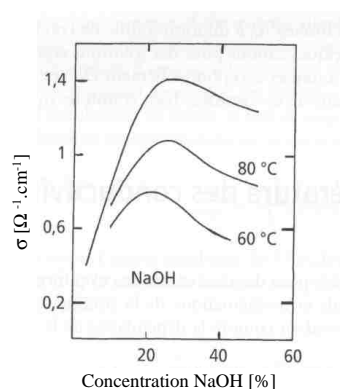


FIGURE VII.11 Variation de la conductivité électrique  $\sigma$  des solutions de NaOH avec leur concentration  $C$  et leur température  $T$  [Wendt01].

Nous pouvons essayer de comprendre ses résultats à partir de la *loi d'Ohm*. Quand la conductivité électrique  $\sigma$  diminue, c'est à dire quand la concentration de l'électrolyte augmente,  $j$  devrait augmenter à tension constante. On observe cette tendance pour les concentrations de 20 et 30% mais pas pour 50%.

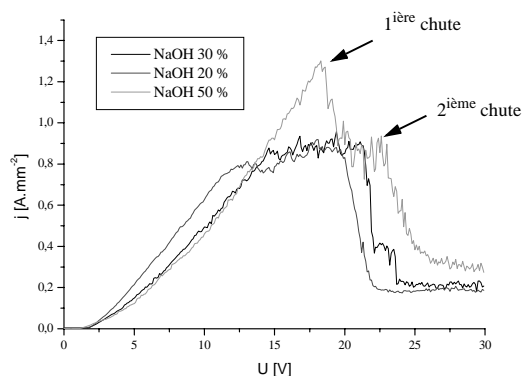


FIGURE VII.12 Influence de la concentration de la solution de NaOH sur les cinq phases du voltamogramme. Les deux chutes de la densité de courant pour la soude concentrée à 50% en masse sont indiquées. La surface de l'électrode-outil est de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ . La vitesse de balayage est de 1V/s.

Yang, tout comme Basak [Basak91], a mentionné l'augmentation des conditions critiques ( $I_{chute}$  et  $U_{chute}$ ) avec la concentration de l'électrolyte [Yang01].  $E_{cs}$  semble augmenter en passant d'une concentration de 20 à 30%. Il est assez difficile de tirer des conclusions pour le cas où la

## VII - Résultats : Etude électrochimique, les courbes à balayage du potentiel

concentration de la soude est de 50%, puisque le courant semble chuter en deux fois. Le tableau VII.6 récapitule l'influence de la concentration de l'électrolyte sur les grandeurs caractéristiques. Nous avons employé des solutions de soude avec des concentrations comprises entre 20 et 50%. La surface de l'électrode-outil est de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ .

Concentration [% en masse]	20	30	50
$P_2 [\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$0.099 \pm 0.01$	$0.087 \pm 0.011$	$0.083 \pm 0.035$
$j_{\max} [\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$0.75 \pm 0.04$	$0.85 \pm 0.10$	Pas de plateau
$U_{\max} [\text{V}]$	$11.8 \pm 0.4$	$14.75 \pm 0.06$	Pas de plateau
$P_3 [\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$0.015 \pm 0.003$	$0.008 \pm 0.001$	Pas de plateau
$j_{\text{chute}} [\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$0.85 \pm 0.11$	$0.89 \pm 0.07$	$1.07 \pm 0.45$
$U_{\text{chute}} [\text{V}]$	$20.56 \pm 0.61$	$21.3 \pm 0.16$	$18.8 \pm 0.15$
$E_{\text{cs}} [\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}]$	$204 \pm 40$	$234 \pm 21$	$167 \pm 38$

**TABLEAU VII.6. Variation des grandeurs caractéristiques avec la concentration de l'électrolyte (NaOH). La surface de l'électrode-outil est de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ .**

Les grandeurs de transition ( $U_{\max}$ ,  $j_{\max}$ ,  $U_{\text{chute}}$ ,  $j_{\text{chute}}$ ) augmentent avec  $C$ .  $E_{\text{cs}}$  semble diminuer avec  $C$ . Si nous comparons ces derniers résultats avec ceux obtenus en faisant varier la température de la solution, nous trouvons les mêmes tendances en supposant que ces paramètres influencent principalement la conductivité de la solution. Nous pouvons également remarquer que la «durée» du plateau ( $U_{\text{chute}}$ ,  $U_{\max}$ ) diminue quand la concentration de la solution augmente.

Ces remarques sont valables pour des concentrations de 20 et 30%, il est assez difficile de conclure pour 50% où la forme du voltamogramme est dégénérée. En faisant une analyse statistique de  $U_{\text{chute}}$  sur 500 essais, nous trouvons une valeur moyenne de 18.77 avec un écart-type de 3.33. Cette variation illustre le comportement particulier du courant quand la solution de soude est très concentrée. Une explication possible de cette forte incertitude est liée à la chute de la densité de courant qui se fait en deux fois. Suivant la «brutalité» de la chute, l'un ou l'autre des deux pics sera détecté lors de l'analyse statistique. Sur la figure VII.12, les pics de courant sont à des tensions de 18.3 et 22.3 V, ce qui corrobore notre hypothèse.

### *Bilan sur l'influence des paramètres opérationnels*

Quand la concentration et la température de la solution sont modifiées, c'est directement la con-

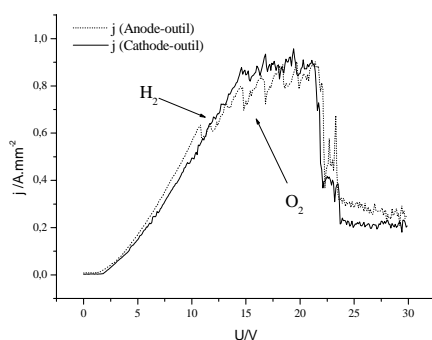
ductivité de l'électrolyte (NaOH), qui est influencée. Les densités de courant caractéristiques chutent lors de l'augmentation de la température de l'électrolyte  $T$  et augmentent avec la concentration de l'électrolyte  $C$ . Cette observation met en évidence le rôle de la conductivité dans le comportement du courant. Toutefois quand la concentration de la solution de soude est de 50%, le comportement du courant est dégénéré.

Les expériences sur la température ont montré que le facteur thermique joue un rôle dans le déclenchement des phases (4) et (5).

#### *Influence des paramètres électriques*

##### *Influence de la polarité des électrodes*

Dans le cadre de notre approche du procédé, il nous est paru intéressant de changer la polarité aux électrodes. En effet, cette étude n'est pas mentionnée dans la littérature et l'intérêt de cette expérience est qu'en changeant la nature du gaz produit (oxygène à la place de l'hydrogène), nous modifions également le flux de gaz spécifique  $\dot{V}_G$ . Mais ce n'est pas aussi simple, car changer la polarité des électrodes modifie également le flux de liquide autour de l'électrode-outil, le diamètre des bulles de gaz formées et leur fréquence de départ. Nous avons donc réalisé des balayages en tension avec une électrode-outil d'une surface de  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$  dans une solution de NaOH concentrée à 30% en masse (cf. la figure VII.13).



**FIGURE VII.13** Influence de la polarité des électrodes. La courbe supérieure correspond à une polarité «normale» (électrode-outil) et la courbe inférieure correspond à une inversion de polarité. La surface de la cathode est  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ . La vitesse de balayage de  $1 \text{ V/s}$ .

## VII - Résultats : Etude électrochimique, les courbes à balayage du potentiel

Quand la polarité des électrodes est inversée,  $j_{\max}$  et  $j_{\text{chute}}$  ont des valeurs moins élevées pour l'anode-outil que pour la cathode-outil comme l'illustre le tableau VII.7. La coalescence des bulles d'oxygène à la surface de l'outil pourrait expliquer ces mesures. En effet, le phénomène de coalescence des bulles est plus facile à réaliser pour les bulles d'oxygène, que pour les bulles d'hydrogène dans les solutions de NaOH [Janssen84]. Ce mécanisme est induit par le fait que les bulles d'oxygène sont plus attachées aux électrodes que les bulles d'hydrogène dans les solutions de soude [Gabielli89]. En outre l'augmentation des fluctuations observées dans la phase 4 lors du changement de polarité pourraient être attribuées à la modification du flux de liquide et du diamètre moyen des bulles de gaz.

Polarité	Anode-outil	Cathode-outil
$P_2$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0.093 \pm 0.005$	$0.087 \pm 0.011$
$j_{\max}$ [ $\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0.63 \pm 0.02$	$0.85 \pm 0.10$
$U_{\max}$ [V]	$10.8 \pm 0.27$	$14.75 \pm 0.06$
$P_3$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0.013 \pm 0.009$	$0.008 \pm 0.001$
$j_{\text{chute}}$ [ $\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$0.84 \pm 0.19$	$0.89 \pm 0.07$
$U_{\text{chute}}$ [V]	$21.7 \pm 0.98$	$21.3 \pm 0.16$
Ecs [ $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$ ]	$237 \pm 75$	$234 \pm 21$

TABLEAU VII.7. Variation des grandeurs caractéristiques avec la polarité de l'électrode-outil pour une surface de l'électrode-outil  $1.34 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ .

Nous avons complété ces résultats par une analyse statistique sur 500 essais de  $U_{\text{chute}}$  pour l'anode-outil dans les mêmes conditions expérimentales que dans le tableau VII.7. Nous avons trouvé que  $U_{\text{chute}}$  vaut  $21.5 \pm 0.5 \text{ V}$ . Le changement de gaz ne semble pas avoir d'influence marquante sur le comportement de notre système lors de la transition (4)-(5).

En outre, la réaction de décomposition de l'eau donne:



L'interprétation de cette réaction chimique est que le volume gaz d'oxygène formé est deux fois moins important que le volume d'hydrogène.

$$V_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} V_{\text{H}_2} \quad (\text{VII.5})$$

L'augmentation du volume de gaz généré à l'électrode-outil n'a toutefois pas une influence prépondérante sur la forme du voltamogramme. La quantité de gaz formé à l'électrode-outil ne semble pas avoir d'incidence sur le déclenchement des domaines (4) et (5).

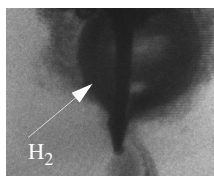
#### *Influence des paramètres électriques*

Les expériences sur la polarité des électrodes ont montré que le phénomène de coalescence pourrait jouer un rôle dans les phases (4) et (5), en diminuant principalement les valeurs de  $j_{\max}$  et  $j_{\text{chute}}$ . Toutefois, la phase (3) est faiblement influencée par la nature du gaz à l'électrode-outil.

#### **VII.3.5 Validité des mesures**

Nous avons vu que la surface géométrique de l'électrode-outil a une influence sur la réponse du système. La question est de savoir si la protection des aiguilles est nécessaire pour les expériences de balayage en tension afin de minimiser l'erreur lors des mesures.

L'emploi de capillaire en verre, par exemple, pour délimiter la surface géométrique de l'électrode-outil soulève quelques problèmes. En effet, à l'électrode-outil, les bulles de  $H_2$  s'accumulent sous le capillaire. L'évolution du film de gaz est ainsi modifiée mécaniquement. Les bulles sont stoppées par la présence de la paroi du capillaire. Ceci n'est pas gênant dans les premières phases de la voltamétrie où les bulles s'échappent librement (phase (3)). Avant la phase d'*étincelage*, cette protection crée artificiellement une bulle de gaz, qui englobe l'électrode-outil. La figure VII.14 illustre cette situation.



**FIGURE VII.14** Capillaire avec formation d'une bulle de d'hydrogène en phase (4) à 25 V.

Deux voltamogrammes réalisés, l'un avec capillaire et l'autre sans capillaire, sont présentés sur la figure VII.15. Les deux électrodes-outils ont la même surface géométrique. Nous pouvons constater que la bulle de gaz se forme dans la phase (4), puisque dans la phase (3), les mesures avec ou sans capillaire se superposent. La présence de la bulle de gaz sous la capillaire a pour principal effet de diminuer la densité de courant et de retarder l'apparition de la phase (5). La densité de courant semble moins fluctuer dans la phase (4).

L'emploi d'un capillaire pour délimiter la surface géométrique de l'électrode-outil n'est pas primordial dans le sens où il modifie l'évolution des bulles de gaz dans la phase (4). Nous changeons alors les conditions hydrodynamiques autour de l'électrode-outil sans en comprendre toute la portée. Bien sûr, il serait intéressant de délimiter la surface de l'électrode-outil, mais jusqu'à présent les techniques choisies (capillaire, dépôt céramique, tube plastique) ont toujours engendré la formation d'un bulle de gaz à la pointe de l'électrode-outil.

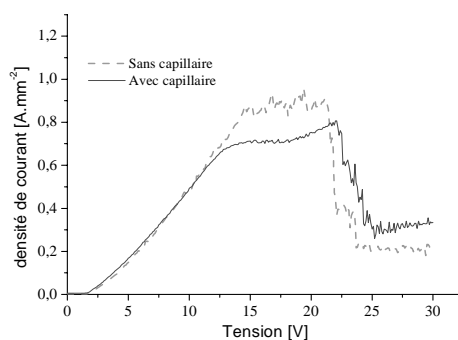


FIGURE VII.15 Comparaison des voltammogrammes obtenus pour deux électrodes-outils de même surface géométrique. L'une des deux électrodes-outils a sa surface délimitée par un capillaire en verre (résultat en trait plein).

Nous avons utilisé ces mêmes capillaires pour étudier l'influence de la position de l'électrode-outil sur la réponse en courant. Si nous changeons la position de l'électrode-outil de verticale à horizontale, nous obtenons les résultats illustrés sur la figure VII.16.

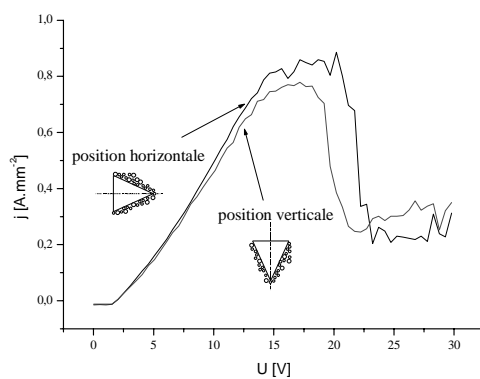


FIGURE VII.16 Influence de la position de l'électrode-outil sur le voltammogramme. L'électrode-outil a une surface de 1.34 mm<sup>2</sup>.

Ce résultat nous montre que la position de l'électrode n'est pas un facteur influent dans la phase (3). Par contre, quand l'électrode est en position horizontale, la densité de courant dans la phase (4) est plus importante et le déclenchement de la phase (5) est retardé.

Sillen a expliqué que quand les électrodes sont en position verticale, le phénomène de coalescence est accentué. Selon Sillen, la principale différence entre une électrode horizontale et une électrode verticale est l'évolution des bulles le long de la surface (appelé «slipping behavior») [Sillen83]. Ce qui explique la facilité des bulles a coalescé quand l'électrode est en position verticale. Il a déjà été observé lors d'électrolyse que les bulles se détachent plus facilement sur les électrodes horizontales que sur les électrodes verticales. En définitive, nous pouvons supposer que quand l'électrode-outil est en position verticale, nous avons une plus grande accumulation des bulles de gaz autour de l'électrode-outil, ce qui se traduit par des valeurs plus faibles de  $j$ .

Le phénomène de coalescence ainsi décrit par Sillen pourrait expliquer nos résultats expérimentaux, où la valeur de  $j$  pour l'électrode verticale est inférieure à celle de l'électrode horizontale et où la phase (5) est avancée.

### VII.3.6 Conclusion

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'analyse des voltamogrammes.

Les résultats expérimentaux sont la conséquence de phénomènes *locaux* autour de l'électrode-outil comme nous l'ont montré les expériences sur la variation de la température et du volume.

La distance entre l'électrode-outil et la contre-électrode, si elle est supérieure à 3 mm, n'est pas un facteur influent dans nos conditions expérimentales de même que le volume total de la solution au delà d'une certaine valeur (80 ml dans notre montage).

Dans la phase (3),  $R_2 \propto \frac{1}{h}$ , avec  $R_2$  la résistance globale du système.

La densité de courant est un paramètre déterminant pour l'apparition de la phase (4). Cette densité limite de courant,  $j_{\max}$ , pourrait correspondre à un nombre maximal de sites activés



[Sillen83]. En outre, toutes les électrodes-outils sont supposées avoir la même rugosité.

L'apparition de la phase (5) serait plutôt une conséquence de phénomènes thermiques (effet Joule), liés à une quantité d'énergie critique fournie au système. Les valeurs de  $E_{cs}$  sont à prendre avec précaution. Elles donnent une tendance sur la variation de l'énergie fournie au système, mais elles comportent une forte incertitude (jusqu'à 30%). Ceci est lié au comportement fluctuant du courant à la fin de la phase (4). Le balayage en tension montre ainsi ses limitations pour l'étude du déclenchement de la phase (5). Dans l'avenir, une méthode plus pointue devra être choisie pour étudier ce domaine.

La coalescence contribuerait également à l'apparition de la phase (5), d'après les expériences sur la position de l'électrode-outil. Toutefois dans des proportions moindres que l'effet thermique, puisque en modifiant la polarité des électrodes, la phase (5) n'est pas anticipée de façon significative. Nous tirons cette dernière conclusion sur l'influence de la polarité du fait que dans les solutions de soude, le mécanisme de coalescence est plus aisé pour les bulles d'oxygène que pour les bulles d'hydrogène.

Ces remarques sur l'importance de la coalescence sont à pondérer par le fait que la quantité de gaz formée autour de l'électrode-outil ne semble pas avoir une influence prépondérante sur l'apparition des différentes phases.

Ces conclusions peuvent être résumées par le tableau VII.8. Il semblerait que ce soit deux mécanismes différents, qui provoquent la transition entre chaque phase. Les phases (1) et (2) ne sont pas prises en compte.

	Facteurs influents
Transition (3-4)	$j_{max}$
Transition (4-5)	Effet Joule + coalescence

TABLEAU VII.8. Hypothèses sur les facteurs déclencheurs des phases 4 et 5.

## VII.4 Proposition d'un modèle

### VII.4.1 Introduction

Dans la partie précédente, nous avons exposé les résultats sur l'influence des paramètres d'usi-

---

nage sur les voltamogrammes et nous avons émis quelques hypothèses quant à l'explication de ces résultats (effet Joule, mécanismes de coalescence). Le but de paragraphe est de valider le modèle basé sur la calcul des résistances ohmiques du système présenté dans le paragraphe VI.6.

Nous séparerons les cinq phases du voltamogramme afin de rendre le modèle plus compréhensible. Les noms des différentes phases font référence à ceux présentés dans le paragraphe VII.3.1 et notamment sur la figure VII.4. Après l'explication de chaque phase, nous proposerons une modélisation du comportement du courant.

Dans ce paragraphe, nous couplerons les mesures voltamétriques avec des photographies de l'électrode-outil prises dans les phases (3), (4) et (5). Les images prises avec un appareil photo numérique, *CoolPix* de chez *Nikon*, vont servir à étayer notre propos. Ces images ont été réalisées pendant une même session. Le temps d'ouverture est de 1 ms et la focale de 0.02 m.

#### VII.4.2 Domaine thermodynamique (1)

Le premier domaine est thermodynamique. Il est lié à la réaction électrochimique. La différence de potentiel minimale à appliquer afin de déclencher la génération des bulles de gaz a été estimée à 1.23 V dans la section VI.6.2. La valeur théorique de la tension minimale est différente de celle que nous pouvons mesurer dans la réalité. En effet, un autre phénomène apparaît aux électrodes, la surtension.

#### VII.4.3 Domaine de surtension (2)

Dans ce domaine, il faut rajouter la surtension globale, définie par la formule de Tafel (équation VI.28). Cette surtension est liée à l'irréversibilité des réactions aux électrodes. La formule de Tafel donne une surtension  $\eta$  égale à 0.5 V pour nos conditions expérimentales. La tension de décomposition est donc égale à 1.73 V. Dans les voltamogrammes, la tension minimale à appliquer avant de voir les premières bulles de gaz est plutôt de l'ordre de 2 V. Une image de l'électrode-outil dans ce domaine est présentée sur la figure VII.17.

La résistance principale dans le domaine (2) est donc la résistance de transfert de charge. Les

autres résistances sont négligeables.

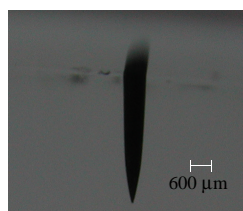


FIGURE VII.17 Image de l'électrode-outil à 1.7 V.

#### VII.4.4 Domaine ohmique (3)

##### *Descriptif*

Ce domaine se déclenche quand la tension appliquée est supérieure à la tension de décomposition. Deux phases sont alors en présence, la phase liquide et la phase gazeuse. La vapeur d'eau sera négligée dans nos calculs par la suite.

Les premières bulles se forment alors à la surface des électrodes. A faible tension, l'évolution gazeuse se présente souvent sous la forme de trains de bulles au début de la phase. Ce dernier phénomène est la conséquence des faibles temps d'attente entre le départ d'une bulle et la formation de la suivante sur un même site de nucléation [St-Pierre93]. Les bulles ont un rôle à deux niveaux. Au niveau du volume de l'électrolyte, une fois détachées de la surface, elles augmentent localement la résistance de l'électrolyte et s'accumulent ensuite à l'interface électrolyte-air libre. Au niveau de la surface de l'électrode-outil, elles rendent difficile le passage du courant.

Dans ce domaine, la réponse du système est purement ohmique comme l'atteste la forme des voltamogrammes. Nous pouvons donc définir la tension comme suit:

$$U = U_d + R_{\text{globale}} I \quad \text{avec } R_{\text{globale}} = f(\epsilon) \quad (\text{VII.6})$$

La résistance globale est une fonction de la fraction de gaz  $\epsilon$  à proximité des électrodes. Si nous reprenons les notations des voltamogrammes dans la phase (3):

$$j = P_2(U - U_d) \quad (\text{VII.7})$$

où  $P_2$  est la pente du voltamogramme dans cette phase.

### Observations

Le but de ce paragraphe est d'éclaircir le comportement des bulles d'hydrogène à l'électrode-outil au moyen des images prises avec l'appareil photo numérique.

La figure VII.18 présente l'image d'une électrode-outil à 7.5 V, pour une densité de courant de  $0.09 \text{ A.mm}^{-2}$ . A partir de cette image, nous pouvons estimer le diamètre moyen des bulles de  $\text{H}_2$ . Il est d'environ  $110 \pm 10 \mu\text{m}$  à proximité de l'électrode et de  $135 \pm 15 \mu\text{m}$  à l'extrémité de la couche de bulles. Ceci est une estimation à partir des images que nous avons prises, en toute rigueur le diamètre des bulles d'hydrogène devrait décrire une distribution, peut être de type gaussienne. Landolt, qui a fait des expériences lors d'électrolyse, a présenté une distribution de la taille des bulles de gaz [Landolt76]. Nous n'avons pas mesuré le diamètre des bulles à l'interface air/électrolyte, qui ont d'après les images un diamètre très supérieur aux autres probablement dû à la coalescence. Ces images paraissent montrer que la coalescence est absente pendant cette phase. En effet, les bulles semblent être arrangées de façon compacte et avoir à peu près toutes le même diamètre ( $110 \mu\text{m}$ ), du moins à l'extérieur de l'enveloppe de bulles.

En appliquant la formule de Fritz (formule (V.14)), nous trouvons un diamètre de départ des bulles de  $50 \mu\text{m}$  pour une solution de soude concentrée à 30%. Comme dans les précédentes études [Vogt83], le diamètre de départ réel est plus grand que le diamètre calculé. Toutefois, il faut nuancer notre propos, car il nous est impossible de mesurer le diamètre des bulles à proximité de la surface de l'électrode-outil.

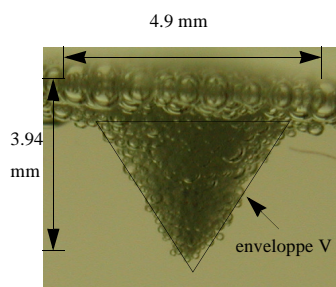


FIGURE VII.18 Formation d'un film d'hydrogène autour de l'électrode-outil à 7.5 V.

Nous remarquons également que les bulles sont comprises dans une enveloppe de volume  $V$ . A partir de la figure VII.18, nous pouvons calculer la valeur de  $V$ , en soustrayant le volume occupé par l'aiguille et le volume occupé par les bulles. Le volume de l'enveloppe est de  $24 \text{ mm}^3$ . Cette image illustre les résultats expérimentaux de Mabuno, qui a observé que pour une électrolyse dans une solution de soude concentrée à 20%, les bulles restent à une distance de moins de 3 mm de l'électrode [Mabuno59]. Sur les images, cette distance est de 2 mm environ.

*Modèle des mesures*

*Démarche*

Les surtensions sont négligeables dans ce domaine (3) et les résistances jouent un rôle prépondérant et plus particulièrement la résistance liée à la surface de l'électrode-outil. La résistance ohmique prédomine la résistance de transfert de charge.

Nous allons essayer de calculer la résistance du système dans la phase (3),  $R_2$ , par les relations (VI.30) et (VI.31). La première étape sera l'évaluation de la fraction de gaz  $\epsilon$ .

Les expériences de voltamétrie ont montré que le procédé était local et les images de l'électrode-outil ont confirmé cette hypothèse par le confinement des bulles autour de l'électrode. Nous pouvons donc définir un volume d'étude  $V$ , comme illustré sur la figure VII.19. Ce volume correspond à l'enveloppe des bulles visible sur la figure VII.18.

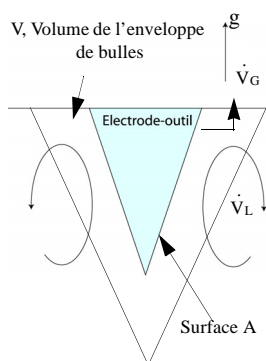


FIGURE VII.19 Modèle de l'électrode-outil.  $\dot{V}_G$  est le flux de gaz et  $\dot{V}_L$  le flux de liquide dans  $V$ .

Au vu des images, la fraction de gaz semble maximale dès le début du voltamogramme. La pente du voltamogramme est linéaire dans le domaine (3), nous pouvons supposer que  $\varepsilon$  est constante. Suivant les conditions expérimentales, la fraction de gaz s'exprime de trois façons, comme nous l'avons justifié dans la section VI.4.3. Dans ces calculs, c'est  $A$  qui est considérée, c'est à dire la surface géométrique de l'électrode-outil. Le principal problème réside dans la détermination du débit de liquide  $\dot{V}_L$ .

*Estimation de  $\dot{V}_L$  et choix d'un modèle pour le calcul de la résistance globale du système*

Les conditions hydrodynamiques autour de l'électrode-outil ne sont pas connues. Pour essayer de les quantifier, nous allons calculer  $\varepsilon$  au point  $(U_{\max}, j_{\max})$  du voltamogramme *caractéristique*. Notre démarche est résumée sur la figure VII.20.

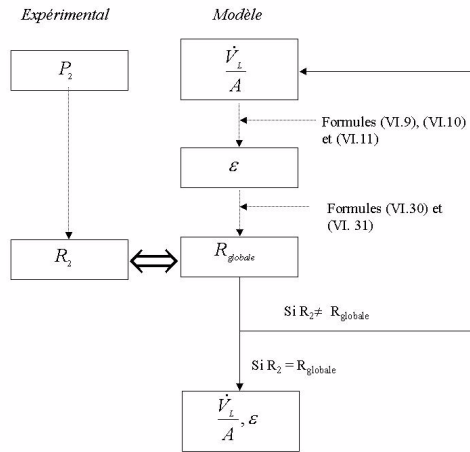


FIGURE VII.20 Démarche pour estimer les valeurs de  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  et de  $\varepsilon$ .

Nous adopterons ainsi une démarche dans le cadre du voltamogramme *caractéristique*. Le rayon d'une bulle de gaz  $r$  et  $e$  l'épaisseur du film de gaz sur l'électrode-outil sont déterminés à partir des images (cf. figure VII.18). Les données utilisées sont dans le tableau VII.9.

