

**THESE**

Présentée par

**Jérôme JUTARD**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**INSTABILITES INTERFACIALES MORPHOLOGIQUES**

**ETUDE DE L'EVOLUTION MORPHOLOGIQUE  
D'UNE ELECTRODE DE CUIVRE SOUMISE A UNE  
REACTION ELECTROCHIMIQUE**

Soutenue à Fontenay aux Roses le 1er juillet 1993

**COMPOSITION du JURY**

<b>Monsieur</b>	<b>J.J. RAMEAU</b>	<b>Président</b>
<b>Messieurs</b>	<b>G. BERANGER J.M. CHAIX</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Madame Messieurs</b>	<b>D. HILHORST C. BATAILLON M. COURNIL G. SANTARINI M. SOUSTELLE</b>	<b>Examineurs</b>



**THESE**

Présentée par

**Jérôme JUTARD**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**INSTABILITES INTERFACIALES MORPHOLOGIQUES**

**ETUDE DE L'EVOLUTION MORPHOLOGIQUE  
D'UNE ELECTRODE DE CUIVRE SOUMISE A UNE  
REACTION ELECTROCHIMIQUE**

Soutenu à Fontenay aux Roses le 1er juillet 1993

***COMPOSITION du JURY***

<b>Monsieur</b>	<b>J.J. RAMEAU</b>	<b>Président</b>
<b>Messieurs</b>	<b>G. BERANGER J.M. CHAIX</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Madame Messieurs</b>	<b>D. HILHORST C. BATAILLON M. COUNIL G. SANTARINI M. SOUSTELLE</b>	<b>Examineurs</b>



# ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	SOUSTELLE
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Albert	MATHON
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

---

## PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

## PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DI BENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

## DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

## MAITRES DE RECHERCHE

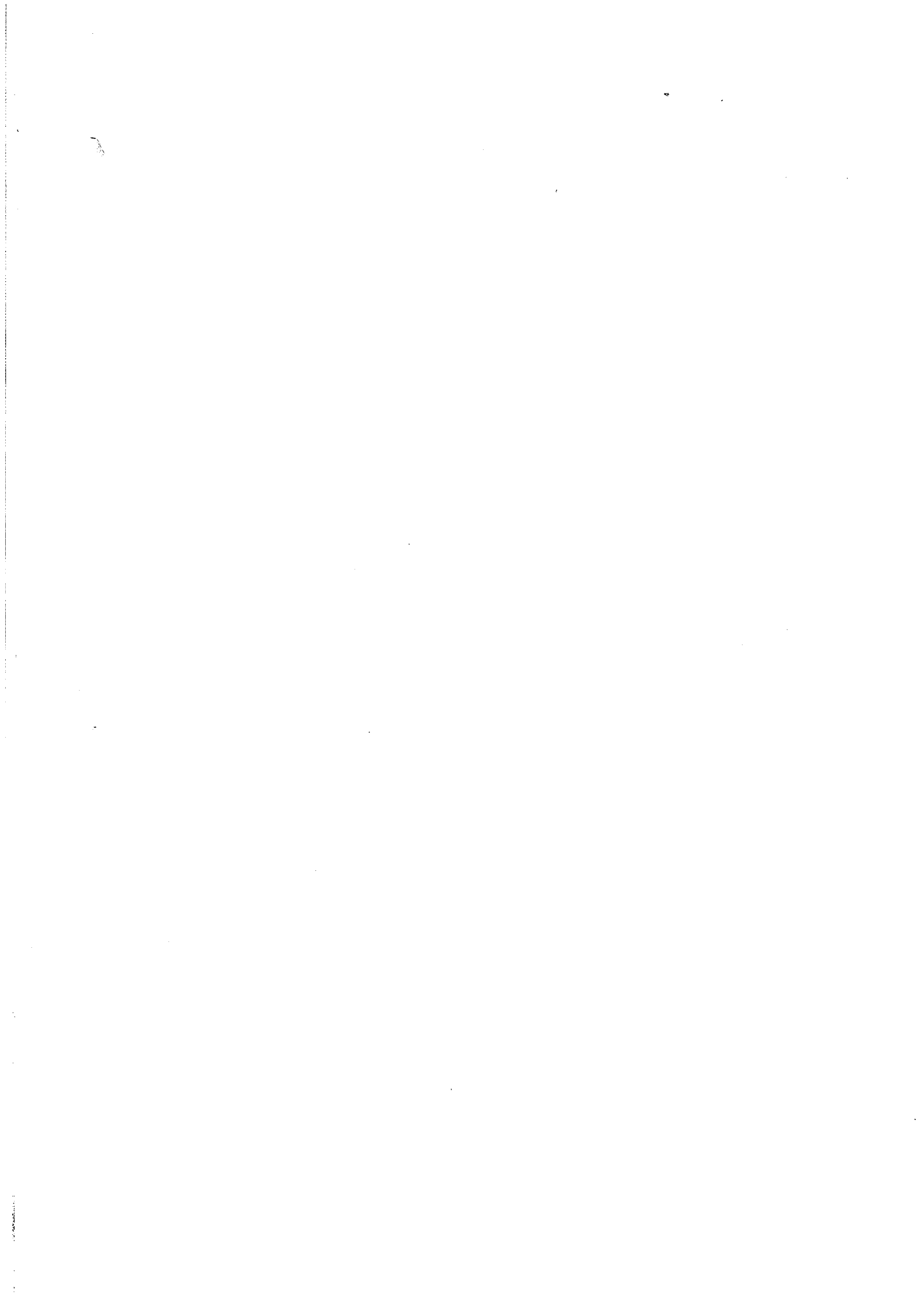
MM.	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

## PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

## PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)





**PROFESSEURS DES UNIVERSITES**

BARBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG
BAUDELET	Bernard	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL
BOIS	Philippe	ENSHMG
BOUVIER	Gérard	ENSERG
BRINI	Jean	ENSERG
BRUNET	Yves	CUEFA
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG
CHARTIER	Germain	ENSPG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERUY	Arlette	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG
COGNET	Gérard	ENSGI
COLINET	Catherine	ENSEEG
COMMAULT	Christian	ENSIEG
CORNUT	Bruno	ENSIEG
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG
COUTRIS	Nicole	ENSPG
CROWLEY	James	ENSIMAG
DALARD	Francis	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG
DEPEY	Maurice	ENSERG
DEPORTES	Jacques	ENSPG
DEROO	Daniel	ENSEEG
DESRE	Pierre	ENSEEG
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSPG
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG
FOGGIA	Albert	ENSIEG
FORAY	Pierre	ENSHMG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GALERIE	Alain	ENSEEG
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GENTIL	Sylviane	ENSIEG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JACQUET	Paul	ENSIMAG
JALLUT	Christian	ENSEEG
JANOT	Marie-Thérèse	ENSERG
JAULENT	Patrick	ENSGI
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOST	Rémy	ENSPG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG
LACHENAL	Dominique	UFR PGP
LACOURME	Jean-Louis	ENSIEG
LADET	Pierre	ENSIEG
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP
LESIEUR	Marcel	ENSHMG
LESPINARD	Georges	ENSHMG
LIENARD	Joël	ENSIEG
LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
LORET	Benjamin	ENSHMG
LOUCHET	François	ENSEEG
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG
LUX	Augustin	ENSIMAG
MASSE	Philippe	ENSPG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MICHEL	Gérard	ENSIMAG
MOHR	Roger	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHMG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
OBLED	Charles	ENSHMG
OZIL	Patrick	ENSEEG
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG
PAULEAU	Yves	ENSEEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PERRIER	Pascal	ENSERG
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
PIC	Etienne	ENSERG
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG
POUPOT	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
REINISCH	Raymond	ENSPG
RENAUD	Maurice	UFR/PGP
RIMET	Roger	ENSERG
ROBERT	François	ENSIMAG
ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
ROYE	Daniel	ENSIEG
SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
SAGUET	Pierre	ENSERG
SAUCIER	Gabriele	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSPG
SCHLENKER	Michel	ENSPG
SILVY	Jacques	UFR/PGP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
TRYSTRAM	Denis	ENSGI
VEILLON	Gérard	ENSIMAG
VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
VINCENT	Henri	ENSPG

**SITUATION PARTICULIERE**

**PROFESSEURS D'UNIVERSITE**

**DETACHEMENT**

BLOCH Daniel	ENSPG
BONNET Guy	ENSPG
BRECHET Yves	ENSEEG
CAILLERIE Denis	ENSHMG
GREVEN Hélène	CUEFA
LATOMBE Jean-Claude	ENSIMAG
PIERRARD Jean-Marie	ENSHMG

**DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS**

ABELLO	Louis
ALDEBERT	Pierre
ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
AUGOYARD	Jean-François
AVIGNON	Michel
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BLAISING	Jean-Jacques
BONNET	Alaund
BORNARD	Guy
BOUCHERLE	Jean-Xavier
CAILLET	Marcel
CARRE	René
CHASSERY	Jean-Marc
CHATILLON	Christian
CIBERT	Joël
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
CRIOUI	Patrick
CRISTOLOVEANU	Sorin
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DOUSSIERE	Jacques
DRIOLE	Jean
DUCHET	Pierre
DUGARD	Luc
DURAND	Robert
ESCUDIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FINON	Dominique
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GROD	Jacques
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFINGER	Emil
JORRAND	Philippe
JOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LACROIX	Claudine
LANDAU	Joan
LAULHERE	Jean-Pierre
LEGRAND	Michel
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MARTIN	Jean-Marie
MERMET	Jean
MEUNIER	Gérard
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PASTUREL	Alain
PEUZIN	Jean-Claude
PHAM	Antoine
PIAU	Monique
PIQUE	Jean-Paul
POINSIGNON	Christiane
PREJEAN	Jean-Jacques
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
WACK	Bernard
YAVARI	Ali-Reza
YONNET	Jean-Paul

**PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME**

**D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

BALESTRA Francis  
BALME Louis  
BECKER Monique  
BIGEON Jean  
BINDER Zdenek  
BOE Louis-Jean  
BRECHET Yves  
CADOZ Claude  
CANUDAS DE WIT Carlos  
CHAMPENOIS Gérard  
CHOLLET Jean-Pierre  
COEY Jean-Pierre  
CORNUJOLS Gerard  
COURNIL Michel  
CRASTES DE PAULET Michel  
DALLERY Yves  
DESCOTES-GENON Bernard  
DUGARD Luc  
DURAND Madeleine  
FERRIEUX Jean-Paul  
FEUILLET René  
FORAY Pierre  
FREIN Yannick  
GAUTHIER Jean-Paul  
GHIBAUDO Gérard  
GUILLEMOT Nadine  
GUYOT Alain  
HAMAR Sylviane  
HAMAR Roger  
HORAUD Patrice  
JACQUET Paul  
LATOMBE Claudine  
LE HUY Hoang  
LE GORREC Bernard  
LOZANO-LEAL Rogelio  
MACOVSKI Mihail  
MAHEY Philippe  
METAIS Olivier  
MONMUSSON-PICQ Georgette  
MORY Mathieu  
MULLER Jean  
MULLER Jean-Michel  
NGUYEN TRONG Bernadette  
NIEZ Jean-Jacques  
PERRIER Pascal  
PLA Fernand  
RECHENMANN François  
ROGNON Jean-Pierre  
ROUGER Jean  
ROUX Jean-Claude  
SKOTNICKI Tomasz  
TCHUENT Maurice  
THOMAS Olivier  
VAHLAS Constantin

CREUTIN Jean-Dominique  
DAO Trongtich  
DARONDEAU Philippe  
DAVID Bertrand  
DE LA SEN Manuel  
DELACHAUME Jean-Claude  
DENAT André  
DESCHIZEAUX née CHERUY Marie-Noëlle  
DJON Jean  
DOREMUS Pierre  
DUEUX Michel  
EL ADHAM Karim  
EL OMAR Fovaz  
EL-HENNAWY Adel  
ETAY Jacqueline  
FABRE Suzanne  
FAURE-BONTE Mireille  
FAVIER Denis  
FAVIER Jean-Jacques  
FELIACHI Movlout  
FERYAL Haj Hassan  
FLANDRIN Patrick  
FOREST Bernard  
FORESTIER Michel  
FOSTER Panayolis  
FRANC Jean-Pierre  
GADELLE Patrice  
GARDAN Yvon  
GENIN Jacques  
GERVASON Georges  
GILORMINI Pierre  
GINOUX Jean-Louis  
GOURMIRI Louis  
GROC Bernard  
GROSJEAN André  
GUEDON Jean-Yves  
GUERIN Jean-Claude  
GUESSOUS Anas  
GUTOUD-RIBAUD Serge  
HALBWACHS Nicolas  
HAMMOURI Hassan  
HEDEIROS SILIVEIR Hamilton  
HERAULT Jeanny  
HONER Claude  
HUECKEL Tomasz  
IGNAT Michel  
ILIADIS Athananos  
JANIN Gérard  
JERRAYA Ahmed Amine  
JUTTEN Christian  
KAHIL Hassan  
KHUONGQUANG Dong  
KILLIS Andreas  
KONE Ali  
LABEAU Michel  
LACAZE Alain  
LACROIX Jean-Claude  
LANG Jean-Claude  
LATHUILLERE Chantal  
LATY Pierre

SAUBAT épouse MARCUS Bernadette  
SCHMITT Jean-Hubert  
SCHOELLKOPF Jean-Pierre  
SCHOLL Michel  
SCHOLL Pierre-Claude  
SCHOUER Edmond  
SCHWARTZ Jean-Luc  
SEGWIN Jean  
SIWY Jacques  
SKALLI Abdellatif  
SKALLI HOUSSEYNI Abdelali  
SOUCHON Alain  
SUETRY Jean  
TALLAJ Nizar  
TEDJAR Farouk  
TEDJINI Smail  
TEYSSANDIER Francis  
THEVENODFOSSE Pascal  
TMAR Mohamed  
TRIOLLIER Michel  
TUFFELT Denis  
TZIRITAS Georges  
VALLIN Didier  
VELAZCO Raul  
VERDILLON André  
VERMANDE Alain  
VIKTOROVITCH Alain  
VITRANT Pierre  
WEISS Guy  
YAZAMI François  
Rachid

**PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME**

**DE DOCTEUR D'ETAT INPG**

ABDEL-RAZEK Adel  
AKSAS Haris  
ALLA Hassane  
AMER Ahmed  
ANCELLE Bernard  
ANGENIEUX Gilbert  
ATMANI Hamid  
AYEDI Hassine Feri  
A.BADR Osman  
BACHIR Aziz  
BALANZAT Emmanuel  
BALTER Roland  
BARDEL Robert  
BARRAL Gérard  
BAUDON Yves  
BAUSSAND Patrick  
BEAUX Jacques  
BEGUINOT Jean  
BELLISSENT née FUNEZ Marie-Claire  
BELLON Catherine  
BEN RAIS Abdejjettah  
BERGER-SABBATEL Gilles  
BERNACHE-ASSOLANT Didier  
BEROVAL Abderrahmane  
BERTHOD Jacques  
BILLARD Dominique  
BLANC épouse FOULETIER Mirielle  
BOCHU Bernard  
BOIO Gilles  
BOKSENBAUM Claude  
BOLOPION Alain  
BONNARD Bernard  
BORRIONE Dominique  
BOUCHACOURT Michel  
BRION Bernard  
CAIRE Jean-Pierre  
CAMEL Denis  
CAPERAN Philippe  
CAPLAIN Michel  
CAPOLINO Gérard  
CASPI Paul  
CHAN-TUNG Nam  
CHASSANDE Jean-Pierre  
CHATAIN Dominique  
CHEHIKIAN Alain  
CHIRAMELLA Yves  
CHILO Jean  
CHUPIN Jean-Claude  
COLONNA Jean-François  
COMITI Jacques  
CORDET Christian  
COUDURIER Lucien  
COUTAZ Jean-Louis

LAUGIER Christian  
LE CADRE Jean-Pierre  
LE GARDEVR René  
LE THESSE Jean-Claude  
LEMAIGNAN Clement  
LEMUET Daniel  
LEVEQUE Jean-Luc  
LONDICHE Henry  
L'HERITIER Philippe  
MAGNIN Thierry  
MAISON François  
MAMWI Abdullah  
MANTEL épouse SIEBERT Elisabeth  
MARCON Guy  
MARTINEZ Francis  
MARTIN-GARIN Lionel  
MASSE Dominique  
MAZER Emmanuel  
MERCKEL Gérard  
MEUNIER Jean  
MILI Ali  
MOALLA Mohamed  
MODE Jean-Michel  
MONLLOR Christian  
MONTELLA Claude  
MORET Frédéric  
MRAYATI Mohammed  
M'SAAD Mohammed  
M'SIRDI Kouider Nacc  
NEPOMIATCHY Pierre  
NGUYEN Trong Khoi  
NGUYEN-XUAN-DANG Michel  
ORANIER Bernard  
ORTEGA MARTINEZ Roméo  
PAIDASSI Serge  
PASSERONE Alberto  
PEGON Pierre  
PIJOLAT Christophe  
POGGI Yves  
POIGNET Jean-Claude  
PONS Michel  
POU Tong Eck  
RAFINEJAD Paiviz  
RAGAE Haric Fikri  
RAHAL Salah  
RAMA SEABRA SANTOS Fernando  
RAVAINE Denis  
RAZBAN-HAGHIGHI Tchanguiz  
RAZZOUK Micham  
REGAZZONI Gilles  
RIQUET Jean-Pierre  
ROBACH Chantal  
ROBERT Yves  
ROGEZ Jacques  
ROHMER Jean  
ROUSSEL Claude  
SAAD Abdallah  
SAAD Youcef  
SABRY Mohamed Nabi  
SALON Marie-Christine



*Ce travail a été effectué au Service de Corrosion, d'Electrochimie et de Chimie des Fluides (S.C.E.C.F.) du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay aux Roses (C.E.N. F.A.R.). Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur PINARD LEGRY, Chef du S.C.E.C.F., pour m'avoir fourni les conditions favorables à la préparation de cette thèse.*

*Je tiens également à remercier Monsieur SANTARINI, Chef de la Section d'Etude de la Corrosion Aqueuse du C.E.N. F.A.R. et Monsieur COURNIL, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui ont suivi de très près ce travail, et qui ont toujours trouvé le temps nécessaire aux discussions et aux mises au point permettant la bonne réalisation de cette étude.*

*J'adresse également mes remerciements à Monsieur BATAILLON, Ingénieur de Recherche au C.E.N. F.A.R., pour ses conseils dans le domaine de l'impédance électrochimique.*

*J'exprime mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur RAMEAU, de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la responsabilité de cette thèse et la présidence du jury.*

*Que Monsieur le Professeur BERANGER de l'Université de Technologie de Compiègne et Monsieur CHAIX du L.T.P.C.M. de Grenoble soient également remerciés pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier Madame HILHORST, Chargé de Recherche au Laboratoire d'Analyse Numérique de l'Université d'Orsay et Monsieur SOUSTELLE, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, tous les deux membres du jury.*

*Que mes collaborateurs du Laboratoire et notamment Madame SANATINE, Messieurs PLANTE et CHENIERE reçoivent ma plus vive gratitude pour l'aide et la sympathie qu'ils m'ont témoignées.*



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	5
<b>CADRE DE L'ETUDE</b>	7
<b>CHAPITRE I: APPROCHE ANALYTIQUE</b>	13
I. Expression de la densité de courant de la réaction d'oxydo-réduction du cuivre	13
II. Expressions du paramètre d'instabilité $p$	15
II.1. Position du problème	15
II.2. Hypothèses	15
II.3. Calcul du paramètre d'instabilité dans le cas du régime mixte de transfert-diffusion	17
II.4. Cas du régime pur de diffusion	20
II.5. Cas du régime pur de transfert	21
III. Correspondance entre les grandeurs chimiques et électrochimiques dans un processus général de dissolution-dépôt	21
<b>CHAPITRE II: ETUDE EXPERIMENTALE</b>	
<b>RESULTATS ET INTERPRETATIONS</b>	25
I. Techniques d'analyse cinétique: les impédances électrochimiques	25
I.1. Les processus d'interface	25
I.2. Schéma électrique équivalent	28
I.3. La mesure d'impédance électrochimique	31
I.4. Diagramme d'impédance théorique d'une électrode à interface plane soumise à un processus de transfert	32
I.5. Aspect général de l'impédance électrochimique	35
II. Technique d'analyse morphologique: la microrugosimétrie	37

II.1. Présentation générale	37
II.2. Matériel utilisé	37
II.3. Fonctions du logiciel	39
II.4. Traitement des amplitudes	39
III. Expériences et résultats expérimentaux	43
III.1. Détermination du processus d'interface par mesures d'impédance électrochimique	43
III.2. Etude par microrugosimétrie et microscopie électronique à balayage de l'évolution morphologique d'une surface de cuivre soumise à une dissolution anodique	51
<b>CHAPITRE III: SIMULATION NUMERIQUE DE L'EVOLUTION NUMERIQUE DE L'INTERFACE</b>	<b>65</b>
I. Position du problème	65
I.1. Régime mixte de transfert-diffusion	66
I.2. Régime pur de diffusion	69
I.3. Régime pur de transfert	70
II. Résultats de la simulation	71
II.1. Régime pur de transfert	71
II.2. Régime de diffusion	87
II.3. Régime mixte de transfert-diffusion	100
<b>CONCLUSION</b>	<b>111</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b>ANNEXE I: NOTATIONS</b>	<b>115</b>
<b>ANNEXE II: PROBLEMES D'EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE D'UNE INTERFACE AU COURS DU PROCESSUS DE DISSOLUTION-CROISSANCE</b>	<b>119</b>
<b>ANNEXE III: EXPRESSIONS DE LA LOI CINETIQUE POUR LES REGIMES MIXTE ET PUR DE TRANSFERT</b>	<b>125</b>
<b>ANNEXE IV: ASPECTS MATHEMATIQUES DES DIFFERENTS CAS DE SIMULATION</b>	<b>129</b>

<b>ANNEXE V: CONSTANTES ET PARAMETRES UTILISES LORS DE LA SIMULATION</b>	<b>137</b>
<b>ANNEXE VI: INFLUENCE SUR LE MAILLAGE DU CHANGEMENT DE VARIABLE</b>	<b>141</b>
<b>ANNEXE VII: EXEMPLE D'INSTABILITES NUMERIQUES</b>	<b>143</b>
<b>ANNEXE VIII: BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>145</b>



# INTRODUCTION

On rencontre très fréquemment, en chimie physique, des systèmes évolutifs composés de deux phases S et M séparées par une interface I. S étant un solide, la seconde phase M peut être :

- . gazeuse : c'est le cas, par exemple, de l'évaporation et de la vapo-déposition ;
- . liquide : comme dans la dissolution ou le dépôt à partir d'une solution sursaturée ;
- . solide : si le corps solide S change de phase, ou réagit avec une phase gazeuse ou liquide pour former à sa surface un composé solide (oxyde, sulfure, etc.).