$j_{\max}$ [A.mm <sup>-2</sup> ]	A [mm <sup>2</sup> ]	r [μm]
0.9	1.34	55

TABLEAU VII.9. Données pour le calcul de  $\varepsilon$ .

Nous pouvons en déduire la valeur de  $\dot{V}_G$  donnée par la loi de Faraday et par là même  $\frac{\dot{V}_G}{A}$ , qui vaut 0.11 m.s<sup>-1</sup>. Nous itérerons ensuite les valeurs de  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  afin de calculer la valeur de la résistance du système  $R_{\text{globale}}$ .

Nous faisons quelques hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, nous admettons que la température dans le volume de contrôle  $V$  est assez élevée et nous prendrons une valeur de la conductivité électrique de la soude correspondant à une température de 80 °C. D'autre part, la densité de bulles autour de la contre-électrode est plus faible qu' autour de l'électrode-outil. Nous prendrons donc une épaisseur de film  $d$  de 0.2 mm, ce qui correspond à deux couches de bulles environ. L'influence de  $d$  sur  $\varepsilon$  reste de toute façon faible. Les données pour le calcul de  $R_{\text{globale}}$  sont ainsi:

$r_c$ [mm]	$r_a$ [mm]	h [mm]	e [mm]	d [mm]	$\sigma_0$ [Ω <sup>-1</sup> .mm <sup>-1</sup> ] (à 80 °C)
0.235	40	1.8	2.15	0.2	0.11

TABLEAU VII.10. Données pour le calcul de  $R_{\text{globale}}$ .

La résistance  $R_2$ , estimée dans le domaine (3) à partir du voltamogramme *caractéristique* (cf. figure VII.4), est de  $8,6 \pm 1.4 \Omega$ . Trois cas sont ainsi à envisager. Pour mémoire, les formules pour le calcul de  $R_{\text{globale}}$  sont:

$$\text{Modèle cylindrique: } R_{\text{globale}} = \frac{1}{2\pi\sigma_0(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}h} \ln\left[\frac{r_c+e}{r_c}\right] + \frac{1}{2\pi\sigma_0h} \ln\left[\frac{r_a-d}{r_c+e}\right] \quad (\text{VI.30})$$

$$\text{Modèle sphérique: } R_{\text{globale}} = \frac{1}{\sigma_0(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}\sqrt{2\pi S_c}} \quad (\text{VI.31})$$

a) *Liquide stagnant*:  $v_L \ll v_G$

Ce cas est à envisager si le liquide est stagnant, c'est à dire si sa vitesse est quasiment nulle. L'équation à résoudre (notée précédemment (VI.9)) est pour rappel:

$$\frac{\dot{V}_G(1-\varepsilon)}{A} = \frac{\dot{V}_L}{A} + v_0(1-\varepsilon)^4 \quad (\text{VII.8})$$

Le tableau VII.11 regroupe les valeurs de  $\epsilon$ .

$\frac{\dot{V}_L}{A}$ [m.s <sup>-1</sup> ]	0	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1	0.25	0.5	0.75	1
$\epsilon$	1	0.91	0.81	0.68	0.59	0.51	0.3	0.17	0.13	0.09
$R_{\text{globale}}$ [Ω] cylindrique (VI.30)	∞	69	24.2	12.3	9.2	7.6	5.4	4.7	4.6	4.4
$R_{\text{globale}}$ [Ω] sphérique (VI.31)	∞	116	37.8	17.3	11.9	9.1	5.4	4.1	3.8	3.6

TABLEAU VII.11. Variation de  $\epsilon$  et  $R_{\text{globale}}$  avec  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  pour le cas où la vitesse du liquide est négligée.

L'incertitude sur  $\epsilon$  est de 10% environ et sur la résistance  $R_{\text{globale}}$  de 15% (modèle cylindrique et sphérique). Pour le modèle *cylindrique* (formule (VI.30)),  $R_{\text{globale}}$  est équivalente à  $R_2$  pour  $\epsilon$  égal à 0.59 et  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  à 0.075 m/s. Si nous calculons  $v_L$  et  $v_G$ , nous trouvons:

$$v_G = \frac{\dot{V}_G}{A\epsilon} = 0,19 \text{ m.s}^{-1}$$

$$v_L = \frac{\dot{V}_L}{A(1-\epsilon)} = 0,18 \text{ m.s}^{-1}$$

La grande vitesse du liquide est la conséquence du mouvement des bulles de gaz. L'hypothèse  $v_L \ll v_G$ , n'étant pas vérifiée, ce modèle ne valide pas nos conditions expérimentales.

Pour le modèle *sphérique*, les valeurs de  $\epsilon$  et de  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  sont respectivement de 0.51 et de 0.1 m/s. En calculant les valeurs de  $v_L$  et  $v_G$ , là encore l'hypothèse  $v_L \ll v_G$  n'est pas vérifiée.

*b) Grande vitesse du liquide  $v_G \ll v_L$*

Dans le cadre de cette hypothèse de travail,  $\epsilon$  est donnée par (formule VI.10):

$$\epsilon = \frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_G + \dot{V}_L} \quad (\text{VII.9})$$

Cette situation est à envisager si les bulles de gaz sont arrachées de la surface de l'électrode. Nous pouvons noter que les valeurs sont proches de celles du cas limite où la vitesse du liquide était négligée par rapport à la vitesse du gaz.



VII - Résultats : Etude électrochimique, les courbes à balayage du potentiel

$\frac{\dot{V}_L}{A}$ [m.s <sup>-1</sup> ]	0	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1	0.25	0.5	0.75	1
$\varepsilon$	1	0.91	0.81	0.68	0.59	0.51	0.3	0.17	0.13	0.09
$R_{\text{globale}}$ [ $\Omega$ ] cylindrique (VI.30)	$\infty$	69	24.2	12.3	9.2	7.6	5.4	4.7	4.6	4.4
$R_{\text{globale}}$ [ $\Omega$ ] sphérique (VI.31)	$\infty$	116	37.8	17.3	11.9	9.1	5.4	4.1	3.8	3.6

TABLEAU VII.12. Variation de  $\varepsilon$  et  $R_{\text{globale}}$  avec  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  pour le cas où la vitesse du gaz est négligée.

L'incertitude sur  $\varepsilon$  est de 10% environ et sur la résistance  $R_{\text{globale}}$  de 15% (modèle cylindrique et sphérique). Nous pouvons faire les mêmes conclusions que dans le cas du liquide stagnant. Quel que soit le modèle envisagé (*cylindrique* ou *sphérique*), l'hypothèse de départ sur la vitesse du liquide n'est pas validée.

c) Cas général:  $v_G$  et  $v_L$  sont pris en compte

Nous devons résoudre l'équation (formule VI.11):

$$\frac{V_G(1-\varepsilon)}{A\varepsilon} = \frac{\dot{V}_L(2-\varepsilon)}{A(1-\varepsilon)} + v_0(1-\varepsilon)^4 \quad (\text{VII.10})$$

A partir des valeurs expérimentales, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau VII.13. L'incertitude sur  $\varepsilon$  est de 10% environ et sur les résistances  $R_{\text{globale}}$  estimées pour les deux modèles à 15%.

$\frac{\dot{V}_L}{A}$ [m.s <sup>-1</sup> ]	0	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1	0.25	0.5	0.75	1
$\varepsilon$	1	0.71	0.57	0.43	0.36	0.30	0.16	0.09	0.07	0.05
$R_{\text{globale}}$ [ $\Omega$ ] cylindrique	$\infty$	13.9	8.7	6.5	5.9	5.4	4.7	4.4	4.3	4.3
$R_{\text{globale}}$ [ $\Omega$ ] sphérique	$\infty$	20.7	11.1	7.3	6.1	5.4	4.1	3.6	3.5	3.4

TABLEAU VII.13. Variation de  $\varepsilon$  et  $R_{\text{globale}}$  avec  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  dans le cas général.

Pour le modèle *cylindrique*,  $R_{\text{globale}}$  correspond à  $R_2$  pour  $\varepsilon$  égal à 0.57 et  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  à 0.025 m/s. Si nous calculons  $v_G$  et  $v_L$ , nous trouvons:

$$v_L = \frac{\dot{V}_L}{A(1-\varepsilon)} = 0,06 \text{ m.s}^{-1}$$

$$v_G = \frac{\dot{V}_G}{\varepsilon A} - v_L = 0,13 \text{ m.s}^{-1}$$

Ce dernier modèle valide ainsi nos hypothèses de départ:  $v_G$  et  $v_L$  ne peuvent pas être négligées dans notre système.

Le modèle *sphérique* donne une valeur supérieure pour  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  (0,035 m/s). Nous en déduisons un  $\varepsilon$  de 0,49. L'hypothèse de départ est aussi entérinée puisque  $v_G$  vaut 0,15 m/s et  $v_L$  0,07 m/s.

#### d) Bilan

Les formules (VI.9) et (VI.10) ne valident pas les hypothèses de départ concernant les vitesses du gaz et du liquide et ne décrivent donc pas nos mesures.

Nos résultats expérimentaux, dans des conditions «normales» (voltamogramme *caractéristique*), sont décrits par un *modèle cylindrique* pour  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  égal à 0,025 m/s et une fraction de gaz de 0,57 en faisant l'hypothèse que ni la vitesse du gaz, ni la vitesse du liquide ne peuvent être négligées.

La fraction de gaz ainsi calculée est inférieure à la valeur d'un empilement compact comme nous pensions être le cas (pour rappel 0,74 pour un empilement compact avec un diamètre de sphères et 0,64 pour deux diamètres différents). Il est vrai que nous avons fait certaines hypothèses simplificatrices, qui pourrait expliquer ces valeurs plus faibles: les plus importantes concernent les caractéristiques des bulles de gaz. Nous avons supposé qu'elles avaient toute la même taille et la même vitesse estimée avec la formule de *Nicklin*. Cette formule avait déjà été utilisée de façon fructueuse pour calculer les vitesses dans les cellules électrolytiques. Nous avons utilisé la formule de *Richardson et Zaki* pour calculer la vitesse ascensionnelle des bulles de gaz. Les résultats avec la formule de Marucci sont du même ordre de grandeur.

Une autre simplification concerne la surface  $A$ . Nous avons supposé que c'était la surface géométrique de l'électrode. Il faudrait peut être avoir une approche plus locale et faire un calcul sur élément de volume dans le film de gaz et non sur tout le volume de gaz.

## VII - Résultats : Etude électrochimique, les courbes à balayage du potentiel

Le modèle *sphérique* donne aussi une bonne estimation de la fraction de gaz, même si les valeurs calculées sont plus faibles. Les limites de ce modèle sont liées au fait qu'il ne prend pas en compte la géométrie du système (distance anode-cathode ou épaisseur du film de gaz). Or, nous avons vu que pour de faibles distances anode-cathode le comportement du système est perturbé (cf. section VII.3.4). Le modèle *cylindrique* semble avoir une plage d'utilisation plus large et c'est lui que nous allons valider pour décrire nos mesures.

### Validation du modèle cylindrique

Nous allons valider notre modèle *cylindrique* pour différentes conditions expérimentales (Température, concentration de l'électrolyte..). Le tableau VII.14 regroupe les résultats. Quand ce n'est pas précisé, les données sont celles du tableau VII.10.

Paramètres	Génération de H <sub>2</sub>				Génération de O <sub>2</sub>
	T=40°C	T=60°C	NaOH 20%	NaOH 50%	Polarité
$j_{\max}$ [A.mm <sup>-2</sup> ]	0.78	0.78	0.75	1.07	0.63
$\sigma_0$ [Ω <sup>-1</sup> .mm <sup>-1</sup> ]	0.14	0.16	0.085	0.04	0.11
$\frac{V_L}{A}$ [m.s <sup>-1</sup> ]	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
$\frac{V_G}{A}$ [m.s <sup>-1</sup> ]	0.11	0.11	0.11	0.14	0.04
$\epsilon$	0.55±0.06	0.55±0.06	0.54±0.05	0.6±0.06	0.38±0.04
R <sub>globale</sub> [Ω] Modèle cylindrique	6.5±0.9	5.8±0.8	7.5±1.0	13.0±1.9	8.2±1.2
R <sub>2</sub> [Ω] (voltamogramme)	6.3±1.1	6.1±1.2	7.5±0.1	8.9±0.7	8.0±0.7

TABLEAU VII.14. Variation de  $\epsilon$  et R<sub>globale</sub> avec les différents paramètres.

Le modèle *cylindrique* semble décrire de façon satisfaisante nos résultats expérimentaux, sauf pour la soude concentrée à 50% en masse. Nous avons vu que dans ce cas de figure, il est difficile de définir les paramètres critiques avec une grande précision.

Les valeurs du modèle sont supérieures à celles obtenues expérimentalement. Une part de l'incertitude repose sur la valeur de la conductivité de la soude, qui varie fortement avec le gradient de température à proximité de l'électrode-outil. Notre modèle semble décrire convenablement les données expérimentales malgré les approximations (fraction de gaz constante, géométrie

cylindrique) et le fait que nous avons choisi une approche *globale*. Nous validons notre hypothèse selon laquelle le comportement du système est directement influencé par le comportement des bulles de gaz à proximité de l'électrode-outil (utilisation de  $\epsilon$ ).

Il est intéressant de noter que dans le cas de l'inversion de la polarité la fraction de gaz est quasiment deux fois inférieure à celle obtenue dans le cas «normal». Ceci s'explique par le volume de d'oxygène, qui est deux fois moins important que le volume d'hydrogène généré dans les mêmes conditions (cf. formule (VII.5). Sinon les valeurs de  $\epsilon$  sont proches de 0.55.

Nous avons validé notre modèle pour décrire  $R_2$  la résistance du système dans la phase (3). La corrélation entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques suggèrent que nos simplifications ont une signification physique.

#### VII.4.5 Phase de limitation du courant (4)

##### *Observations*

Contrairement à la phase précédente, il est difficile de négliger le phénomène d'évaporation à l'électrode-outil. Cette phase correspond une saturation du courant. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le nombre de sites de nucléation activés a atteint son maximum.

Nous avons pris une photo de l'électrode-outil pour une tension de 12.5 V et une densité de courant de  $0.25 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$  comme illustré sur la figure VII.21.

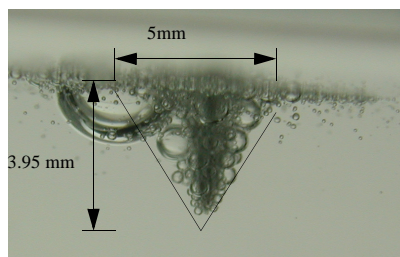


FIGURE VII.21 Formation d'un film d'hydrogène autour de l'électrode-outil à 12.5 V.

Si nous mesurons la taille moyenne des bulles, leur diamètre est compris entre  $190$  et  $305 \pm 30 \mu\text{m}$ . La valeur inférieure est relative aux bulles à proximité de l'électrode et la valeur supérieure

concerne des bulles, qui sont dans l'électrolyte. Comme l'avait déjà écrit Landolt, le diamètre des bulles augmente avec la densité de courant ainsi que la fonction de distribution des diamètres [Landolt76]. L'enveloppe semble conserver le même volume pendant la phase (4). Dans cette phase, il a été évalué à  $26 \text{ mm}^3$ .

Si nous faisons une autre image à  $17.5 \text{ V}$ , c'est à dire toujours dans le même domaine, le volume de l'enveloppe est de  $25 \text{ mm}^3$ . Le diamètre des bulles est compris entre  $125 \pm 15 \mu\text{m}$  pour les bulles éloignées de l'électrode-outil et de  $500 \pm 15 \mu\text{m}$  pour celles qui sont à proximité comme l'illustre la figure VII.22.

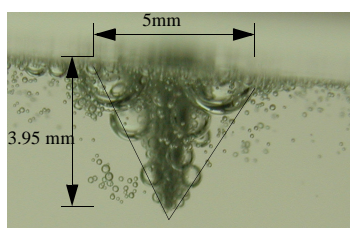


FIGURE VII.22 Formation d'un film d'hydrogène autour de l'électrode-outil à  $17.5 \text{ V}$ .

Ainsi dans ce domaine, ce ne sont plus des petites bulles, qui s'échappent de la surface de l'électrode-outil, mais également des grosses bulles comme ceci est illustré sur les figures VII.21 et VII. 22. Ce dernier point est intéressant, car d'une part nous avons pu voir dans les expériences que la densité de courant varie peu pendant la phase (4). D'autre part, la taille moyenne des bulles augmente comme l'illustrent les images. Nous pouvons interpréter ces deux observations par le fait que la coalescence des bulles d'hydrogène ne peut plus être négligée dans cette phase.

D'autre part, si la coalescence augmente, les bulles de plus gros diamètres empêchent les bulles qui se détachent de la surface de s'échapper. Des «barrières» de bulles commencent à se former. La concentration de bulles augmentent pendant cette phase. Les expériences sur l'inversion de la polarité ont montré que la phase (5) apparaît plus rapidement pour des bulles d'oxygène que pour des bulles d'hydrogène. La coalescence étant plus facile pour les bulles d'oxygène dans les solutions alcalines, ceci pourrait expliquer en partie ce phénomène.

Mais ce n'est pas si simple. La coalescence n'est pas le seul facteur important dans le domaine (4) sinon la chute de courant serait plus rapide. Les images de l'électrode-outil montrent une certaine turbulence autour de la pointe de l'électrode-outil. Une explication possible de ses turbulences peut être la création d'un gradient de densité au sein de l'électrolyte. Cette différence de densité se traduit par un mouvement du fluide autour de l'électrode: le liquide le plus dense descend et le liquide le moins dense monte. Nous pouvons supposer que nous avons un phénomène de convection accentué par le *gas lift effect*. Il est représenté sur la figure VII.23. Ce phénomène physique pourrait expliquer le mouvement du fluide que nous avons pu observer lors des expériences de visualisation de l'électrode-outil. Toutefois le phénomène de *gas lift effect* est local et est effectif à proximité de la surface de l'électrode-outil. Nous n'avons pas encore d'explication probante pour expliquer les turbulences hydrodynamiques.

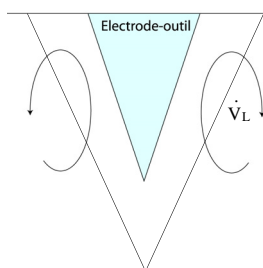


FIGURE VII.23 Phénomène de convection à l'électrode. Les flèches représentent les mouvements du liquide.

Une schématisation des couches de bulles peut être représentée comme illustré sur la figure VII.24.

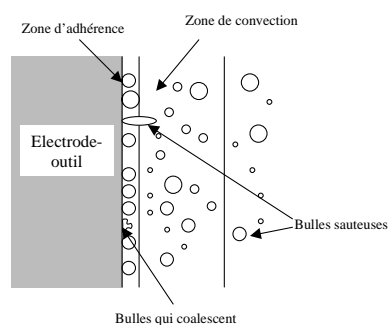


FIGURE VII.24 Répartition des bulles de gaz à proximité de l'électrode-outil (d'après [Boissonneau00]).

Dans la littérature, les auteurs émettent l'existence de trois couches de bulles sur l'électrode entre la surface et l'espace inter-électrode. Vogt introduit la notion de *bubble curtain* («couche de bulles») pour désigner la couche de bulles de gaz à la surface d'une électrode et estime son épaisseur à quelques millimètres [Vogt83]. En outre, il souligne que l'existence de ce phénomène est lié à la géométrie de l'électrode et aux conditions hydrodynamiques. Cette notion de «couche de bulle» rappelle le comportement de notre système à proximité de l'électrode-outil. Ce parallèle suggère qu'une étude hydrodynamique serait une voie à explorer pour comprendre les phénomènes autour de l'électrode-outil.

De plus, quand la température de la solution diminue la quantité d'énergie à fournir au système est moins importante et le déclenchement de la phase (5) est anticipé. La géométrie de notre système (dissymétrique) favorise l'apparition d'effet Joule par l'inégalité des deux surfaces (électrode-outil et contre-électrode). C'est élément qui pourrait être à l'origine du déclenchement de la phase (5). Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence de l'effet Joule dans le chapitre VIII.

Kellermann a étudié l'influence de la coalescence des bulles sur  $\epsilon$  [Kellermann98]. Il a ainsi montré dans son étude que  $\epsilon$  augmente linéairement avec le flux de gaz jusqu'à atteindre une valeur limite  $\epsilon_{\max}$  à partir de laquelle la coalescence apparaît. Ce comportement est difficilement décrit par les équations traditionnelles, comme celle de Nicklin. L'introduction du modèle de la barrière de coalescence (*Coalescence Barrier Model*) permet de surmonter ce problème. Ne sommes nous pas confronté au même type de phénomène? le parallèle est séduisant. Mais cette étude été menée pour une colonne de bulles pour des flux connus, qui est un modèle idéalisé de notre système. Cette approche, basée sur une détermination de  $\epsilon$  in-situ, serait une nouvelle piste à explorer pour comprendre la transition (3)-(4).

En résumé, deux facteurs importants dans le domaine (4) sont les turbulences hydrodynamiques autour de l'électrode-outil et la coalescence des bulles.

#### *Modèle des mesures en phase (4)*

En se basant sur l'étude statistique de  $U_{chute}$ , nous proposons une approche pour estimer les ca-

## VII - Résultats : Etude électrochimique, les courbes à balayage du potentiel

ractéristiques de la chute de courant. Nous calculons ainsi  $R_{chute}$ , la résistance de chute, définie par la formule VII.11, et la comparons à  $R_2$  la résistance dans la phase (3).

$$R_{chute} = \frac{U_{chute}}{I_{chute}} \quad (VII.11)$$

Les données relatives la soude concentrée à 50% en masse ne sont pas présentées dans le tableau VII.15, qui regroupe les valeurs de  $R_2$  et de  $R_{chute}$  pour les autres paramètres.

Paramètres	Génération de H <sub>2</sub>				Génération de O <sub>2</sub>
	Caractéristique T = 25°C NaOH 30%	T = 40°C NaOH 30%	T = 60°C NaOH 30%	T = 25°C NaOH 20%	T = 25°C NaOH 30%
U <sub>chute</sub> [V]	20.6±0.8	18.8±0.8	17.5±1.3	21.8±0.6	21.5±0.5
I <sub>chute</sub> [A]	1.16±0.05	1.02±0.09	1.09±0.07	1.08±0.05	1.00±0.04
R <sub>chute</sub> [Ω]	17.8±1.4	18.4±2.4	16.1±2.2	20.2±1.5	21.5±1.3
R <sub>2</sub> [Ω] (voltamogramme)	8.6±1.4	6.3±1.1	6.1±1.2	7.5±0.1	8.0±0.7
$\frac{R_{chute}}{R_2}$	2.1	2.9	2.6	2.7	2.7

**TABEAU VII.15.** Calcul de  $R_{chute}$  et comparaison avec  $R_2$  en fonction des paramètres déterminants des voltamogrammes. Les valeurs de la tension et du courant sont issues des études statistiques sur 500 essais.

Nous trouvons qu'il existe une relation empirique telle que:

$$R_{chute} = \lambda R_2 \quad (VII.12)$$

Dans notre étude  $\lambda = 2,6 \pm 0,1$  où  $\lambda$  dépend en autres de la concentration, de la température de la solution et de la quantité de gaz formée. Cette relation va nous servir à retrouver les résistances calculées par Basak dans son modèle. Nous avons une relation, qui en connaissant les caractéristiques de notre voltamogramme dans le domaine (3), nous permet de calculer la résistance au moment de la chute de courant, et par extension, la valeur de  $U_{chute}$  si nous supposons que  $j_{max} = j_{chute}$ .

Il faut prendre en compte le fait que l'incertitude sur le calcul de  $R_{chute}$  est de l'ordre de 10%. L'étude statistique sur 500 essais permet de dégager des tendances pour la transition (4)-(5) où apparaissent de fortes fluctuations.

### Comparaison avec le modèle de Basak

Dans la section IV.4.2, nous avons présenté les résultats de Basak concernant les résistances



VII - Résultats : Etude électrochimique, les courbes à balayage du potentiel

critiques. Ici, nous appliquons notre modèle aux conditions géométriques de *Basak* en conservant la même valeur  $\frac{V_L}{A}$  pour déterminer  $R_2$ . Les données utilisées pour le calcul de  $R_2$  sont présentées dans le tableau VII.16.

$r_c$ [mm]	$r_a$ [mm]	$h$ [mm]	$e$ [mm]	$d$ [mm]	$\sigma_0$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ ] (à 80 °C)	$\frac{V_L}{A}$
0.55	8	1-2	2.15	5	0.11	0.025

TABLEAU VII.16. Données pour le calcul de  $R_2$ .

Ensuite, nous déduisons par la formule (VII.11) la valeur de la résistance dans les conditions critiques  $R_{chute}$ , que Basak a noté  $R_c$ . Les résultats sont présentés dans le tableau VII.17.

Profondeur d'immersion de l'électrode-outil [mm]	Surface de l'électrode-outil [mm <sup>2</sup> ]	$U_c$ [V]	$I_c$ [A]	$R_c$ [ $\Omega$ ] Modèle Basak	$R_c$ [ $\Omega$ ] Notre Modèle	$\epsilon$	$U_{chute} = R_{chute} I_{chute}$ [V] Notre Modèle
0.1	3.4	20	1.9	9.5	11.9±1.6	0.33	22.6
0.2	6.9	17.5	2.5	7.2	5.7±0.7	0.31	14.3

TABLEAU VII.17. Comparaison de notre modèle et du modèle de Basak pour le calcul de  $R_c$  pour une électrode-outil de diamètre 1.1 mm.  $R_c$  correspond à  $R_{chute}$  dans nos calculs.

Pour l'électrode-outil de plus faible surface, nos valeurs sont proches de celles de Basak. Avant conclure de façon définitive sur la validité de notre modèle pour décrire les mesures de Basak, nous pouvons remarquer que ses valeurs de  $j$  sont deux fois plus faibles et les surfaces des électrodes deux fois plus grandes, que celles considérées dans notre modèle. Ces deux remarques suggèrent deux choses: nos données concernant les bulles de gaz surestiment peut être les valeurs réelles à cause des faibles valeurs de  $j$  et il est possible que pour les surfaces supérieures à 2 mm<sup>2</sup>, nos valeurs du flux soient peu fiables.

Pour l'électrode de plus grande surface (6.9 mm<sup>2</sup>), le parallèle est difficile à faire. Cette différence peut éventuellement s'expliquer par les grands diamètres des électrodes-outils de Basak (550 contre 200  $\mu\text{m}$ ). Cette étude nous suggère également que le flux hydrodynamique que nous avons estimé dans notre modèle est peut être en deçà de celui qui existe quand l'électrode-outil est plus grande. Ceci est à mettre en parallèle avec les valeurs de la fraction de gaz plus faibles (0.3). La comparaison de  $U_c$  est délicate, probablement à cause du diamètre de l'électrode-outil (4 fois supérieur au nôtre). Une autre incertitude concerne la distance entre les deux

électrodes, Basak a donné une plage de valeurs entre 8 et 50 mm.

Notre modèle décrit donc plus difficilement les mesures de Basak, mais des expériences supplémentaires avec des grandes surfaces et des rayons différents permettraient de mieux appréhender la cause principale de ces résultats différents. Il est intéressant de noter que nos résistances critiques sont exprimées en fonction de la conductivité électrique de la solution et tout comme celles de Basak dépendent directement de la concentration et de la température de la solution (selon figure VII.11).

#### Conclusion

Finaleme nt nous avons trouvé une relation entre la résistance dans le domaine (3)  $R_2$  et la résistance du système au moment de la chute de courant  $R_{chute}$ . Une approche basée sur l'énergie fournie au système sera proposée dans le chapitre VIII pour compléter l'étude de cette transition (4)-(5).

Il serait intéressant d'analyser dans la phase (4), l'influence de la surface de l'électrode-outil. En effet, nous pouvons voir au travers de la comparaison avec les données de Basak, où les surfaces sont au moins deux fois supérieures aux nôtres, que notre modèle décrit difficilement les résistances du système.

Pour calculer  $R_{chute}$ , nous n'avons pas détaillé les autres résistances du système. Pour ce faire, l'introduction d'une résistance surfacique  $R_{surface}$  serait une amélioration certaine car comme nous le savons la transition entre les phases (4) et (5) a lieu quand toute la surface de l'électrode-outil est isolée. Elle pourrait être définie comme suit:

$$R_{surface} = g \left( \frac{1}{1-f} \right) R_o \quad (VII.13)$$

où  $g$  est une fonction,  $f$  la fraction de la surface de l'électrode-outil recouverte de bulles d'hydrogène (*surface hold-up* en anglais),  $R_o$ , la résistance sans bulle de gaz [ $\Omega$ ]. La forme de cette fonction traduit le fait que la résistance devient infinie quand les bulles occupent toute la surface de l'électrode-outil. L'équation (VII.13) est une hypothèse de travail et des expériences complémentaires devront être réalisées pour l'affiner.

#### VII.4.6 Phase de fluctuation (5)

##### Observations

Le déclenchement de cette phase est connecté à la formation d'un film isolant entre l'électrode-outil et l'électrolyte. Les images prises de l'électrode-outil permettent de déceler trois comportements différents autour de l'outil dans le domaine (5). Ils sont illustrés sur la figure VII.25.

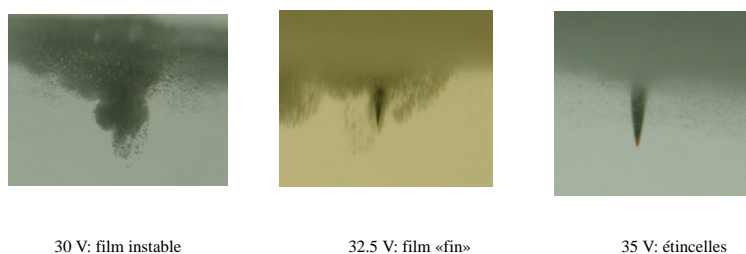


FIGURE VII.25 Trois comportements différents observés pendant la phase (5) du voltamogramme.

La présence d'un film très instable autour de l'électrode se vérifie également par les mesures de courant sur la figure VII.26. Nous supposons que les pics de courant correspondent à des étincelles.

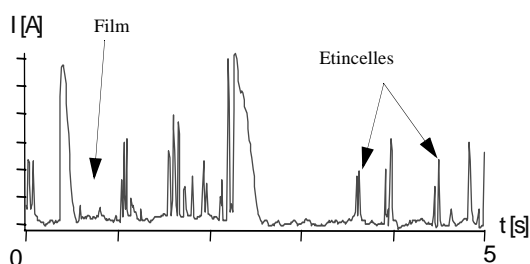


FIGURE VII.26 Relation entre le courant mesuré et ce que nous supposons être les étincelles.

Il est difficile d'estimer les paramètres de la phase (5) par la voltamétrie. Cette méthode montre ainsi ses limites pour analyser les phénomènes dans cette phase. Nous nous intéresserons plus en détail à l'étincelage dans le chapitre VIII, en appliquant des impulsions de tension. Nous fe-

rons alors un bilan énergétique.

#### VII.4.7 Synthèse sur les modèles

Malgré la complexité du phénomène, nous avons pu tirer quelques aspects généraux caractéristiques des voltammogrammes dans le cadre du *SACE*. Pour résumer ce que nous avons découvert. Dès une tension est appliquée entre les deux électrodes, la densité de courant augmente suivant une pente  $P_2 (=1/R_2S)$  jusqu'à atteindre une densité de courant maximale  $j_{max}$  (nombre de sites activés?) La densité de courant fluctue jusqu'à une tension  $U_{chute}$ . Le couple  $(U_{chute}, j_{chute})$  est tel que  $R_{chute}$  est égale à  $\lambda R_2$  (avec  $R_2=1/SP_2$ ). Nos modèles nous permettent de calculer  $R_2$  et  $R_{chute}$  en fonction des conditions expérimentales (température et concentration de la solution, géométrie du système).

Pour aller plus loin, il est intéressant de faire le parallèle entre les courbes obtenues en voltamétrie et un autre phénomène connu dans le cadre de l'ébullition. En effet, les courbes de voltamétrie ne sont pas sans rappeler les courbes d'ébullition des fluides traversés par un fil métallique chauffé. En 1934, Nukiyama a observé différents régimes d'ébullition pour de l'eau dans une cuve traversée par un fil métallique chauffé [Nukiyama34]. La figure VIII.27 illustre le dispositif expérimental décrit par Nukiyama et permet de faire le parallèle avec notre montage dans la cellule. Nukiyama a ainsi établi une relation entre le flux thermique échangé (entre la paroi «chauffée» et le fluide)  $q''$  et la différence de température  $\Delta T_e$ .

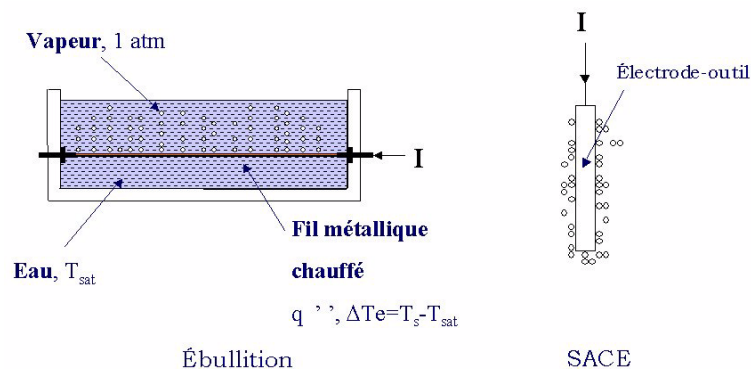


FIGURE VII.27 Parallèle entre le processus d'ébullition (à gauche) et le *SACE* (*usinage par étincelage assisté par attaque chimique*) (à droite).

La relation de Nukiyama est illustrée sur la figure VII.28. Nous observons 4 régions sur cette courbe: une phase de convection naturelle (OA), une phase d'ébullition nucléée où les bulles sont tout d'abord isolées (AB) puis coalescent (BC), une phase de transition où le dégagement de vapeur est très important (film instable entre C et D) et enfin la formation d'un film de vapeur sur toute la surface (après D).

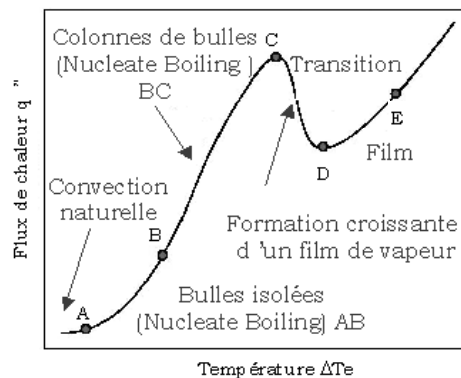


FIGURE VII.28 Courbe d'ébullition de l'eau traversée par un fil métallique chauffé à 1 atm (d'après [Incropera96]).

Deux phénomènes sont intéressants sur la courbe d'ébullition. Le flux de chaleur échangé  $q''$  chute brutalement au-delà d'une valeur critique ( $10^6 \text{ W.m}^{-2}$  pour l'eau). Ce qui se traduit également par un deuxième processus, un film de vapeur recouvre la surface. Nous retrouvons ainsi deux aspects déjà observés sur les voltammogrammes: une chute brutale du paramètre mesuré (ici le flux de chaleur) et l'isolation de la surface par un film.

Si nous reprenons les calculs de l'énergie critique que nous avons réalisés pour chaque voltammogramme. Nous trouvons les valeurs présentées dans le tableau VII.18.

Paramètres	$E_c [\text{W.m}^{-2}]$
h	$8,1.10^6$
T=60 °C	$5,2.10^6$
T=40 °C	$6,810^6$

TABLEAU VII.18. Rappel des valeurs des densités d'énergie critique calculée pour les voltammogrammes.

Les valeurs de l'énergie critique sont comprises entre 5 et  $8.10^6 \text{ W.m}^{-2}$ . Elles sont un peu plus élevées que celles rencontrées pour l'eau. Ces observations nous permettent de conclure qu'il

serait possible de faire un parallèle entre un flux de courant et le flux de chaleur. Cette idée renforce l'hypothèse que nous avons faite sur l'effet Joule, qui serait un des facteurs déclencheurs de la phase (5).

### VII.5 Bilan

Les expériences de balayage en tension, nous ont permis de mettre en évidence *experimentalement* les phénomènes précurseurs de l'*étincelage* (domaine (5)). Nous avons utilisé une approche *globale* pour comprendre un processus *localisé* autour de l'électrode-outil. Dans nos conditions expérimentales, la position de la contre-électrode n'a aucune influence sur le déclenchement de l'*étincelage* de même que le volume de l'électrolyte au delà de 80 ml (valeur critique dans notre montage).

La transition entre les domaines (3) et (4) est marquée par une densité de courant maximale  $j_{max}$  de l'ordre de  $0.9 \pm 0.05 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$ , qui est associé à notre géométrie (cf. comportement des petites électrodes). Dans la phase (4) apparaît le phénomène de coalescence des bulles de gaz, qui contribue avec le chauffage par effet Joule au déclenchement de la phase (5). La transition entre les domaines (4) et (5) est caractérisée par une énergie critique. Les images réalisées en parallèle avec le balayage en tension ont été un moyen efficace pour confirmer certaines hypothèses (coalescence). La figure VII.29 fait le parallèle entre le comportement du courant dans le système et le comportement des bulles de gaz autour de l'électrode-outil [Fascio02].

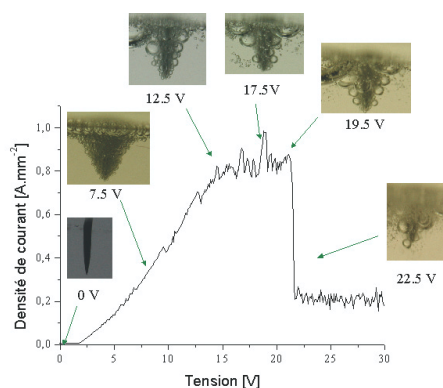


FIGURE VII.29 Parallèle entre le courant mesuré et le comportement des bulles d'hydrogène autour de l'électrode-outil.

Un bilan des facteurs, qui influent sur la forme du voltamogramme, est présenté sur la figure VII.30. La température de 100°C est une observation faite par Kellogg dans la cadre de l'*effet d'anode* [Kellogg50]. Nous la reprenons pour expliquer la chute de courant dans le cadre du SACE et nous la validerons dans le chapitre VIII.

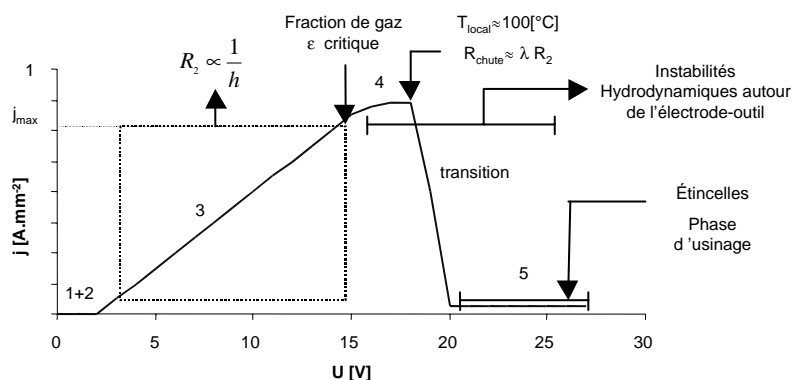


FIGURE VII.30 Représentation des phénomènes, qui interviennent pendant chaque phase (ou domaine).

Au niveau *théorique*, nous avons présenté un modèle, dit *cylindrique*, pour décrire et comprendre le comportement ohmique du système dans la phase (3) qui a été validé par les mesures expérimentales. Nous avons mis en évidence une relation entre la résistance dans la phase (3)  $R_2$  et la résistance dans les conditions critiques  $R_{chute}$ . De même que nous avons fait le parallèle avec le phénomène d'ébullition, qui présente de nombreuses similitudes avec notre système.

Notre modèle décrit bien nos données expérimentales, mais en comparant avec les données de Basak nous trouvons ses limites. Il est basé sur des hypothèses simplificatrices, mais il a l'avantage d'être simple et de décrire de façon fiable le comportement du système. Nous n'avons pas eu recours comme Basak aux estimations du coefficient de génération de vapeur qui est une donnée difficile à quantifier.

Notre plus importante simplification a concerné la valeur constante de la fraction de gaz  $\epsilon$  autour de l'électrode-outil. Cette étude est embryonnaire et pour comprendre en détail les implications de la modification de la fraction de gaz, il serait primordial d'arriver à la quantifier.

Il faudrait également faire de nouvelles expériences pour valider notre modèle pour des plus

grandes surfaces d'électrodes, de rayons différents notamment, et ainsi vérifier si nous obtenons une relation du type  $j r^{0.5} = \text{constante}$ . Cette relation a été donnée par Mazza lors de son étude de l'effet d'anode [Mazza78]. Ce serait un moyen de normaliser nos voltammogrammes.

Pour *aller plus loin*, il serait intéressant d'étudier le changement de pression dans notre système pendant les phases (3) et (4), qui permettrait de modifier le volume de gaz généré. Le balayage en tension ne permet pas d'étudier précisément les phénomènes en phase (5), une autre méthode d'analyse devra être appliquée. Deux autres paramètres devront être pris en compte et il s'agit du matériau de l'électrode et de la rugosité des surfaces (qui favorise la nucléation). La question sera de savoir comment les valeurs de  $j_{\text{max}}$  ont affectées.

Il ne faut pas perdre de vue que nous sommes confrontés à un système «bruité» et peut être qu'une modèle basée sur la *percolation* apporterait de résultats instructifs au niveau de la transition entre les domaines (4) et (5). La percolation est une théorie mathématique, qui permet d'étudier les phénomènes aléatoires [Stauffer98]. L'idée de base de la percolation est l'existence d'une transition brutale dans un système, où les interconnexions à long terme disparaissent. Cette transition apparaît quand un paramètre dans le système atteint une valeur critique, appelée seuil de percolation (*percolation threshold* en anglais). Cette méthode permettrait de comprendre la relation, qui existe entre  $R_2$  et  $R_{\text{chute}}$ . La théorie de la percolation a déjà été appliquée de façon fructueuse à des phénomènes aussi variés que la propagation des feux de forêts ou celle d'un liquide dans un milieu formé de sites (ponts ouverts ou fermés par exemple).

Le balayage en tension pourra également offrir certaines applications au niveau de l'usinage comme nous le verrons dans le chapitre X.



# CHAPITRE VIII

## *Etude expérimentale de la phase d'étincelage*

---

### **VIII.1 Introduction**

Le chapitre VII était consacré aux phases précédant l'apparition des étincelles. Le but du chapitre VIII est de décrire ce qui se passe pendant la phase d'*étincelage* non seulement au niveau du comportement du courant mais aussi au niveau de l'*usinage* («attaque» du verre).

La difficulté est d'éclaircir la phase d'*étincelage* où la méthode de balayage en tension a montré ses limites. Dans ce chapitre, nous allons corréler l'apparition du domaine (5) à un phénomène thermique autour de l'électrode-outil (vaporisation de l'électrolyte), ce qui était une des hypothèses émises à partir des expériences de voltamétrie. C'est pourquoi nous proposons dans un premier temps une approche basée sur la technique des impulsions de tension.

Dans un deuxième temps, nous nous pencherons plus en détail sur cette phase d'étincelage et les mécanismes d'attaque chimique.

### **VIII.2 Etude du déclenchement de la phase d'étincelage**

#### **VIII.2.1 Introduction**

Le but des ces premières expériences est de vérifier si l'apparition de la phase (5) du voltammogramme est corrélée avec la formation d'un film de vapeur à la surface de l'électrode-outil, conséquence de l'échauffement local par effet Joule. Pour ce faire nous allons comparer une approche expérimentale et une approche théorique.

---

### VIII.2.2 Approche expérimentale

Nous avons vu dans le chapitre VII que quand nous appliquons une rampe de tension entre les deux électrodes, le courant a cinq comportements différents. Dans cette partie, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux processus qui permettent le déclenchement de la dernière phase en appliquant une impulsion de tension. Les mesures de voltamétrie nous ont montré que la tension pour laquelle la phase (5) apparaissait, notée  $U_{chute}$ , était proche de 21 V dans nos conditions expérimentales (cf. § VII.3.2). Il est donc nécessaire d'appliquer une tension supérieure à la tension critique  $U_{chute}$ . L'apparition de la phase (5) ne sera pas instantanée mais elle sera précédée des phases de formation du film de gaz notées (3,4) sur les voltammogrammes.

Nous avons choisi d'appliquer des impulsions pour pouvoir étudier l'établissement de la phase d'étincelage en fonction du temps. L'intérêt est également de faire un bilan énergétique dans notre système, ce qui était plus difficile avec les mesures de voltamétrie. Le montage expérimental est le même que celui présenté sur la figure VII.2.

L'idée est d'imposer une tension d'amplitude constante  $U_a$  entre les deux électrodes pendant un temps  $\tau$  et de mesurer en même temps le courant. Un exemple des impulsions de tension est illustré sur la figure VIII.1. L'intervalle de temps entre chaque impulsion est noté  $t_s$ .

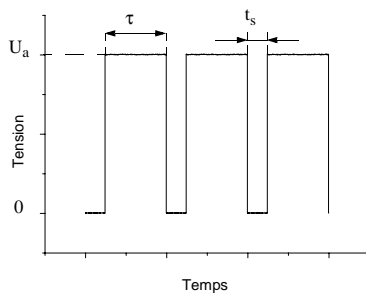


FIGURE VIII.1 Impulsions de tension d'une amplitude  $U_a$ , d'une durée  $\tau$  et espacées d'un intervalle de temps  $t_s$ .

Pendant l'impulsion, les variations du courant en fonction du temps sont mesurées et analysées pour déterminer le temps de formation du film. Ce temps sera noté  $t_d$ . Nous avons choisi d'appliquer des impulsions d'amplitude  $U_a$  de 25, 30 et 35 V.

Les électrodes-outils sont des tiges en carbure de tungstène, usinées par la technique du **Wire Electrodischarge Grinding** (notée *WEDG*). Cette technique est explicitée dans l'annexe 1. La contre-électrode est toujours un anneau en acier inoxydable.

Nous avons réalisé nos mesures avec le logiciel *LabVIEW™* de chez National Instrument<sup>®</sup>. *LabVIEW™* (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) est un environnement de développement graphique, particulièrement bien adapté à l'acquisition et au traitement de données. Le PC est muni d'une carte d'acquisition analogique, qui permet de convertir les signaux électriques provenant du capteur de courant en données numériques. L'analyse des données se fait par des applications appelées *VI*s (Virtual Instrument) réalisée avec *LabVIEW™*.

La tension appliquée est commandée et enregistrée simultanément avec le courant par *LabVIEW™*. La surface des pics de courant,  $S_d$ , qui est l'aire sous la courbe (I-t), est également calculée automatiquement. Les bornes d'intégration sont respectivement  $t_0$ , l'instant initial, et  $t_d$ . L'énergie fournie au système entre  $t_0$  et  $t_d$ ,  $q_d$ , s'exprime en multipliant  $S_d$  par l'amplitude de l'impulsion  $U_a$ . En fait, il serait plus juste de considérer non pas  $q_d$  mais  $Q_d$  une fraction de  $q_d$ , ce qui nous donne:

$$Q_d = \alpha q_d = \alpha U_a S_d = \alpha U_a \int_{t_0}^{t_d} i dt \text{ avec } 0 < \alpha \leq 1 \quad (\text{VIII.1})$$

$Q_d$  s'exprime en [J].  $\alpha$  est un coefficient «d'efficacité» variant entre 0 et 1. L'existence de  $\alpha$  est justifiée par le fait que, comme nous l'avons vu dans le chapitre VI, une chute de potentiel a lieu à proximité de l'électrode-outil (50% de chute du potentiel à moins 0.5 mm de la surface de l'électrode-outil). Dans la suite de notre étude, nous avons choisi en première approche d'analyser le cas particulier  $\alpha=1$ . Le but étant de valider notre méthode d'analyse.

La figure VIII.2 illustre le principe de mesures implémenté sur *Labview™*. Nous fixons l'amplitude minimale du pic à analyser (niveau de seuillage) et l'écart-type admissible. Cet écart admissible permet de prendre en compte les variations du courant. Seules les fortes variations du courant, correspondant à une chute, seront détectées.

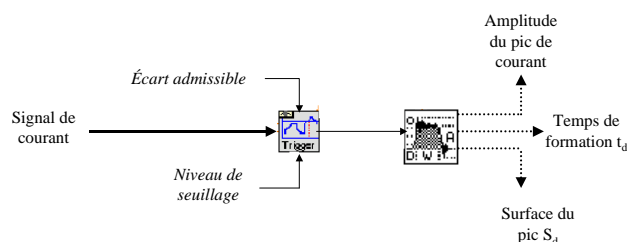


FIGURE VIII.2 Schématique du programme d'analyse du courant sous Labview™. Les noms en italique sont des données fixées par l'utilisateur. Les pointillés indiquent que les données sont calculées par le programme.

Un signal caractéristique du courant mesuré lors des expérimentations et les différentes grandeurs calculées sont présentées sur la figure VIII.3. Les courbes se caractérisent par une montée du courant, une phase de lente décroissance et une chute brutale au bout du temps  $t_d$ .

Ces observations ont été également faites par Garbarz-Olivier dans le cadre de l'*effet d'anode* [Garbarz-Olivier75]. Garbarz-Olivier explique cette lente décroissance du courant par la formation des bulles à la surface de l'anode.

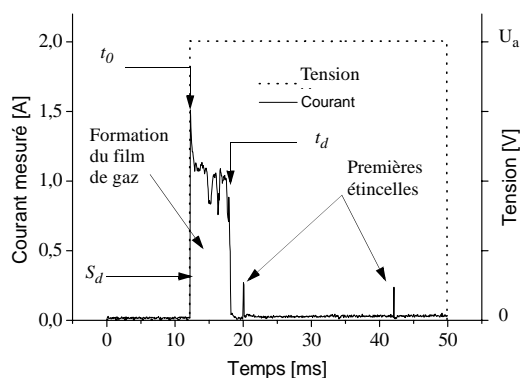


FIGURE VIII.3 Explication de la méthode d'analyse. Courbe typique pour une tension fixée d'amplitude  $U_a$ . La formation du film de gaz représente les quatre premières phases du voltamogramme.

Le temps de montée de notre alimentation est très court et largement inférieur à 1 ms. Nous pouvons voir sur la figure VIII.3 qu'une décharge semblerait se traduire par un pic de courant. Ce phénomène est transitoire, ce qui correspond à la définition qu'a fait Rudorff d'une étincelle

(cf. IV.3.2).

### VIII.2.3 Approche théorique

#### Equation à résoudre

L'objectif de ce calcul est d'estimer le temps  $t_d$  nécessaire pour que l'électrolyte atteigne sa température d'ébullition au voisinage de la surface de l'électrode. Nous supposons que, comme les lignes de champ, la distribution de la température a une symétrie cylindrique. L'équation de la chaleur s'écrit par conséquent en coordonnées cylindriques:

$$\frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \alpha (\mu j)^2 = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{avec } 0 < \alpha \leq 1 \quad (\text{VIII.2})$$

où  $k$  est la conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ],  $\mu$  la résistivité électrique [ $\Omega.\text{m}$ ],  $\rho$  la densité [ $\text{kg.m}^{-3}$ ],  $C_p$  la chaleur massique [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ].  $T$  est la température à la distance  $r$  de l'axe de l'électrode à une profondeur  $z$  et à l'instant  $t$ ,  $j$  est la densité de courant calculée [ $\text{A.m}^{-2}$ ].  $\mu j^2$  est la puissance dissipée par unité de volume, qui s'exprime en [ $\text{W.m}^{-3}$ ].  $\alpha$  devant le terme  $\mu j^2$ , est le même facteur d'efficacité que dans la formule (VIII.1). Là encore en première approximation, nous avons choisi  $\alpha=1$ .

Pour estimer la densité de courant, l'équation de Laplace doit d'abord être résolue. Les effets thermiques et électriques doivent être couplés. Le problème a été traité avec le logiciel de calculs par éléments finis *Femlab*<sup>®</sup>, présenté dans la section VI.3.1. L'intérêt d'utiliser ce logiciel est de pouvoir réaliser le couplage électro-thermique. C'est un pseudo-couplage, c'est à dire que *Femlab*<sup>®</sup> permet la résolution de l'équation de Laplace dans une situation stationnaire, et ensuite l'équation de la chaleur dans le cas non stationnaire.

Nous conjecturons que les propriétés physiques de l'électrolyte et de l'électrode (en acier) sont constantes. Les données sont détaillées dans le tableau VIII.1.

1. La lettre  $\mu$  pour désigner la résistivité n'est pas usuelle, mais la lettre  $\rho$ , habituellement utilisée pour désigner la résistivité est déjà utilisé pour la densité dans l'équation VIII.2, nous avons donc introduit cette notation.

$k_e$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$\mu_e$ [Ω.m]	$C_{pe}$ [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$\rho_e$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$k_{ac}$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$\mu_{ac}$ [Ω.m]	$C_{pac}$ [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$\rho_{ac}$ [kg.m <sup>-3</sup> ]
0.56	20	3156	1300	50	$7.7.10^{-7}$	500	7900

TABLEAU VIII.1 Propriétés physiques d'une solution de soude concentrée à 30% en masse (T= 25 °C) et de l'acier de l'électrode-outil utilisées pour la résolution de l'équation VIII.2. Les indices *e* et *ac* font respectivement référence à l'électrolyte et à l'électrode-outil.

*Domaine étudié*

Nous avons choisi de résoudre l'équation de la chaleur avec une source interne de chaleur pour un modèle axisymétrique en deux dimensions, comme illustré sur la figure VIII.4.

Nous avons ainsi deux domaines  $\Omega_{ac}$  (l'électrode) et  $\Omega_e$  (l'électrolyte) séparés par une interface (BCD).

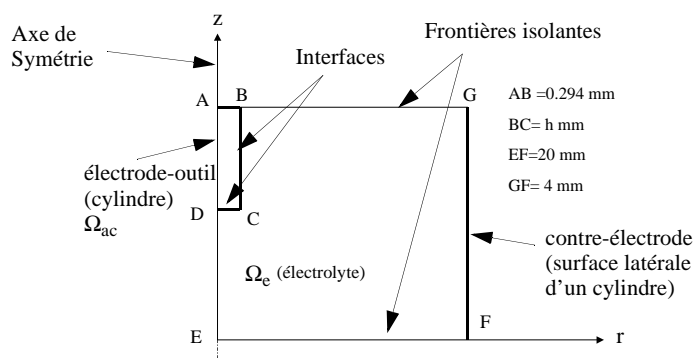


FIGURE VIII.4 Modèle axisymétrique en deux dimensions. Le domaine  $\Omega_{ac}$  représente une coupe de l'électrode-outil, le domaine  $\Omega_e$  l'électrolyte, le segment [FG] une coupe de la contre-électrode. *h* est la profondeur d'immersion de l'électrode-outil et varie entre 0.287 et 0.685 mm suivant la configuration. Le dessin n'est pas à l'échelle.

*Conditions de bord*

Deux équations sont à résoudre simultanément: l'équation de Laplace et l'équation de la chaleur. Sur chaque bord du domaine, deux conditions sont imposées, l'une électrique et l'autre thermique. Ces conditions de bord sont regroupées dans le tableau VIII.2. Les conditions de bord sur les surfaces [BC] et [CD] sont des conditions portant sur l'interface entre les domaines  $\Omega_{ac}$  et  $\Omega_e$ . Elles expriment la continuité de la composante normale des flux thermiques et élec-

triques. Nous supposons que la température de la solution à proximité de l'électrode-outil est égale à la température à la surface de l'électrode. Les temps considérés sont très faibles ( $\leq 20\text{ms}$ ) et nous négligeons ainsi les pertes par convection.