Cette configuration se retrouve dans des processus aussi variés que la dissolution (chimique ou électrochimique), la fusion, l'oxydation, la cristallisation, etc...

Dans tous les cas, l'interface évolue d'un point de vue géométrique, sous l'influence de différentes causes internes ou externes au système S-I-M: non-homogénéités du matériau, gradients de concentration ou de température, contraintes mécaniques, etc... Cette évolution se traduit par une modification de la morphologie en surface du solide, qui est souvent à l'origine de problèmes rencontrés dans des procédés comme ceux de l'anti-corrosion, la réalisation de dépôts uniformes par électrodéposition ou encore le polissage électrolytique.

Le travail qui a été réalisé au cours de cette thèse aborde un aspect de ces problèmes d'interface à travers l'étude d'un système électrochimique. Il s'appuie sur un corps théorique unitaire qui, à partir des phénomènes physico-chimiques se déroulant dans le système, aboutit à l'expression d'un paramètre dit "paramètre d'instabilité" dont le signe et la valeur absolue sont caractéristiques du type d'évolution de la morphologie de l'interface solide-liquide. Nous avons adapté cet outil morphologique à l'étude du comportement d'une interface séparant une électrode métallique d'un électrolyte liquide dans l'intention de comparer les évolutions morphologiques observées expérimentalement à celles prédites par la théorie.

Les systèmes électrode solide-électrolyte ont des applications évidentes : la dégradation des métaux ou alliages par des processus de corrosion est un problème très répandu, par ailleurs beaucoup de matériaux sont préparés par dépôt électrolytique. C'est pourquoi, en particulier, la compréhension des

phénomènes à l'origine des diverses évolutions morphologiques interfaciales a pu justifier le présent travail.

Le système électrochimique choisi est constitué d'une électrode de cuivre et d'un électrolyte contenant de l'acide sulfurique et de sulfate de cuivre. Ce métal intervient dans de multiples applications et son comportement électrochimique dans un tel milieu a déjà fait l'objet de nombreuses études.

Ainsi nous allons dans un premier temps, reprendre la démarche analytique de l'étude relative au paramètre d'instabilité (noté  $p$ ), pour l'appliquer à notre système. Nous pourrions déterminer, à partir du mécanisme d'interface cité dans la littérature, l'expression de  $p$  dans les divers régimes cinétiques possibles, aussi bien dans des situations de dépôt que de dissolution. Ensuite, nous examinerons dans quelle mesure ce mécanisme peut être validé par des mesures d'impédances électrochimiques. Puis, nous étudierons l'évolution morphologique d'un échantillon de cuivre soumis à une dissolution anodique, à la fois par microscopie électronique et microrugosimétrie. Cette dernière technique nous permettra d'obtenir des informations quantitatives sur l'état de surface au cours de la dissolution, informations nécessaires pour établir une comparaison avec la théorie utilisant le paramètre d'instabilité  $p$ .

Il nous a semblé enfin, qu'à l'issue de ces travaux, une étude par simulation numérique de l'évolution morphologique d'une interface, pour différents régimes cinétiques, nous permettrait d'affiner notre compréhension de ces phénomènes, en précisant le rôle de certaines causes d'instabilité et de divers paramètres.

En préambule, nous allons présenter globalement l'étude qui est à l'origine de ces travaux, afin de fixer le cadre de nos recherches et d'introduire de façon plus explicite le paramètre  $p$ . Nous ferons ensuite une synthèse des différentes études se rapportant à ce sujet.

*Une liste de notations est donnée en annexe I.*



## CADRE DE L'ETUDE

Les instabilités interfaciales morphologiques ont fait l'objet de nombreuses études [1 à 10]. Parmi elles, celle qui est à l'origine de nos travaux, a été réalisée par G. Santarini [9,10]. Sa particularité est d'utiliser un paramètre permettant de caractériser l'évolution morphologique d'une interface, à partir de la connaissance des phénomènes physiques ou chimiques provoquant l'instabilité. En fixant les bases de son étude, l'auteur précise que l'expression "instabilité interfaciale morphologique" caractérise l'évolution de l'interface, dans les cas où un profil, initialement irrégulier, s'aplanit ou au contraire voit ses irrégularités augmenter en taille (ces deux cas étant opposés à celui de la stabilité morphologique, pour lequel la forme de l'interface est conservée). G. Santarini répertorie ensuite les différentes causes d'instabilité interfaciale morphologique en les classant en deux groupes :

- . le premier rassemble toutes celles dont l'action est locale sur l'interface et se situe au niveau des hétérogénéités ou anisotropies volumiques intrinsèques des milieux séparés par l'interface I ;
- . le second comprend celles dont l'action est globale : tension interfaciale, gradients de concentration, gradients de température, inhomogénéités ou anisotropies produites par des champs externes ou induites par le déplacement de l'interface.

Si les instabilités locales ont donné lieu à des modélisations [11 à 16 ], la diversité de leurs causes rend cependant difficile une approche théorique. C'est pourquoi l'étude de G. Santarini aborde uniquement les instabilités interfaciales morphologiques globales.

Le modèle considère un système solide(S)-interface(I)-milieu liquide(M) situé dans un repère orthogonal (Ox,Oy,Oz). Ce dernier est lié au plan moyen de l'interface I et l'axe Ox est orienté perpendiculairement à ce plan (voir figure n°1). Dans un souci de simplification, on a choisi une interface de section sinusoïdale:

$$x = \delta + b \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right)$$

$\delta$  étant une constante,  $b$  l'amplitude de l'ondulation et  $\lambda$  sa longueur d'onde. G. Santarini introduit de plus un repère  $(\Omega X, \Omega Y, \Omega Z)$  lié au solide  $S$ , d'axes parallèles respectivement à  $Ox, Oy, Oz$  : dans ce repère, le plan moyen de  $I$  est animé d'un mouvement de translation dans la direction  $\Omega X$ .

A partir de ce schéma, l'auteur établit l'expression du paramètre d'instabilité  $p$  :

$$p = \frac{u_{xi}\left(\frac{\lambda}{4}\right) - u_{xi}(0)}{|u_{xi}(0)|}$$

$u_{xi}(y)$  étant la vitesse de déplacement d'un point de l'interface dans le repère  $(\Omega X, \Omega Y, \Omega Z)$  à l'instant  $t$ . Ce paramètre d'instabilité représente l'augmentation relative d'amplitude de l'ondulation pour une avance (ou un recul) de son plan moyen égale à une unité de longueur.

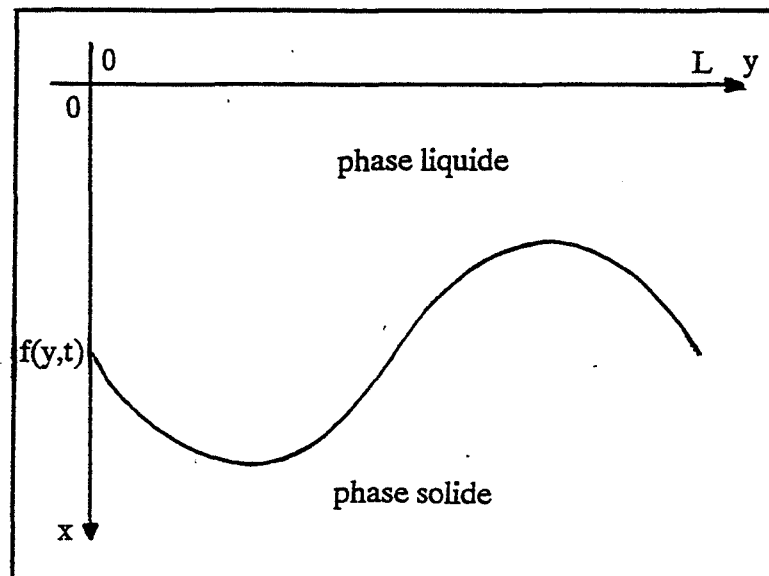


figure n°1 : représentation du système S-I-M.

Il qualifie l'instabilité interfaciale :

- . s'il est nul, l'interface est morphologiquement stable ;
- . s'il est positif, les irrégularités de profil tendent à s'accroître au cours du temps. Ce type d'instabilité globale est dit "positif";
- . s'il est négatif, l'interface a tendance à s'aplanir au cours du temps. L'expression "instabilité négative" est employée.

La valeur absolue de  $p$  caractérise l'efficacité de la cause d'instabilité considérée ; l'interface sinusoidale s'aplanit ou se perturbe à une vitesse d'autant plus grande que cette valeur absolue est plus élevée. De par sa définition,  $p$  permet uniquement de prévoir l'évolution de l'interface au cours

des premiers instants. En aucun cas il ne peut donner des informations sur un changement éventuel du sens de l'instabilité à moyen ou long terme.

"L'outil" de caractérisation de l'évolution morphologique étant défini, G. Santarini détermine analytiquement l'expression de  $p$  pour un processus de dissolution-dépôt chimique incluant une étape interfaciale et une étape de diffusion de matière en phase liquide. Selon les lois cinétiques retenues, les régimes limitants et les valeurs des divers paramètres du problème, l'évolution morphologique est stable ou instable. Nous reprendrons cette démarche pour l'adapter au cas des réactions électrochimiques entre le cuivre métallique et un électrolyte.

Lorsque l'on examine les différentes approches expérimentales concernant les phénomènes de dissolution-dépôt électrochimiques, on s'aperçoit que l'on peut les regrouper en deux catégories en fonction de l'échelle à laquelle les phénomènes cinétiques sont considérés.

L'une comprend toutes celles pour lesquelles les instabilités d'interface se situent au niveau microscopique. Les solides utilisés sont pour la plupart des cristaux et sont l'objet d'expériences de dissolution ou de croissance [17,18,19]. Le but de ces études est aussi de comprendre l'évolution morphologique d'un solide en fonction de causes d'instabilités d'origine cinétique. C'est ainsi que D. Könneke et R. Lacman [17], dans le cas de la dissolution électrochimique d'une sphère de cuivre monocristalline, distinguent deux domaines de potentiel pour lesquels la morphologie évolue différemment. Pour les faibles surtensions, la vitesse du processus étant limitée par la diffusion en surface, la dissolution se fait par pans entiers de plans monocristallins. Dans le cas des fortes surtensions, le transfert de charges qui régit la cinétique d'interface, impose un processus de dissolution isotrope ne dépendant pas de l'orientation cristallographique. C. Nanev [18] attribue, à partir de travaux portant sur la croissance de cristaux en mode de diffusion limitante, un rôle important au transport par diffusion et au phénomène de migration, dans la stabilité morphologique : les distributions non homogènes d'une part de la concentration autour du cristal en formation et d'autre part des lignes de champ électrique sur le cristal sont les initiatrices de défauts morphologiques apparaissant sur celui-ci. Dans la plupart de ces études, la nature du solide utilisé permet aux auteurs de rattacher les processus cinétiques et l'évolution morphologique qui leur correspond, à la structure du matériau. C'est ainsi que D. Könneke et coll. [17] concluent que la vitesse de dissolution à faible surtension est liée essentiellement à la densité de dislocations du cristal de cuivre, alors que C. Nanev et coll. [19] rappellent que l'orientation cristallographique détermine le front d'avancement du cristal.

La deuxième catégorie regroupe les travaux pour lesquels l'étude de l'évolution morphologique est faite à un niveau macroscopique. Ces travaux, pour un grand nombre d'entre eux, traitent des dépôts métalliques et de leur rugosité. Ainsi certains comme ceux de K. I. Popov et coll. [20 et 21] étudient l'influence de différents modes de polarisation sur la morphologie des dépôts obtenus. Ils démontrent que l'envoi de pulsations en potentiel est meilleur qu'un maintien potentiostatique, pour diminuer la rugosité d'un dépôt de cuivre. Dans une étude plus récente, K. I. Popov et M. D. Maksimovic [22] affinent ce résultat en montrant que la rugosité de surface peut être encore réduite en faisant varier certains paramètres comme le rapport temps de pause/temps de polarisation. Ces différents auteurs [20, 21 et 22] s'appuient pour réaliser leurs études expérimentales sur des démarches théoriques [23 et 24, 25], qui définissent chacune l'expression d'un paramètre caractérisant l'augmentation de

rugosité d'un dépôt au cours d'un processus de polarisation. L'une de ces démarches [23] utilise comme paramètre de rugosité, l'amplitude d'un profil considéré comme constamment sinusoïdal. L'autre démarche [24, 25] définit comme paramètre de rugosité, la hauteur à laquelle un point s'élève par rapport à un plan de référence. Les 2 démarches partent de l'hypothèse que l'accroissement de rugosité est dû aux différences de flux de diffusion existant en surface [26]. Elles établissent les expressions des deux paramètres de rugosité en fonction du temps de polarisation, de la densité de courant et des constantes du système électrochimique (épaisseur de la couche de diffusion ou concentration de l'espèce qui se dépose). Il est possible ainsi de caractériser l'évolution de la morphologie tout au long du processus électrochimique.

Parmi les autres études abordant ce sujet à l'échelle macroscopique, certains auteurs se penchent sur l'influence de la concentration d'espèces participant d'une façon directe ou indirecte au dépôt métallique. Ainsi I. Bimaghra et J. Crousier [27] montrent que le mécanisme de croissance de la couche de cuivre déposée et donc l'évolution de la morphologie, dépendent de la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$ . N. Kaneko, H. Nezu [28] déterminent l'influence de certaines espèces adsorbées sur la morphologie de surface : selon l'espèce considérée, ce rôle peut rendre le dépôt d'épaisseur uniforme, affiner les grains ou encore niveler la surface.

La caractérisation morphologique des dépôts obtenus au cours de ces expériences reste essentiellement qualitative. Celle-ci est faite à partir de la description de clichés obtenus par microscopie électronique ou des spectres de diffraction des rayons X lorsque ces dépôts présentent un ordre cristallin.. Lorsque cette morphologie possède une structure particulière comme la structure dendritique, elle peut faire l'objet d'une caractérisation différente avec le calcul de sa dimension fractale qui traduit le caractère plus ou moins lisse de l'interface, comme G. Kahanda et M. Tomkiewicz l'on fait pour l'électrodéposition du zinc [29]. Cette approche particulière de la morphologie fait d'ailleurs l'objet de nombreuses investigations dans le domaine de l'électrochimie, à partir de mesures d'impédance [30, 31].

En plus des approches analytiques et expérimentales, ce sujet a donné lieu à plusieurs études par simulation numérique, celles-ci portant essentiellement sur le nivellement anodique d'une interface [32 à 39]. Les résultats de ces travaux ont mis en évidence l'influence d'une part des conditions de distribution de courant, d'autre part des paramètres géométriques, électriques et hydrodynamiques des systèmes considérés.

L'ensemble de ces recherches nous permet ainsi d'avoir un aperçu des différentes façons d'aborder un sujet aussi vaste que celui des instabilités interfaciales morphologiques. La connaissance des résultats acquis constitue un premier stade dans la compréhension de ces problèmes d'interface. Nous allons cependant proposer une démarche qui va se démarquer de celles que nous avons analysées jusqu'à présent pour plusieurs raisons :

- . d'abord, parce que la théorie qui est à l'origine de nos recherches, n'a pas donné lieu jusqu'à présent à des investigations expérimentales ayant pour but de vérifier ses conclusions;

- . ensuite, parce que l'une des méthodes de caractérisation de la morphologie que nous allons employer, à savoir la microrugosimétrie, n'a jamais été utilisée à notre connaissance, pour ce type de problèmes ;
- . enfin, parce que le modèle mathématique servant à nos études de simulation numérique, est différent de ceux utilisés dans les articles antérieurs.



# CHAPITRE 1

## APPROCHE ANALYTIQUE

Cette démarche va consister à caractériser par l'intermédiaire du paramètre d'instabilité  $p$ , l'évolution morphologique d'une surface de cuivre soumise à une réaction classique d'oxydo-réduction. La connaissance des prévisions données par le signe de  $p$ , nous servira de support théorique pour aborder ensuite, les instabilités interfaciales morphologiques d'un point de vue expérimental.

Nous allons reprendre d'une part le modèle de G. Santarini pour décrire le système électrode de cuivre-électrolyte, et d'autre part le raisonnement que celui-ci a utilisé lors du calcul de  $p$  [10]. Par rapport à cet auteur qui avait adopté une démarche globale en prenant l'expression générale d'une réaction de dissolution-dépôt, nous calculerons le paramètre  $p$  dans le cas particulier de la réaction électrochimique du cuivre. Après l'obtention des résultats, nous établirons une équivalence entre les différents termes employés de part et d'autre, afin de replacer le cas de la réaction électrochimique du cuivre dans un contexte plus général. Cette extension s'applique au cas d'un schéma de réactions électrochimiques. Elle prend en considération l'influence du potentiel d'électrode sur les vitesses. Par contre, le seul mode de transport de matière en solution considéré est la diffusion. Cette hypothèse est vérifiée lorsque la migration est assurée par un électrolyte support en concentration suffisante.

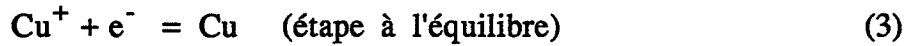
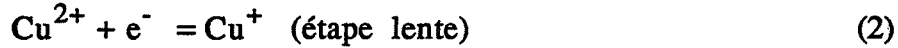
Ainsi nous allons commencer par déterminer l'expression de la densité de courant de cette réaction. Puis nous établirons l'expression du paramètre d'instabilité  $p$  dans le cas du régime mixte de transfert-diffusion. Nous déterminerons son signe en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. Ensuite nous déduirons à partir de ce cas général, les expressions de  $p$  ainsi que son signe, pour les régimes purs de diffusion et de transfert.

### I- Expression de la densité de courant de la réaction d'oxydo réduction du cuivre.

Un grand nombre d'auteurs [40, 41 et 42] s'accorde à dire que le mécanisme global de la réaction d'oxydo-réduction du cuivre



se décompose en deux étapes élémentaires :



pour les solutions acides de sulfate de cuivre.