Surfaces	Equation de Laplace	Equation de la chaleur
AB	$V=V_a$	$k_{ac} \frac{\partial T_{ac}}{\partial n_{ac}} = 0$
BC	$\sigma_e \frac{\partial V_e}{\partial n_e} = \sigma_{ac} \frac{\partial V_{ac}}{\partial n_{ac}}$ et $V_e = V_{ac}$	$k_{ac} \frac{\partial T_{ac}}{\partial n_e} = k_e \frac{\partial T_e}{\partial n_e}$ et $T_e = T_{ac}$
CD	$\sigma_e \frac{\partial V_e}{\partial n_e} = \sigma_{ac} \frac{\partial V_{ac}}{\partial n_{ac}}$ et $V_e = V_{ac}$	$k_{ac} \frac{\partial T_{ac}}{\partial n_e} = k_e \frac{\partial T_e}{\partial n_e}$ et $T_e = T_{ac}$
DA	$\sigma_{ac} \frac{\partial V_{ac}}{\partial n_{ac}} = 0$	$k_e \frac{\partial T_e}{\partial n_e} = 0$
DE	$\sigma_e \frac{\partial V_e}{\partial n_e} = 0$	$k_{ac} \frac{\partial T_{ac}}{\partial n_{ac}} = 0$
EF	$\sigma_e \frac{\partial V_e}{\partial n_e} = 0$	$T=300\text{ K}$
FG	$V=0$	$T=300\text{ K}$
BG	$\frac{\partial V_e}{\partial n_e} = 0$	$k_e \frac{\partial T_e}{\partial n_e} = H(T_e - T_{inf})$

TABLEAU VIII.2 Conditions aux bords pour les deux équations à résoudre simultanément (Laplace et équation de la chaleur). Les noms des segments sont ceux présentés sur la figure VIII.4. Sur les surfaces [AB] et [CD], les conditions sont des conditions d'interface. Les indices *e* et *ac* sont relatifs respectivement aux domaines  $\Omega_e$  et  $\Omega_{ac}$ . *n* est la direction normale extérieure à la surface considérée.

Discrétisation du domaine

La triangulation du domaine est présentée sur la figure VIII.5.

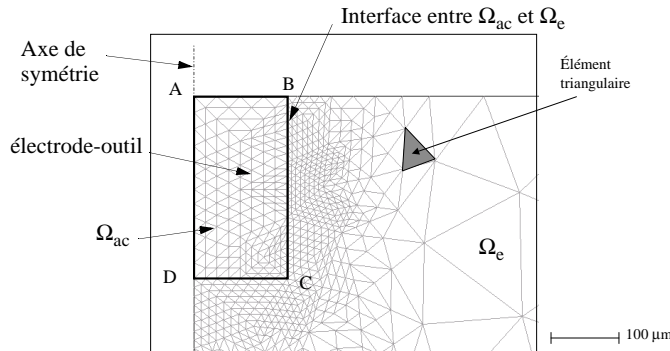


FIGURE VIII.5 Détail du maillage des domaines  $\Omega_e$  et  $\Omega_{ac}$  à proximité de l'électrode-outil (ABCD). Des éléments triangulaires sont utilisés pour le maillage.

Le maillage a été affiné à l'interface électrode-électrolyte. La discrétisation du domaine choisie nous donne 1680 triangles et 881 noeuds.

#### Procédure de calcul

La procédure de calcul peut être résumée comme suit:

- (i) La distribution du potentiel  $V$  est calculée en résolvant l'équation de *Laplace* (formule V.1).
- (ii) La distribution de courant dans la solution est calculée par la loi d'*Ohm* (formule V.2).
- (iii) La température  $T$  en tout point de la solution est ensuite déterminée par la résolution de l'équation (VIII.2) en prenant en compte le chauffage par effet Joule (source de chaleur volumique). Le temps  $t_d$  nécessaire pour atteindre la température de 100°C au voisinage de la surface de l'électrode-outil est alors estimé. Le traitement du problème est similaire à celui présenté par Guilpin dans le cadre des *effets de cathode* [Guilpin75].

#### VIII.2.4 Analyse des résultats

##### Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de $t_d$

Nous allons d'abord analyser les résultats expérimentaux et les confronter aux résultats du modèle par éléments finis. Le but est de vérifier si les valeurs de  $t_d$  sont du même ordre de grandeur. La température de départ est de 25 °C, nous avons réalisé des séries de mesures de 500 impulsions de 20 ms séparées par un temps  $t_s$  de 10 ms. Les résultats dans le tableau VIII.3 sont caractéristiques d'une électrode-outil cylindrique de diamètre  $\Phi$  294  $\mu\text{m}$ , plongée d'une hauteur  $h$  dans une solution de soude concentrée à 30% en masse.

Tension appliquée [V]	$t_d$ [ms] (500 séries)	Ecart-type
25	3.23	1.49
30	1.58	0.43
35	1.25	0.36

TABLEAU VIII.3 Résultats statistiques de  $t_d$  pour 25, 30 et 35 V; une électrode-outil de diamètre  $\Phi$  294  $\mu\text{m}$  immergée dans la soude d'une profondeur  $h$  de 0.287 mm.

La dispersion des mesures à 25 V rend difficile l'interprétation des ces premiers résultats. Cette dispersion introduit une erreur de mesure conséquente. Ceci est la conséquence de la forme très



étalée des pics et de la succession de plusieurs pics à cette tension, comme illustré sur la figure VIII.6.

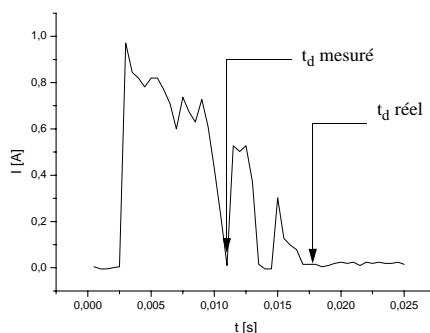


FIGURE VIII.6 Exemple des courbes  $I(t)$  pour une impulsion de 25 V (dans NaOH 30% en masse).

Nous avons répété la même expérience en variant la profondeur d'immersion de l'électrode-outil dans la soude. Pour représenter graphiquement ces résultats, nous avons réuni graphiquement, pour chaque hauteur, les données du modèle théorique (formule VIII.2) et de l'expérimentation. L'ensemble des données est illustrée sur la figure VIII.7.

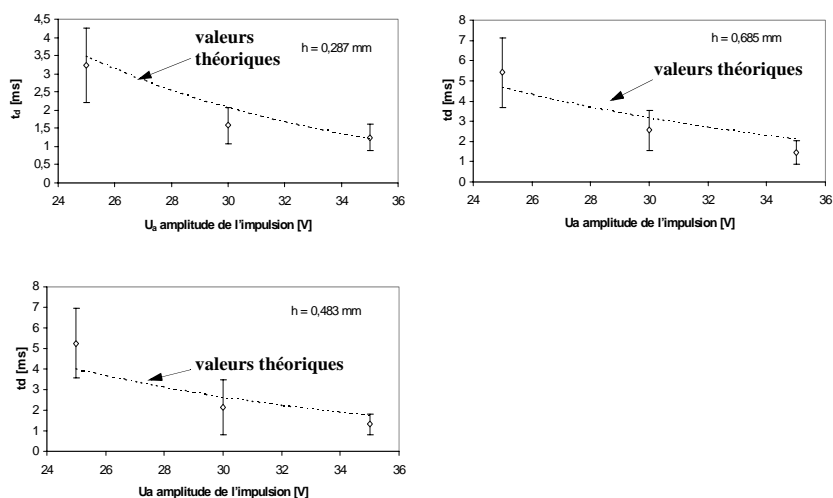


FIGURE VIII.7 Dépendance de  $t_d$  avec la tension appliquée  $U_a$  et la profondeur d'immersion de l'électrode-outil  $h$ . Comparaison des mesures expérimentales et les résultats théoriques. Les pointillés représentent les valeurs de  $t_d$  calculées par *Femlab*.

Nous observons donc que quand la profondeur d'immersion augmente, les temps caractéristi-

ques augmentent et quand  $U_a$  augmente, ces mêmes temps diminuent.

En outre, comme nous le voyons, il existe bien une adéquation entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de  $t_d$ . Les mesures à 25 V sont difficilement comparables. Nous pouvons imputer ce résultat au problème de détection des pics à cette tension, comme nous l'avons mentionné précédemment.

Les valeurs expérimentales de  $t_d$  sont plus faibles que les valeurs théoriques. Deux hypothèses peuvent éclairer ce résultat. Tout d'abord, Guilpin a montré expérimentalement que la densité de courant moyenne sur une électrode, qui est le siège d'un dégagement gazeux est plus élevée que celle que l'on trouve en calculant le rapport du courant sur la surface géométrique de l'électrode [Guilpin75]. Nous pouvons ainsi expliquer les valeurs théoriques de  $t_d$  plus élevées par le fait que le calcul par éléments finis sous-estime les valeurs de  $j$  et donc l'échauffement par effet Joule dans l'équation (VIII.2).

Un facteur, qui contribue à la sous-estimation de  $t_d$ , est l'hypothèse de départ sur les propriétés physiques (supposées constantes). Alors que la résistivité de la soude varie selon la loi empirique:

$$\mu_e = 0,11 \exp[-0,0426T] \quad (\text{VIII.3})$$

Avec  $T$  en [°C] et  $\mu_e$  en [ $\Omega.m$ ]. Nous pouvons remarquer que contrairement à la résistivité des métaux, la résistivité des électrolytes diminue avec la température.

En analysant ces résultats, nous pouvons nous poser deux questions sur le modèle par éléments finis et sa validité. En premier lieu, comment se comporte le modèle par éléments finis, si nous augmentons la profondeur d'immersion? Les simulations donnent une saturation à partir d'une profondeur de 2 mm. C'est à dire qu'au delà de cette profondeur, les temps  $t_d$  restent stables. Ceci peut s'expliquer par l'uniformité de la densité de courant à partir d'une certaine profondeur et la moindre influence de l'extrémité du cylindre (effets de bords).

Ensuite si nous augmentons la distance entre les deux électrodes de 20 mm à 40 mm, le temps  $t_d$  augmente pour une tension de 25 V et une profondeur d'immersion de 0.287 mm de 3.68 à

5.5 ms.

#### Comparaison des surfaces des pics de courant

Avec Labview™ nous avons déterminé  $q_d$ , qui correspond à l'énergie fournie au système pendant le temps  $t_d$ . Les valeurs de  $Q_d$  ( $\alpha=1$ ) pour une électrode-outil de 294  $\mu\text{m}$  de diamètre sont représentées sur la figure VIII.8.

Nous observons que  $Q_d$  augmente avec la profondeur. Si nous nous ramenons à une densité d'énergie, en divisant par la surface géométrique des électrodes-outils  $S$ , nous trouvons les mêmes ordres de grandeurs à 30 et 35 V ( $0.07 \pm 0.01 \text{ J.mm}^{-2}$ ), mais supérieurs pour 25 V ( $0.22 \pm 0.02 \text{ J.mm}^{-2}$ ). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour comprendre ces deux comportements différents. Tout d'abord, l'analyse de la durée des pics à 25 V est moins précise, car les pics sont plus «étalés» dans le temps comme nous l'avons vu sur la figure VIII.3. Ensuite, peut-être que le processus n'est pas identique à faible tension (25 V) et que nous avons alors principalement un dégagement gazeux sans étincelle.

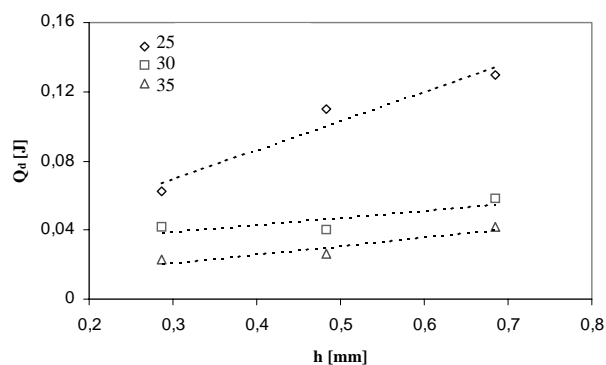


FIGURE VIII.8 Influence de la hauteur d'immersion  $h$  et de l'amplitude des impulsions  $U_a$  sur l'énergie fournie par chaque pic,  $Q_d$

Si nous faisons l'hypothèse que  $Q_d$  permet la construction d'un film de vapeur autour de l'électrode-outil. En négligeant les pertes par convection, nous obtenons le bilan énergétique suivant:

$$Q_d = \rho C_p V \Delta T + \rho V \Delta H_v \quad (\text{VIII.4})$$

où  $\Delta H_v$  est la chaleur de vaporisation [ $J.kg^{-1}$ ],  $V$  le volume de liquide vaporisé [ $m^3$ ],  $\rho$  la densité de la soude [ $kg.m^{-3}$ ]. Le volume  $V$  est défini par:

$$V = \pi[(r + e)^2(h + e) - r^2h] \quad (VIII.5)$$

où  $r$  est le rayon de l'électrode-outil [m],  $h$  la profondeur d'immersion de l'électrode-outil [m] et  $e$  l'épaisseur du film de vapeur [m]. La figure VIII.9 illustre les grandeurs référencées dans l'équation VIII.4.

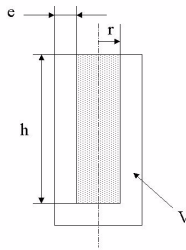


FIGURE VIII.9 Données géométriques.

A partir des données expérimentales et de l'équation (VIII.5), nous pouvons estimer une épaisseur  $e$  de l'ordre de  $25 \pm 3 \mu m$  pour 30 et 35 V. Pour 25 V,  $e$  est proche de  $63 \pm 3 \mu m$ , quelle que soit la hauteur.

Ce calcul montre à nouveau que pour les valeurs de  $e$  nous avons les mêmes valeurs à 30 et 35 V, mais pas à 25 V, l'épaisseur du film est 3 fois plus grosse. Ces calculs permettent d'estimer l'ordre de grandeur de la formation de vapeur à la surface de l'électrode-outil, même si une valeur plus réaliste serait obtenue en introduisant le coefficient  $\alpha$  dans nos calculs.

### VIII.2.5 Interprétation et conclusion

D'une manière générale, les temps calculés sont supérieurs aux temps mesurés sauf pour 25 V. Une explication possible pour la surestimation des temps calculés serait que dans le modèle par éléments finis, la densité de courant calculée est plus faible que dans la réalité.

Toutefois, la concordance entre les temps expérimentaux et ceux calculés par éléments finis permet de valider l'hypothèse que nous avons faite selon laquelle le chauffage local par *effet*

*Joule* est un des facteurs décisifs pour le déclenchement du processus. Bien sûr l'effet Joule est un activateur de la phase (5), mais ce n'est pas le seul. Si, par exemple, une tension de 15 V est fixée entre les deux électrodes, la phase (5) n'apparaît pas même si la tension est imposée pendant plusieurs minutes. Cette description tend à montrer que la contribution des bulles d'hydrogène (leur arrangement et la coalescence notamment) est également un paramètre important. Cette étude sur le temps nécessaire pour que la température de la solution à proximité de l'électrode soit de 100°C fait écho aux travaux de Kellogg, mentionnés dans le chapitre IV (cf. section IV.5.3). Ce dernier avait mesuré une température de l'électrode-outil au moment du déclenchement de l'effet d'anode et l'avait trouvée égale à 100°C.

Nous avons tenté de quantifier la formation de vapeur autour de l'électrode-outil. Pour une tension appliquée de 30 V, un film de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$ , se forme autour de l'électrode-outil. Ce calcul surestime les valeurs réelles mais a pour avantage de donner un ordre de grandeur du volume de vapeur. La prochaine étape consisterait à valider cette méthode en faisant varier les paramètres significatifs (température de l'électrolyte, concentration de la solution).

Ces conclusions sont valables dans le cas où le coefficient d'efficacité  $\alpha$  est de 1, c'est à dire que nous négligeons la chute de potentiel à proximité de l'électrode-outil. La prochaine étape, que nous n'avons pas eu le temps de mettre en oeuvre, est d'introduire  $\alpha$  dans nos calculs et de l'estimer expérimentalement.

### VIII.3 Etude de la phase d'étincelage

#### VIII.3.1 Introduction

Dans cette section, nous allons focaliser notre étude sur le comportement du courant pendant la phase dite d'étincelage (notée (5) sur le voltamogramme). C'est à dire que nous étudions le courant au-delà du temps  $t_d$ , défini dans le paragraphe VIII.2.2.

La même technique des impulsions de tension est utilisée mais avec des intervalles de temps plus longs. Si nous appliquons une tension constante, supérieure à la tension critique, le signal du courant mesuré après un temps  $t_d$  est illustré sur la figure VIII.10. Nous pouvons constater

que le courant semble avoir un comportement stochastique.

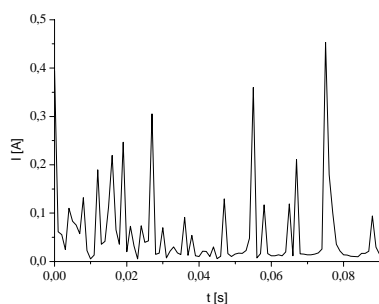


FIGURE VIII.10 Signal typique du courant dans la phase d'étincelage pour une tension de 30 V (domaine (5) du voltamogramme). La fréquence d'échantillonnage des mesures est de 250 kHz.

Nous avons choisi de faire varier deux paramètres, la polarité des électrodes et la tension de surface. Ces deux facteurs influent directement sur la formation des bulles à la surface de l'électrode-outil. Les électrodes-outils utilisées sont des aiguilles montées dans des capillaires en verre, comme celles présentées dans le chapitre de voltamétrie (cf. § VII.3.5).

Nous appliquons des impulsions d'amplitude  $U_a$  et d'une durée  $\tau$  de 3.5 s. Le courant est enregistré entre les temps  $t_a$  et  $\tau$ . Les caractéristiques des impulsions et le courant mesuré sont détaillées sur la figure VIII.11.

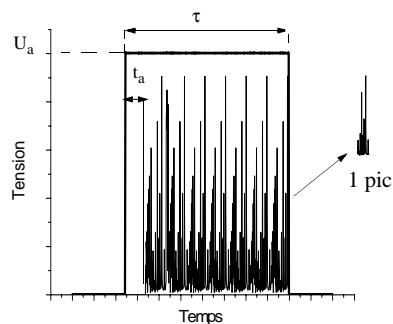


FIGURE VIII.11 Description des caractéristiques des impulsions. Leur amplitude  $U_a$ , leur durée  $\tau$  et le temps d'attente  $t_a$  avant le début de la mesure du courant sont représentés et un pic de courant est défini. Les traits pleins représentent la tension appliquée.

## VIII.3.2 Analyse des résultats

*Résultats*

Des résultats typiques pour une tension d'une amplitude de 30 V et un temps d'attente de  $t_a$  de 60 s sont représentés sur la figure VIII. 12.

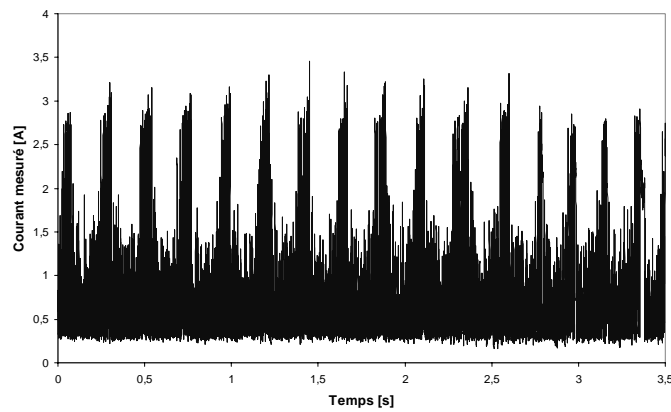


FIGURE VIII.12 Mesure du courant pour une impulsion. La tension appliquée  $U_a$  est de 30 V, le temps d'attente  $t_a$  de 60 s et la durée de la mesure  $\tau$  est de 3,5 s.

La figure VIII.13 illustre les mêmes conditions expérimentales que la figure VIII.12 sauf que la polarité des électrodes est inversée.

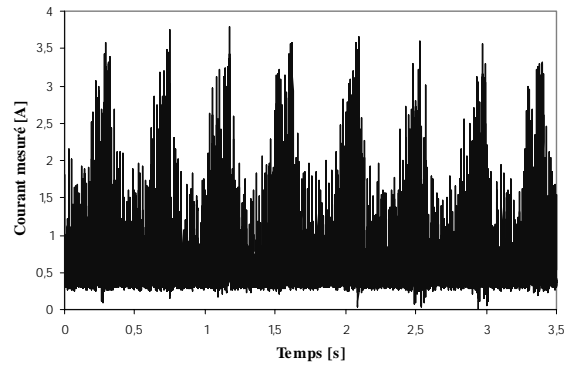


FIGURE VIII.13 Influence du changement de polarité des électrodes sur le comportement du courant. La tension appliquée  $U_a$  est de 30 V, le temps d'attente  $t_a$  de 60 s et la durée de la mesure  $\tau$  est de 3,5 s.

En comparant les nombre de pics de courant, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau VIII.4.

Caractéristiques	Temps d'attente [s]	Nombre de pics par seconde	Amplitude maximale des pics [A]
Polarité normale (H <sub>2</sub> )	10	4	2.5
Polarité normale (H <sub>2</sub> )	60	5	2.5
Polarité normale (H <sub>2</sub> )	900	28	3.5
Polarité inversée (O <sub>2</sub> )	60	2	3.5
Tensio-actifs (H <sub>2</sub> )	60	5	3.5-4

**TABLEAU VIII.4 Résultats sur 10 séries de mesures pour des impulsions d'amplitude 30 V.**

Si le temps d'attente avant de faire la mesure de courant est multiplié par 100, le nombre de pics devient difficilement dénombrable. Dans le même temps, l'amplitude maximale des pics augmente de 2.5 à 3.5 A. Augmenter le temps d'attente équivaut à augmenter la température locale autour de l'électrode-outil et par conséquent le chauffage par effet Joule. Ceci indique que pour que l'étincelage soit possible, l'évaporation doit être importante.

Quand nous inversons la polarité, le volume de gaz généré à l'électrode-outil est divisé par deux. Nous constatons alors que le nombre de pics de courant est également divisé par deux (2 au lieu de 4 pics/s). Cet élément signifie que le volume de gaz autour de l'électrode serait un des paramètres influents dans la phase d'étincelage.

L'ajout d'un tensio-actif dans la solution (ici *Tween 80*) diminue la tension de surface et augmente la mouillabilité de l'électrolyte. La conséquence directe sur les bulles de gaz est que leur taille diminue comme l'a observé Sillen [Sillen79]. Mais ceci n'a aucun effet significatif sur le nombre de pics. Par contre, l'amplitude des pics est augmentée de 2.5 à 3.5 A.

Nous pouvons remarquer que le courant n'est jamais nul sur les figures VIII.12 et VIII.13 et qu'il reste au dessus d'une valeur limite (environ 0.2 A). Jusqu'à présent, nous n'avons pas encore expliqué cette observation.

#### *Interprétation*

Il faut noter que la fréquence des pics que l'on obtient est artificielle. C'est en effet la consé-



quence de l'utilisation d'un capillaire en verre. Quand nous appliquons une tension de 30 V entre les deux électrodes, les bulles s'accumulent à la surface du capillaire pour former une grosse bulle. L'hypothèse de la formation d'une bulle «perturbatrice» sous le capillaire est validée en filmant la formation du film avec une caméra haute-vitesse comme l'illustre la figure VIII.14.

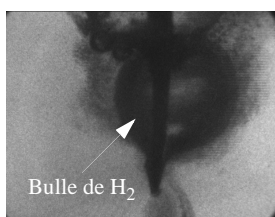


FIGURE VIII.14 Visualisation du film d'hydrogène autour de l'électrode à 25 V.

Au vue de ces images, nous pouvons maintenant essayer de comprendre d'où vient cette fréquence des pics dans la phase d'étincelage. Considérons tout d'abord un capillaire comme illustré sur la figure VIII.15.

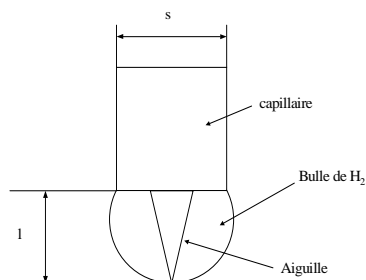


FIGURE VIII.15 Représentation de la formation d'une bulle au niveau de l'électrode-outil.

Calculons le temps  $t$  nécessaire à la formation d'un volume  $V$  d'hydrogène sous le capillaire, en appliquant la loi de Faraday:  $Q = It$  et la loi des gaz parfaits  $PV = nRT$ . La relation entre les deux équations se fait par le nombre de moles  $n$  du produit (ici l'hydrogène), puisque  $n$  est le produit de la circulation du courant  $I$  pendant un temps  $t$ :  $n = \frac{It}{F}$ . Nous obtenons donc la relation suivante:

$$t = \frac{PVF}{RTI} \quad (\text{VIII.6})$$

avec  $P$ , la pression du gaz [Pa],  $V$ , le volume [ $\text{m}^3$ ],  $F$  le nombre de Faraday [ $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ],  $R$ , la

constante des gaz parfaits [ $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ],  $T$  la température [K] et  $I$  le courant [A]. Nous faisons l'hypothèse que le volume  $V$  est de la calotte sphérique, qui constitue la bulle de gaz entre l'électrode-outil et le capillaire.  $V$  est donné par:

$$V = \frac{\pi h}{6} \left( \frac{3}{4} s^2 + h^2 \right) \quad (\text{VIII.7})$$

avec  $s$ , le diamètre du capillaire [m] et  $h$ , la hauteur de l'aiguille [m]. Après application numérique, nous déduisons la valeur de  $t$ :

$$t = 0,3 \text{ s} \quad (\text{VIII.8})$$

Ce temps de formation est supérieur à celui mesuré (0.2 s) mais il ne prend pas en compte la formation de vapeur autour de l'électrode-outil. L'étape suivante serait d'estimer cette quantité de vapeur. Ce calcul permet de comprendre l'effet du changement de polarité et de température. Si la polarité est inversée, le nombre de mole est multiplié par deux et selon la formule (VIII.6), le temps  $t$  sera divisé par deux. Si  $T$  augmente, selon (VIII.6)  $t$  diminue comme nous l'avons vu dans nos mesures.

### *Conclusion*

Une fréquence d'étincelage apparaît dans nos mesures. Elle serait liée au temps qu'il faut pour former une bulle de gaz sous le capillaire, conséquence de la formation de  $\text{H}_2$  et de l'évaporation de la solution à proximité de l'électrode-outil. Pour contrôler la fréquence des étincelles, il faudrait peut être contrôler la formation des bulles de gaz sur l'électrode-outil. Sans capillaire, le comportement du courant est stochastique c'est à dire qu'il est difficile de définir une fréquence d'étincelage (cf. figure VIII.11). Dans la littérature, Jain mentionne une fréquence de 2 kHz, déterminée par une transformée de Fourier du signal du courant [Jain99].

## **VIII.4 La phase d'étincelage et le micro-usinage du verre**

### **VIII.4.1 Introduction**

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'interaction entre l'électrode-outil, pendant la phase d'étincelage et le verre à microstructurer. Que se passe-t-il quand un échantillon de verre est positionné à proximité de la pointe de l'électrode-outil, lieu de l'étincelage? Nous présen-

terons les analyses du verre et de la solution de soude après usinage.

#### VIII.4.2 Analyse du verre après usinage par SACE

##### *But et mode opératoire*

Le but est d'analyser un échantillon de verre après usinage pour essayer de déterminer quels sont les mécanismes «chimiques» à l'origine de l'enlèvement de matière.

Nous avons appliqué une tension constante de 30 V entre les deux électrodes puis usiné des rainures dans un verre au sodium<sup>1</sup>. L'électrode-outil a été positionnée à la surface de l'échantillon de verre. Ces rainures ont ensuite été analysées par la technique du SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy, en anglais) pour détecter les produits atomiques ou moléculaires en présence.