L'étape (2) gouverne la vitesse du processus global, et son intensité s'exprime en fonction de la loi de Butler-Volmer :

$$i_2 = F \left( k_{\text{oxy}} |\text{Cu}_i^+| e^{\frac{\alpha FE}{RT}} - k_{\text{red}} C_i e^{-\frac{\beta FE}{RT}} \right) \quad (4)$$

avec :

$|\text{Cu}_i^+|$  : concentration des ions  $\text{Cu}^+$  à l'interface ;

$C_i$  : concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à l'interface ;

$k_{\text{oxy}}$  : constante de vitesse de la réaction anodique ;

$k_{\text{red}}$  : constante de vitesse de la réaction cathodique ;

$\alpha$  : coefficient de transfert de la réaction anodique ;

$\beta$  : coefficient de transfert de la réaction cathodique ;

$E$  : potentiel d'électrode ;

$F$  : constante de Faraday ;

$R$  : constante des gaz parfaits ;

$T$  : température du système électrode-électrolyte ;

A l'inverse, la réaction (3) étant extrêmement rapide, la concentration  $|\text{Cu}_i^+|$  s'exprime en fonction du potentiel par l'équation de Nernst :

$$|\text{Cu}_i^+| = e^{\frac{F(E - E_3^0)}{RT}} \quad (5)$$

$E_3^0$  : tension normale standard du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  ;

A l'état stationnaire, l'étape en quasi-équilibre se déroule avec une vitesse égale à celle de l'étape limitante. L'expression de la densité de courant global  $i$ , étant la somme des intensités élémentaires (réactions 2 et 3), elle se traduit par:

$$i(E, C_i) = 2F \left( k_{\text{oxy}} |\text{Cu}_i^+| e^{\frac{\alpha FE}{RT}} - k_{\text{red}} C_i e^{-\frac{\beta FE}{RT}} \right)$$



En remplaçant dans l'équation (4),  $|Cu_i^+|$  par l'égalité (5), nous obtenons une nouvelle expression de la densité de courant  $i$  :

$$i(E, C_i) = 2F \left( k_{oxy} e^{\frac{F((\alpha+1)E - E_3^0)}{RT}} - k_{red} C_i e^{-\frac{\beta FE}{RT}} \right) \quad (6)$$

Lorsque la réaction globale d'oxydo-réduction est à l'équilibre ( $i=0$ ), la densité du courant d'échange  $i_0$  est égale à :

$$i_0 = 2F k_{oxy} e^{F \left( \frac{(\alpha+1)E_{th} - E_3^0}{RT} \right)}$$

$$i_0 = 2F k_{red} C_0 e^{-\frac{\beta FE_{th}}{RT}}$$

$$E_{th} = \frac{E_3^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{C_0 k_{red}}{k_{oxy}} \right)$$

$E_{th}$  : potentiel d'équilibre ;

$C_0$  : concentration des ions  $Cu^{2+}$  dans la solution ;

En introduisant  $i_0$  dans (6), nous obtenons l'expression finale de la densité de courant :

$$i(\eta, C_i) = i_0 \left( e^{\frac{F(\alpha+1)\eta}{RT}} - \frac{C_i}{C_0} e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}} \right) \quad (7)$$

où  $\eta$  est égal à  $E - E_3^0$ .

## II - Expressions du paramètre d'instabilité p.

### II-1 -Position du problème.

Pour décrire le système électrode solide-électrolyte, nous reprenons celui utilisé dans l'article [9]. Il est composé de deux corps, l'un solide S, l'autre liquide M et s'inscrit dans le repère (Ox, Oy, Oz) (voir figure n°2). Le profil dans le plan xOy de l'interface I qui sépare ces deux phases a pour équation à l'instant t :

$$x = \delta + b \sin \left( \frac{2\pi y}{\lambda} \right)$$

Le repère ( $\Omega X, \Omega Y, \Omega Z$ ) dans lequel le plan moyen de l'interface a un mouvement de translation suivant  $\Omega X$ , a été introduit précédemment. La constante  $\delta$  représente l'épaisseur de la couche de diffusion.

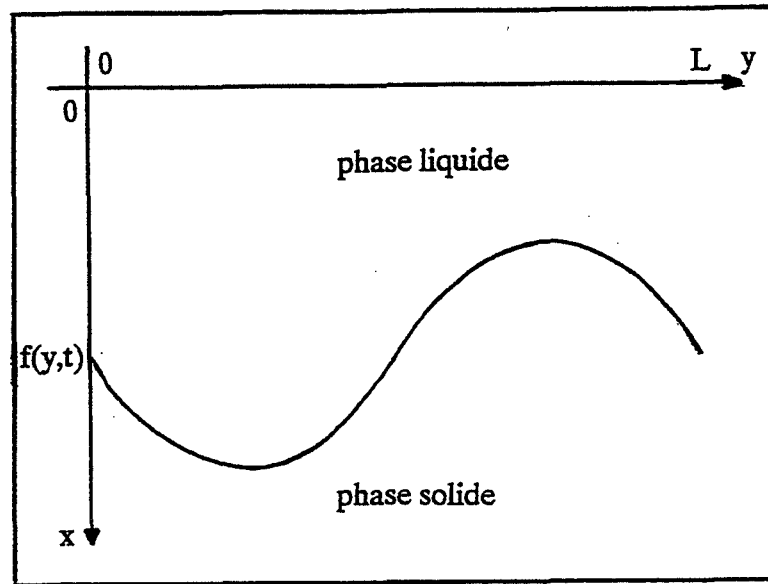


figure n°2: représentation du système solide-liquide

## II-2 -Hypothèses

Dans le schéma réactionnel, les étapes cinétiques prises en considération sont les deux réactions électrochimiques (2) et (3) et la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . La diffusion des ions  $\text{Cu}^+$  sera négligée du fait de leur faible concentration à l'interface. Cette hypothèse est vérifiée lorsque le potentiel reste voisin du potentiel d'équilibre du système.

Pour effectuer le calcul du paramètre d'instabilité dans le cas de la réaction globale d'oxydo-réduction du cuivre, nous adoptons les mêmes hypothèses simplificatrices que celles de G. Santarini [9] dans son modèle. Nous en rappelons certaines :

- . l'épaisseur  $\delta$  de la couche limite de diffusion est très supérieure à la longueur d'onde  $\lambda$  ainsi qu'à l'amplitude  $b$  de l'ondulation ;
- . le flux de courant transporté par diffusion dans la couche limite est :  $J = -2FD \text{ grad}C$

$C(x,y)$  : concentration de l'espèce  $\text{Cu}^{2+}$  dans la couche de diffusion ;

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce  $\text{Cu}^{2+}$ .

- . il s'établit dans le système électrode de cuivre-électrolyte, un régime quasi-stationnaire des points de vue chimique, diffusionnel et thermohydraulique. Les concentrations  $C(x,y)$  en tous points de la couche limite sont indépendantes du temps. La seconde loi de Fick permet d'écrire :

$$D\nabla^2 C(x,y)=0$$

. la couche limite, d'épaisseur  $\delta$ , se déplace par rapport au solide S à la vitesse constante :

$$u_{xi}(0) = \frac{M_s}{2 F \rho_s} i(\eta, C^*)$$

$M_s$  étant la masse molaire du cuivre, et  $\rho_s$  sa masse volumique.  $C^*$  est la concentration des ions  $Cu^{2+}$  à l'interface I dans le cas où cette interface est plane. Quant à l'ensemble de l'électrolyte situé au delà de la couche limite, il présente une vitesse moyenne de composante suivant  $\Omega X$ , égale à :

$$\frac{1}{2 F} \left( \frac{M_s}{\rho_s} - v \right) i(\eta, C^*)$$

$v$  étant le volume molaire partiel du cuivre dans la solution, à la concentration  $C_0$ .

Nous ajouterons l'hypothèse supplémentaire que seule la diffusion de l'espèce  $Cu^{2+}$  dans la solution intervient.

### II-3 - Calcul du paramètre d'instabilité dans le cas du régime mixte de transfert-diffusion

Rappelons la définition du paramètre d'instabilité  $p$  :

$$p = \frac{u_{xi}\left(\frac{\lambda}{4}\right) - u_{xi}(0)}{|u_{xi}(0)|}$$

$u_{xi}(y)$  est la vitesse de déplacement suivant  $\Omega X$  d'un point de l'interface I. Son expression est :

$$u_{xi}(0) = - \frac{M_s}{2 F \rho_s} J_{xi}(y) \quad (8)$$

avec  $J_{xi}$  le flux de courant transporté par diffusion au niveau de l'interface suivant  $Ox$ . Celui-ci s'exprimant en fonction de la concentration, il nous faut résoudre l'équation ci-dessous pour déterminer  $p$  :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0 \quad (9)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

. à l'interface :  $J_i \cdot n_i = -i(\eta, C_i)$

quel que soit  $y$ , pour  $x = \delta + b \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) = \delta + b f(y)$

Ce bilan peut encore s'écrire :

$$J_{xi} - \left(\frac{dx}{dy}\right)_i J_{yi} = -i(\eta, C_i) \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)_i^2} \quad (10)$$

. à la limite externe de la couche de diffusion :  $C(x,y)=C_0$  quel que soit  $y$ , pour  $x=0$

La forme générale de la solution de l'équation (9) est :

$$C(x,y) = C_0 + \frac{C^* - C_0}{\delta} x + b \varepsilon \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \exp\left[\frac{2\pi}{\lambda} (x - \delta)\right] \quad (11)$$

où  $C^*$  et  $\varepsilon$  sont des constantes à déterminer à partir des conditions aux limites.

Les composantes du vecteur flux de diffusion dans la couche limite sont :

$$J_x = -2 F D \left\{ \frac{C^* - C_0}{\delta} + b \varepsilon \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \frac{2\pi}{\lambda} \exp\left[\frac{2\pi}{\lambda} (x - \delta)\right] \right\}$$

$$J_y = -2 F D \left\{ b \varepsilon \frac{2\pi}{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \exp\left[\frac{2\pi}{\lambda} (x - \delta)\right] \right\}$$

A l'interface, c'est à dire pour  $x = \delta + b f(y)$ , et en ne retenant que les termes d'ordre 0 et 1 en  $b$ , les composantes du flux de diffusion deviennent :

$$J_{xi} = -2 F D \left\{ \frac{C^* - C_0}{\delta} + b \varepsilon \frac{2\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \right\} \quad (12)$$

$$J_{yi} = -2 F D \left\{ b \varepsilon \frac{2\pi}{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \right\} \quad (13)$$

On peut remarquer dès maintenant que les vitesses  $u_{xi}(0)$  et  $u_{xi}(\lambda/4)$  peuvent s'écrire d'après l'équation (8) :

$$u_{xi}(0) = \frac{D M_s}{\rho_s} \frac{C^* - C_0}{\delta} \quad (14)$$

$$u_{xi}\left(\frac{\lambda}{4}\right) = \frac{D M_s}{\rho_s} \frac{C^* - C_0}{\delta} + b \varepsilon \frac{2\pi}{\lambda} \quad (15)$$

d'où l'expression du paramètre d'instabilité  $p$  :

$$p = \frac{2\pi M_s D}{\lambda \rho_s |u_{xi}(0)|} \varepsilon \quad (16)$$

L'équation (10) se simplifie avec la disparition des termes en  $b$  d'ordre supérieur à 1. Il en résulte :

$$J_{xi} = -i(\eta, C_i) \quad (17)$$

L'expression de la concentration à l'interface est :

$$C_i = C^* + \left( \frac{C^* - C_0}{\delta} + \varepsilon \right) b \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \quad (18)$$

En reportant l'équation (18) dans (7) et après identification des termes constants et des termes en sinus à partir de (17), nous obtenons :

$$2FD \frac{C^* - C_0}{\delta} = i_0 \left[ e^{\frac{F(\alpha+1)\eta}{RT}} - \frac{C^*}{C_0} e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}} \right] \quad (19)$$

$$2FD \varepsilon \frac{2\pi}{\lambda} = -\frac{i_0}{C_0} \left( \frac{C^* - C_0}{\delta} + \varepsilon \right) \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \quad (20)$$

Nous en déduisons ainsi l'expression de chaque constante :

$$C^* = \frac{i_0 e^{\frac{F(\alpha+1)\eta}{RT}} + 2FD \frac{C_0}{\delta}}{\frac{i_0}{C_0} e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}} + \frac{2FD}{\delta}} \quad (21)$$

$$\frac{C^* - C_0}{\delta} = \frac{i_0 \left( e^{\frac{F(\alpha+1)\eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}} \right)}{\delta \frac{i_0}{C_0} e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}} + 2FD} \quad (22)$$

$$\varepsilon = \frac{-\frac{i_0}{C_0} \frac{C^* - C_0}{\delta} e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}}}{\frac{i_0}{C_0} e^{\frac{\beta F\eta}{RT}} + \frac{4FD}{\lambda}} \quad (23)$$

A partir de l'équation (16), et en remplaçant  $u_{xi}(0)$  et  $\varepsilon$  par leurs expressions détaillées, nous obtenons une nouvelle expression du paramètre d'instabilité  $p$  :

$$p = \frac{-H(C^* - C_0)}{\frac{C_0}{i_0} 2F D e^{\frac{\beta F \eta}{RT}} + \frac{\lambda}{2\pi}} \quad (24)$$

où  $H$  est la fonction de Heaviside.

Nous constatons que le signe de  $p$  dépend de la différence  $C^* - C_0$ , qui est elle-même fonction de la surtension  $\eta$ . Ainsi le signe de  $p$  est lié à la nature de la réaction d'oxydo-réduction :

- . Pour une dissolution anodique ( $\eta > 0$  et  $C^* - C_0 > 0$ ),  $p$  est négatif. L'évolution de la morphologie tend vers une diminution de l'amplitude des irrégularités, donc un aplanissement de la surface (l'instabilité globale est négative) ;
- . Pour un dépôt cathodique ( $\eta < 0$  et  $C^* - C_0 < 0$ ),  $p$  est positif. Dans ce cas, les irrégularités de surface ont tendance à s'accroître (l'instabilité globale est positive).

Le cas où  $\eta$  est nulle ne peut être pris en compte, car le paramètre  $p$  n'est pas défini.

#### II-4 - Cas du régime pur de diffusion

La diffusion joue le rôle de l'étape limitante dans le processus global, et la réaction électrochimique est considérée comme étant à l'équilibre ( $i_0 \rightarrow \infty$ ). Dans ces conditions, l'expression (24) du paramètre d'instabilité devient :

$$p = -\frac{2\pi}{\lambda} H(C^* - C_0)$$

Comme pour le régime mixte, le signe du paramètre d'instabilité dépend de la différence  $(C^* - C_0)$ . Avec la densité de courant d'échange infinie, l'expression de cette différence est modifiée :

$$\frac{C^* - C_0}{\delta} = \frac{e^{\frac{F(\alpha+1)\eta}{RT}} - e^{\frac{\beta F \eta}{RT}}}{\frac{\delta}{C_0} e^{\frac{\beta F \eta}{RT}}}$$

Cependant, on constate que la différence  $C^* - C_0$  dépend de la même façon de la surtension  $\eta$  que dans le cas précédent. Les résultats de  $p$  sont donc identiques à ceux du régime mixte.

On notera que l'ampleur de  $p$  est inversement proportionnelle à la longueur d'onde de la sinusoïde.

## II-5 -Cas du régime pur de transfert

L'étape limitante est celle de la réaction de transfert et la diffusion est considérée comme un processus infiniment rapide ( $D \rightarrow \infty$ ). Dans ce cas, les égalités (22) et (24) montrent que l'on a :

$$\frac{C^* - C_0}{\delta} = 0 \quad \text{et} \quad p=0$$

Quelle que soit la valeur de la surtension, la morphologie de la surface est stable. Ce phénomène est lié à l'absence de gradients de concentration à l'interface.

## III Correspondance entre les grandeurs chimiques et électrochimiques dans un processus général de dissolution-dépôt

De façon à situer notre démarche par rapport à celle de G. Santarini, nous allons établir des équivalences entre les termes se rapportant à la réaction globale d'oxydo-réduction du cuivre, et ceux de la vitesse de dissolution-dépôt, dont l'expression générale est :

$$v_{dr} = k_d C_i^d - k_r C_i^r$$

avec :

$k_d$  : constante de vitesse de la réaction de dissolution ;

$k_r$  : constante de vitesse de la réaction de dépôt ;

$C_i$  : concentration à l'interface de l'espèce dissoute ou déposée ;

$d, r$  : ordres des réactions partielles.

Par rapport à  $v_{dr}$ , la vitesse de la réaction du cuivre s'écrit :

$$\frac{i}{2F} = v_{dr} = k_{oxy} e^{F \left( \frac{(\alpha+1)E - E_3^0}{RT} \right)} - k_{red} C_i e^{-\frac{\beta FE}{RT}}$$

Par identification des différents termes relatifs aux constantes de vitesse et à la concentration, nous obtenons:

$d = 0$  dissolution d'ordre 0

$$k_d = k_{oxy} e^{F \left( \frac{(\alpha+1)E - E_3^0}{RT} \right)}$$

$r = 1$  dépôt d'ordre 1

$$k_r = k_{red} e^{-\frac{\beta FE}{RT}}$$

Les réactions partielles de dissolution et de dépôt sont respectivement d'ordre 0 et 1.

La formule (17) de la publication de G. Santarini, donnant l'expression de  $p$ , est encore applicable :

$$p = \frac{-H(C^* - C_0)}{\frac{D_s}{V_e} + \frac{\lambda}{2\pi}}$$

$D$  : coefficient de diffusion chimique de S dans M ;

$s$  : solubilité de S dans M ;

$V_e$  : vitesse d'échange du processus de dissolution-dépôt ;

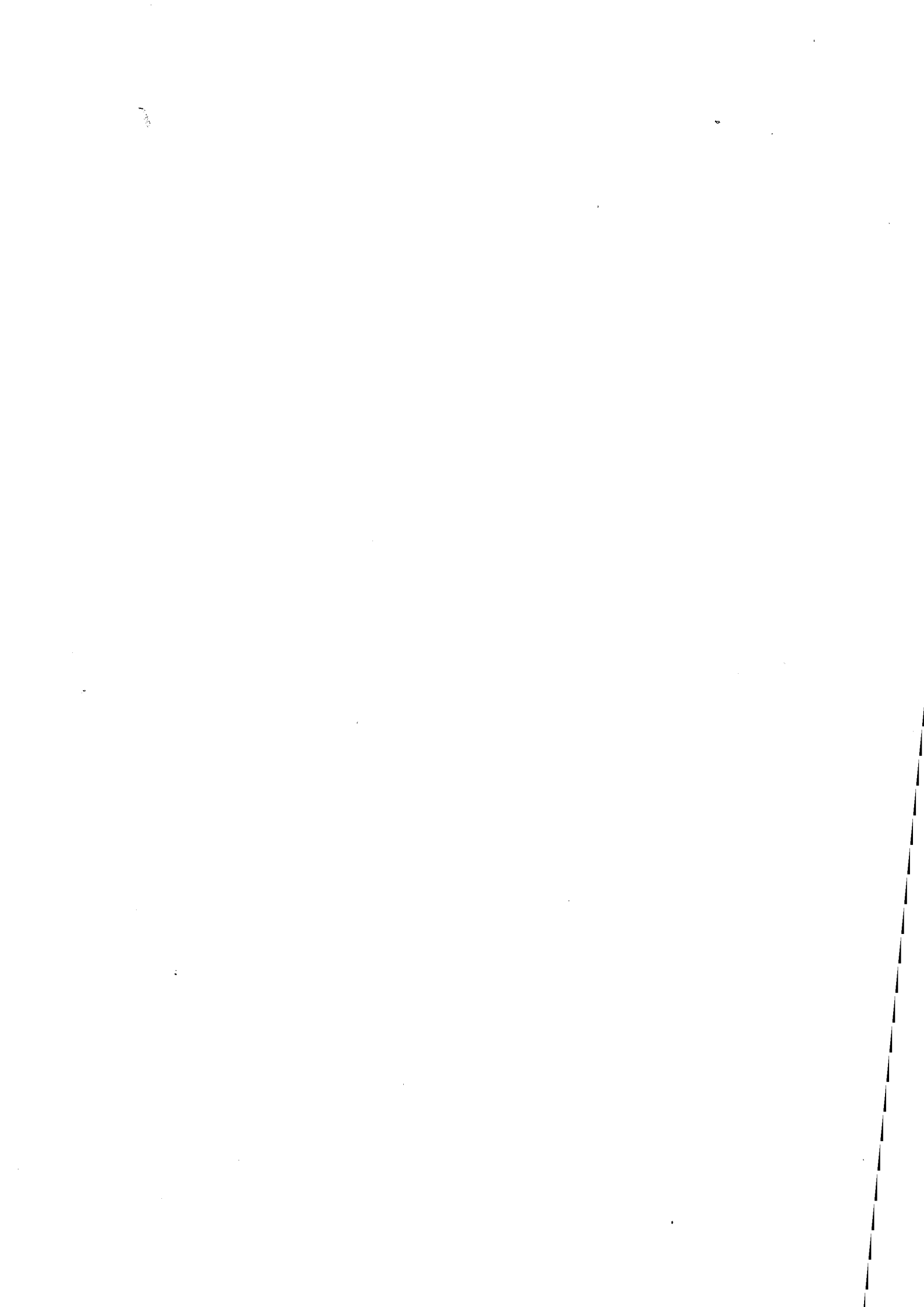
Les expressions de  $s$  et  $V_e$ , en fonction des termes employés pour le processus électrochimique, sont:

$$s = \frac{k_r \frac{1}{d-r}}{k_d} = \frac{k_d}{k_r} = \frac{k_{oxy}}{k_{red}} e^{F \frac{(\alpha+\beta+1)E - E_3^0}{RT}}$$

$$v_e = k_d \frac{-r}{d-r} \frac{d}{r} = k_d = k_{oxy} e^{F \frac{(\alpha+1)E - E_3^0}{RT}}$$

Les résultats concernant le signe de  $p$ , que nous trouvons dans le cas de la réaction électrochimique du cuivre, sont identiques à ceux obtenus dans le cas général d'une réaction de dissolution-dépôt de nature chimique. En particulier, dans tous les cas traités ci-dessus la valeur absolue de  $p$  est une fonction strictement décroissante de la longueur d'onde  $\lambda$ .







## CHAPITRE 2

# ETUDE EXPERIMENTALE: RESULTATS ET INTERPRÉTATIONS

Cette étude va consister, dans un premier temps, à vérifier que le processus d'interface de notre système expérimental est bien celui retenu lors du calcul du paramètre  $p$ . Nous étudierons ensuite l'évolution morphologique de l'électrode de cuivre au cours d'une dissolution anodique afin de comparer les résultats obtenus aux prévisions du paramètre  $p$ . Pour cela, nous allons utiliser essentiellement les deux techniques d'analyse que sont les impédances électrochimiques et la microrugosimétrie.

### I-Technique d'analyse cinétique: les impédances électrochimiques

Cette méthode d'analyse permet de déterminer les processus cinétiques se déroulant à l'interface d'un système électrochimique. Son principe consiste à envoyer des perturbations en potentiel fonctions de la fréquence à une électrode métallique. A partir des réponses en courant, des valeurs d'impédance sont déterminées; elles caractérisent un type de système électrique dont la configuration permet par analogie de déduire les processus cinétiques existant à l'interface. Pour établir les correspondances entre mécanismes réactionnels et éléments d'un circuit électrique, il est nécessaire avant tout de passer en revue les principaux phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte.

#### I-1- Les processus d'interface [43]

##### *I-1.1 - La double couche électrochimique (dce).*

Considérons d'abord un métal électriquement isolé plongeant dans un solvant ionisant non solvant et électroinactif. Nous supposons d'abord qu'il n'y a pas d'ions pré-existant dans ce solvant. Les ions superficiels  $M^{n+}$  du métal en contact avec une phase où leur potentiel chimique vaut  $-\infty$  tendent à

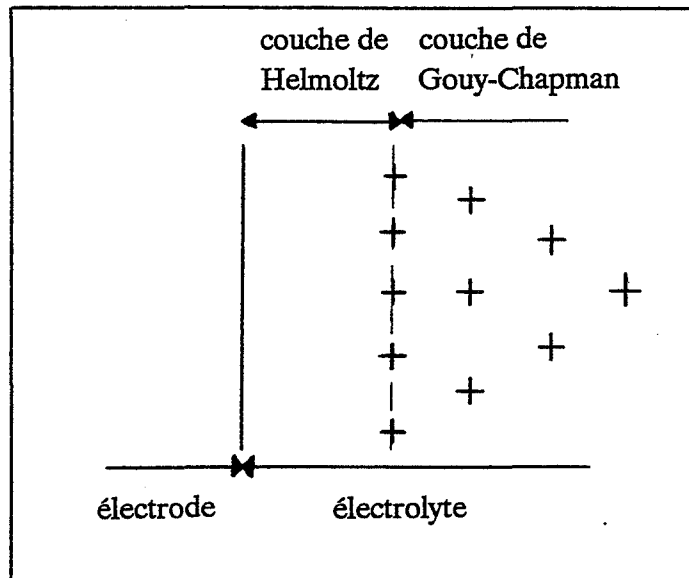


figure n°3 : Couche de Helmholtz et couche diffuse de Gouy-Chapman.

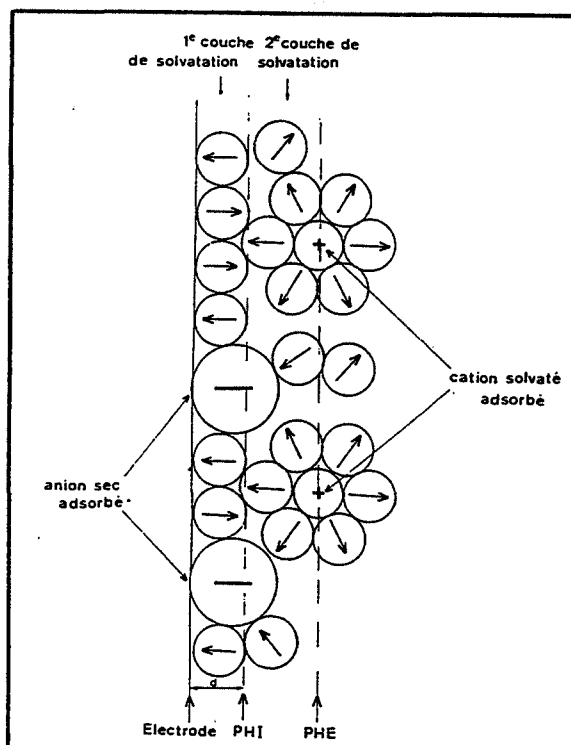


figure n°4 : Structure de la double couche.

y passer mais, comme ils doivent abandonner leurs électrons dans le métal, il apparaît à la surface de ce dernier une distribution de charges négatives qui retient les ions métalliques à courte distance de l'interface.

L'ensemble de ces deux distributions de signes contraires est assimilable à un condensateur plan. C'est la double couche de Helmholtz. Son épaisseur est de l'ordre de grandeur des dimensions ioniques, c'est à dire de quelques angstroms.

En fait, cette description qui assimile cette zone d'espace à un condensateur rigide, est insuffisante car les ions  $M^{n+}$  qui constituent son armature externe sont soumis à l'agitation thermique et peuvent donc s'éloigner plus ou moins de l'interface. Ainsi la double couche de Helmholtz se prolonge au sein de l'électrolyte par une autre zone appelée couche diffuse de Gouy-Chapman (voir figure n°3).

Le modèle étudié ci-dessus reste évidemment très théorique puisque nous avons supposé que seuls les ions métalliques de l'électrode  $M^{n+}$  étaient présents dans le solvant qui par ailleurs n'intervenait en aucune façon dans les processus aux électrodes. Cependant la réalité est beaucoup plus complexe. D'une part l'ion  $M^{n+}$  ne se forme pas nécessairement (cas d'une électrode idéalement polarisable). D'autre part tous les ions existant en solution, même électroinactifs, sont soumis à l'influence, de nature électrostatique, des charges portées par l'électrode. Ces ions modifient évidemment la répartition de la charge d'espace dans la couche diffuse et peuvent en outre s'adsorber sur l'électrode. Enfin, le solvant, même inactif, possède notamment s'il est fortement ionisant, un moment dipolaire qui entraîne une attraction entre ions et molécules du solvant ainsi qu'entre solvant et charges superficielles de l'électrode.

Cette structure a été beaucoup étudiée, essentiellement pour des électrodes idéalement polarisables, dans les domaines de tension où ne se produit aucune réaction électrochimique. On évite ainsi la complication qu'introduirait le passage d'un courant à travers l'interphase.

En définitive, la structure de la dce est alors la suivante :

Au contact de la surface métallique existe une couche de molécules du solvant avec leurs dipôles orientés perpendiculairement à cette surface, dans un sens ou dans l'autre selon les charges portées par l'électrode.

Outre les molécules du solvant, certains ions peuvent également s'adsorber sur l'électrode. C'est le phénomène que l'on appelle adsorption spécifique, pour lequel seuls les ions dépourvus de molécules solvatantes (ions dits "secs" ou "nus") peuvent évidemment subir une telle adsorption. On nomme souvent plan de Helmholtz interne (PHI) le lieu des centres des ions ainsi adsorbés. Ce plan coïncide approximativement avec celui des pôles extérieurs des dipôles adsorbés.

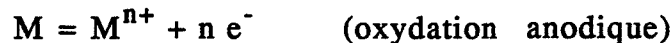
C'est seulement au-delà de cette première couche de solvation et d'adsorption de l'électrode que l'on rencontre les cations solvatés. Les plus rapprochés de l'électrode sont situés dans un plan parallèle à celle-ci et constituent le plan de Helmholtz externe (PHE). D'autres sont répartis dans la masse de l'électrolyte en même temps que les autres ions de la solution et des molécules de solvant non orientées ; ils forment la couche diffuse de Gouy-Chapman. En outre, un certain nombre de

molécules du solvant peuvent également exister entre les deux plans de Helmholtz. Elles sont peu orientées et constituent une deuxième couche de solvation, faiblement liée, de l'électrode.

### *I-1.2- La réaction de transfert.*

Si l'on considère maintenant une électrode non isolée, c'est à dire reliée à un générateur, celle-ci fonctionnera comme anode si le générateur lui extrait ses électrons, comme cathode s'il lui en fournit.

Dans le premier cas, les ions  $M^{n+}$  situés dans la zone de Helmholtz sont libres de s'éloigner dans l'électrolyte. On observe donc la réaction :



Dans le deuxième cas, les électrons s'accumulent au contraire à la surface de l'électrode, les ions  $M^{n+}$  de la solution passent à travers la double couche pour être réduits à l'état métallique (réduction cathodique).

Dans tous les cas la dce existe mais sa structure se modifie.

## **I-2 - Schéma électrique équivalent**

On appelle circuit équivalent d'une électrode, le circuit électrique (comprenant résistances et capacités) qui se comporte comme l'électrode au voisinage d'un point de fonctionnement, c'est à dire réagit comme elle à une tension alternative imposée en laissant passer dans le circuit extérieur au système électrode-électrolyte la même intensité alternative.

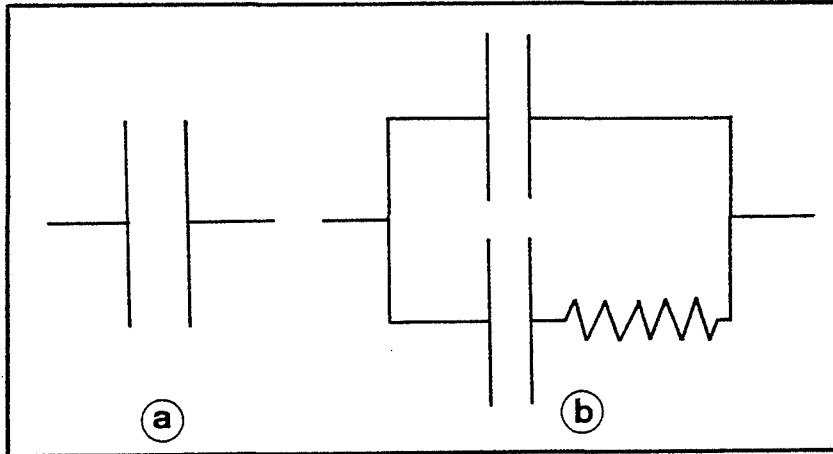
### *I-2.1- Condensateur et capacité de double couche électrochimique.*

Comme nous l'avons vu précédemment pour une électrode non traversée par un courant, l'interphase électrode-solution peut être assimilée à un ensemble de charges comprenant :

- . une distribution plane de charges portées par l'électrode ;
- . une distribution plane de dipôles orientés perpendiculairement à la surface ;
- . une distribution plane de charges résultant des ions secs adsorbés spécifiquement dans le plan de Helmholtz interne ;
- . une distribution plane de charges correspondant aux ions solvatés adsorbés dans le plan de Helmholtz externe, prolongée par la distribution diffuse de Gouy-Chapman ;

Au total l'électrode prend une charge  $+\sigma$ , compensée par une charge opposée  $-\sigma$  dans l'électrolyte pour respecter la neutralité de ce système. Comme il existe une différence de potentiel entre l'électrode et la masse de la solution, l'ensemble est formellement équivalent à un condensateur de capacité  $C_{dc}$ .

On pourrait donc penser que le circuit équivalent à l'électrode se réduit à ce condensateur (figure n°5.a). En fait cela n'est vrai qu'en l'absence d'adsorption spécifique. Dans le cas contraire, des ions (non solvatés) pouvant traverser la zone de Helmholtz, le véritable circuit équivalent est constitué comme l'indique la figure n°5.b [43].



**figure n°5 :** circuit équivalent d'une électrode non traversée par un courant ; (a) sans adsorption spécifique ; (b) avec adsorption spécifique.

#### I-2.2- Résistance de transfert de charge.

Lorsque une électrode est traversée par un courant, la vitesse du processus électrochimique de transfert est définie à partir de la loi de Butler-Volmer. Celle-ci relie l'intensité  $i$  du courant à la surtension  $\eta$  appliquée à l'électrode. Lorsque cette surtension est faible, cette loi peut se développer en série en se limitant au premier ordre. Il vient alors l'expression suivante de l'intensité :

$$i = i_0 \frac{n F \eta}{RT}$$

Si on fait apparaître dans cette équation l'intensité totale  $I$  ( $I = i S_e$ ) traversant l'électrode de surface  $S_e$ , on a la relation :

$$\eta = \frac{RT}{nFi_0S_e} I$$

identique à une loi d'Ohm si on pose :

$$R_t = \frac{RT}{nFi_0S_e}$$

La grandeur  $R_t$  analogue à une résistance, constitue la résistance de transfert.

En s'affranchissant de cette approximation faite à l'origine, on peut généraliser cette notion pour une valeur quelconque de la surtension. Dans ce cas  $R_t$  dépendra de la surtension  $\eta$ .

*I-2.3-Circuit équivalent d'une électrode soumise à une réaction de transfert (figure n°6).*

D'un point de vue électrique, une électrode qui est le siège d'une réaction électrochimique, peut être considérée comme équivalente à un circuit comprenant :

- . la capacité de double couche électrochimique, en supposant, pour une question de simplification, qu'il n'y a pas d'adsorption spécifique ;
- . une résistance de polarisation  $R_t$  en parallèle avec la capacité, puisque le courant peut traverser le système.
- . une résistance  $R_s$  en série, importante seulement si l'électrolyte est peu conducteur et surtout s'il se dépose un solide à la surface de l'électrode.

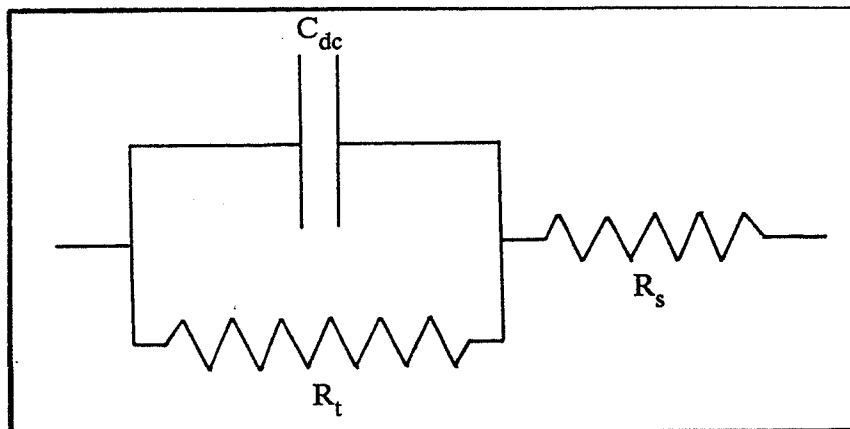


figure n°6 : circuit équivalent d'une électrode traversée par un courant.

*I-2.4- Validité du modèle.*

Ce premier modèle traduit un régime cinétique appelé régime pur de transfert de charges : l'étape de transfert règle seule la vitesse du processus global, toutes les autres étapes étant considérées à l'équilibre. Il est évident cependant que dans une majorité de cas, ces dernières qui se déroulent soit à l'interphase électrode-électrolyte, soit dans la solution, ont des constantes de vitesse du même ordre de grandeur que celles de la réaction électrochimique. Par conséquent elles influent aussi sur le déroulement du processus global. Parmi ces étapes aussi nombreuses que variées, on distingue :

.le transport en volume de matière qui résulte de trois phénomènes physiques :

- \* la convection (libre ou forcée) ;



- \* la migration d'espèces chargées due à un gradient de potentiels électriques qui règne au sein de l'électrolyte ;
- \* la diffusion due à un gradient de concentration qui s'établit du fait de l'enrichissement ou de l'appauvrissement d'une espèce au voisinage de l'interface.

- .le transfert de charges qui peut s'effectuer en plusieurs étapes élémentaires ;
- . les réactions chimiques en volume ou en surface ;
- . les phénomènes de surface tels que l'adsorption-désorption, la diffusion, etc.

Ces processus ont, dans le cas général, des cinétiques très différentes. Certains interviennent dans la formation de la structure de la dce, ou au contraire la modifient. D'autres dépendent de la réaction de transfert. Dans tous les cas leurs effets respectifs se traduisent dans les circuits électriques équivalents par des impédances supplémentaires. Par exemple, l'influence de la diffusion dont la couche est d'épaisseur infinie, se traduit par une impédance, appelée impédance de Warburg, qui est en série avec celle de transfert [44].

Le modèle initial pourrait être ainsi complété (et compliqué) pour qu'il tienne compte de tous les processus. Cependant, dans le cas d'une présentation globale et simplifiée de l'impédance électrochimique, nous considérerons la réaction de transfert de charges comme le seul processus se produisant à l'interface.

### I-3 - La mesure d'impédance électrochimique [44 et 45].

Le principe de la mesure consiste à surimposer au potentiel de polarisation de l'électrode une perturbation sinusoïdale de potentiel  $\Delta E = \Delta E_0 \sin(\omega t)$ , dont l'amplitude  $\Delta E_0$  est suffisamment faible pour que le système puisse être assimilé à un circuit électrique linéaire. La réponse induite en courant  $\Delta I = \Delta I_0 \sin(\omega t + \phi)$  présente un déphasage  $\phi$  par rapport à la perturbation.

L'impédance  $Z(\omega)$  de l'interface électrochimique est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad \text{avec } |Z| = \Delta E / \Delta I$$

$$Z(\omega) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad \text{avec } \text{Re } Z = |Z| \cos\phi \quad \text{et } \text{Im } Z = |Z| \sin\phi$$

La représentation en coordonnées polaires et cartésiennes, dans le plan complexe de repère ( $Z'$ ,  $-j Z''$ ), se traduit par le diagramme de la figure n°7.

La validité de la mesure d'impédance rend nécessaire d'effectuer cette dernière pour un couple courant-tension stationnaire. Si cette condition n'est pas respectée, cela entraîne une distorsion de la réponse  $\Delta I$  à la perturbation  $\Delta E$ , rendant sans intérêt la valeur de  $Z(\omega)$  obtenue.

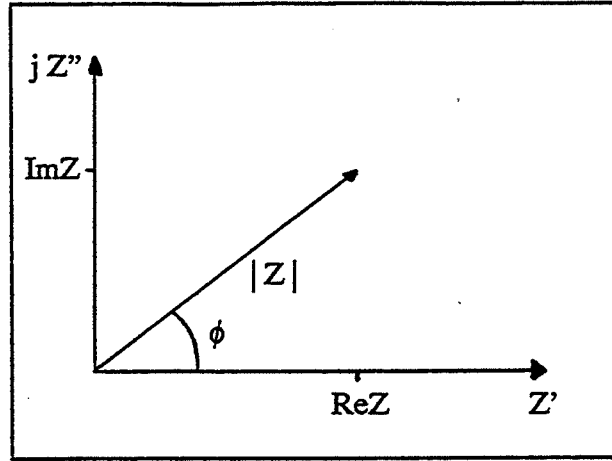


figure n°7 : représentation d'une impédance complexe.