##### *Résultats de l'analyse*

Les principaux résultats sont que la présence d'ions sodium est plus importante à l'extérieur de la rainure qu'à l'intérieur. Cette remarque est également valable pour les ions  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^+$ . Un autre phénomène intéressant est la variation de la concentration en ions  $\text{H}^+$ , qui est plus élevée dans la rainure. Ces deux observations tendent à montrer qu'un échange ionique a lieu à la surface du verre pendant l'usinage. Cet échange ionique entre  $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$  est caractéristique du *leaching*, décrit dans le paragraphe II.3.1. La dissolution du silicate a également été détectée lors de ces analyses. La concentration en ions  $\text{Si}^{4+}$  est plus importante à l'extérieur qu'à l'intérieur de la rainure. Ce dernier point pourrait être lié au phénomène d'*etching* (cf. II.3.1).

##### *Conclusion*

L'analyse avec le SIMS permet de mettre en évidence la présence des réactions de *leaching* et d'*etching* à la surface du verre (cf. II.3.1). Il faut noter que cette analyse est qualitative et non quantitative. Ces analyses montrent que l'usinage du verre n'est pas un phénomène purement thermique à 30 V dans une solution de soude concentrée à 30%. Le rôle de la solution de soude

---

1. Verre de type Corning 8361. Composition chimique: 71-73%  $\text{SiO}_2$ , 0.5-1.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12-15%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.5-3.5%  $\text{MgO}$ , 8-10%  $\text{CaO}$

n'est donc pas seulement de réaliser l'électrolyse, mais également d'attaquer le verre.

#### VIII.4.3 Quantification de l'attaque chimique

Les données concernant l'attaque chimique des verres dépendent fortement des conditions expérimentales, il est donc important dans notre étude de quantifier dans nos conditions expérimentales la proportion d'attaque chimique dans le mécanisme d'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique*.

Les paramètres qui varient sont: la température de la solution  $T$  et la durée d'exposition  $t$ . Deux séries d'expériences ont été menées. Pour la première, la durée de l'exposition a été fixée à une heure et la température a été modifiée dans une plage de 25 °C à 84 °C. Dans un deuxième temps, la température de la solution a été fixée à 84 °C et le temps de l'expérience a évolué de 0 à 60 s. Les variations de la durée de l'exposition correspondent à des temps typiques de l'usinage. Le verre est du *pyrex* (Corning 7740).

La figure VIII.16 illustre les résultats expérimentaux.

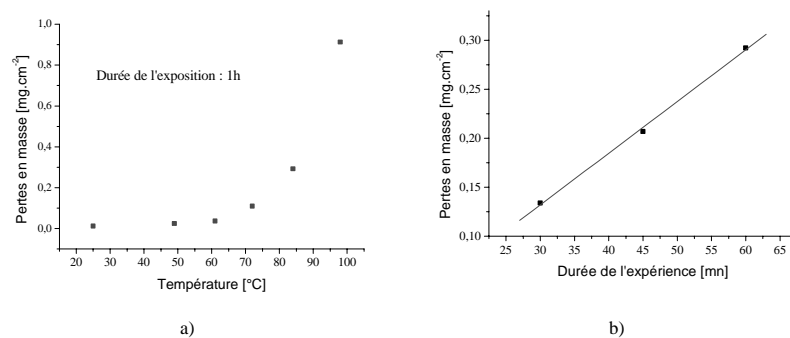


FIGURE VIII.16 Résultats de l'attaque chimique par du NaOH 30% sur un échantillon de borosilicate (Corning 7740). Les influences de la température a) et de la durée de l'exposition b) sur les pertes en masse sont étudiées.

La figure VIII.16a) nous montre bien que les pertes de masse suivent une loi d'Arrhenius, quand elles varient avec la température. Sur la figure VIII.16 b), nous pouvons vérifier que les pertes en masse  $\tau_{\text{NaOH}}$  (ou taux d'attaque) sont bien linéaire avec le temps comme Mc Lellan

l'a noté [McLellan84] (cf. section II.3.1).

*Application pour le micro-usinage du verre*

Nous allons extrapoler les valeurs que nous venons de mesurer pour l'attaque chimique du verre (pyrex) pour essayer de quantifier la part d'attaque chimique dans le SACE.

Considérons une zone circulaire à la surface du verre (*pyrex*) de diamètre  $\Phi$  portée à une température de 100°C pendant un temps de 1h. La masse de verre enlevée par attaque chimique,  $m$ , est donnée par les pertes en masse  $\tau_{\text{NaOH}}$  multiplié par la surface exposée.

$$m = \tau_{\text{NaOH}} \pi \frac{\Phi^2}{4} \quad (\text{VIII.9})$$

$\tau_{\text{NaOH}}$  est donné par la figure VIII.16 a) et vaut 0.8 mg.cm<sup>-2</sup>.  $m$  s'exprime en [mg].

Si nous supposons maintenant que seule la zone à la verticale de cette surface est attaquée. Nous pouvons déterminer à quel volume de matière (de forme cylindrique) correspond cette attaque, selon:

$$m = \pi \frac{\Phi^2}{4} p \rho \quad (\text{VIII.10})$$

où  $p$  est la profondeur de la zone attaquée [m]. Par application numérique, nous trouvons une valeur de  $p$  égale à 4  $\mu\text{m}$ .

Ce calcul nous permet de mettre en évidence que même si le mécanisme d'attaque chimique est présent dans le SACE, il n'est pas prépondérant. Son rôle serait plutôt celui qu'un agent polissant à la surface du verre. Ces assertions confirment les observations de Yang, qui a qualifié le processus de *high temperature etching*.

Le temps considéré pour l'attaque chimique est surestimé par rapport aux temps réels d'usinage, mais le but est de montrer que dans des conditions «normales», la contribution chimique du SACE est faible. Si la température dépasse 100°C, nous pouvons penser que l'usinage n'est quasiment que thermique (soude vaporisée), ce qui explique pourquoi pour une tension d'usinage élevée (>40 V), des craquelures d'origine thermique sont observées à la surface du verre.

Nous n'avons pas exploité le fait que quand la dissolution du verre est totale, l'état de surface du verre lisse. Cette voie reste encore à explorer en faisant une analyse systématique des faciès des rainures usinées.

### VIII.5 Conclusion

Le but de ce chapitre était d'appréhender la phase d'étincelage d'une part et ses implications au niveau de l'usinage d'autre part. Ce chapitre nous a conduit à attribuer de façon générale la cause du déclenchement de la chute de courant à l'effet Joule. Ce résultat a été démontré au moyen d'une technique expérimentale ainsi que par la résolution mathématique de l'équation de la chaleur. Nous avons estimé un ordre de grandeur pour  $e$ , l'épaisseur du film de vapeur autour de l'électrode-outil. Nous avons vu qu'il est possible de valider l'hypothèse sur l'influence de l'effet Joule dans le déclenchement de la phase (5) (paragraphe VIII.2.4). La phase d'étincelage est liée au volume de gaz formé autour de l'électrode-outil ( $H_2$  + vapeur) et à la chaleur dissipée (paragraphe VIII.3). Ce calcul est une idéalisation car nous ne prenons pas en compte la cristallisation de la soude, qui peut apparaître localement à proximité de l'électrode-outil à cause des hautes températures.

Nous avons fait nos calculs dans un cas particulier où  $\alpha$ , le coefficient d'efficacité, est égal à 1. Pour améliorer ces derniers résultats, il serait intéressant d'investiguer un programme plus fin d'analyse et également de valider à plus grande échelle nos hypothèses en étudiant l'influence de la polarité et de la température sur la forme du pic de courant.

La phase d'étincelage se traduit au niveau du verre par l'usinage quand l'électrode-outil est positionnée à proximité du verre. Nous avons essayé de quantifier la part d'attaque chimique dans le *SACE* et nous avons trouvé qu'elle est de l'ordre de quelques microns. Ce qui est plutôt un effet de polissage. Afin d'aller un petit peu plus loin dans la part chimique du *SACE*, il serait intéressant de rajouter des agents inhibiteurs dans la solution de soude ( $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ), qui ont pour effet de ralentir l'attaque chimique en modifiant la surface du verre [Oka80] ou des agents qui puissent accélérer cette attaque pour améliorer l'état de surface des structures usinées.

# CHAPITRE IX

## Modélisation de l'enlèvement de matière

---

### IX.1 Introduction

Nous avons vu que l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* était la combinaison de processus chimique (attaque du verre par la solution de soude) et thermique (étincelage). Le but de ce chapitre est d'étudier, au moyen des éléments finis, le mécanisme d'usinage. L'hypothèse de départ étant que le processus est purement thermique, car la part chimique de l'usinage est encore difficilement quantifiable. Les paramètres critiques de ces simulations sont les caractéristiques des étincelles. La nouveauté par rapport aux modèles présentés antérieurement est l'obtention de ces données relatives aux étincelles (amplitude et durée).

Nous introduirons tout d'abord notre modèle géométrique, puis l'obtention des données et enfin nous comparerons les résultats expérimentaux et théoriques. A nouveau, nous avons choisi la méthode par éléments finis pour résoudre notre problème et utilisé le logiciel *Femlab*<sup>®</sup> présenté dans la section VI.3.1.

### IX.2 Le modèle par éléments finis

#### Equation à résoudre

La base du modèle est la résolution de l'équation de la chaleur, qui s'écrit en coordonnées cartésiennes (3D) [Incropera96]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} \quad (\text{IX.1})$$

où  $\rho$ ,  $k$ ,  $C_p$ ,  $T$ ,  $\dot{q}$  sont respectivement la densité [ $\text{kg.m}^{-3}$ ], la conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ], la chaleur massique [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ], la température [K] et la source interne de chaleur [ $\text{W.m}^{-3}$ ].

---

En faisant l'hypothèse que la conductivité thermique  $k$  du matériau est constante et que nous n'avons pas de source interne de chaleur, l'équation (IX.1) devient:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - k(\nabla T) = 0 \quad (\text{IX.2})$$

#### Domaine étudié

Nous avons choisi d'analyser le domaine explicité sur la figure IX.1, qui représente un échantillon de verre placé sous un outil de  $40 \mu\text{m}$  de diamètre. C'est un parallélépipède rectangle de dimensions  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ . Nous avons supposé que les étincelles sont générées aléatoirement sur la surface  $S$ , un carré de  $40 \mu\text{m}$  de côté.  $S_e$  représente la surface d'une étincelle, que nous avons modélisé par un carré de  $10 \mu\text{m}$  de côté [Jain99].

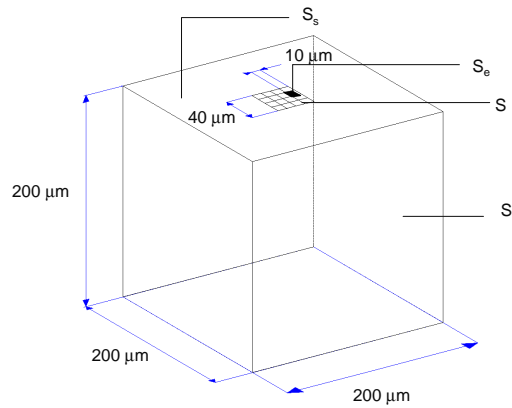


FIGURE IX.1 Domaine d'étude.  $S_i$  représente les faces latérales du parallélépipède et la face inférieure. L'indice  $i$  varie entre 1 et 5.  $S_s$  est la face supérieure du parallélépipède et  $S_e$  le lieu de l'étincelle.

Nous considérons que toutes les étincelles sont identiques. Elles sont caractérisées par la chaleur fournie  $Q_e$  [J], leur durée  $t_e$  [s] et leur surface  $S_e$  [ $\text{m}^2$ ], que nous supposons constante. Nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a aucun intervalle de temps entre chaque étincelle. La détermination de  $Q_e$  et  $t_e$  sera détaillée dans le paragraphe IX.3.

#### Conditions au bord

Les conditions au bord sont les suivantes:



1. L'isolation sur les faces latérales et inférieure du cube, notées  $S_i$  pour  $1 < i < 5$ :  $\frac{\partial T}{\partial n} = 0$  pour  $t \geq 0$ ,  $n$  est le vecteur unitaire extérieur, normal à la surface.
  2. La convection sur la face supérieure ( $S \setminus S_e$ ):  $-k \frac{\partial T}{\partial n} = H(T - T_\infty)$  pour  $0 \leq t \leq t_c$  où  $H$  est le coefficient de transfert de chaleur de la soude [ $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ], qui est supposé constant,  $k$  la conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ] et  $T_\infty$  la température du milieu environnant, égal à 298 K.
  3. Une source de chaleur  $Q_e/t_c a^2$  au niveau de la surface  $S_e$ :  $-k \frac{\partial T}{\partial n} = \frac{Q_e}{t_c a^2}$  pour  $0 \leq t \leq t_c$ , où  $a$  est la largeur d'une étincelle et  $t_c$  sa durée.
- Les conditions initiales sont  $T = T_i = 298 \text{ K}$ .

Les conditions de bords sont résumées sur la figure IX.2.

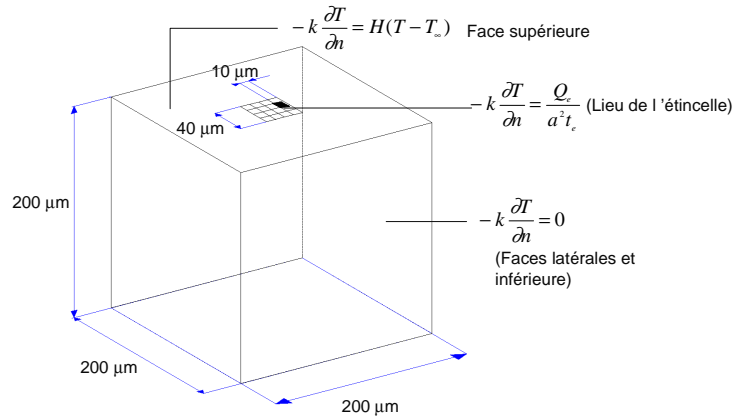


FIGURE IX.2 Conditions de bord pour la résolution de l'équation (IX.2) par la méthode des éléments finis.

#### Discrétisation du domaine

Le maillage du domaine avec des éléments tétraédriques est illustré sur la figure IX.3. Il est affiné au niveau de la surface  $S$  où les étincelles sont générées aléatoirement. La discrétisation du domaine choisie nous donne un nombre de noeuds égal à 3585 et un nombre de tétraèdres égal à 18067.

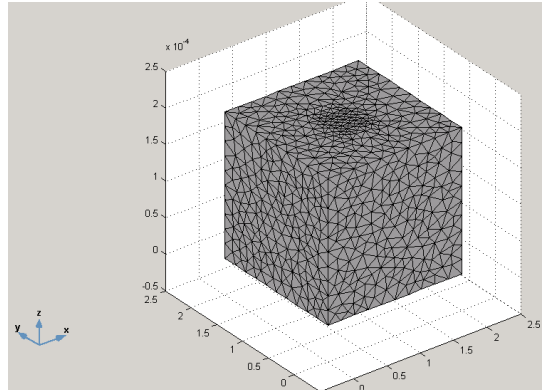


FIGURE IX.3 Maillage du domaine. Les éléments du maillage sont des tétraèdres. Les dimensions sont en [m].

#### *Hypothèses simplificatrices*

L'évolution de la température est calculée pendant un intervalle de temps  $t$  divisé en  $n$  segments de durée  $t_e$ . Les conditions initiales au temps  $t_{i+1}$  correspondent aux conditions finales du temps  $t_i$ ,  $i$  varie entre 0 et  $n$  et  $t_n = (n+1)t_e$ .

Nous supposons que le mécanisme d'usinage est purement thermique, c'est à dire que seule la chaleur fournie par les étincelles permet la dissolution du verre. L'énergie de chaque étincelle est transmise à la surface du verre et augmente localement sa température. Nous sélectionnons comme température critique, la température de ramollissement du verre,  $T_r$  ( $1093^\circ\text{K}$ ), en faisant l'hypothèse que chaque fois que cette température est atteinte ou dépassée, le matériau est «enlevé».

Nous avons utilisé pour la soude et le verre, les paramètres physiques répertoriés dans le tableau IX.1. Dans ce modèle, ces paramètres sont supposés être indépendants de la température. Les propriétés du borosilicate (Corning 7740) sont les mêmes que celles présentées dans le paragraphe II.2.5.

$H$ [ $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ]	$\rho_e$ [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]	$C_{pe}$ [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	$k_e$ [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]
24870	2230	813	1.2

TABLEAU IX.1. Paramètres physiques de la soude concentrée à 30% en masse (H) et du pyrex (Corning 7740) pour une température de 25°C [Weast79].

### IX.3 Détermination des caractéristiques des étincelles

#### IX.3.1 But

Pour déterminer les caractéristiques des étincelles, nous avons réalisé une analyse du courant pour différentes tensions. La méthode de définition des pics de courant est la même que celle présentée dans le paragraphe VIII.2.2.

#### IX.3.2 Méthode expérimentale

Aucune donnée *expérimentale* n'est disponible dans la littérature sur la chaleur fournie par les étincelles pendant le processus d'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique*. Ceci est la conséquence de deux faits: d'une part la difficulté de l'évaluation (faible taille des étincelles) et d'autre part le manque de connaissance des phénomènes physiques. Les seules données disponibles dans la littérature ont été introduites par Basak et Jain et ont été présentées dans la section IV.4.3. Ces valeurs sont théoriques et basées sur l'électroérosion. Pour rappel, les caractéristiques des étincelles en *électroérosion* et dans le processus du *SACE* sont précisées dans le tableau IX.2.

	électroérosion [Basak91]	Modèle inductif [Basak91]	Modèle aléatoire [Jain99]
Energie d'une étincelle [ $\text{J.cm}^{-2}$ ]	$2.10^3$	$6.10^5$	$3.10^4$
Durée d'une étincelle [ms]	0.1	1.7.-2.2.	0.5
Diamètre d'une étincelle [ $\mu\text{m}$ ]	100-400	80	10

TABLEAU IX.2. Caractéristiques des étincelles dans la littérature.

#### IX.3.3 Résultats de l'analyse stochastique du courant

Nous avons analysé le courant pour des impulsions de tension d'amplitude 28, 30 et 36 V. L'intérêt de ces mesures est de fournir, dans nos conditions expérimentales, des informations sur les pics de courant, que nous supposons être des étincelles.

Pour chaque type de pic de courant associé à une tension, nous pouvons déterminer son amplitude et sa durée, de même que sa distribution statistique. Nous avons fait 5000 séries d'expériences pour chaque tension, la durée des impulsions est de 20 ms. Un signal typique du courant est donné sur la figure IX.4.

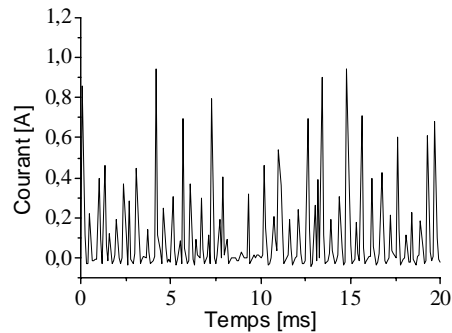


FIGURE IX.4 Exemple du courant mesuré pour une impulsion d'amplitude 30 V et d'une durée de 20 ms. La figure IX.5 donne un exemple de la distribution de l'amplitude des pics du courant à 36 V. Cette distribution est de type gaussienne.

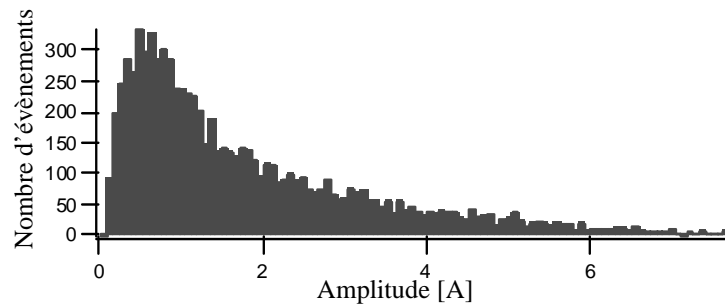


FIGURE IX.5 Distribution statistique des amplitudes des pics de courant pour une tension appliquée de 36 V. Tout comme les expériences pilotes sur les impulsions de tension, la difficulté réside dans la définition des pics pour le programme d'analyse. L'énergie fournie par chaque étincelle  $Q_e$  est donnée par la formule (IX.3):

$$Q_e = U I t_e \quad (\text{IX.3})$$

où  $U_a$  est la tension appliquée [V],  $I$  le courant [A],  $t_e$  la durée d'une étincelle [s]. Les résultats

sont résumés dans le tableau IX.3.

$U_a$ [V]	$I$ [A]	$t_e$ [ms]	$Q_e$ [J]
28	2.6	0.3	0.021
30	3	0.3	0.028
36	3.5	0.3	0.039

**TABLEAU IX.3. Caractéristiques des pics de courant pour trois tensions, 28, 30 et 36 V pour 5000 expériences de 20 ms.**

Les données que nous avons déterminées pour les étincelles à différentes tensions montrent que la durée des étincelles est constante et de 0.3 ms. Ces valeurs sont supérieures à celles de Jain (0.5 ms), qui s'est basé sur une analyse spectrale. Nous pouvons nous demander si chaque pic de courant représente effectivement une étincelle. Nous commenterons ce point dans la section IX.4.3.

A l'opposé, Basak ne suppose pas que la génération des étincelles soit continue. Son modèle «inductif» lui permet de calculer l'intervalle de temps entre deux étincelles, qui est de l'ordre de la milliseconde.

Les valeurs de  $Q_e/t_e a^2$ , introduites dans les conditions au bord des modèles existants sont présentées dans le tableau IX.4.

Modèle inductif	Modèle aléatoire	Approche stochastique
$5.10^{11}$	$6.10^{11}$	$7.10^{11}$

**TABLEAU IX.4. Bilan des valeurs de  $Q_e/t_e a^2$  [W.m<sup>-2</sup>] pour les 3 approches (Basak, Jain et la nôtre).**

Le fait que notre valeur soit supérieure aux autres valeurs théoriques peut s'expliquer par deux raisons. La première est que Basak (modèle théorique) a utilisé dans ses équations un facteur d'efficacité  $\lambda$  devant sa valeur de  $Q_e/t_e a^2$ , qui provient des données de l'électroérosion. La seconde est que Jain a pris en compte des pertes par effet Joule pour minimiser l'énergie fournie par les étincelles (cf. IV.4.3). Au travers de ces comparaisons, nous pouvons constater que même si les caractéristiques des étincelles que nous avons déterminées sont du même ordre de grandeur que les données dans la littérature, nous surestimons l'énergie fournie pour chauffer le verre si nous ne prenons pas en compte un facteur d'efficacité.

## IX.4 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

### IX.4.1 Obtention des résultats expérimentaux

Nous avons confronté nos calculs avec des mesures expérimentales. Pour ce faire, nous avons usiné des rainures d'une longueur de 1 mm avec une vitesse de 0.5 mm/s en positionnant une électrode-outil (aiguille) à la surface du verre (Pyrex). La pointe de l'électrode-outil a un diamètre d'environ 30  $\mu\text{m}$ . Nous avons ensuite mesuré au moyen de la structure flexible, présentée dans le chapitre X, la profondeur des structures.

### IX.4.2 Confrontation des résultats expérimentaux et théoriques

#### Une étincelle

Nous choisissons tout d'abord de calculer théoriquement le volume de verre enlevé par une étincelle. Par profondeur d'usinage, nous comprenons dans la cas du modèle par éléments finis, la position de l'isotherme à 1093 K. Un résultat de la modélisation est illustré sur la figure IX.6.

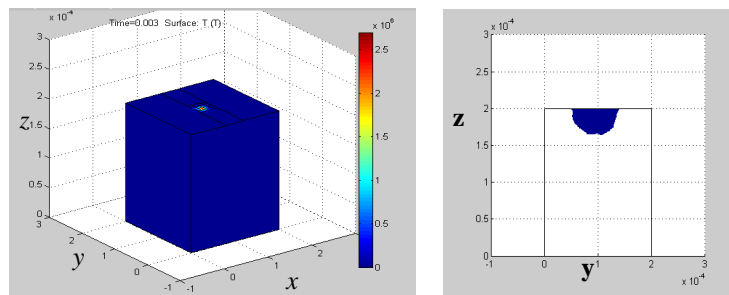


FIGURE IX.6 Résultats avec *Femlab* après une étincelle. A gauche, vue générale de la distribution de température, seul le dernier point d'impact est visible. A droite, coupe selon (z-y) du parallélépipède et isotherme à 1093 K. Les dimensions sont en [m].

Les résultats de la modélisation sont présentés dans le tableau IX.5. Le volume de verre enlevé est calculé à partir de la position de l'isotherme à 1093 K. Pour comparer avec les résultats présentés par Basak, nous avons converti ce volume en une vitesse d'usinage, exprimé en [ $\text{mg} \cdot \text{mm}^{-1}$ ] selon la formule:

$$\dot{m} = \frac{\rho_v V_v 60}{t_c} \quad (\text{IX.4})$$

où  $\rho_v$  est la densité du verre [ $\text{kg.m}^{-3}$ ],  $V_v$  le volume de verre enlevé par une étincelle [ $\text{m}^3$ ] et  $t_c$  la durée de l'étincelle [s].

U [V]	Position de l'isotherme 1093 K [ $\mu\text{m}$ ]	$\dot{m}$ [ $\text{mg.mn}^{-1}$ ]
28	36	21
30	39	27.6
36	40	29.8

TABLEAU IX.5. Position de l'isotherme à 1093 °K après une étincelle pour les trois tensions (28, 30 et 36 V) et calcul de la vitesse d'enlèvement de matière  $\dot{m}$ .

Nos valeurs sont 10 fois supérieures à celles déterminés par Cook expérimentalement (Pour rappel  $1.5 \text{ mg.min}^{-1}$  dans une solution de NaOH 35% pour une électrode-outil de 1.6 mm de diamètre et une tension de 30V [Cook73]). Ceci valide l'idée de l'utilisation d'un facteur d'efficacité à prendre en compte dans les équations. Jain a donné un coefficient de 0.1 c'est à dire seule 10% de la chaleur de l'étincelle est fournie à la pièce. En électroérosion  $\lambda$  est de 0.5-0.8 [Basak91].

#### Plusieurs étincelles

Si maintenant nous étudions l'effet de 1500 étincelles. Les profondeurs des isothermes sont mentionnées dans le tableau IX.6.

U [V]	Profondeur usinage Expérimentation [ $\mu\text{m}$ ]	Profondeur maximale de l'isotherme 1093 K [ $\mu\text{m}$ ]
28	< 5 $\mu\text{m}$	$34.4 \pm 2$
30	$34.2 \pm 3.7$	$34.7 \pm 3$
36	$37.5 \pm 4.1$	$34.9 \pm 5$

TABLEAU IX.6. Comparaison entre les résultats théoriques et les données expérimentales.

Les profondeurs de l'isotherme varient de quelques microns en passant de 1 à 1500 étincelles. Ces résultats sont à prendre avec précaution car notre modèle ne permet pas de simuler la disparition du verre après qu'il ait été fondu. Il est vrai que nous pouvons nous attendre à une limitation de la profondeur d'usinage, cela s'explique par la dissipation de la chaleur dans le verre. Cette observation est en accord avec la remarque de Jain qui parle dans son article de profondeur limite de pénétration [Jain99]. A titre d'exemple, Jain avec son modèle trouve une profondeur d'usinage de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ .

Nos résultats théoriques sont supérieurs à nos résultats expérimentaux. Une explication possible serait que les constantes thermiques, qui interviennent dans l'équation de la chaleur sont supposées constantes. Nous surestimons les caractéristiques des étincelles et notamment leur durée puisque elles sont supposées être consécutives.

Pour la tension la plus faible, 28 V, le modèle thermique n'est pas convaincant. Cet élément signifie peut être que l'usinage à cette tension n'est pas purement thermique. Une autre différence entre les profondeurs expérimentales et théoriques est ainsi liée au fait que ces dernières ne prennent pas en compte l'aspect chimique de l'usinage, même s'il n'est que de quelques microns.