#### I.4-Diagramme d'impédance théorique d'une électrode à interface plane, soumise à un processus de transfert

Considérons une électrode dont l'interface est le siège d'une réaction de transfert. Appliquons lui une tension sinusoïdale de faible amplitude, de pulsation  $\omega$  ( $\omega=2\pi f$ ) autour de son potentiel de polarisation. Sa réponse en intensité donnera une valeur de l'impédance identique à celle du circuit électrique décrit précédemment. Calculons cette impédance à partir du schéma équivalent :

Soient :

$Z_c$  l'impédance de la capacité de la dce :

$$Z_c = \frac{1}{j C_{dc} \omega}$$

$Z_t$  l'impédance de la résistance de transfert :  $Z_t = R_t$  ;

$Z_s$  l'impédance de la résistance de la solution :  $Z_s = R_s$  ;

$Z$  l'impédance de l'électrode :

$$Z = Z_s + \frac{Z_c Z_t}{Z_c + Z_t}$$

Après calcul, on obtient :

$$Z = R_s + \frac{R_t - j R_t^2 C_{dc} \omega}{1 + R_t^2 C_{dc}^2 \omega^2} \quad (25)$$

Dans le repère ( $Z'$ ,  $-j Z''$ ), les coordonnées cartésiennes de  $Z$  sont :

$$\operatorname{Re} Z = R_s + \frac{R_t}{1 + R_t^2 C_{dc}^2 \omega^2} \quad (26)$$

$$\operatorname{Im} Z = \frac{R_t^2 C_{dc} \omega}{1 + R_t^2 C_{dc}^2 \omega^2} \quad (27)$$

On peut écrire :

$$\frac{\operatorname{Im} Z}{\operatorname{Re} Z - R_s} = R_t C_{dc} \omega$$

donc:

$$\omega = \frac{\operatorname{Im} Z}{(\operatorname{Re} Z - R_s) R_t C_{dc}} \quad \omega^2 = \frac{(\operatorname{Im} Z)^2}{(\operatorname{Re} Z - R_s)^2 R_t^2 C_{dc}^2}$$

En remplaçant  $\omega^2$  par son expression dans l'équation (26), on obtient :

$$\operatorname{Re} Z - R_s = \frac{R_t}{1 + \frac{(\operatorname{Im} Z)^2}{(\operatorname{Re} Z - R_s)^2}}$$

ou encore :  $R_t (\operatorname{Re} Z - R_s) = (\operatorname{Re} Z - R_s)^2 + (\operatorname{Im} Z)^2$

Ceci peut s'écrire  $(\operatorname{Re} Z - R_s) [(\operatorname{Re} Z - R_s) - R_t] + (\operatorname{Im} Z)^2 = 0$

et en posant  $\operatorname{Re} Z = Z_e + R_t/2$ , cette expression devient :

$$\left[ (Z_e - R_s) + \frac{R_t}{2} \right] \left[ (Z_e - R_s) - \frac{R_t}{2} \right] + (\operatorname{Im} Z)^2 = 0$$

Finalement, on obtient l'équation suivante :

$$(Z_e - R_s)^2 + (\operatorname{Im} Z)^2 = (R_t/2)^2 \quad (28)$$

qui est celle d'un cercle de rayon  $R_t/2$  et de centre  $(R_t/2 + R_s, 0)$ .

On représente généralement en électrochimie l'impédance  $Z(\omega)$  dans le repère ( $Z'$ ,  $-j Z''$ ). Cette représentation porte le nom de diagramme de Nyquist. Pour ce processus cinétique, la courbe de  $Z(\omega)$

représente un demi-cercle (voir figure n°8). Celui-ci est placé dans la partie correspondant aux axes positifs de ce repère, puisque l'impédance est de nature capacitive (la partie imaginaire de  $Z(\omega)$  est négative quelle que soit la valeur de  $\omega$ ).

La constante de temps  $R_t C_{dc}$  du circuit équivalent caractérise ce demi-cercle.

Il existe d'autres modes de représentation des valeurs d'impédance, comme le diagramme de Bode :  $\log|Z|=f(\log(\omega))$ .

A partir du diagramme de Nyquist, on retrouve certaines caractéristiques du circuit électrique équivalent selon la valeur de  $\omega$ .

#### I-4.1 - Résistance de l'électrolyte $R_s$

Rappelons que :

$$\text{Re } Z = R_s + \frac{R_t}{1 + R_t^2 C_{dc}^2 \omega^2}$$

$$\text{Im } Z = \frac{R_t^2 C_{dc} \omega}{1 + R_t^2 C_{dc}^2 \omega^2}$$

Alors  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re } Z = R_s$  et  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Im } Z = 0$ .

La sollicitation de l'électrode à très haute fréquence donne accès à la résistance de la solution  $R_s$ .

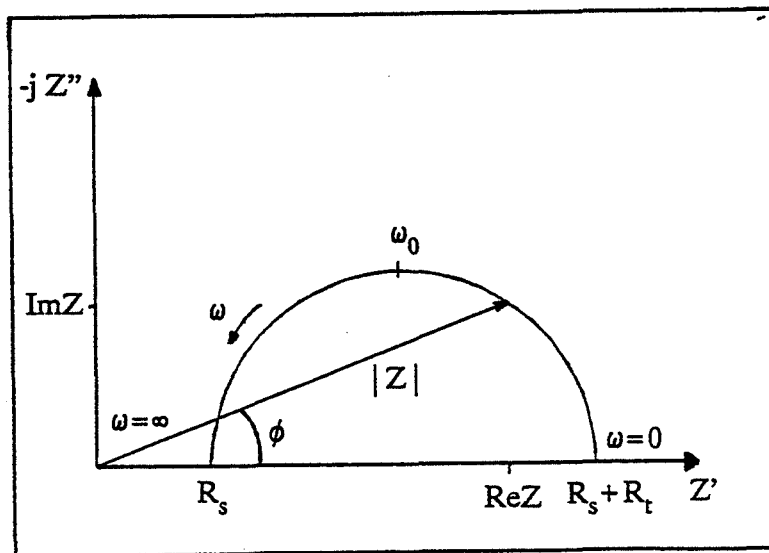


figure n°8 : diagramme de Nyquist traduisant le comportement d'une interface plane soumise à un processus de transfert.

#### I-4-2- Capacité de double couche électrochimique $C_{dc}$

Au sommet du cercle :

$$\operatorname{Re} Z_0 = R_s + \frac{R_t}{2} = R_s + \frac{R_t}{1 + R_t^2 C_{dc}^2 \omega_0^2}$$

En simplifiant, on obtient :

$$R_t^2 C_{dc}^2 \omega_0^2 = 1$$

Finalement l'expression de la capacité de double couche est :  $C_{dc} = 1 / (R_t \cdot \omega_0)$ ,  $\omega_0$  étant la pulsation au sommet du cercle).

En diminuant la fréquence de sollicitation de l'électrode, il est ainsi possible d'obtenir la valeur de  $C_{dc}$ .

#### I-4-3- Résistance de polarisation de transfert $R_t$

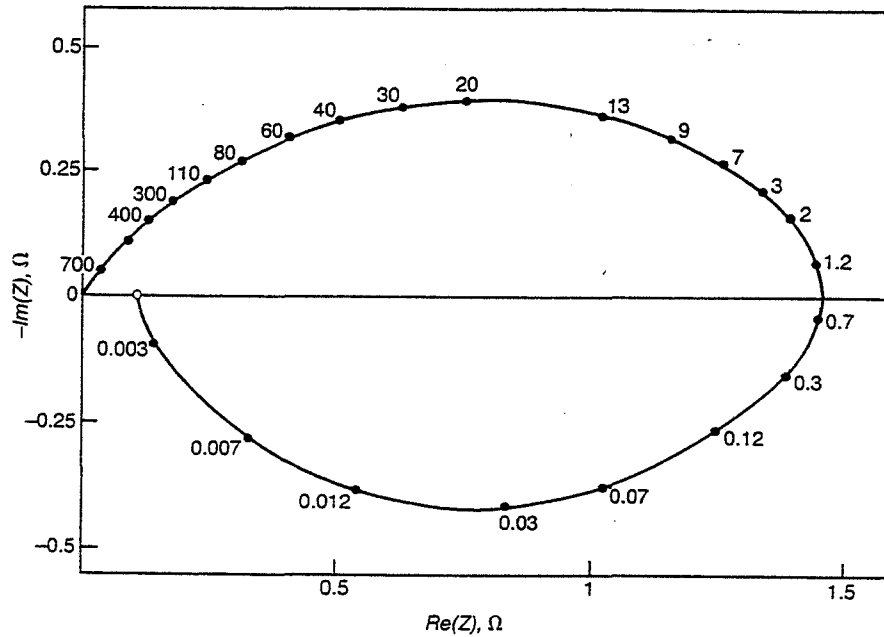
Lorsque  $\omega$  devient nulle, la sollicitation en tension est continue. Alors :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} Z = R_s + R_t \quad \text{et} \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Im} Z = 0$$

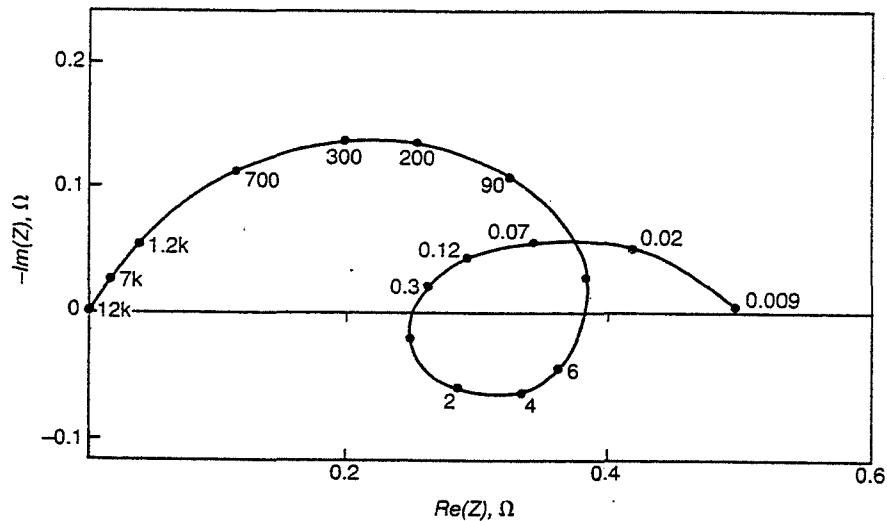
Une telle sollicitation nous permet, connaissant la résistance de l'électrolyte  $R_s$ , d'accéder à la résistance de transfert  $R_t$ .

### I-5 -Aspect général de l'impédance électrochimique.

En réalité, comme nous l'avons précisé précédemment, un certain nombre de réactions chimiques ou électrochimiques constituent le processus global. Chaque étape peut être définie par une impédance et caractérisée par une constante de temps qui lui est propre. Sa réponse à une perturbation sinusoïdale est fonction de la fréquence utilisée. Ainsi en faisant varier la fréquence dans un large domaine, il est possible de distinguer les différents processus qui se déroulent à l'interphase, sur la base de leur temps de relaxation. A basse fréquence (et à la limite à fréquence nulle), tous les processus sont sollicités. Avec l'augmentation de  $f$ , la contribution des processus lents (diffusion, réactions chimiques...) disparaît : ils n'ont plus le temps de faire varier le système avant le changement de polarité du signal alternatif. Dans le domaine des hautes fréquences, la réponse ne dépend plus que des propriétés électriques du système (caractéristiques de l'électrolyte).



**figure n°9.a :** exemple d'un diagramme d'impédance; électrocristallisation de l'argent dans  $\text{AgNO}_3$  1M +  $\text{HNO}_3$  0,5M ; vitesse de rotation de l'électrode :  $2600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  :  
 $I=1 \text{ mA}$ , aire du disque:  $1,32 \text{ cm}^2$ .



**figure n°9.b :** exemple d'un diagramme d'impédance ; (a) + acide tartrique  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $I=20 \text{ mA}$ , aire du disque= $1,77 \text{ cm}^2$ .

Les diagrammes peuvent avoir des formes assez compliquées. Il est fréquent que ceux-ci soient constitués de plusieurs arcs de cercle, capacitifs ou inductifs (partie imaginaire de l'impédance positive) pouvant se superposer ou se situer dans des domaines de fréquences très différents (voir figure n°9.a et 9.b).

Pour ajouter à la complexité des diagrammes, ces arcs qui sont en général des demi-cercles, peuvent avoir leur centre qui ne soit pas situé sur l'axe des réels. Ce phénomène s'explique par une répartition

des constantes de temps autour d'une valeur centrale, qui est due à la rugosité de la surface de l'électrode impliquant une répartition non uniforme de la densité de courant sur cette surface.

## **II- Technique d'analyse morphologique:la microrugosimétrie [46]**

Cette méthode d'analyse va nous permettre de suivre l'évolution morphologique d'une électrode de cuivre au cours de sa dissolution anodique. A côté des informations qualitatives de la microscopie électronique, la microrugosimétrie offre la possibilité d'obtenir des résultats quantitatifs au sujet de l'évolution morphologique de l'interface puisque les différents profils de surface donnent lieu à des traitements numériques qui en dégagent un certain nombre de paramètres statistiques caractéristiques. Nous présentons maintenant la technique de rugosimétrie et ses différentes possibilités.

### **II-1-Présentation générale**

L'analyse morphologique de la surface d'un matériau par microrugosimétrie se divise en deux parties:

- . la première est liée à l'acquisition. Elle consiste en un déplacement d'une pointe diamant à la surface d'un échantillon (d'où l'autre nom donné à cette méthode : microscopie mécanique à balayage (M.M.B)). Avec les oscillations du bras du capteur, soumis aux irrégularités de la morphologie, se produit un signal  $v(t)$  représentant le profil de rugosité  $z(x)$  palpé sur une longueur  $L$ . Ce signal  $v(t)$  est échantillonné puis digitalisé. L'obtention de tous les points  $z(x,y)$  caractérisant la surface analysée, est réalisée en suivant plusieurs profils régulièrement espacés et parallèles entre eux ;
- . la deuxième partie se rapporte aux différents traitements du fichier constitué des points  $z(x,y)$ . Ces traitements sont effectués à partir d'un logiciel et permettent d'une part de visualiser les zones analysées en une, deux ou trois dimensions, d'autre part d'obtenir des résultats quantitatifs sur leur morphologie.

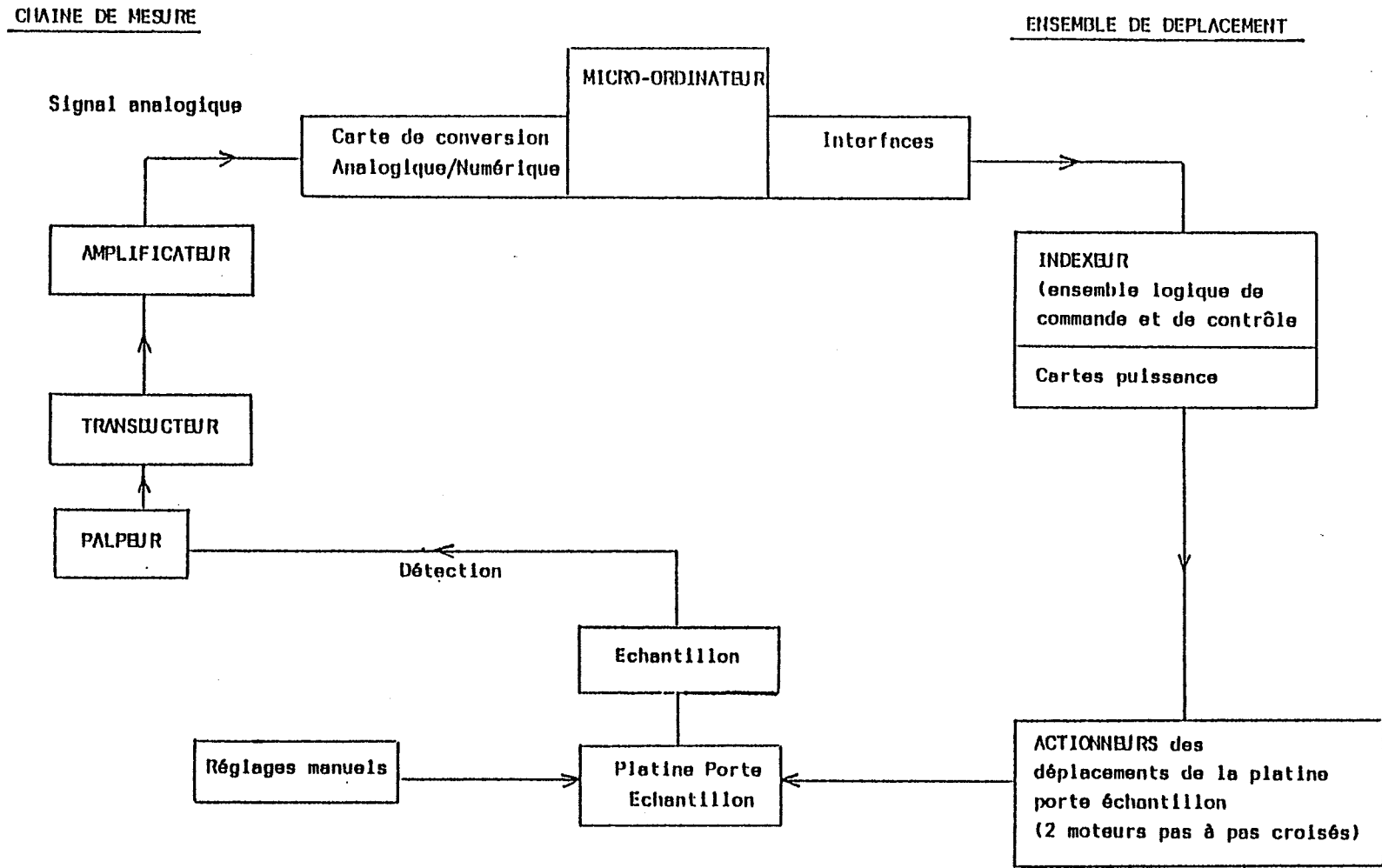
### **II-2-Matériel utilisé**

Le système d'acquisition et de traitement est développé autour d'un micro-ordinateur compatible IBM PC/AT possédant une carte haute définition (640 x 350 en 16 couleurs).

L'ensemble d'acquisition se divise en deux parties :

- . la chaîne de mesure constituée par un capteur rugosimétrique tactile, une chaîne d'amplification des signaux issus du capteur et une carte de conversion analogique/numérique ainsi qu'un amplificateur gain-offset;
- . l'ensemble de déplacement, constitué de deux moteurs pas à pas croisés (Microcontrôle) commandés par une carte logique adaptée, reliée à un translateur réalisant l'amplification des signaux destinés aux moteurs pas à pas.

Figure n°10 : Représentation simplifiée du microrugosimètre.





Les différents résultats des traitements sont édités sur deux périphériques : une imprimante laser et une imprimante couleur. Un schéma du système est illustré en figure n°10.

### **II-3-Fonctions du logiciel**

Avec l'obtention du signal  $z(x,y)$ , il s'avère souvent nécessaire d'effectuer des traitements préliminaires de filtrage dans le but soit de redresser la direction générale des profils, soit de séparer les défauts de haute fréquence caractérisant "la rugosité" proprement dite de ceux de faible fréquence caractérisant "l'ondulation". Ainsi le logiciel propose des prétraitements qui permettent soit de redresser la surface, soit d'éliminer une partie de l'information non désirée. Dans notre cas, et compte tenu de la nature morphologique des surfaces à analyser, seul le redressement des profils sera appliqué aux acquisitions.

Les différents traitements proposés par le logiciel permettent d'accéder à deux types d'informations :

- . le premier d'ordre qualitatif, avec la visualisation de plusieurs façons d'une zone analysée : cela permet ainsi d'avoir une perception de la morphologie beaucoup plus précise avec une meilleure notion du relief (images en trois dimensions), une meilleure visualisation de la répartition des irrégularités en surface (images en deux dimensions représentant les courbes de niveau) et une meilleure évaluation de ces irrégularités à partir de profils sélectionnés. Des exemples sur ces différents modes de visualisation sont donnés figure n°11.

- . le second d'ordre quantitatif, avec l'obtention de résultats caractérisant les hauteurs, la surface et les fréquences liées à la morphologie. Le traitement des amplitudes offre la possibilité, à partir du calcul de paramètres statistiques, de quantifier la rugosité et de qualifier l'histogramme des hauteurs de la zone analysée. Le traitement de surface permet de calculer l'aire vraie de cette zone par rapport à son aire géométrique. Cela donne ainsi une évaluation du niveau de rugosité globale de la surface. L'analyse en fréquence consiste à calculer la densité spectrale de puissance et la fonction d'autocorrélation d'une zone acquise par microrugosimétrie. Ces deux fonctions mathématiques permettent respectivement d'une part de déceler certaines longueurs caractéristiques des différents profils, d'autre part de déterminer s'il existe une corrélation entre la nature des irrégularités et leur répartition en surface.