La formule donnée par Basak (formule IV.14) pour un solide semi-infini donne une position de l'isotherme pour la température de ramollissement supérieure aux données expérimentales. Pour le modèle de Basak, les conditions de bord sont l'isolation sur toutes les surfaces. La position de l'isotherme à 1093 K pour le modèle semi-infini est de 100  $\mu\text{m}$ , toutefois les pertes par convection ne sont pas prises en compte. Cet élément pourrait expliquer pourquoi nous obtenons des valeurs plus élevées avec cette théorie.

#### IX.4.3 Conclusion

L'analyse de notre modèle suggère principalement deux choses. Tout d'abord, il faudrait ajouter un coefficient d'efficacité devant  $Q_e$  comme dans le chapitre VIII car toutes les étincelles ne provoquent pas l'enlèvement de matière. Pour estimer ce coefficient, une autre approche consiste à percer un trou dans du verre et à faire une analyse stochastique du courant simultanément pendant l'usinage. La mesure de la température après usinage et la pesée de la lamelle permettront de faire un bilan énergétique. Nous pourrions ainsi constater que la majorité de l'énergie fournie au système est perdue par convection.

Une question reste en suspens: Quels sont les pics de courant qui correspondent à un enlèvement de matière? Pour l'identification de ces pics de courant «efficaces», une approche consisterait à positionner un capteur de lumière à proximité de l'électrode-outil et à mesurer le courant entre les deux électrodes en parallèle. Un résultat est présenté sur la figure IX.7.



Le pic de courant semble être suivi d'un pic de lumière. Ces premières mesures sont encourageantes, mais il est difficile de trouver la corrélation entre courant et étincelles. Une étude plus rigoureuse devra être menée pour continuer dans cette voie (vérification de la simultanéité des deux signaux).

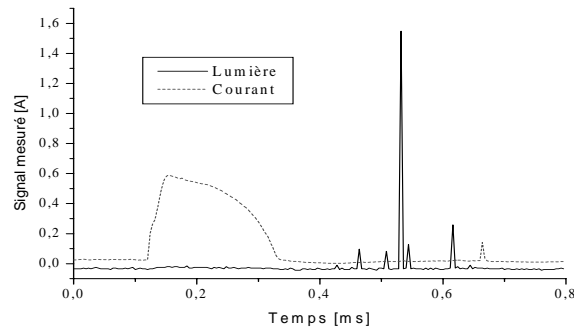


FIGURE IX.7 Comparaison du courant et de la lumière mesurés pour une tension de 30 V. La fréquence d'échantillonnage des mesures est 250 kHz et le nombre d'échantillons est de 200.

### IX.5 Bilan

Ce modèle donne une bonne approximation de la profondeur d'usinage, mais pas de la vitesse d'enlèvement de matière, car nous avons supposé que toutes les étincelles enlevaient la même quantité de verre et qu'elles avaient une durée de l'ordre de 0.3 ms. Il faudrait rajouter un «coefficient d'efficacité» du processus, devant  $Q_e$  pour pondérer les effets des étincelles sur l'enlèvement de matière. Il s'agit de faire le même raisonnement que dans le chapitre VIII lors des expériences sur les impulsions de tension.

Nous avons proposé une nouvelle méthode pour déterminer les caractéristiques (amplitude et durée) des étincelles. Les données obtenues sont proches de celles présentées dans la littérature. Une méthode d'analyse plus fine des pics devra être utilisée dans l'avenir pour estimer le temps moyen entre deux pics de courant et en déduire ainsi une fréquence de décharge plus réaliste. Enfin, une donnée reste encore obscure et concerne la taille des étincelles. Nous pouvons nous interroger sur la validité du critère de température limite ( $T_p$ ). Nous avons pris comme Jain, la température de ramollissement du verre, alors que Basak a pris la température de fusion (cf. section IV.4.3). Il faudrait expérimenter des verres avec des températures de ramollissement différentes pour essayer de valider cette hypothèse.



# CHAPITRE X

## *Applications*

---

### **X.1 Introduction**

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié le processus d'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* et notamment les étapes permettant le déclenchement de la phase d'étincelage, nécessaire au micro-usinage du verre. Dans ce chapitre, nous allons voir comment utiliser l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* (ou *SACE*) pour microstructurer le verre. Les expériences de voltamétrie du chapitre VII, nous ont permis de mieux comprendre le comportement du courant avant la phase d'étincelage. Nous allons mettre à profit les conclusions en préambule du micro-usinage.

Ce chapitre présentera tout d'abord la conception d'un prototype mécanique mettant en oeuvre la technique du *SACE*. Puis, nous nous intéresserons à l'implémentation des données de voltamétrie sur la machine pour améliorer le processus d'usinage. Enfin nous terminerons en montrant quelques exemples de microstructuration du verre par le *SACE* (Spark Assisted Chemical Engraving) sur ce prototype.

### **X.2 Développement d'un prototype pour le SACE**

#### **X.2.1 Contexte**

Au sein de notre laboratoire, nous avons développé un prototype mécanique pour implémenter la technique du *SACE*. Son but est double. D'une part la fabrication de micro-outils par *WEDG* (*Wire ElectroDischarge Grinding*) et d'autre part l'utilisation de ces mêmes micro-outils pour usiner des microstructures dans le verre (pyrex) avec le *SACE*.

Le micro-usinage du verre requiert une grande précision. L'avantage d'usiner les électrodes-

---

outils sur une même machine est de pouvoir réduire les erreurs dues au montage. Selon la précision attendue des axes, les outils usinés par *WEDG* peuvent avoir des diamètres jusqu'à quelques dizaines de microns [Masuzawa85].

L'intérêt d'un tel équipement est la possibilité de pouvoir faire du prototypage rapide de micro-systèmes pour l'analyse chimique (*micro-TAS* en anglais). Ce prototype a pour but de proposer une alternative (ou une technique complémentaire) à l'emploi des techniques de salle blanche. L'avantage du *SACE* par rapport à celles-ci est l'absence de masque (grâce à une attaque localisée autour de l'électrode-outil) et l'emploi de produits chimiques moins dangereux (cf. chapitre III). De plus, le *SACE* est une technique flexible, tout comme le laser et montre ainsi tout son intérêt dans la phases de recherche (Optimisation des designs des micro-réacteurs par exemple). Enfin, la vitesse d'usinage de  $0.5 \text{ mm}^3/\text{mn}$  n'est pas le moindre de ses attraits, de même que le coût. Nous pouvons noter que l'usinage se fait de façon anisotrope dans le verre.

### X.2.2 Configuration mécanique du prototype

La structure mécanique est composée de trois tables (x, y et z), de chez *Owis*<sup>®</sup>, comme présenté sur la figure X.1. Ces axes ont une course de 100 mm et une répétabilité de 2  $\mu\text{m}$ .

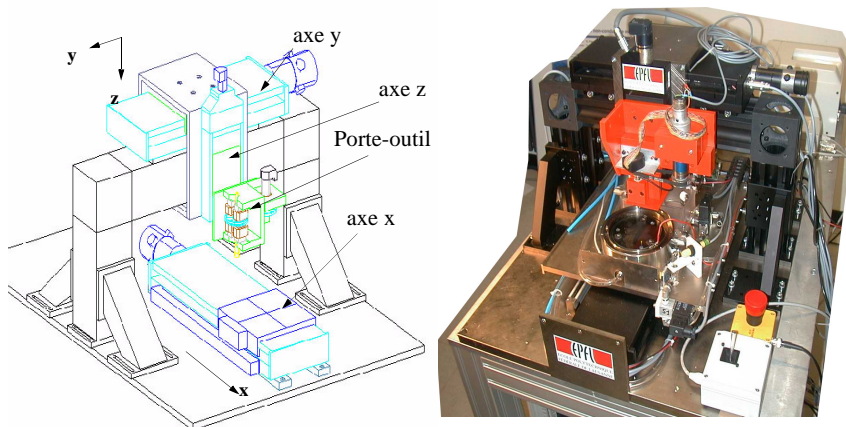


FIGURE X.1 Vue générale du prototype. A gauche, schématique du prototype, les 3 axes (x, y et z) sont représentés. A droite, photographie du prototype.

Le porte-outil est monté sur l'axe z. Il peut être soit une «micro-broche», avec une pince pour fixer l'électrode-outil, soit une structure flexible (cf. Figure X.2). Cette dernière a pour avantage de permettre non seulement la fixation de l'électrode-outil mais aussi la mesure de la force qui s'exerce sur l'électrode-outil pendant l'usinage [Wüthrich99].

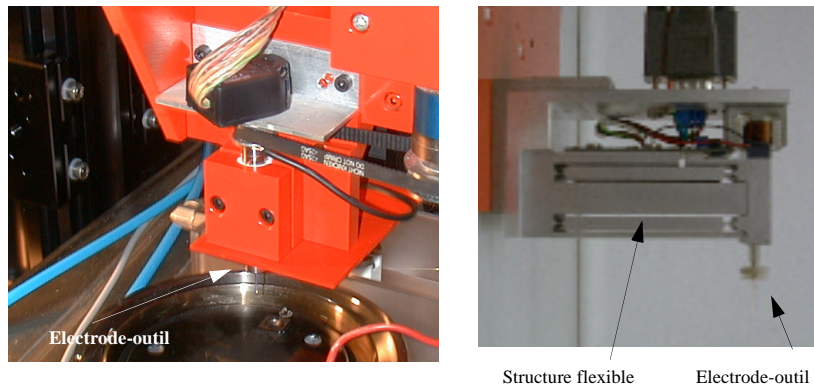


FIGURE X.2 Les deux porte-outils. A gauche, la «micro-broche» utilisée pour l'usinage de structures 3D. A droite, la structure flexible utilisée pour mesurer la profondeur des structures.

Les bacs pour l'usinage sont fixés sur l'axe x du prototype mécanique. Leur montage est illustré sur la figure X.3. Ils sont directement remplis avec de l'huile ou de la soude suivant les applications (respectivement pour le WEDG ou le SACE).

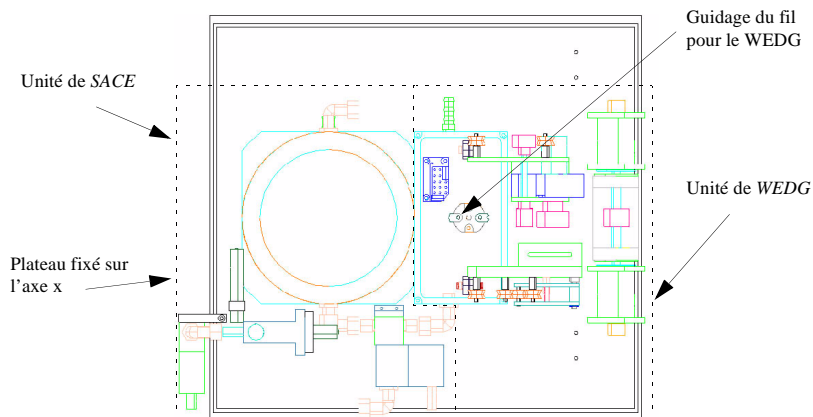


FIGURE X.3 Schématique du plateau, fixé sur l'axe x du prototype et qui supporte les deux bacs pour le WEDG et pour le SACE.

La figure X.4 présente une photographie du plateau, où nous pouvons distinguer les deux unités.

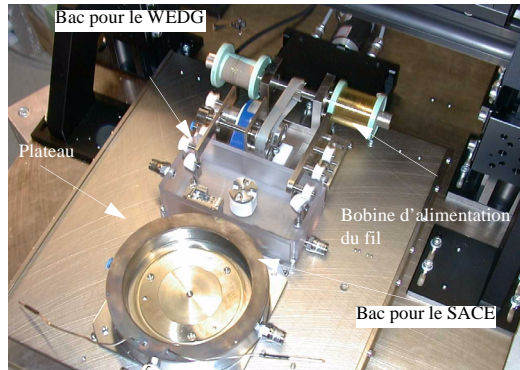


FIGURE X.4 Photographie du plateau et des deux unités d'usinage (SACE et WEDG).

### X.2.3 Contrôle du prototype

Le contrôle des axes est digital. Il est effectué via un DSP (Texas-Instrument). Un contrôle *PID* est implémenté en combinaison avec une compensation «feed-forward» [Langen02]. La figure X.5 illustre les éléments contrôlés par l'utilisateur sur le prototype. Pour une présentation plus détaillée sur le principe du contrôle des axes, le lecteur pourra se référer à la contribution de Langen [Langen02]. Le générateur est également contrôlé en tension via le DSP. Le courant, qui circule entre les deux électrodes est mesuré par un capteur de courant et directement enregistré. Un code CNC a été développé pour générer des trajectoires linéaires et circulaires pour microstructurer du verre [Langen02]. Un exemple de ligne de commande pour un déplacement linéaire en  $x$  de 5 mm est présenté ci-dessous. La vitesse de l'axe  $v$  (1 mm/s), la tension  $t$  (30 V), le courant dans la cellule  $i$  (0.1 A) ainsi que l'écart-type admissible pour le courant  $f$  (0.02 A) sont également spécifiés.

g01x5yzv1t30i0.1f0.02 (X.1)

Les axes sont asservis sur la mesure du courant et la valeur du courant doit être comprise entre  $i + f$  et  $i - f$  pour que les axes soient déplacés.

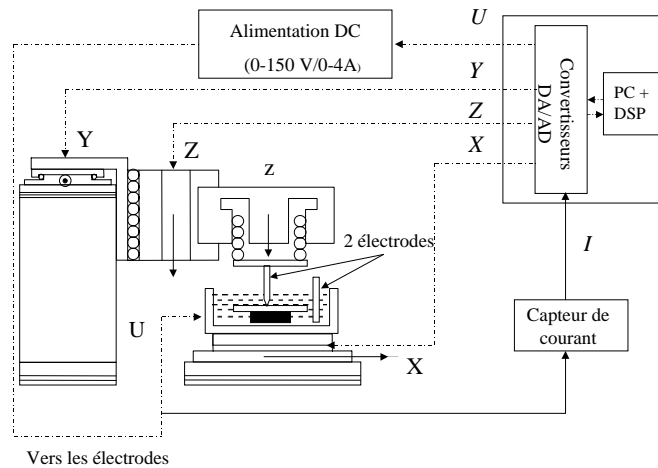


FIGURE X.5 Schématique du contrôle du prototype. La structure flexible est représentée en tant que porte-outil. Les pointillés indiquent les données imposées et les traits pleins les données mesurées.

La nouveauté par rapport aux prototypes développés précédemment au sein de notre laboratoire est le contrôle du courant pendant le micro-usinage. Le premier prototype construit en 1996 [Lehmann96], permettait le perçage du verre en appliquant une force constante sur l'électrode-outil, au moyen d'un ressort. Avec cette technique, d'excellents états de surface ont pu être obtenus (cf. figure IV.11.a). Cette approche a été poursuivie en employant la structure flexible, qui permet d'usiner à *force constante* et là encore des états de surface comparables à ceux obtenus par gravure par voie humide ont pu être observés.

### X.3 Expériences sur le prototype

#### X.3.1 Données technologiques

L'utilisation du *SACE* en tant que technique d'usinage n'est envisageable que s'il existe un minimum de données technologiques sur le processus. La première partie de notre travail a donc porté sur cet aspect.

##### *Profondeur des structures dans le pyrex*

Nous avons usiné différentes rainures en plaçant l'électrode-outil (une aiguille) à la surface de

l'échantillon de verre (pyrex) pour des tensions comprises entre 25 et 35 V. Dans un deuxième temps, nous avons mesuré avec la structure flexible, présentée sur la figure X.2, la profondeur des canaux. Le tableau X.1 regroupe ces données.

Tension [V]	Profondeur des structures [ $\mu\text{m}$ ]
25	$22.7 \pm 3.8$
30	$25.3 \pm 1.8$

TABLEAU X.1 Données technologiques sur le SACE à 25 et 30 V [Fascio99].

Ce tableau s'interprète comme suit. Si la tension appliquée entre les deux électrodes est de 30 V par exemple, la distance minimale entre la plaque de pyrex et l'extrémité de l'électrode-outil doit être inférieure à 25  $\mu\text{m}$  pour que l'usinage soit possible. Si la distance entre les deux est de 20  $\mu\text{m}$ , la profondeur de la structure sera de 5  $\mu\text{m}$ . L'incertitude sur les mesures à 25 V pourrait indiquer que l'usinage n'est pas seulement thermique dans cette phase, c'est à dire que nous sommes à la limite entre la phase de dégagement gazeux et la phase d'étincelage (cf. figure X.6). Nous avons fait des mesures à 35 V, mais une grande dispersion dans les mesures est apparue. Ce résultat est rapproché des observations de Yang, qui a constaté que la rugosité des structures augmente avec la tension à partir de 37.5 V [Yang01]. Nous pouvons émettre l'hypothèse que pour les tensions élevées l'usinage est purement thermique et l'effet de polissage chimique est absent. Ce qui a pour conséquence de diminuer la précision d'usinage.

Cette section, nous a permis d'apporter quelques données technologiques sur le SACE. Ainsi, nous avons pu voir que le *gap* est de 25  $\mu\text{m}$  environ pour une tension appliquée de 30 V avec une aiguille comme électrode-outil. Ces données sont rarement présentées dans la littérature.

### X.3.2 Amélioration des conditions d'usinage à partir des mesures de voltamétrie

En voltamétrie, nous avons pu vérifier que la phase d'étincelage est précédée d'une phase de limitation du courant à un niveau plus élevé comme l'illustre la figure X.6. Le but de ce paragraphe est de présenter la façon dont nous pouvons utiliser les mesures voltamétriques pour contrôler le bon déroulement de l'usinage.

La philosophie du contrôle est de mesurer le courant qui circule dans la cellule et d'asservir les moteurs en fonction de cette mesure du courant. Si nous reprenons les mesures de voltamétrie



comme illustré sur la figure X.6. Dans la phase de dégagement gazeux, notée (A), l'usinage n'est pas possible, il ne peut être effectif que dans la phase (B). L'avance de l'électrode-outil ne peut donc être effectuée que lors de la phase (B). L'algorithme de contrôle de l'avance de l'outil doit donc intégrer comme paramètre la mesure du courant. Il doit prendre en compte un seuil de courant à ne pas dépasser, afin de vérifier qu'il y a bien des décharges électriques.

L'utilisation du balayage en tension avant l'usinage permet de définir les conditions d'étincelage ( $U_c$ ,  $I_c$ ) en fonction des conditions expérimentales (géométrie, solution, etc.). Pour aller plus loin, nous avons défini une valeur moyenne du courant  $i$  et un écart-type  $f$  et nous avons essayé de comparer les états de surface en fonction de l'écart type défini précédemment.

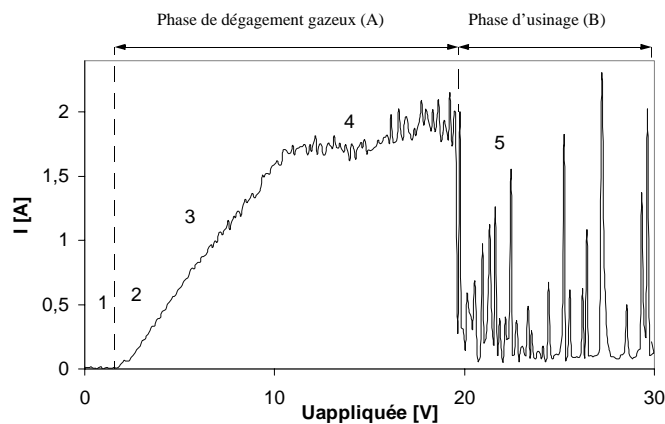


FIGURE X.6 Voltammogramme avec la définition de la phase d'usinage (ou dite d'étincelage).

La comparaison des états de surface en fonction du courant moyen fixé n'a pas été concluante. Il est encore tôt dans cette recherche pour conclure sur l'intérêt de l'application d'un faible courant pendant l'usinage et comprendre ces implications au niveau de l'état de surface. Le fait de fixer le courant devrait permettre de modifier les mécanismes de formation des bulles de gaz. Une nouvelle approche serait de travailler à courant constant et non plus à tension constante.

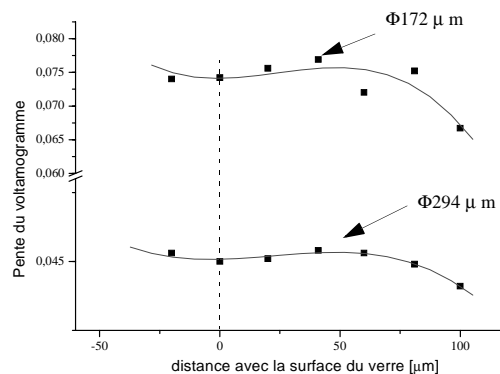
### X.3.3 Détection de la surface du verre

Dans les expériences de voltamétrie, nous avons étudié les fondements électrochimiques du

procédé. Ces expériences ont mis en lumière la corrélation entre la surface de l'électrode-outil et la résistance  $R_2$  dans la phase (3) (cf. § VII.3.4). Nous allons faire des balayages en tension et estimé à partir des mesures (U-I), la pente des voltammogrammes  $P_2$  [ $\Omega^{-1}$ ].

Nous avons fixé des échantillons de verre (Pyrex) au fond du bac et fait varier la distance entre la pointe de l'électrode-outil et le verre de  $100 \mu\text{m}$  à  $-40 \mu\text{m}$ . Pour chaque hauteur, nous avons calculé la pente du voltamogramme ( $P_2=1/R_2$ ) entre 2.5 et 10 V (phase ohmique du voltamogramme) pour une vitesse de balayage de 1V/s. Ces expériences ont été réalisées avec des outils cylindriques de diamètre 172 et 294  $\mu\text{m}$ .

Les variations de la pente pour les deux électrodes-outils sont regroupées sur la figure X.7. La pente des voltammogrammes présente une inflexion lors de l'approche du verre, qui est due à la stabilisation de la surface de l'électrode-outil.



**FIGURE X.7** Valeurs de la pente du voltamogramme en fonction de la distance entre la surface du verre et l'extrémité de l'électrode-outil, cylindrique, pour deux diamètres 172 et 294  $\mu\text{m}$ . Les deux courbes de tendance sont des polynômes d'ordre 3.

Nous pouvons constater que la variation des pentes du voltamogramme peut être décrite par une loi polynomiale du 3<sup>ième</sup> ordre. Le point d'inflexion apparaît à 25  $\mu\text{m}$  de ce que nous supposons être la surface du verre. Ce point d'inflexion permet de détecter la surface du verre. La voltamétrie pourrait être un outil intéressant pour déterminer la position de la surface du verre avant de faire un usinage en calculant la pente des voltammogrammes jusqu'à obtenir un point d'inflexion. L'inconvénient est la précision dans les mesures. L'avantage est l'absence de capteurs

---

électroniques dans un environnement corrosif.

## X.4 Les structures réalisées

### X.4.1 Introduction

Dans la littérature, quelques applications d'usinage du verre par la technique du *SACE* ont été présentées [Esashi90]. Dans le cadre de ce travail, nous avons multiplié les usinages pour montrer la possibilité d'utiliser le *SACE* comme une alternative intéressante pour réaliser des microstructures dans du verre.

Toutes ces structures ont été réalisées en appliquant une tension constante entre les deux électrodes. Les deux électrodes baignent dans une solution de soude concentrée à 30% en masse. L'électrode-outil est une électrode en carbure de tungstène usinée par *WEDG* ou une aiguille en acier inoxydable et la contre-électrode une plaquette en platine, de surface très supérieure à celle de l'électrode-outil. Nous avons remarqué que pour les électrodes de faible dimension ( $\Phi < 100 \mu\text{m}$ ), le carbure de tungstène (WC) est détérioré pendant la phase d'étincelage (électrode-outil noircie). Une explication de cet endommagement serait peut-être la modification de la structure du matériau à haute température (précipitation des carbures).

Le perçage de trous a été généré sans contrôle du courant. L'usinage a été réalisé en programmant la descente de l'électrode-outil et en supposant que l'enlèvement de matière était de 25  $\mu\text{m}$  supplémentaire à chaque avancée pour une tension appliquée de 30V.

### X.4.2 Système d'analyse micro fluidique<sup>2</sup>

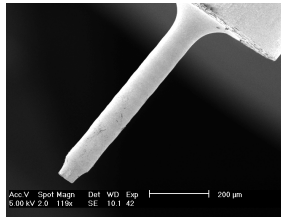
Une première contribution est l'utilisation du *SACE* en parallèle avec une autre technologie, ici la gravure par voie humide [Daridon01].

Daridon a choisi cette technique, car il désirait percer des microtrous de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* a été préféré aux ultra-sons et au jet

---

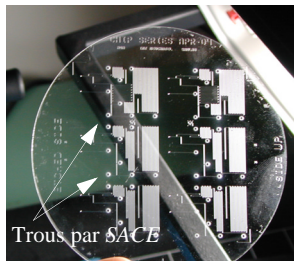
2. micro-TAS en anglais, Micro-Total Analysis System.

d'eau qui permettent de réaliser des trous jusqu'à un diamètre de 300  $\mu\text{m}$ . L'électrode-outil de diamètre de 100  $\mu\text{m}$  est présentée sur la figure X.8. Son extrémité était conique, afin d'obtenir d'une part une localisation des étincelles à cet endroit et d'autre part d'améliorer l'écoulement de l'électrolyte.



**FIGURE X.8** Image SEM de l'électrode-outil en carbure de tungstène de diamètre 100  $\mu\text{m}$  utilisée pour le perçage des trous.

Le facteur de forme des trous (*aspect ratio*, en anglais) est de 3, la vitesse de perçage de 30  $\mu\text{m/s}$ . Le wafer avec les microtrous est présenté sur la figure X.9. Un mouvement de va-et-vient a été inculqué à l'électrode-outil pour améliorer le flux de soude.



**FIGURE X.9** Exemple d'utilisation du SACE en combinaison avec une autre technique (ici la gravure par voie humide). Les trous sont percés par SACE et les canaux réalisés par gravure (Image IMT, Neuchâtel).

Le temps d'usinage pour chaque trou est de 2 mn environ, car l'électrode-outil progresse par pas de 50  $\mu\text{m}$  et entre chaque pas elle est « sortie » de la cavité pour permettre à la soude de pénétrer. Les trous sont de forme conique comme l'illustre la figure X.10 a). Daridon a mentionné que le diamètre des trous diminue de 1  $\mu\text{m}$  tous les 25  $\mu\text{m}$ . le diamètre d'entrée du trou de la figure X.10 a) est de 390  $\mu\text{m}$  en entrée et de 370  $\mu\text{m}$  en sortie. La qualité de surface des trous obtenue est bonne comme l'atteste la figure X.10 b).

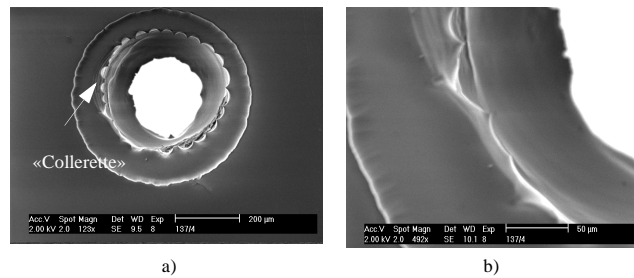


FIGURE X.10 a) Image SEM d'un trou sur le wafer de la figure X.10. Son diamètre est de 390  $\mu\text{m}$  à l'entrée. b) Zoom sur l'état de surface à l'entrée du trou.

Les «collerettes», qui apparaissent à l'entrée du trou pourraient être liées à l'éclatement des bulles de gaz. La circularité des trous peut être améliorée en faisant tourner l'électrode-outil. Suivant la forme des électrodes-outils la cylindricité des trous peut être améliorée. Avec une électrode-outil de forme cylindrique moins de «collerettes» sont observées. Une explication serait que pour un outil de forme cylindrique les étincelles sont générées sur les bords de l'électrode-outil où le champ électrique est le plus intense.

Pour des trous de faibles diamètres (150  $\mu\text{m}$ ), un excellent état de surface peut être observé, comme l'illustre la figure X.11. La tension était de 30 V et la vitesse d'avance de l'électrode-outil (axe z) était de 10  $\mu\text{m/s}$ .