L'utilité de ces différents traitements est liée de toute évidence à la nature morphologique de la surface étudiée et aux informations que l'on veut faire ressortir d'une analyse en M.M.B. Dans notre cas, et après utilisation de toutes ces fonctions, il s'avère que seules les images en trois dimensions des zones analysées (couplées avec les clichés de microscopie électronique à balayage), et seul le traitement des amplitudes, seront utiles à cette étude. Les autres fonctions n'apportent soit aucun autre résultat, soit des informations à caractère redondant.

### **II-4- Traitement des amplitudes**

Après traitement numérique des profils, le logiciel du microrugosimètre calcule deux paramètres de rugosité et trois moments centrés de l'histogramme des hauteurs qui permettent notamment la

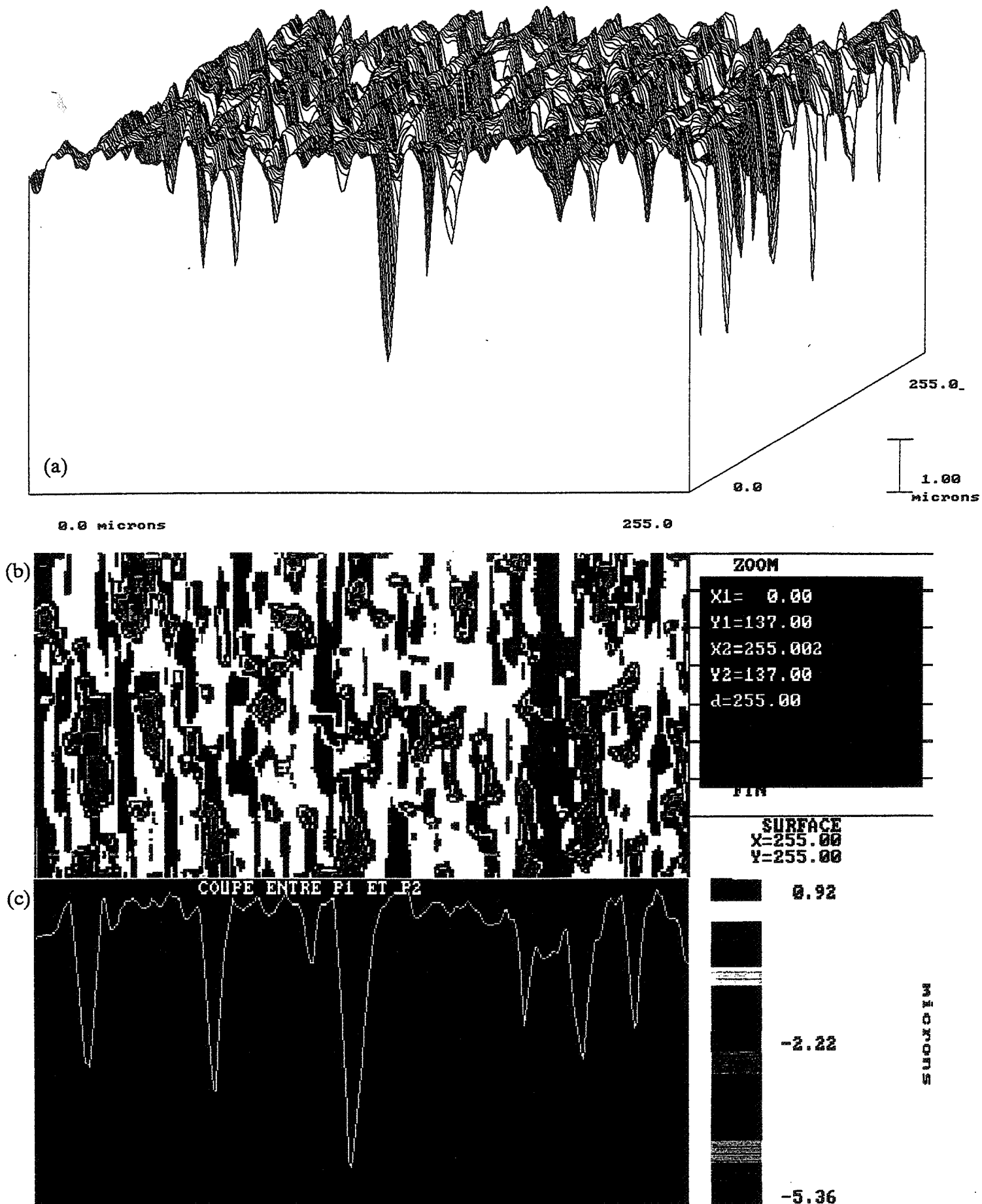
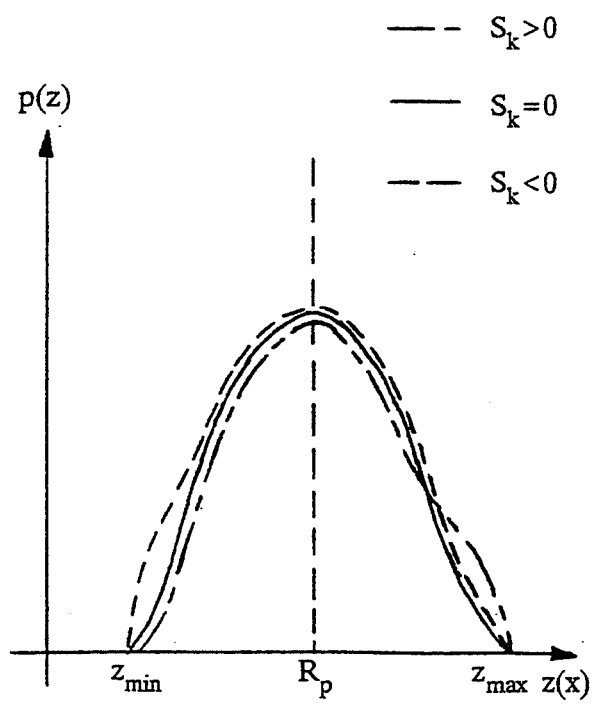
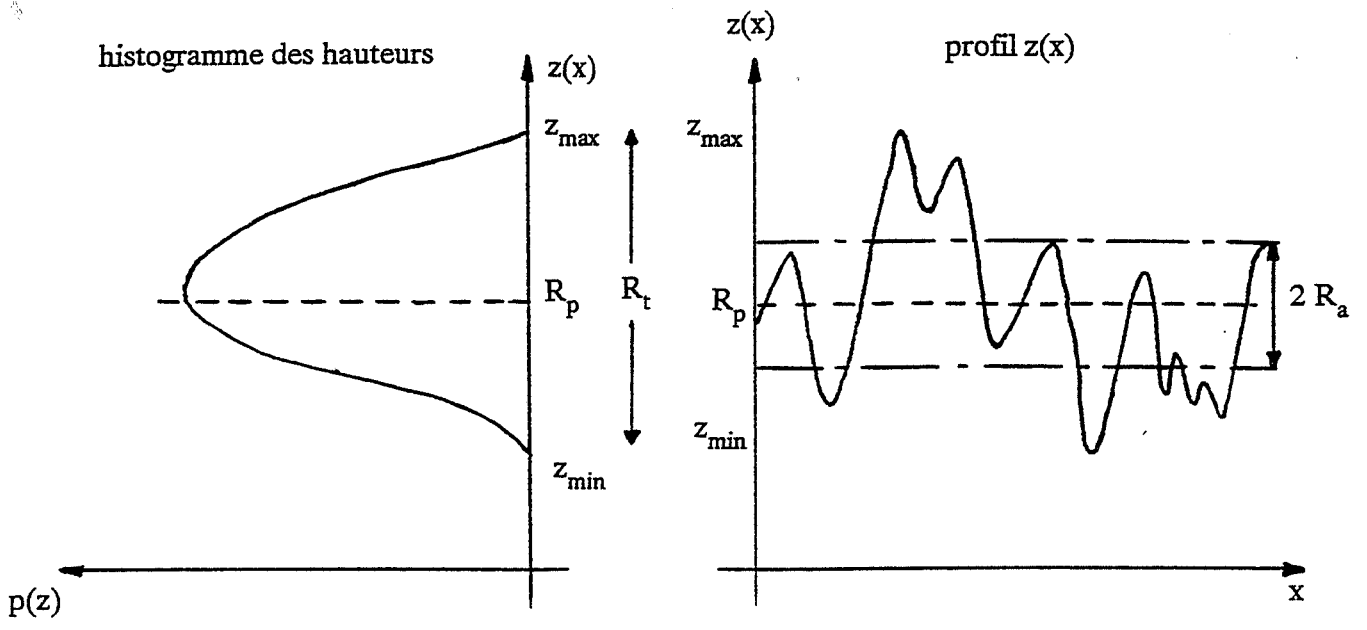
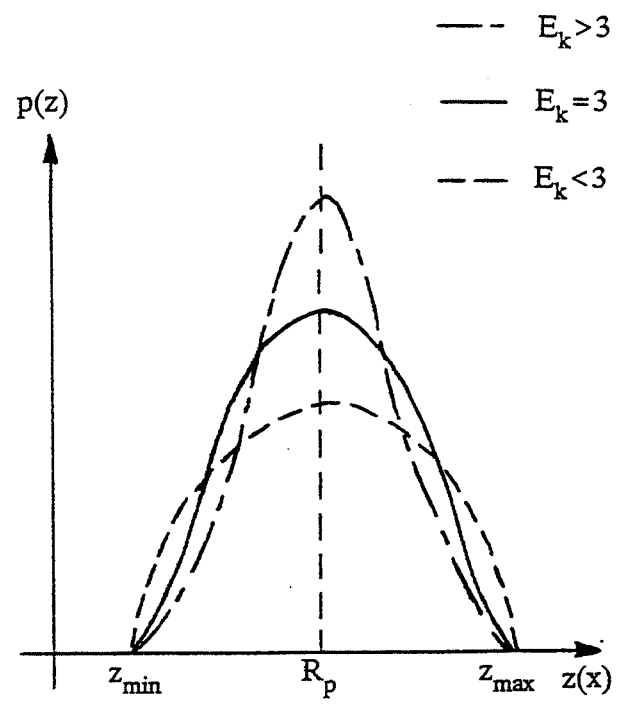


Figure n°11 : Exemples de visualisation d'une surface analysée par microrugosimétrie : (a) image en relief, (b) courbes de niveau, (c) profil sélectionné (échantillon de cuivre soumis à une dissolution anodique).



coefficient de dissymétrie (skewness) :  
rapport entre les nombres de points  
au-dessus et au-dessous du plan moyen



coefficient de finesse (kurtosis) :  
finesse de la classe des hauteurs

Figure n°12 : Paramètres caractérisant l'état morphologique d'une surface analysée par microrugosimétrie.

comparaison à une distribution gaussienne. Nous emploierons ces mêmes paramètres dans la simulation numérique. Les deux paramètres de rugosité, utilisés par cette méthode d'analyse, sont (voir figure n°12) :

- . la rugosité totale  $R_t$  dont l'expression est :  $R_t = z_{\max} - z_{\min}$
- . la rugosité moyenne, qui est l'écart arithmétique moyen, et dont l'expression est la suivante :

$$R_a = \frac{\sum |z(x, y) - R_p|}{n}$$

où  $R_p$  est la hauteur moyenne et  $n$  le nombre total de points à la surface.

A la vue de ces deux expressions, on constate que le paramètre le plus représentatif de la morphologie est  $R_a$ , puisqu'il est calculé à partir de tous les points de la zone analysée. C'est pourquoi nous l'utiliserons préférentiellement dans notre étude.

La caractérisation de l'histogramme des hauteurs se fait en fonction de paramètres statistiques dont les valeurs sont calculées à partir des moments centrés d'ordre 2, 3 et 4. L'expression générale de ces moments est la suivante :

$$M(m) = \frac{\sum (z(x, y) - R_p)^m}{n}$$

$m$  étant l'ordre du moment.

La racine carrée du moment centré d'ordre 2, notée  $R_q$ , est l'écart type de l'histogramme des hauteurs. Il permet, ainsi que les moments centrés d'ordre 3 et 4, de calculer les paramètres  $S_k$  et  $E_k$ , dont les valeurs caractérisent la forme de l'histogramme des hauteurs  $p(z)$ . Ils sont appelés respectivement coefficient de dissymétrie et coefficient de finesse et sont définis de la façon suivante :

$$S_k = \frac{M(3)}{R_q^3} \quad \text{et} \quad E_k = \frac{M(4)}{R_q^4}$$

La connaissance de ces coefficients permet de comparer l'histogramme à une distribution gaussienne dont les valeurs de  $S_k$  et  $E_k$ , sont connues et respectivement égales à 0 et 3. Tout écart à ces valeurs se traduit de la façon suivante (voir figure n°12) :

- . pour le paramètre  $S_k$ , par une dissymétrie de  $p(z)$ . Ainsi lorsque  $S_k$  est supérieur à 0, l'histogramme des hauteurs possède un nombre plus important de points au dessus du plan moyen (à la cote  $R_p$ ) qu'au dessous. Cela peut se traduire aussi par un nombre plus important de pics que de creux. Le raisonnement est inversé pour une valeur négative de  $S_k$  ;

- pour le paramètre  $E_k$ , par un affinement de  $p(z)$ . Ainsi pour une valeur de  $E_k$  supérieure à 3, tous les points sont regroupés dans une classe des hauteurs plus étroite que celle liée à une distribution gaussienne (et inversement lorsque  $E_k < 3$ ).

### III-Expériences et résultats expérimentaux

Les techniques d'analyse étant présentées, nous allons maintenant essayer d'identifier les processus interfaciaux de dissolution anodique par des mesures d'impédance électrochimique, puis, l'évolution morphologique d'une surface de cuivre sera suivie par microrugosimétrie.

#### **III-1-Détermination du processus d'interface par mesures d'impédance électrochimique**

##### *III-1.1-Conditions expérimentales*

Les échantillons utilisés sont issus d'un cuivre commercial, polycristallin (diamètre moyen des grains égal à 7  $\mu\text{m}$ ) et dont la pureté est supérieure à 99,99 %. L'électrode de travail est constituée d'une éprouvette cylindrique (diamètre de 10 mm), fixée dans une enveloppe creuse de Plexiglas, avec une résine époxy (EPOFI Struers) (voir figure n°13).

Avant chaque expérience, la surface de l'électrode est polie mécaniquement au papier SiC jusqu'au grade 1200. Elle est ensuite nettoyée aux ultra-sons, rincée à l'alcool puis à l'eau, et enfin séchée à l'air chaud.

L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux en solution saturée de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . L'électrode auxiliaire est une plaque de platine de grande surface (2  $\text{cm}^2$ ). La solution utilisée est composée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5  $\text{mol.l}^{-1}$ ), de  $\text{CuSO}_4$  (0,01  $\text{mol.l}^{-1}$ ) et de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,5  $\text{mol.l}^{-1}$ ) dans l'eau millipore. Le pH est de 1,5.

La concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  étant cent fois plus faible que celle des autres ions ces conditions permettent de négliger la migration de  $\text{Cu}^{2+}$  conformément à l'hypothèse adoptée.

L'immersion de l'échantillon se fait juste après le séchage, dans une solution initialement désaérée par un bullage d'azote d'une durée de 30 minutes. Une fois immergée, l'électrode est animée d'une vitesse de 200  $\text{tr.min}^{-1}$  par l'intermédiaire d'un dispositif EDI Tacussel, alors qu'une surpression d'azote est maintenue en permanence dans le réacteur. La polarisation galvanostatique du matériau est assurée par une interface 1286 Solartron Schlumberger.

Les mesures d'impédances sont faites pour des densités de courant comprises entre 0,1 et 20  $\text{mA.cm}^{-2}$ . Pour chaque échantillon et pour un couple densité de courant-tension stationnaire, un diagramme est obtenu à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert 1253 Solartron Schlumberger. Le domaine des fréquences balayé lors de l'acquisition est compris entre 10 mHz et 10 kHz.

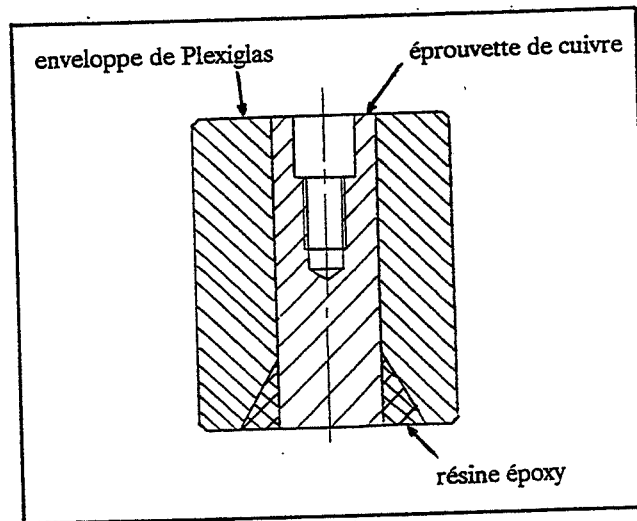


figure n°13 : coupe de l'électrode de travail.

### III -1.2 -Résultats et discussion

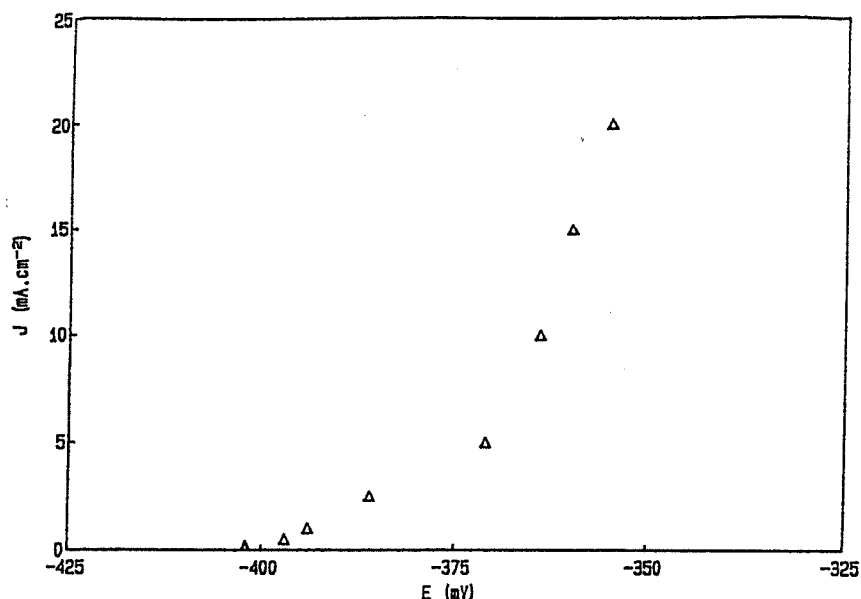
Lors de cette étude, nous avons fait varier séparément plusieurs paramètres de l'expérience afin de déterminer leurs effets respectifs sur la forme des diagrammes d'impédance et ainsi d'écarter ou de proposer certaines étapes susceptibles de participer au processus d'interface.

Le premier paramètre dont l'influence a été étudiée est la vitesse de dissolution. Les diagrammes d'impédance que nous obtenons ont été réalisés dans les conditions de polarisation des différents points de la courbe densité de courant-tension de la figure n° 14. Ces diagrammes sont représentés sur le schéma n° 15.

En les examinant en fonction de la densité de courant, on constate une évolution de leur forme. En effet d'une courbe capacitive très quelconque, obtenue pour une densité de  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , se dégagent, avec l'augmentation de cette dernière ( $0,5$  et  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), deux arcs de cercle capacitifs. Pour les fortes valeurs de la vitesse de réaction, il apparaît un troisième arc de nature inductive ( $i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Pour des densités de courants supérieures, la forme des diagrammes se stabilise. Elle comprend deux arcs capacitifs correspondant aux fréquences extrêmes du domaine balayé, et un troisième se rapportant aux fréquences intermédiaires.

Le même type d'expérience a été reconduit pour une vitesse de rotation  $\omega$  de  $1000 \text{ tr min}^{-1}$ . Les résultats sont comparés aux diagrammes précédents ( $\omega = 200 \text{ tr.min}^{-1}$ ) pour trois densités de courant. Ils sont présentés sur la figure n°16.