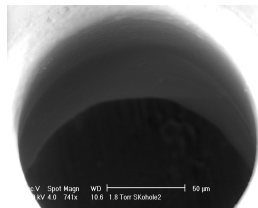


FIGURE X.11 Image SEM de l'état de surface d'un trou de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre percé à une tension de 30 V et sans rotation de l'électrode-outil.

Si nous regardons la sortie des trous, des craquelures peuvent apparaître qui attestent de la nature mécanique de l'usinage (cf. figure X.12). Quand l'électrode-outil descend profondément dans le verre, la soude peut difficilement accéder au voisinage de l'électrode-outil pour deux

raisons: sa viscosité et la haute température autour de la pointe de l'électrode-outil. L'usinage n'est alors plus électrochimique ou thermique, mais mécanique, puisque l'électrode-outil continue de descendre, malgré la déficience en soude. Cet état de surface peut être amélioré en arrêtant la tension avant la fin du perçage (20  $\mu\text{m}$  environ) [Lehmann96]

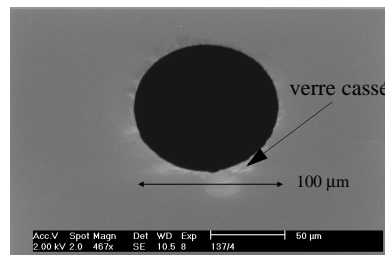


FIGURE X.12 Image SEM d'un trou du wafer de la figure X.9.

Nous n'avons pas mesuré la rugosité des surfaces, Yang annonce une rugosité  $R_a$  inférieure au micron [Yang01]. Il faudrait également pousser la recherche dans l'analyse de la reproductibilité des diamètres des trous.

#### X.4.3 Micro-usinage de rainures

La figure X.13 montre un exemple de rainures réalisées dans du *pyrex*, avec une aiguille comme électrode-outil ( $U=30\text{V}$ ). Cette structure a été réalisée sans «feed-back» du courant.

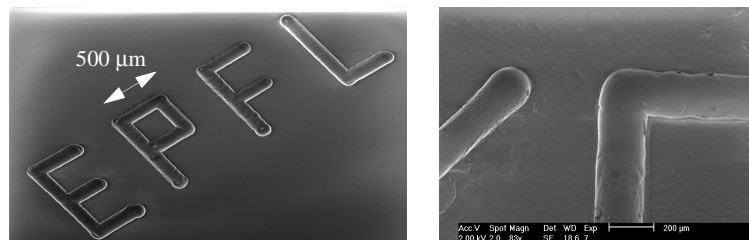


FIGURE X.13 A gauche, exemple d'usinage de rainures dans du *pyrex* ( $U=30\text{V}$ ). Les points de départ sont visibles sous la forme de points à l'extrémité des canaux. A droite, agrandissement du coin d'une lettre (test).

Si nous clivons des rainures, que nous avons usinées à 30 V, nous observons une structure en forme de U comme l'illustre la figure X.14. Dans l'état actuel de la recherche, il est nous est

difficile de contrôler la forme des rainures usinées, que les outils soient de forme conique ou cylindrique.

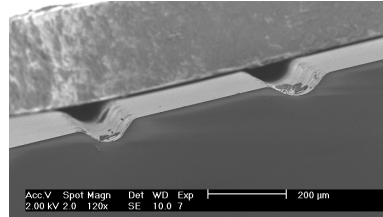


FIGURE X.14 Clivage de deux rainures et exemples de deux profils obtenus.

#### X.4.4 les microréacteurs

L'avantage du prototype présenté dans la section X.2 est de pouvoir usiner des structures en trois dimensions. Dans le paragraphe précédent, un exemple a été présenté (cf. Figure X.13). Ce paragraphe présente une microstructuration du verre comprenant l'usinage de trous et de rainures. Contrairement aux essais de perçage, les rainures ont été réalisées en contrôlant le courant selon la commande présentée dans la section X.2.3. La valeur du courant était de  $0.05 \pm 0,02$  A. L'idée est d'avoir une faible valeur du courant pour mieux contrôler l'état de surface des microréacteurs. Afin d'étudier la faisabilité du *SACE* pour la fabrication de microréacteurs, nous avons réalisé différents tests, l'un d'entre eux est présenté sur la figure X.15. L'état de surface du canal central est rugueux et atteste du manque de contrôle du film de gaz. L'électrode-outil était une aiguille et sa vitesse d'avance (en x, y) de 0.05 mm/s à la surface du verre. La tension appliquée entre les deux électrodes était de 30 V (constante) et la profondeur de la structure de 25  $\mu\text{m}$  environ après un seul passage.



FIGURE X.15 Microréacteur en forme de y usiné par *SACE*. Le diamètre des trous est de 200  $\mu\text{m}$ , la longueur des deux canaux pour l'arrivée des liquides de 1600  $\mu\text{m}$  et la longueur du canal de mélange de 3250  $\mu\text{m}$ .

Dans le cadre de la même collaboration, des structures plus complexes ont été créées, comme illustré sur la figure X.16. Les conditions d'usinage sont les mêmes que pour le microréacteur de la figure X.15.

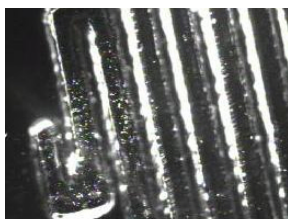


FIGURE X.16 Détail d'un microréacteur usiné par SACE.

Les résultats sont d'un intérêt certain d'un point de vue pratique. Ils montrent que la SACE est une technique que l'on peut prendre en compte pour fabriquer des micro-canaux et surtout des trous. L'état de surface obtenu est souvent rugueux et la répétabilité des structures n'est pas très bonne, ainsi quelques fois, l'usinage n'est pas effectif. Une explication possible peut être la non-planéité du support. Le *gap* nécessaire pour le micro-usinage du verre est de 25  $\mu\text{m}$  (à 30V) et même une faible erreur de positionnement de l'électrode-outil à la surface du verre rend impossible l'usinage. Nous mettons ainsi le doigt sur un des problèmes lors de l'usinage, qui est lié à la fixation des échantillons et à la détection de la surface du verre. Nous avons vu que les voltammogrammes permettent de préciser la position de l'échantillon par rapport à l'extrémité de l'électrode-outil. Toutefois des efforts restent à fournir pour améliorer ces deux éléments.

#### X.4.5 Bilan

Actuellement, l'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* offre une alternative intéressante pour percer des trous par rapport aux techniques traditionnelles, qui ne peuvent pas toujours atteindre les petits diamètres avec une bonne qualité de surface (cf. X.11). La principale limitation est le diamètre de l'électrode-outil. Nous avons mentionné dans la section X.2 que le diamètre minimum des électrodes-outils usinés était de 10  $\mu\text{m}$ : le diamètre minimal d'un trou au travers un wafer sera de 60  $\mu\text{m}$  environ.

Une amélioration de la qualité de surface pourrait être apportée en utilisant une tension pulsée



plutôt qu'une tension constante. Comme nous l'avons vu dans la section (VIII.2), quand une impulsion de tension est appliquée entre les deux électrodes, il faut à peu près 10 ms pour que le film de gaz se constitue autour de l'électrode-outil. Nous pouvons envisager d'appliquer lors de l'usinage des impulsions de 20 ms environ, qui permettraient de n'avoir que quelques étincelles (cf. figure VIII.3). L'idée est de pouvoir mieux contrôler l'état de surface généré.

Nous avons également constaté, comme cela a été mentionné dans la littérature, que le perçage est amélioré quand l'électrode-outil est en rotation. Une hypothèse est la modification de l'hydrodynamique, peut être arrivons nous à créer un film comprimé autour de l'électrode, qui empêche la formation de collerettes (cf. figure X.10.a)).

### X.5 Perspectives pour d'autres matériaux

Tout d'abord, nous avons fait des essais de perçage dans du rubis. Contrairement au verre, le rubis présente une orientation cristallographique. Nous avons essayé de percer un palier en rubis. Une profondeur limite est apparue pendant l'usinage, peut être liée à la formation d'une couche de passivation à la surface du matériau. L'orientation cristallographique de l'échantillon est également visible au fond du trou usiné comme l'atteste la figure X.17. Cette profondeur limite serait liée à la formation d'une couche de passivation à la surface du matériau.

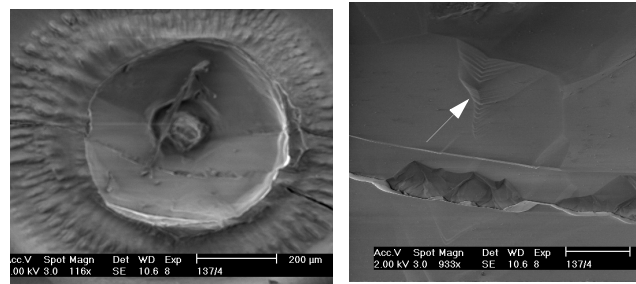


FIGURE X.17 A gauche, échantillon de rubis après usinage par le SACE à une tension de 40 V dans une solution de soude. A droite, grossissement sur le centre du trou. La flèche indique l'apparition de l'orientation cristallographique de l'échantillon (d'après [Buchilly00]).

Pour éviter le problème de la formation de la couche de passivation, l'électrolyte a ensuite été changé. Nous avons choisi d'utiliser un mélange d'acide sulfurique et phosphorique, qui atta-

que le rubis [Berkenblit70]. Aucun résultat n'a pu être observé, peut être cela est dû la température de fusion élevée de ce matériau (2320°C). En effet, les propriétés thermiques du matériau joue un rôle non négligeable et le rubis possède des caractéristiques très différentes du verre (température de ramollissement à 2070°C)<sup>3</sup>.

L'*usinage par étincelage assisté par attaque chimique* n'est pas optimal pour percer du rubis. Les paramètres ( $U_c$ ,  $I_c$ ) restent encore à définir. La principale difficulté par rapport au micro-usinage du verre résiderait dans l'orientation cristallographique des échantillons ou la température de fusion plus élevée du matériau.

Nous avons également essayé de percer des trous dans du silicium. Tout comme pour le rubis, les résultats ne sont pas concluants. Des craquelures sont apparues au niveau du trou. Les paramètres n'étant pas complètement maîtrisés, il est encore trop tôt pour tester cette technique sur le silicium.

L'utilisation du *SACE* pour usiner d'autre types de matériau est possible, mais les paramètres sont à optimiser (forme des électrodes, nature et concentration de la solution). Une recherche systématique devra être réalisée.

## X.6 Conclusion

Ce chapitre illustre la mise en application du *SACE*. C'est technique intéressante et compétitive pour percer des trous dans le verre. L'emploi du *SACE* réduit ainsi de façon drastique les temps de perçage (2 mn). Pour usiner des rainures, il reste encore à créer une base de données technologiques du *SACE*. Les surfaces sont trop «rugueuses», pour que la technique soit utilisée de façon systématique.

Pour les microréacteurs, cette technique est avantageuse pour structurer rapidement un design. La rugosité des rainures augmente les turbulences dans les canaux, mais empêche de bien contrôler les dimensions désirées.

---

3. Données extraites de la brochure de l'association suisse des fabricants de pierre d'horlogerie (1988).

Le *SACE* paraît être un outil précieux pour faire du prototypage plutôt que des microstructures en série. Une amélioration consisterait à employer plusieurs électrodes en parallèle pour réaliser des microstructures. Le *LIGA* permettrait de fabriquer de tels outils.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les technologies tendent à la miniaturisation. Des applications telles que les capteurs de pression ou les micropompes peuvent être envisagées pour tester l'efficacité du *SACE*. De façon générale, les *bioMEMS*<sup>4</sup> pourraient offrir des débouchés potentiels pour le *SACE*, car le verre est également fortement utilisé dans ces micro-systèmes. Son application est plus délicate pour l'optique par exemple, si le *SACE* était maîtrisé au niveau de la reproductibilité des qualités de surface, ce serait un moyen plus économique de fabriquer des lentilles de Fresnel par exemple. Dans le cadre de cette application, il serait primordial d'étudier la modification des propriétés optiques de la surface du verre après usinage.

Le *SACE* ne permet pas de faire des nanostructures avec un montage tel que celui que nous utilisons actuellement. Dans le futur, il pourrait être intéressant de combiner cette technique avec l'*AFM* (Atomic Force Microscopy) et utiliser le cantilever comme électrode-outil. Une autre alternative consisterait à usiner de petites électrodes-outils avec une technique autre que le *WEDG*, comme l'attaque chimique par *KOH*.

Pour la microstructuration d'autres matériaux, il s'agit de trouver un électrolyte adéquate, qui permettent l'usinage. Le verre est un matériau plus facile à usiner que le silicium et le rubis par la technique du *SACE*, car il ne présente pas d'orientation cristallographique préférentielle pour l'attaque chimique. Il serait intéressant de poursuivre la recherche pour d'autres matériaux, car le *SACE* est une technique rapide pour usiner des matériaux ( $0.5 \text{ mm}^3/\text{mn}$  pour du verre), une fois les paramètres critiques définis ( $U_c, I_c$ ).

---

4. Microsystèmes pour les biosciences.



# CHAPITRE XI

## *Conclusions et perspectives*

---

### **Apports scientifiques de cette thèse**

#### *Nouvelle approche du processus*

Nous avons utilisé une approche *globale* pour comprendre un processus *local*. La mise en lumière des 5 domaines du voltammogramme constitue un résultat important. Nous avons ainsi considéré une *densité de courant* critique et non pas un *courant* critique. Bien que nous ayons un système au comportement «fluctuant», le balayage en tension s'est avéré être une méthode puissante pour étudier l'évolution du courant avant la phase d'étincelage. Nous avons ainsi découvert qu'une densité de courant critique  $j_{\max}$  est associée à la phase précédant l'étincelage. Notre contribution théorique a été de calculer les résistances ohmiques du système en fonction de la fraction de gaz et de comprendre leur origine. Une bonne estimation de ces résistances a été obtenue grâce à notre modèle théorique malgré de nombreuses simplifications (géométrie cylindrique, fraction de gaz constante). Ce modèle a ainsi été validé pour les différentes conditions expérimentales (température, concentration de la solution). Nous avons mis en lumière une relation entre la résistance du système dans la phase ohmique  $R_2$  (Phase 3) et la résistance dans les conditions critiques  $R_{\text{chute}}$  (Transition 4-5). Cette relation a permis de comparer notre modèle et les résultats de Basak, seules données expérimentales disponibles dans la littérature.

Le balayage en tension est également un outil précieux pour définir les conditions critiques ( $U_c$ ,  $I_c$ ) en fonction des conditions expérimentales (taille des électrodes, électrolyte..). Cette technique est nécessaire avant tout usinage pour définir les conditions les mieux adaptées pour le SA-CE.

Nous avons mis en évidence grâce à des images prises avec un appareil photo numérique le confinement du film de gaz à proximité de l'électrode-outil avant le début de l'étincelage. A

---

notre connaissance, personne n'avait encore montré des images du *SACE* pendant ces phases. Nous avons fait également le parallèle avec le phénomène d'ébullition, qui présente de nombreuses similitudes avec le *SACE*, comme la chute brutale du flux de chaleur échangé au-delà d'une valeur critique.

Une méthode pour analyser les pics de courant suite à une impulsion de tension a été proposée dans le chapitre VIII. Nous avons pu ainsi valider le fait que l'effet Joule joue un rôle significatif dans l'apparition des premières étincelles. Toutefois, il faut nuancer notre conclusion, car nous avons fait nos calculs en supposant que toute l'énergie fournie au système permettrait la formation d'un film de vapeur. L'introduction d'un coefficient d'efficacité  $\alpha$  et son estimation seront les prochaines étapes nécessaires pour une analyse plus complète du processus. La vaporisation de l'électrolyte à proximité de la surface de l'électrode-outil n'est pas le seul élément important, puisque les images de l'électrode-outil ont montré que la coalescence apparaît dans le domaine du voltamogramme précédent l'étincelage.

#### *La phase d'étincelage*

Nous avons essayé dans le chapitre VIII de quantifier la part de l'attaque chimique dans le processus du *SACE*. Sa contribution est comparable à un polissage (quelques  $\mu\text{m}$ ).

Une méthode pour déterminer les caractéristiques de ce que nous appelons des étincelles a été introduite dans le chapitre IX. Les données obtenues par cette méthode sont proches des données présentées précédemment dans la littérature.

Du point de vue de la simulation numérique, de nombreuses améliorations peuvent être apportées au modèle présenté dans le chapitre IX. Notamment, il faudrait simuler l'absence de verre une fois la température de ramollissement atteinte pour mieux quantifier la vitesse d'usinage.

#### *La microstructuration du verre*

Nous avons montré que cette technologie présente un intérêt certain en combinaison avec d'autres techniques de micro-usinage du verre pour construire des microsystèmes et surtout

percer de trous de faible diamètre avec une qualité de surface tout à fait remarquable (cf. Figure X.11).

#### **Points non abordés ou à approfondir**

Si ce travail vise à contribuer à une meilleure connaissance du processus, il est évident que certains points mériteraient d'être approfondis. A commencer par la formation des bulles de gaz à la surface de l'électrode-outil, qui n'a pas été étudiée dans ce travail. Ainsi, une étude du *SACE* non plus à tension constante mais à courant constant pourrait nous aider dans une compréhension plus avancée du processus. En outre, dans le cadre des expériences de balayage en tension, nous avons considéré les effets volumiques liés à la présence des bulles de gaz. Par la suite, il serait intéressant de rajouter aux résistances du système, une résistance liée à la fraction de la surface de l'électrode-outil recouverte de bulles de gaz: elle serait négligeable dans la phase ohmique, mais prépondérante dans la phase de saturation.

Il serait intéressant de modifier la rugosité de la surface des électrodes et d'analyser en quoi le régime d'étincelage est modifié. Nous pouvons penser qu'en augmentant la rugosité de l'électrode-outil le nombre de bulles formées sur une même surface sera plus grand. Dans le même ordre d'idée, l'analyse de la miniaturisation des outils est un élément à approfondir: Jusqu'à quelle taille d'électrodes-outils, le micro-usinage du verre est-il possible? Si la taille de l'électrode-outil est trop faible ( $<30\mu\text{m}$ ), peut-être que celle-ci est fortement endommagée par les étincelles et s'use rapidement pendant l'usinage.

En ce qui concerne l'aspect thermique. Un étude calorimétrique du processus pourrait permettre de quantifier les quantités de chaleur induites.

D'un point de vue plus fondamental, l'aspect physique du processus a été mis de côté. Comment peut on physiquement expliquer la présence de décharges à 30 V dans une solution? Un modèle basé sur la percolation permettrait peut être d'apporter un nouvel éclairage.

L'étude de la modification de la surface du verre lors de l'usinage reste à explorer. Les propriétés diélectriques du verre ne changent-elles pas lors que les étincelles sont générées à proximité

de la surface du verre? Cette remarque est à rapprocher de l'observation d'Allesu, qui a noté qu'un courant circule à la surface du verre lors de l'usinage. Ensuite, un autre élément intéressant est la modification des propriétés des surfaces usinées. Pour des applications optiques, il serait important de s'interroger sur la modification du coefficient de réfraction du verre après usinage.

L'électrode-outil semble être protégée par le film de gaz et peu abîmée pendant la phase d'usinage. Mais pour augmenter l'attrait de la technique pour microstructurer du verre, il faudrait étudier la «durée» de vie d'une électrode-outil: Au bout de combien de temps, l'électrode-outil est-elle endommagée de façon irréversible?

Un dernier point n'a pas été trop approfondi par manque de temps et concerne les données technologiques sur le *SACE*. Si nous voulons que le *SACE* devienne une alternative sérieuse à d'autres techniques de microstructuration du verre. Un effort doit être fourni dans ce sens. Des études systématiques devront confronter les états de surface des structures et les paramètres électriques employés (tension, courant moyen).

### **Perspectives**

Nous avons restreint principalement notre étude à la microstructuration du verre, mais dans le dernier chapitre de cette thèse, nous avons vu que le micro-usinage du rubis est possible. Le travail pourra être poursuivi en élargissant le champ d'étude à d'autres matériaux. La recherche devra alors être poursuivie pour trouver l'électrolyte adéquate et les paramètres électriques (tension d'usinage) adaptés à chaque matériau. D'autres applications sont envisageables, non seulement au niveau de l'usinage, mais aussi au niveau du polissage.

La fabrication de micro-réacteurs et le perçage de trous de faible diamètre a permis la naissance de collaborations avec des chercheurs en chimie et en microtechnique. Comme applications possibles, nous pouvons envisager les capteurs de pression ou les micropompes. L'utilisation de notre prototype mécanique par des personnes extérieures à notre groupe de recherche ne peut que nous réjouir et envisager le futur avec enthousiasme.



L'*électroérosion* a une histoire longue d'une soixantaine d'années. De nombreuses entreprises telles AGIE-Charmilles SA utilisent actuellement de façon fructueuse cette technologie, mais la recherche a été menée dans plusieurs directions (durée des impulsions, diélectrique...) de part la complexité du processus. La microstructuration du verre par *étincelage assisté par attaque chimique* n'en n'est qu'à ses balbutiements. Nous avons ouvert quelques portes et nous espérons que son histoire sera longue.



## Annexe I

### Les techniques d'usinage basées sur l'électroérosion

#### Introduction

Avant d'expliquer le principe des techniques d'usinage basées sur l'électroérosion, nous définirons dans le tableau 1 les acronymes présents dans cette annexe et dans le chapitre IV.

Acronymes	Nom anglais	Nom français	Matériaux usinés
EDM	ElectroDischarge Machining	Usinage par électroérosion	conducteurs
WEDM	Wire ElectroDischarge Machining	Usinage par électroérosion à fil	conducteurs
WEDG	Wire ElectroDischarge Grinding	Meulage par électroérosion à fil	conducteurs
ECM	ElectroChemical Machining	Usinage électrochimique	conducteurs
ECAM	ElectroChemical Arc Machining	Usinage électrochimique par arc <sup>a</sup>	conducteurs
ECDM ou SACE	Electrochemical Discharge Machining	Usinage par étincelage assisté par attaque chimique	conducteurs ou non-conducteurs

a. appelé dans la littérature *usinage mixte électroérosion-électrochimie*.

TABLEAU 1. Noms et acronymes des techniques basées sur l'électroérosion.

#### Principes

- L'usinage par électroérosion

Quelle que soit la technique utilisée pour usiner des matériaux conducteurs (EDM ou WEDM), lors de l'usinage par électroérosion les deux électrodes sont immergées dans un fluide diélectrique (huile ou eau déionisée), c'est à dire un liquide qui a une haute résistivité. Le rôle du diélectrique est de permettre le déclenchement des étincelles et l'évacuation des particules produites par l'usinage des deux électrodes. Pour générer une étincelle, la tension appliquée doit être supérieure à la tension de claquage, notée  $U_c$ . Cette tension  $U_c$  dépend de la distance entre les deux électrodes, du pouvoir isolant du diélectrique et de l'état de pollution du gap [Kramer00]. Au delà de ces facteurs, le générateur est un élément clé de ce procédé. Bien paramétré, il permet un contrôle optimal des étincelles.

Le matériau est ainsi enlevé par les étincelles générées en pulsant la tension entre la cathode-outil et l'anode-pièce à usiner (entre 20 et 150 V). La distance entre les deux électrodes, appelée *gap*, est de 25  $\mu\text{m}$  pour une tension de 80V [Madou97]. La température d'une étincelle est comprise entre 8000 et 12000°C et chaque étincelle génère une énergie de  $10^5 \text{ W/mm}^2$ . Chauffé à une température supérieure à sa température de fusion, le matériau est évaporé et l'usinage a lieu. L'enlèvement de matière se produit sur les deux électrodes. Pour éviter l'érosion de l'électrode-outil, le courant est contrôlé. Les limitations de l'électroérosion sont liées aux propriétés du matériau comme une basse température de fusion ou une mauvaise diffusivité thermique [Kramer00].

L'électroérosion peut être utilisée de 2 façons différentes: par découpe (fraisage, perçage..) ou par enfonçage. Dans le cadre de l'enfonçage, la cathode a la forme négative de l'empreinte souhaitée (cf. figure IV.1). Une exemple de l'*EDM* est illustré sur la figure 1. Les applications de l'*EDM* se retrouvent dans des branches d'activité aussi variées que la métrologie, l'aéronautique ou les techniques médicales. L'*EDM* est ainsi très employée pour l'usinage d'outils de coupe ou de petits composants pour la microtechnique. Son principal avantage est de pouvoir usiner des matériaux conducteurs indépendamment de leur dureté.



FIGURE 1. Pièce en acier trempé usinée par EDM (image Ona électroérosion<sup>5</sup>).

Les techniques de micro-*EDM* sont apparues au début des années soixante au Japon. La principale différence entre la micro-*EDM* et l'*EDM* réside dans la quantité d'énergie apportée. Pour la micro-*EDM*, le circuit est un circuit RLC, préféré à un circuit transistoré [Ceausoglu97]. L'avantage de ce circuit est la fréquence d'apport des énergies, qui est plus élevée. L'énergie

---

5. Ona électroérosion, basée à Durango (Espagne).

d'une décharge en Micro-EDM est de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$ J.

Comme application de la micro-EDM, nous pouvons citer la fabrication de micro-canaux dans des pièces en acier inoxydable, les buses pour les imprimantes jet d'encre ou les empreintes pour la fabrication de micro-moules (cf. figure 2). La difficulté en micro-EDM reste la fabrication et la fixation des électrodes-outils.

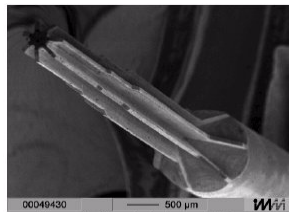


FIGURE 2. Pièce usinée par Micro-EDM pour fabriquer un moule par enfonçage (d'après [Koch01]).

- L'usinage par électroérosion à fil

Une évolution de l'électroérosion traditionnelle est l'électroérosion à fil. L'électrode-outil est un fil, le procédé a alors pour nom: *Wire EDM*. Le fil a un diamètre compris entre 30 et 300 μm. Il est entraîné verticalement et perpendiculairement à la pièce à usiner, pour éviter son usure. L'avantage du *WEDM* est de ne pas requérir à une électrode spéciale pour chaque pièce usinée. La résolution de cette technique est d'environ 5 μm [Koch01]. Cette technique permet d'usiner des formes irréalisables par des procédés mécaniques traditionnels [Henein00]. Un exemple d'usinage par électroérosion à fil est illustré sur la figure 3.

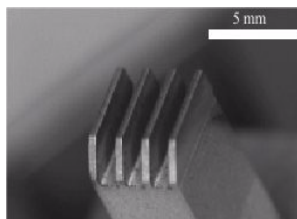


FIGURE 3. Electrode usinée par électroérosion à fil pour la fabrication de moule [Koch01].

- Le meulage par électroérosion à fil

Le meulage par électroérosion à fil est appelée *WEDG* en anglais (Wire ElectroDischarge Grinding) et est une variante du *WEDM*, l'électrode-outil est toujours un fil. C'est un procédé d'abrasion (*Grinding*, en anglais) basé sur l'étincelage. Il a été développé en 1985 au Japon pour fabriquer des électrodes et il est possible d'usiner des tiges jusqu'à un diamètre de 4  $\mu\text{m}$  [Masuzawa85]. La figure 4 présente un exemple d'outil usiné par *WEDG*, qui illustre les possibilités de fabrication des micro-outils. Le *WEDG* n'est pas la seule technique pour usiner des petits outils la *LIGA* (acronyme pour Lithographie Galvanoformung Abformung) est aussi une alternative, mais elle est assez coûteuse.

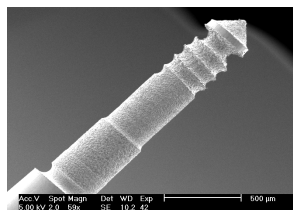


FIGURE 4. Electrode-outil fabriquée par *WEDG*.

- L'usinage électrochimique

L'*usinage électrochimique* n'est pas une technique directement basée sur l'électroérosion, mais nous l'explicitons car elle est combinée avec l'électroérosion pour donner l'*ECAM*. Il a été proposé pour la première fois par W. Gussef en 1929 [Gussef29] et utilisé pour la première fois en 1941 par Burgess [Köhler99]. Depuis les années cinquante, l'usinage électrochimique est couramment utilisé dans l'industrie.

Cette technique est une alternative à l'attaque chimique, elle permet d'usiner des métaux durs, tels que les carbures ou les aciers. L'*usinage électrochimique* (*UEC* en français [DeBarr71] et *ECM* en anglais) est un procédé de dissolution anodique. L'outil a l'empreinte de la forme que l'on veut générer sur l'anode. La matière est enlevée par l'action de l'électrolyte qui dissout le matériau, qui constitue l'anode (cf. figure 5). L'électrolyte est injecté entre les deux électrodes afin d'augmenter le transfert de masse. Tout comme pour l'*EDM*, le rôle de l'électrolyte est

double. Il permet de refroidir la zone de travail, chauffée par le flux de courant entre les électrodes et l'électrolyte. L'électrolyte est généralement un sel ( $\text{NaNO}_3$ ). La réaction cathodique est la génération d'hydrogène.

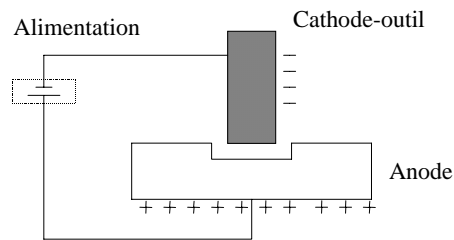


FIGURE 5. Principe de l'usinage électrochimique (d'après [Köhler99]).

Ce procédé se caractérise par une densité de courant élevée (de l'ordre de  $10\text{-}100\text{ A/cm}^2$  dans une solution de sel [Madou97]) et une faible tension appliquée, entre 8 et 20 V. La vitesse d'usinage est de l'ordre de  $0.1\text{-}20\text{ mm.mn}^{-1}$ .

Le paramètre le plus important reste la forme de l'outil. Elle doit être soigneusement calculée afin d'assurer une bonne répartition de l'électrolyte. En outre la filtration de l'électrolyte doit être réalisée de manière très précise de façon à enlever toutes les particules métalliques, qui resteraient dans la solution après usinage [Mc Geough79].

Les applications les plus courantes pour l'*ECM* sont la fabrication de turbines et de compresseurs. L'*ECM* a été aussi appliqué dans le domaine du micro-usinage sous le nom de *EMM* (Electrochemical MicroMachining). La tension est du même ordre de grandeur que pour l'*ECM*. Le taux d'enlèvement de matière est d'environ  $10^4\text{-}10^5\text{ nm.s}^{-1}$ , pour des densités de courant de  $100\text{ A.cm}^{-2}$ . Le gap est de  $10\text{ }\mu\text{m}$  environ. La quantité de matière enlevée dépend des densités de courant (loi de Faraday), il est donc facile de contrôler la quantité de matière enlevée en mesurant le courant. Cet avantage est à rajouter au fait que les surfaces usinées sont lisses et polies. Aucune contrainte interne, d'origine mécanique ou thermique n'est induite.

Cette technique est particulièrement adaptée pour l'usinage de structures 3D avec un important «facteur de forme». Le principal problème reste la forme de l'outil, qui est l'empreinte de la

structure que l'on va réaliser dans la pièce. La simulation numérique est nécessaire pour optimiser la forme de l'outil afin que l'attaque chimique ne soit réalisable que dans la zone désirée.

Récemment de nombreux progrès ont été faits par Schuster et al. [Schuster00]. En appliquant des impulsions de potentiel d'une durée de 30 ns, le micro et même le nano usinage deviennent possibles (cf. figure 6). La zone autour de l'électrode est affectée dans une zone de diamètre 1  $\mu\text{m}$ . La précision est de 10 nm.

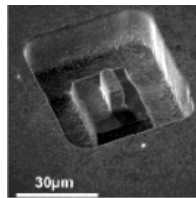


FIGURE 6. Exemple d'usinage par micro-EDM (d'après [Schuster00]).

- L'usinage électrochimique par arc (ECAM)<sup>6</sup>

Cette technologie est une combinaison de l'ECM et de l'EDM. Le procédé n'est pas un mélange à part égale de l'EDM et de l'ECM. Pendant la décharge, la phase électrochimique perdure. L'usure de l'électrode-outil est plus grande que dans l'ECM à cause des étincelles et un mouvement oscillatoire peut implémenter sur l'électrode-outil pour pallier ce problème. Les vitesses d'usinage peuvent être de cinq à cinquante fois supérieures à celles que l'on trouve dans ces techniques mères. Les deux électrodes sont séparées par un *gap* rempli d'électrolyte. Une tension pulsée est appliquée entre les deux électrodes dans une plage de 6-35 V, ce qui induit un champ électrique élevé de l'ordre de  $10^5 \text{ V.m}^{-1}$ . Tout comme pour l'ECM, cet électrolyte est généralement du  $\text{NaNO}_3$ , du  $\text{NaCl}$  ou de l'eau déionisée. La nature de l'érosion dépend de la vitesse d'écoulement du fluide. Si l'électrolyte est stagnant, les décharges se produisent au milieu des bulles de gaz. Si le liquide est pompé, on observe principalement, une attaque électrochimique [Ni90].

Les principaux avantages de l'ECAM sont:

- Le taux d'enlèvement de matière.

6. Cette technique est appelée dans la littérature: *technique mixte électroérosion-électrochimie* [Kramer00].



- Le prix de mise en oeuvre. Le montage est identique à celui que l'on a pour l'*ECM*.
- L'état de surface. La présence de l'attaque électrochimique permet d'obtenir un état de surface meilleur que pour l'*EDM*. Le polissage de la surface est un facteur intéressant pour ce procédé.

L'*ECAM* a été utilisée pour le perçage de trou, l'enfonçage et la découpe [Kozak89].



## Annexe II

### Les décharges dans les gaz

Même si les gaz sont de bons isolants, sous certaines conditions, il est possible de les faire traverser par un courant de particules chargées. Le gaz est alors le siège d'une décharge. Pour provoquer de telles décharges et les étudier, il est possible de mettre en oeuvre un montage comme celui de la figure 1.

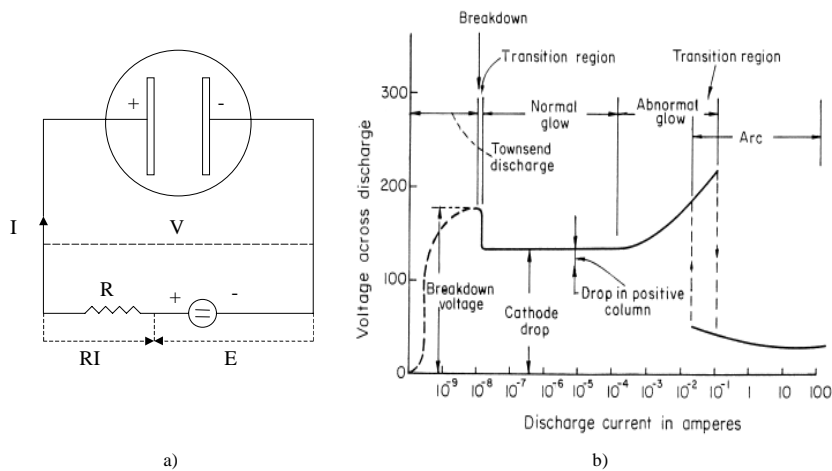


FIGURE 1. a) Principe du montage permettant de tracer les courbes courant-tension des décharges et b) caractéristiques des décharges non autonomes à la décharge d'arc (d'après [Vacquié00]).

Nous constatons qu'il existe une continuité des phénomènes qui permet de passer d'une décharge autonome à une décharge non autonome. Les phénomènes observés sur la figure 1.b peuvent être classés en plusieurs catégories comme suit: décharge de Townsend, décharge lumineuse, décharge d'arc et amorçage par surtension. Leur déclenchement n'est pas si simple qu'il y paraît. Si une tension est appliquée directement, rien ne se passe. Il est donc important de noter

que l'aide d'un procédé thermique direct (ou non) ou d'un rayonnement UV est nécessaire. Des électrons sont donc émis. En augmentant la tension, on collecte de plus en plus d'électrons, c'est d'ailleurs de que l'on constate sur la figure 1.b. Dans cette première phase dès que le processus extérieur est arrêté, la décharge cesse.

Quand la tension appliquée est supérieure à une tension critique,  $U_d$ , appelée tension disruptive, une décharge s'amorce entre les deux électrodes. Cette tension correspond également pour tous ces phénomènes, sauf pour la décharge couronne, à la tension minimale à appliquer pour que le procédé soit auto-entretenu. La condition de décharge dans un gaz est appliquée dans un cas de champ électrique non uniforme de géométrie cylindrique. En fonction du gaz, de sa pression et du matériau de la cathode, on peut prédire la tension critique de décharge, qui permet que la décharge soit auto-entretenu, elle est notée  $U_s$ .

Pour connaître  $U_s$ , on recourt à la courbe de Paschen, qui relie la tension critique à la pression du gaz  $p$  et la distance entre les deux électrodes  $d_s$ . La figure 2 donne la courbe de Paschen pour plusieurs gaz et pour de faibles valeurs du produit  $pd_s$ .

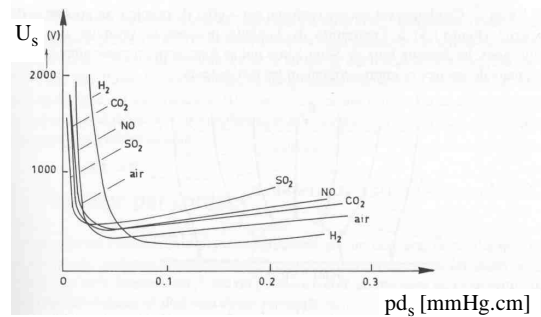


FIGURE 2. Courbe de Paschen (d'après [Vacquié00]).

Ces courbes passent par un minimum, qui correspond pour l'électron aux conditions optimales de gain d'énergie. Pour prédire la loi de Paschen, les hypothèses de départ sont un champ électrique uniforme et une pression suffisante pour que le libre parcours moyen des électrons soit faible par rapport à la distance inter électrode  $d_s$ . Quand le champ électrique atteint une valeur suffisante, nous avons la relation  $\gamma[\exp((\alpha d) - 1)] = 1$ . Si la source ne limite pas le courant, cette décharge dégénère en arc de façon irréversible.

---

## Bibliographie

- [Allesu91] Allesu, K., Ghosh, A., Muju, M.K., *European Journal of Mechanical Engineering*, **36**, 201, (1991).
- [Basak91] Basak, I., «Electrochemical Discharge Machining : Mechanism and a scheme for enhancing material removal capacity», Thèse de doctorat, Indian Institute of Technology Kanpur , (1991).
- [Basak96] Basak, I., Ghosh, A. *J. of Materials Processing Technology*, **62**, 46 , (1996).
- [Basak97] Basak, I., Ghosh, A., *J. of Materials Processing Technology*, **71**, 350, (1997).
- [Belloy00] Belloy, E., Thurre, S., Walckiers, E., Sayah, A., Gjis, M.A.M., *Sensors and Actuators*, **84**, 330, (2000).
- [BelloyE00] Belloy, E., Sayah, A., Gjis, M.A.M., *Sensors and Actuators*, **86**, 231, (2000).
- [Berkenblit70] Berkenblit, M., Reisman, A., "Chemical polishing of single crystal dielectrics", US Patent n° 396442, (1970).
- [Bhattacharyya99] Bhattacharyya, B., Doloi, S.K., Sorkhel, S., K., *J. of Materials Processing Technology*, **95**, 145, (1999).
- [Bockris70] Bockris, J.O'M., Reddy, Amulya, K.N., "Modern Electrochemistry", **2** , Plenum Press, New York (1970).
- [Boissonneau00] Boissonneau, P., Byrne, P., *J. of Applied Electrochemistry*, **30**, 767, (2000).
- [Boothroyd89] Boothroyd, G., Knight, W.A., «Fundamentals of machining and machine tools», Ed. Dekker, (1989).
- [Bruggeman35] Bruggeman, D.A.G, *Ann. Phys.*, **24** , 636, (1935).
- [Buchilly00] Buchilly, J.M., Hélie, G. «Usinage de micropaliers en rubis», Projet de semestre d'été EPFL , 2000.
- [Ceausoglu97] Ceausoglu, I., Van der Meer, M. "Prototype d'une machine multitâche basée sur le micro-usinage par étincelage (Micro-EDM)", Projet de diplôme EPFL (1997).
- [Cole66] Cole, R., Shulman, L., in «Chemical Eng. Progress Symposium Series», Los Angeles, **6** , (1966).
- [Convers99] Convers, P., "Comportement des bulles dégagées pendant une électrolyse", Projet Ingénieur EPFL, (1999).
- [Cook73] Cook, N.H., Foote, G.B., Jordan, P., Kalyani, B., N., *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Industry*, 945, November 1973.

- 
- [Crichton85] Crichton, I., M., Mc Geough, J., A., *J. of Applied Electrochemistry*, **15**, 113 (1985).
- [Danel00] Danel, J.S., *Techniques de l'Ingénieur*, **BT2**, BM-7290, (2000).
- [Daridon01] Daridon, A., Fascio, V., Lichtenberg, J., Wüthrich, R., Langen, H., Verpoorte, E., De Rooij, N.F., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371**, 261, (2001).
- [DeBarr71] De Barr, A.E., Oliver, D.A., «L'usinage électrochimique», Ed. Eyrolles, Paris, (1971).
- [DeLaRue59] De La Rue, R.E., Tobias, C.W., *J. of the Electrochemical Society*, **106**, 827, (1959).
- [DeMolliens96] De Molliens, P., *Techniques de l'Ingénieur*, **J5**, J4800, (1996).
- [Déportes94] Déportes, C., "Electrochimie des solides", Presses Universitaires de Grenoble, (1994).
- [El-Shamy67] El-Shamy, T.M., Douglas, R.W., *J.Am.Ceram. Soc.*, **50**,1, January 1967.
- [Esashi90] Esashi, M., Matsumoto, Y., Shoji, S., *Sensors and Actuators*, A21-A-23, 1048, (1990).
- [Fascio99] Fascio, V., Wüthrich, R., Viquerat, D., Langen, H., *Proceedings of the 1999 International Symposium on Mechatronics Human Science (MHS'99)*,179, (1999).
- [Fascio02] Fascio, V., Langen, H., Bleuler, H., Comninellis, C., *Electrochemistry Communications*, (in Press).
- [Feindt98] Feindt, K., Harnisch, A., Hülsenberg, Kallenbach, E., *11<sup>th</sup> International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*, 207, (1998).
- [Filbert76] Filbert, A., M., Hair, M.L., in «Advances in Corrosion Science and Technology», Ed.Plenum Press, **5**, 1,(1976).
- [Fritz35] Fritz, W., *Phys. Zeitschrift*, **11**, 379, (1935).
- [Fujita97] Fujita, H., *Proceedings 1997 IEEE workshop on MEMS*,1, Nara (Japan) (1997).
- [Gabielli89] Gabielli, C., Huet, F., Keddani, M., Sahar, A., *J. of Applied Electrochemistry*, **19**, 683 (1989).
- [Garbarz-Olivier75] Garbarz-Olivier, J., «Contribution à l'étude des effets d'anode dans les solutions aqueuses d'électrolytes», Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1975).
- [Ghosh97] Ghosh A., *Sadhana*, **22**, Part. 3, 435, June 1997.
- [Gijs01] Gijs, M.A.M., "Technologie des microstructures I", Polycopié EPFL, (2001).
- [Glas64] Glas, J.P., Westwater, J.W., *Int. J. heat Mass Transfer.*,**7**, 1427, (1964).
-

- 
- [Guilpin75] Guilpin, C., «Contributions à l'étude de l'effet de cathode dans les solutions aqueuses d'électrolytes», Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1975).
- [Gussef29] Gussef, W., *British Patent* n°335003, (1929).
- [Henein00] Henein, S., «Conception de structures articulées à guidages flexibles de haute précision», Thèse EPFL N° 2194, (2000).
- [Heuschkel01] Heuschkel, M.O., «Fabrication of multi-electrode array devices for electrophysiological monitoring of in-vitro cell/tissue cultures», Thèse de doctorat EPFL N°2370, (2001).
- [Hine80] Hine, F., Murakami, K., *J. of the Electrochemical Society*, **127**, 292, (1980).
- [Ibl59] Ibl, N., Müller, R., H., *J. of the Electrochemical Society*, **106**, 536, (1959).
- [Ibl71] Ibl, N., Adam, E., Venzcel, J., Schalch, E., *Chemie-Ing. Techn.*, **43**, 202, (1971).
- [Incropera96] Incropera, F.P., DeWitt, D.P., "Fundamentals of Heat and Mass Transfer", Ed. John Wiley and Sons, (1996).
- [Ivey76] Ivey, J., H., *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*, **10**, 1023, (1970).
- [Jain99] Jain, V.K., Dixit, P.M., Pandey, P.M., *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **39**, 165, (1999).
- [Janssen70] Janssen, L.J.J., Hoogland, J.G., *Electrochim. Acta*, **15**, 1013, (1970).
- [Janssen84] Janssen, L.J.J., Sillen, C.W.M.P., Barendrecht, E., Van Stralen, S.J.D. *Electrochim. Acta*, **29**, 633, (1984).
- [Keddamm89] Gabrielli, C., Huet, F., Keddamm, M., Macias, A., Sahar, A., *J. of Applied Electrochemistry*, **19**, 617, (1989).
- [Kellermann98] Kellermann, H., Jüttner, K., Kreysa, G., *J. of Applied Electrochemistry*, **28**, 311, (1998).
- [Kellogg50] Kellogg, H.H., *J. of the Electrochemical Society*, **97**,133,(1950).
- [Koch01] Koch, O., Ehrfeld, W., Michel, F., Gruber, H.P., *Proceeding of the 13th Symposium for ElectroMachining*, Bilbao 2001, 737, (2001).
- [Köhler99] Köhler M., "Etching in microsystem technology", Ed. Wiley, & Sons, (1999).
- [Koing75] Koing, W., Wertheim, R., Zvirin, Y., Toren, M., *Annals of the CIRP*, **24**, 95, (1975).
- [Kozak89] Kozak, J., Prusak, M., *Proceedings of the ISEM-9*, Nagoya, 107, (1989).
- [Kramer00] Kramer, D., *Techniques de l'Ingénieur*, **BT2**, BM-7251, (2000).
- [Kreysa85] Kreysa, G., Kuhn, M., *J. of Applied Electrochemistry*, **15**, 51, (1985).
- [Kubota74] Kubota, M., *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, 51, (1974).
-

- 
- [Kurafuji68] Kurafuji H., Suda, K., *Annals of the CIRP*, **16**, 415.(1968).
- [Landolt76] Landolt, D., Acosta, R., Muller, R., H., Tobias, C.W., *J. of the Electrochemical Society*, **117**, 839, (1976).
- [Langen01] Langen, H, in «Nano and Microtechnologies», Ed. Hermès, 457, (2001).
- [Langen02] Langen, H., Fascio, V. Wüthrich, R., Viquerat, D., *Proceedings of the 3rd International Conference EUSPEN*, **2**, 435,(2002).
- [Langen94] Langen, H. "A Study on Micromachining Assembly", Thèse de Doctorat, Université de Tokyo,(1994).
- [Langen98] Langen, H., Breguet, J.M, Bleuler, H., Renaud, Ph., Masuzawa, T., *International Journal of Electrical Machining*, **3**, 65, (1998).
- [Lazarenko44] Lazarenko, B.R., Lazarenko, N.I., *Cosenergoisdat Moskau*, (1944).
- [Lehmann96] Lehmann, E., "Micro-perçage de verre par électroérosion", Projet de diplôme EPFL, (1996).
- [Leistra87] Leistra, J.A., Sides, P., J., *J. of the Electrochemical Society*, **134**, 2442, (1987).
- [Lonchamp92] Lonchamp, J.P., "Comprendre et appliquer l'électrocinétique", Ed. Masson, (1992).
- [Mabuno59] Mabuno. T., *Bull.Fac. Eng. Yokohama Natl. Univ.*, **8**,155, (1959).
- [Madou97] Madou, M., «Fundamentals of Microfabrication», CRC Press, (1997).
- [Marucci65] Marucci, G., *I and Ec. fundamentals*, 4, 224, (1965).
- [Mashovets51] Mashovets, V.P., *J. Appl. Chem. (USSR)*, **24**, 391, (1951).
- [Masuzawa85] Masuzawa, T., Fujino, M., Kobayashi, K., Suzuki, T., *Annals of the CIRP*, **34**, 431, (1985).
- [Maxwell73] Maxwell, J. C., "A Treatise on Electricity and Magnetism", **1**, ed. Clarendon Press, 440, (1873).
- [Mazza78] Mazza, B., Pedferri, P., Re., G., *Electrochim. Acta*, **23**, 87, (1978).
- [McGeough79] McGeough, J.A., "Principles of Electrochemical Machining", Chapman and Hall, (1979).
- [McGeough83] Mc Geough, J.A., Khayry, A.B.M., Munro, W, *Annals of the CIRP*, **32**, 113, (1983) .
- [McLellan84] McLellan, G.W., Shand, E. B., «Glass Engineering Handbook», Mc Graw-Hill, New-York, (1984).
- [Michalicek00] Michalicek, M., A., *Microelectromechanical Systems (MEMS) Short Course*, <http://mems.colorado.edu> (2000).
- [Moreland92] Moreland, M.A, in «Ultrasonic Machining, Engineered Materials Handbook», **4**, ASM International, (1992).
- [Nasa01] «Chemical Glass Machining», *Documentation technique de la NASA*, n°NPO-20732 , Mai 2001.
-



- 
- [Newman66] Newman, J., *J. of the Electrochemical Society*, **113**, 501, (1966).
- [Newman73] Newman, J.S., "Electrochemical Systems", Prentice Hall Inc., (1973).
- [Ni90] Ni, X., Mc Geough, J.A., Greated, C.A., *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part B, J. of Engineering Manufacture*, **204**, 23, (1990).
- [Nicklin62] Nicklin, D.J., *Chem. Eng. Science*, **17**, 693, (1962).
- [Nukiyama34] Nukiyama, S., *J. Japanese Soc. Mech. Eng.*, **37**, 367, (1934).
- [Oka80] Oka, Y., Tomozawa, M., *J. Non-Crystalline Solids*, **42**, 535, (1980).
- [Paul82] Paul, A., "Chemistry of Glasses", Ed. Chapman and Hall, New York, (1982).
- [Piontelli67] Piontelli, R., Mazza, B., Pedefferi, P., *J. of the Electrochemical Society*, **114**, 652, (1967).
- [Quarteroni00] Quarteroni, A., «Méthodes numériques pour le calcul scientifique», Springer-Verlag, (2000).
- [Rayleigh17] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.*, **34**, 94, (1917).
- [Rayleigh92] Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, **34**, 481, (1892).
- [Richardson54] Richardson, J.F., Zaki, W.N., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **39**, 39 (1954).
- [Rudorff57] Rudorff, W., *Proc. I. Mech. Eng.*, **171**, 495 (1957).
- [Schuster00] Schuster, R., Kirchner, V., Allongue, P., Ertl, G., *Science*, **289**, 98, (2000).
- [Schweich01] Schweich, D., "Génie de la réaction chimique", Technique et Documentation (2001).
- [Scriven59] Scriven, L.E., *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 1, (1959).
- [Shelby97] Shelby, J.E., "Introduction to Glass Science and Technology", Ed. Royal Society of Chemistry, (1997).
- [Sigrist78] Sigrist, L., "Versfahrenstechnische Aspekte von elektrolysezellen mit stark elektroden", Thèse de doctorat, ETH Zürich, n° 6286, (1978).
- [Sigrist80] Sigrist, L., Dossenbach, O., Ibl, N., *J. of Applied Electrochemistry*, **10**, 223, (1980).
- [Sillen79] Sillen, C.W.M.P., in «Boiling phenomena», **1**, A-7, Hemisphere Publishing Corporation (1979).
- [Sillen83] Sillen, C.W.M.P. "The Effect of Gas Bubble Evolution on the Energy Efficiency in Water Electrolysis", Thèse de doctorat n°922360, TU Eindhoven, (1983).
- [Slooten84] Slooten, P.C., "Departure of vapor - and gas- bubbles in a wide pressure range", Thèse de doctorat, TU Eindhoven, (1984).
- [Storck84] Storck, A., Coeuret, F., «Eléments de Génie électrochimique», Ed. Technique & Documentation-Lavoisier, (1984).
- [St-Pierre93] St-Pierre, J., Wragg, A.A., *Electrochim. Acta*, **38**, 1381, (1993).
-

- 
- [Smekal51] Smekal, A., *J. Soc. Glass Technol.*, **35**, 411, (1951).
- [Stauffer98] Stauffer, D, Aharony, A., «Introduction to Percolation Theory», 2ième edition, Taylor and Francis, London, (1998).
- [Thompson09] Thompson, M., *Electrochem. Metallurg. Ind.*, **7**, 19, (1909).
- [Thonstad72] Thonstad, J., Nordmo, F., Vee, K., *Electrochim. Acta*, **18**, 27, (1973).
- [Tobias62] Tobias, C.W., Meredith, R., in «Advances in Electrochemistry and in Electrochemical Engineering», **2**, 15, (1962).
- [Tokura89] Tokura, H., Kondoh, I., Yoshikawa, M., *J. Materials Science*, **24**, 991, (1989).
- [Vacquie00] Vacquie, S., "L'Arc Electrique", CNRS Editions, (2000).
- [VanStralen79] Van Stralen, S., Cole, R., « Boiling Phenomena», **1**, Hemisphere Publishing Corporation, (1979).
- [Venzcel70] Venzcel, J, *Electrochim. Acta*, **15**, 1909, (1970).
- [Vogt81] Vogt, H., *Electrochim. Acta*, **26**, 1311, (1981).
- [Vogt83] Vogt, H., in «Comprehensive Treatise of Electrochemistry», **6**, Chapitre 7, Ed. Plenum Press, 445, (1983).
- [Vogt84] Vogt, H., *Electrochim. Acta*, **29**, 167, (1984).
- [Vogt96] Vogt, H., *Electrochim. Acta*, **42**, n°17, 2695, (1997).
- [Vogt99] Vogt, H., *J. of Applied Electrochemistry*, **29**, 137, (1999).
- [Warren42] Warren, B.E., *J. of Applied Physics*, **13**, 602, (1942).
- [Weast79] Weast, R.C., "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, (1979).
- [Weijs97] Weijs, M.P.M.G., Janssen, L.J.J., Visser, G.J., *J. of Applied Electrochemistry*, **27**, 371, (1997).
- [Wendt01] Wendt, H., Kreysa, G., "Génie électrochimique", Ed. Dunod, (2001).
- [Wüthrich99] Wüthrich, R., Fascio, V. , Viquerat, D., Langen, H., in «Proceedings of the 1999 International Symposium on Mechatronics Human Science (MHS'99)», 179, (1999).
- [Yang01] Yang, C. T., Ho, S. S., Yan, B. H., *Key Engineering Materials*, **196**, 149, (2001).
- [Zachariasen32] Zachariasen, W. H., *Journal of Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932).
- [Zarzycki82] Zarzycki, J., "Les verres et l'état vitreux", Ed Masson, 1982.
-

---

Valia Fascio  
Née le 28 octobre 1975  
à Miramas (Bouches-Du-Rhône)  
de nationalité française

### **Formation**

1999-2002 Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suisse.

Travail de doctorat sous la direction du professeur Bleuler  
au LSRO (Laboratoire des systèmes robotiques).

Diverses tâches d'enseignements aux travaux pratiques et  
assistantat.

1995-1998 Cycle Ingénieur à l'Ecole Centrale de Nantes, France.

1993-1995 Université d'Avignon, France.

DEUG de Mathématiques et Physique.

1993 Baccalauréat Série C (maths-physique).

### **Expériences**

1998 Stage de recherche Université de Liverpool, UK.

*Etude du formage des tubes en acier doux avec un laser  
au CO<sub>2</sub>.*

1997 Stage ingénieur à France telecom R&D (ex-CNET), France.

*Etude technico-commerciale des systèmes de raccordement  
des fibres optiques*