Nous constatons que ces diagrammes d'impédance sont identiques à ceux obtenus au cours de la première expérience. Avec l'augmentation de la densité de courant, apparaissent dans un premier temps les deux arcs capacitifs, puis celui inductif des fréquences intermédiaires. Ainsi, l'absence de modifications du diagramme montre que la diffusion n'est pas une étape limitante de la cinétique de notre système.



**Figure n°14** : Partie anodique de la courbe densité de courant-tension d'une électrode de cuivre à disque tournant.

Le deuxième paramètre dont l'influence a été étudiée est le pH de la solution. Nous avons diminué l'acidité de la solution en fixant le pH à 2,5. Les résultats obtenus sont présentés avec ceux servant de référence sur la figure n° 17.

Nous remarquons que les diagrammes relatifs à chaque pH sont identiques entre eux pour une même valeur de la densité de courant. Ce paramètre n'a donc pas un rôle-clé dans le processus d'interface, ce qui permet d'écarter le phénomène de recouvrement de la surface de l'électrode par l'espèce adsorbée CuOH, phénomène qui aurait pu expliquer l'existence de la boucle inductive.

Le dernier paramètre dont nous avons fait varier la valeur a été la concentration des ions Cu<sup>2+</sup> dans l'électrolyte. Nous avons ainsi réalisé des mesures d'impédance dans deux solutions dont l'une ne contenait pas initialement d'ions Cu<sup>2+</sup> (sa force ionique étant conservée par addition de sulfate de potassium). Les diagrammes correspondants aux deux concentrations (0 et 0,01 mol.l<sup>-1</sup>) sont représentés sur la figure n° 18.

Comme lors des comparaisons précédentes, nous constatons que les résultats sont globalement identiques pour une densité de courant donnée. La seule différence qui existe se situe au niveau de la taille des boucles inductive et capacitive qui est plus importante aux basses fréquences pour la concentration nulle. Cette différence s'accroît pour les densités de courant plus faibles.

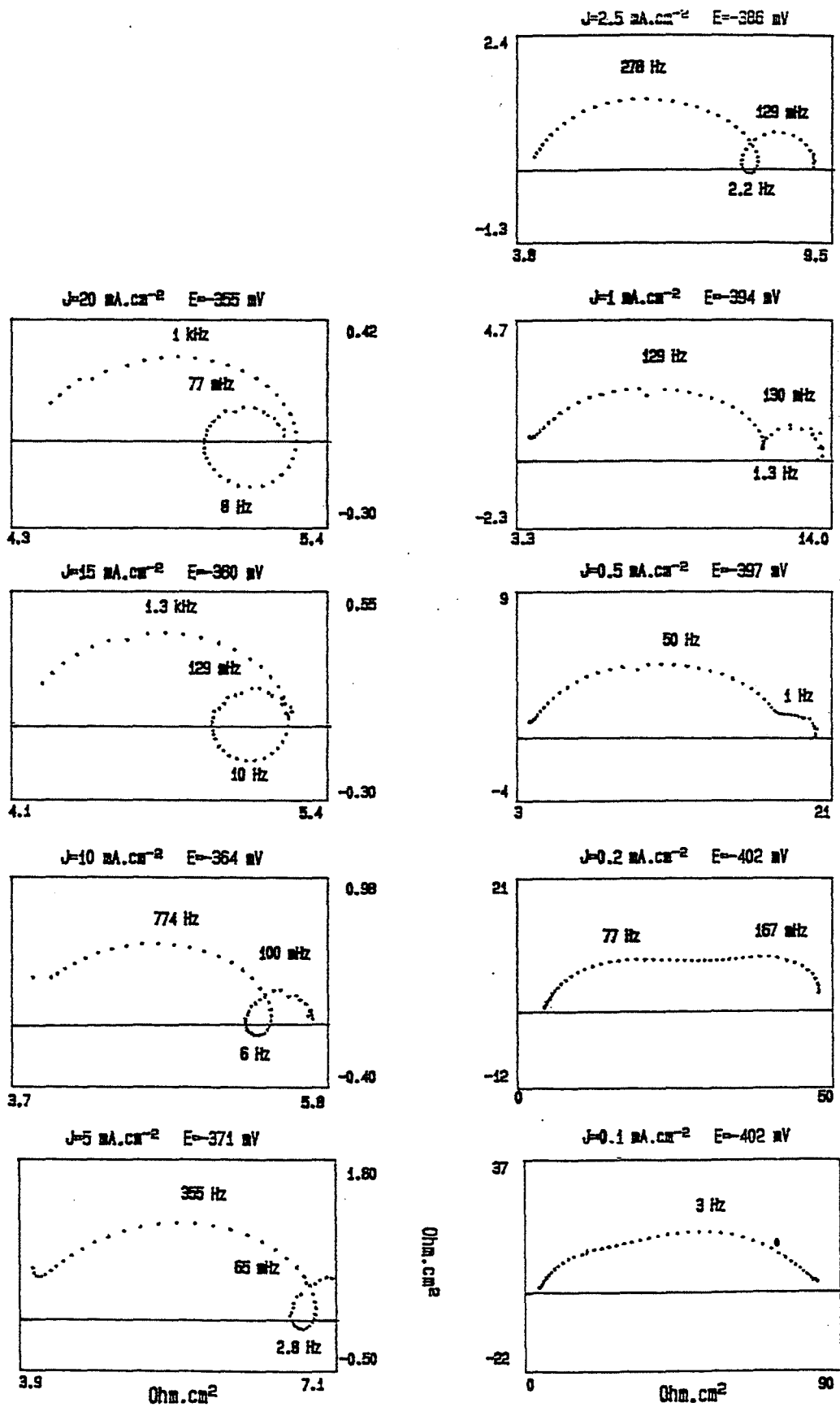
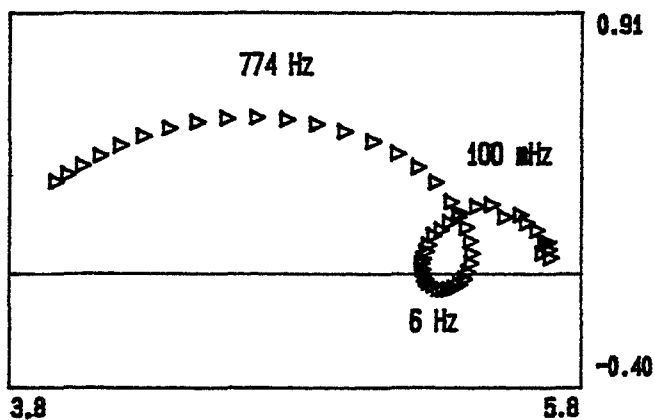


Figure n° 15 : Diagrammes d'impédance de la dissolution anodique du cuivre. Influence de la vitesse de dissolution.



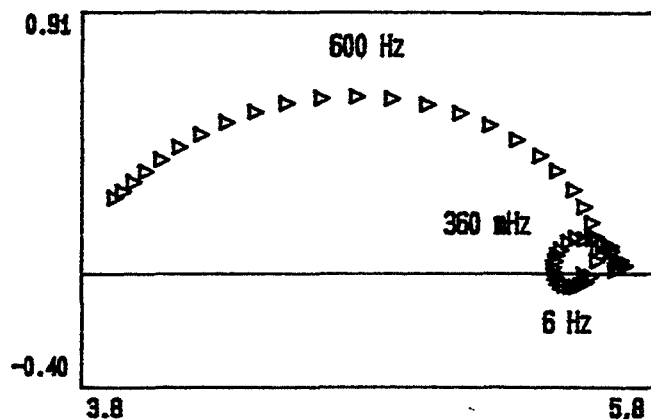
$w=200 \text{ tr.mn}^{-1}$

$J=10 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-364 \text{ mV}$

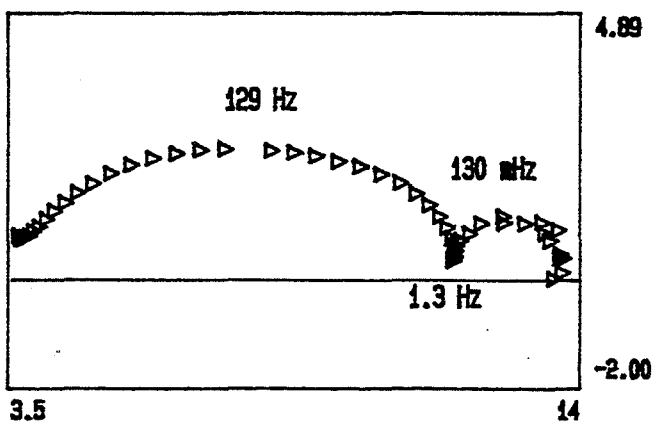


$w=1000 \text{ tr.mn}^{-1}$

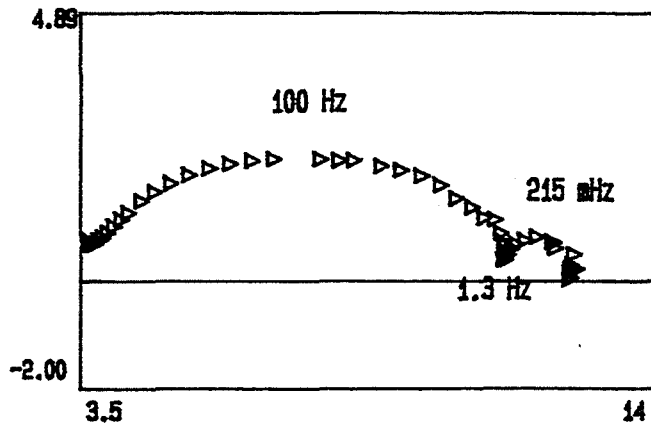
$J=10 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-366 \text{ mV}$



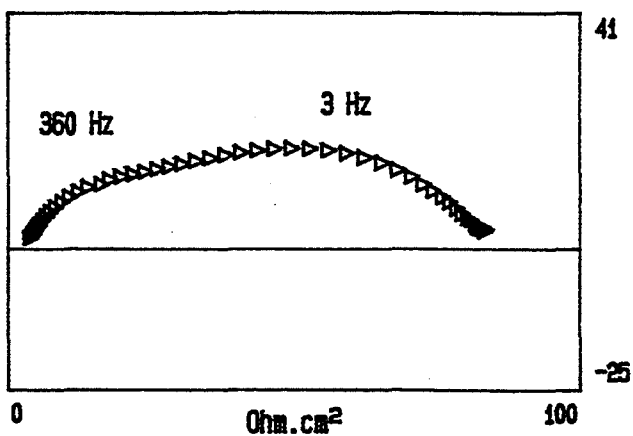
$J=1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-394 \text{ mV}$



$J=1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-396 \text{ mV}$



$J=0.1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-402 \text{ mV}$



$J=0.1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-403 \text{ mV}$

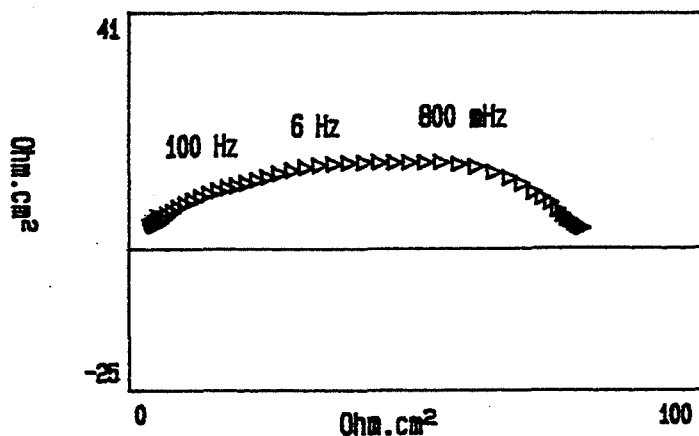
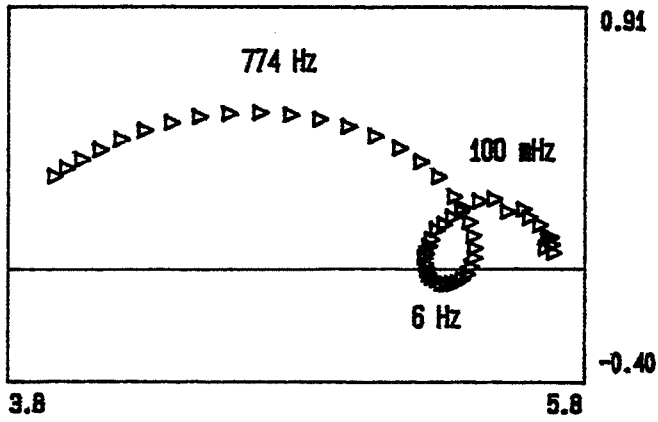


Figure n° 16 : Diagrammes d'impédance de la dissolution anodique du cuivre. Influence de la vitesse de rotation  $\omega$ .

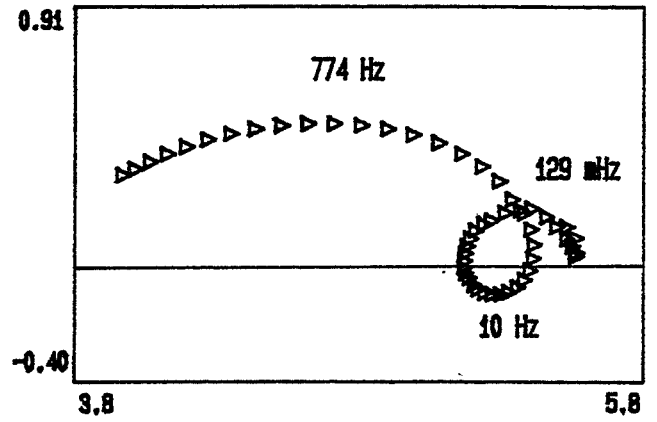
pH=1.5

$J=10 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-364 \text{ mV}$

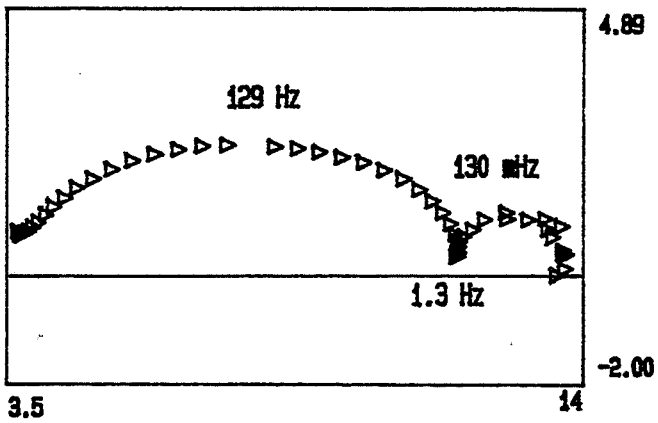


pH=2.5

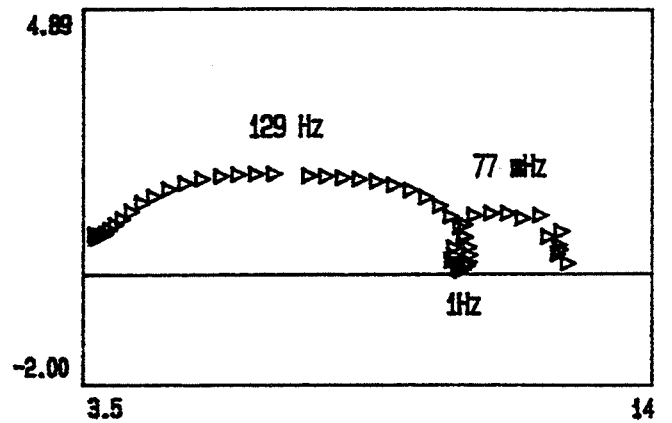
$J=10 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-371 \text{ mV}$



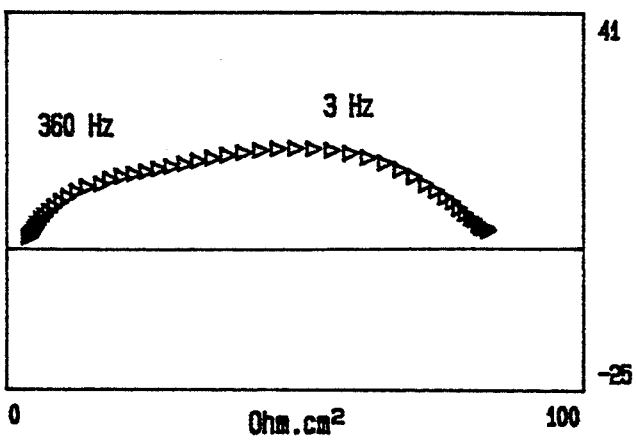
$J=1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-394 \text{ mV}$



$J=1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-394 \text{ mV}$



$J=0.1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-402 \text{ mV}$



$J=0.1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E=-403 \text{ mV}$

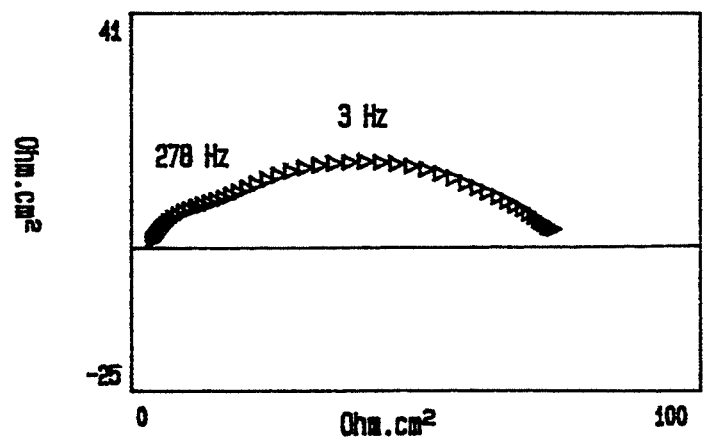
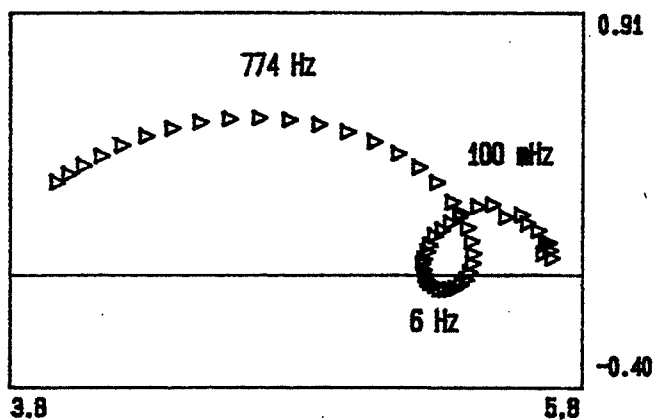


Figure n° 17 : Diagrammes d'impédance de la dissolution anodique du cuivre. Influence du pH de l'électrolyte.

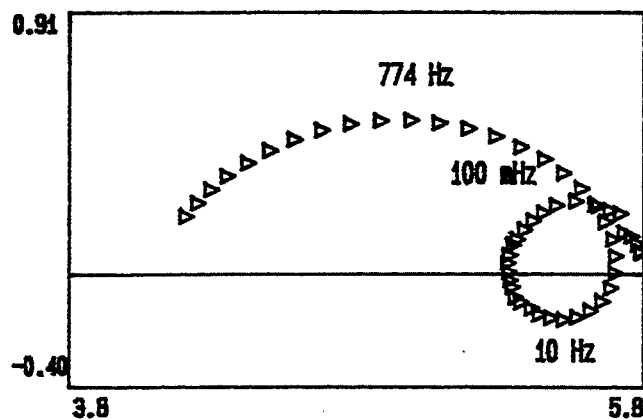
$[Cu^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$J = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E = -364 \text{ mV}$

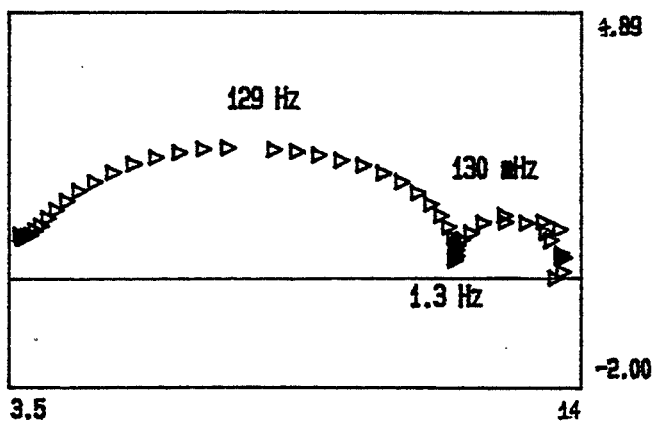


$[Cu^{2+}] = 0 \text{ mol.l}^{-1}$

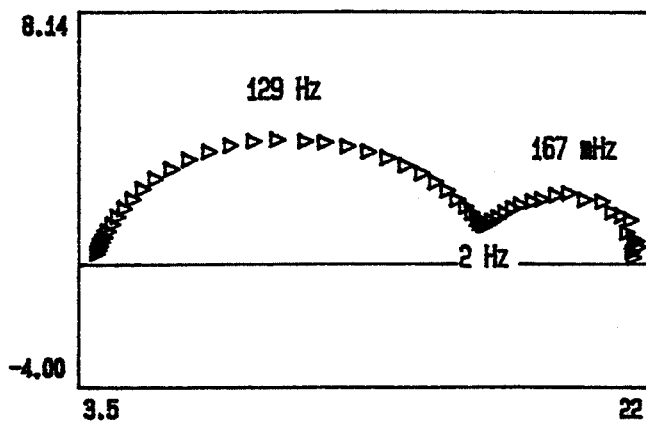
$J = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E = -369 \text{ mV}$



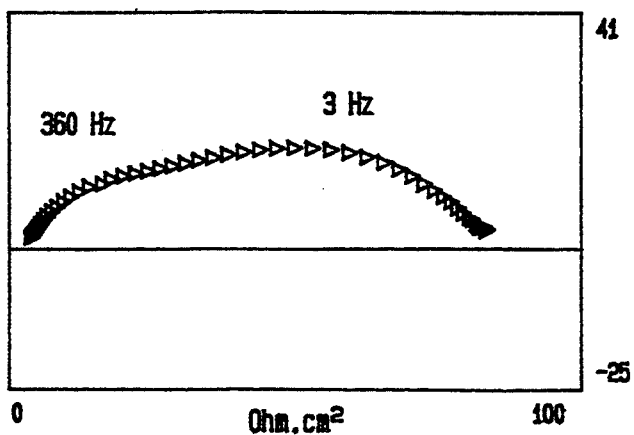
$J = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E = -394 \text{ mV}$



$J = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E = -402 \text{ mV}$



$J = 0.1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E = -402 \text{ mV}$



$J = 0.1 \text{ mA.cm}^{-2}$   $E = -428 \text{ mV}$

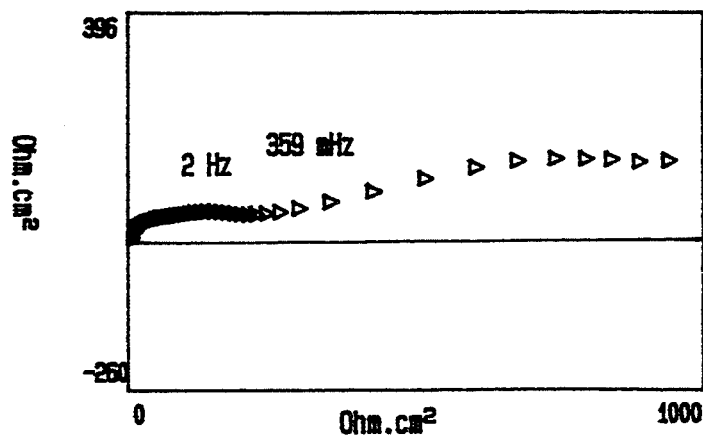


Figure n° 18 : Diagrammes d'impédance de la dissolution anodique du cuivre. Influence de la présence des ions  $Cu^{2+}$ .

L'explication que l'on peut avancer est liée à la contribution cathodique des ions cuivriques. La part cathodique du processus électrochimique étant plus importante au voisinage du potentiel de corrosion libre (densité de courant nulle), ce résultat confirme le rôle non négligeable des ions cuivriques dans le processus global.

Une recherche bibliographique nous a permis de constater que certains auteurs comme F. Wenger et R. Wiart obtenaient aussi expérimentalement trois constantes de temps avec les diagrammes concernant l'électrodissolution du cuivre [47]. S'ils admettaient sans aucun doute que l'arc de cercle des hautes fréquences correspondait au transfert de charge, l'attribution des boucles capacitive et inductive pour les basses fréquences restait plus délicate. Ils concluaient dans ce cas-là à l'existence possible d'intermédiaires adsorbés et à la relaxation de leur taux de recouvrement lors de mesures d'impédances.

Dans une étude plus récente [48], un modèle d'impédance, basé sur l'électrocristallisation de l'argent et applicable à tout système métal-ions parfaitement réversible, a permis d'obtenir des diagrammes présentant trois boucles dont une inductive aux basses fréquences. Ce modèle basé sur l'hypothèse de la croissance de monocouches successives, générées par une vitesse moyenne de nucléation et affectées d'une même loi de vieillissement, introduit deux constantes de temps :

- . la première, liée à la relaxation de la nucléation et à tout événement retardant ce processus, comme la désorption d'espèces inhibitrices ;
- . la deuxième, définie comme la période de croissance des mono-couches au cours de l'électrocristallisation.

La ressemblance frappante entre les diagrammes obtenus d'une part avec ce modèle, d'autre part avec une étude sur le dépôt du cuivre, et la concordance entre valeurs théoriques et expérimentales des paramètres cinétiques [49 et 50], ont permis à R. Wiart et col. [48] de supposer que ce mécanisme relatif à l'électrocristallisation de l'argent pouvait aussi s'appliquer à la réduction du cuivre. Ainsi l'existence de la boucle inductive serait due à la relaxation des sites de croissance  $\text{Cu}^*$ , partagés entre l'inhibition et la nucléation et la boucle capacitive des basses fréquences serait liée à la croissance de monocouches obéissant à une même loi de vieillissement.

Une étude récente [51], portant sur des mesures d'impédances de la réaction d'électrodéposition du cuivre, vient confirmer ce modèle. Les conclusions sont :

- . d'une part, que la réduction des ions cuivriques se fait bien par le mécanisme classique des deux étapes intermédiaires, comme le traduit l'arc capacitif des hautes fréquences ;
- . d'autre part, que les caractéristiques des diagrammes d'impédance dans le domaine des basses fréquences, dépendent du mode de croissance des dépôts.

Pour revenir à l'étude qui nous concerne, on peut se demander si le mécanisme proposé dans le cas du dépôt cathodique se vérifie aussi pour une dissolution anodique. Le modèle de l'argent [48], qui est à l'origine de ces investigations, s'applique d'après ses auteurs à des systèmes hautement réversibles. Dans le cas du cuivre, les diagrammes obtenus dans notre étude et dans celle de F. Lenoir

et R. Wiart [49] présentent les mêmes caractéristiques que ceux concernant l'électrocrystallisation [47] : trois arcs dont deux, inductif et capacitif, situés dans le domaine des basses fréquences. Ces ressemblances nous permettent d'attribuer au mécanisme du cuivre un caractère réversible, et d'avancer que les conclusions énoncées par E. Chassaing et R. Wiart [51] s'appliquent aussi pour la dissolution anodique.

Le mécanisme global pour le cuivre cuivre comprendrait donc les deux étapes élémentaires utilisées dans notre démarche analytique :



l'étape (2) gouvernant le processus de transfert, l'étape (3) étant à l'équilibre au cours de la réaction.

L'apparition, sur les diagrammes des boucles capacitive et inductive des basses fréquences serait due, non pas à des réactions supplémentaires intervenant dans le processus global, mais au mode de dissolution. Pour un cas idéal (le monocristal), ce mode utiliserait un mécanisme inverse de celui du dépôt, à savoir une dissolution partielle de mono-couches successives, contrôlée par une vitesse moyenne de nucléation et affectée d'une même loi de vieillissement.

### *III-1.3-Conclusion.*

Cette étude expérimentale nous a permis de confirmer que le processus d'interface de notre système électrochimique était bien la réaction d'oxydo-réduction exprimée par la loi de Butler-Volmer et décrite dans de nombreux articles.

Même si les mesures d'impédance suggèrent l'existence d'un processus de dissolution localisé, ce dernier ne peut être pris en compte dans notre démarche analytique qui ne concerne que les instabilités morphologiques globales.

## **III-2 Etude par microrugosimétrie et microscopie électronique à balayage, de l'évolution morphologique d'une surface de cuivre soumise à une dissolution anodique.**

### *III-2.1-Conditions expérimentales.*

Cette série d'expériences a pour but d'étudier les instabilités morphologiques éventuellement provoquées par une réaction électrochimique à la surface d'un matériau. Cela va consister à suivre l'évolution de cette surface au cours de la dissolution anodique de l'électrode pour différentes vitesses de réaction. Pour chaque expérience, le mode opératoire utilisé pour les mesures d'impédance est repris. L'échantillon de cuivre est polarisé à une valeur constante de la densité de courant pendant un temps déterminé. A la fin de la polarisation, l'électrode est rincée à l'eau millipore puis séchée à l'air chaud. La surface est ensuite observée en microscopie électronique à balayage

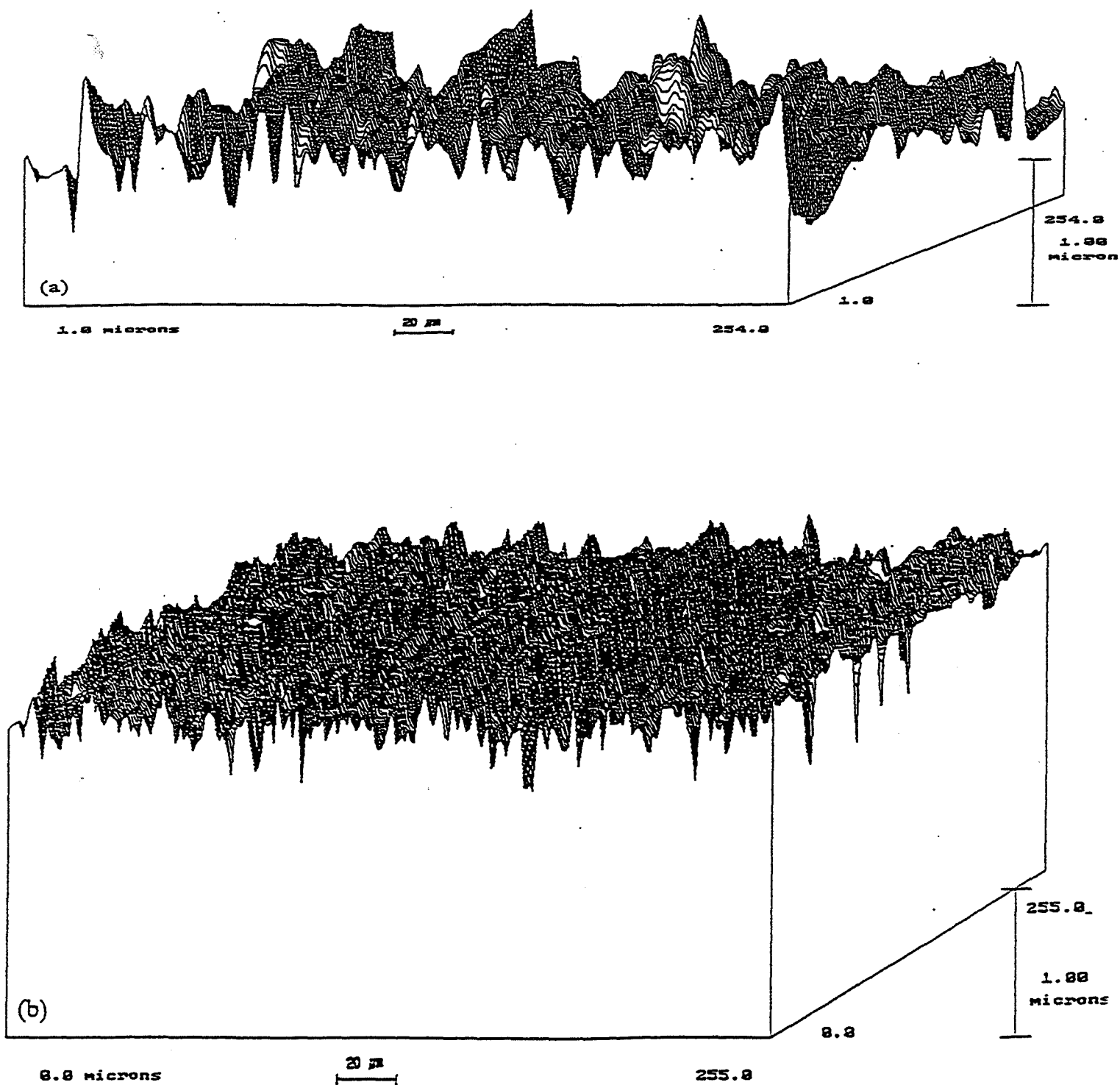
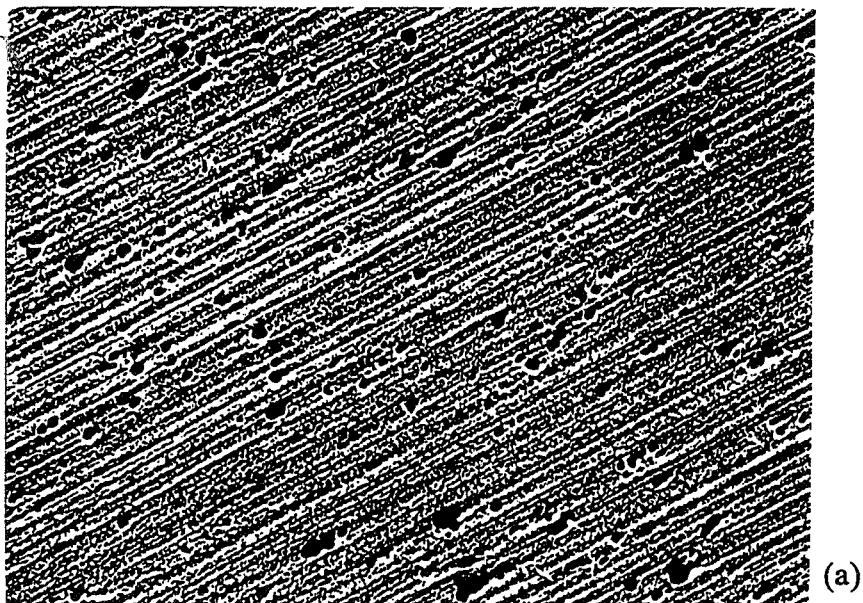


Figure n°19: Images en relief obtenues par microrugosimétrie de zones d'échantillons de cuivre:  
 (a) juste après polissage, (b) pour un temps de polarisation de 38 minutes correspondant à une masse dissoute de 0,4 mg ( $i = 0,632 \text{ mA.cm}^{-2}$ )



50  $\mu\text{m}$

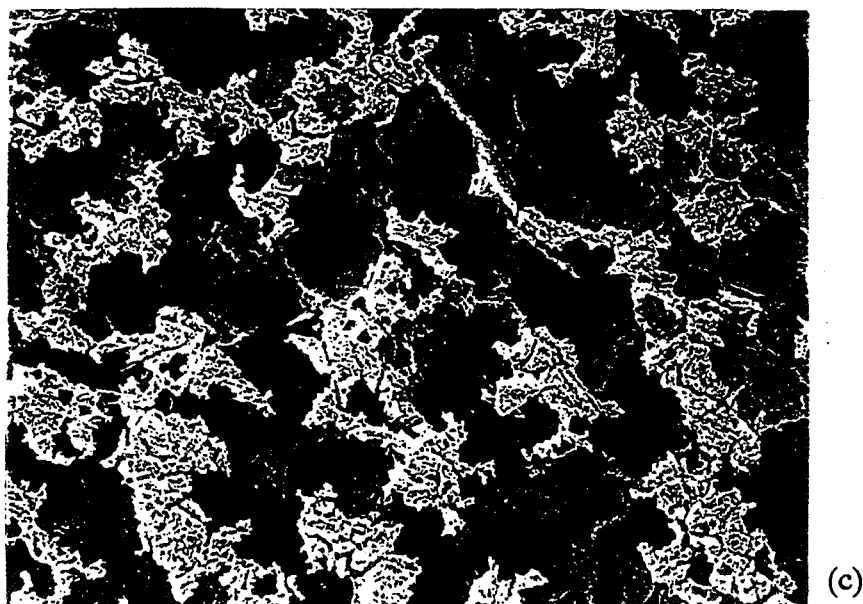
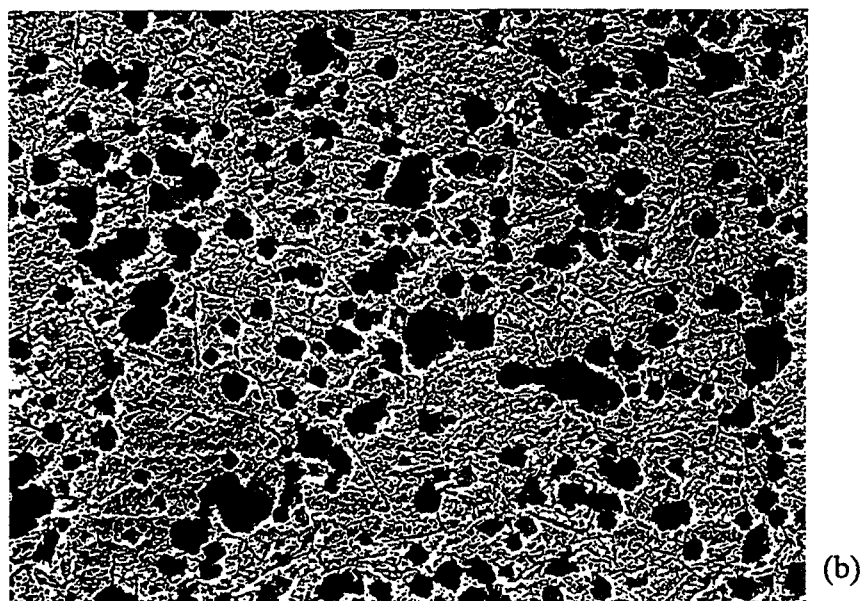


Figure n°20 : images de zones d'échantillons de cuivre obtenues par M.E.B ( $i = 0,632 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) :

- (a)  $t = 38 \text{ min}$ ,  $m = 0,4 \text{ mg}$ .
- (b)  $t = 5 \text{ h } 4 \text{ min}$ ,  $m = 3,0 \text{ mg}$ .
- (c)  $t = 40 \text{ h } 29 \text{ min}$ ,  $m = 23,8 \text{ mg}$ .

(MEB), puis analysée par rugosimétrie. Pour cette dernière technique, les pas d'acquisition en X et Y sont pris égaux à 1  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir la meilleure résolution possible de l'état de surface. Le nombre de points d'échantillonnage sur les deux axes est de 256 ce qui nous donne une aire de surface analysée ( $6,55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ ) relativement faible par rapport à celle de l'électrode ( $0,785 \text{ cm}^2$ ). C'est pourquoi l'analyse est répétée en quatre endroits différents; les résultats de chaque zone servent ensuite à établir une moyenne pour l'échantillon étudié.

Les expériences ont été réalisées pour des valeurs de la densité de courant égales à 0,2 , 0,632 et 2  $\text{mA.cm}^{-2}$ .

### *III-2-2- Analyse qualitative de l'évolution morphologique*

L'évolution de l'interface étant globalement identique pour les trois vitesses, l'analyse des résultats se fera essentiellement à partir de ceux obtenus pour la vitesse intermédiaire.

Lorsque l'on regarde l'image en relief d'un échantillon de cuivre juste poli (voir figure n° 19.a), on distingue les raies de polissage dont la périodicité et les amplitudes respectives paraissent très inégales. Avec l'action de la dissolution à l'interface, on constate, pour des temps de polarisation assez courts, que les raies de polissage constituent toujours l'essentiel de la morphologie (voir figure n° 19 b). Cette dernière observation est d'ailleurs confirmée par les microphotographies qui montrent que la morphologie a une orientation bien marquée (figure n° 20 a). On remarque cependant que des piqûres se sont formées au cours de la polarisation (taches noires sur les clichés).

Avec l'augmentation du temps de polarisation, il ressort sur les clichés de M.E.B que les raies de polissage disparaissent (voir figure n°20.b). Les piqûres augmentent en taille et en nombre, certaines résultant de la réunion de plusieurs. L'observation de la surface par microrugosimétrie (voir figure n°21.a), montre que l'orientation de la morphologie a pratiquement disparu. La profondeur des piqûres est facilement observable sur les bords de la zone d'acquisition.

Pour des temps d'expérience plus longs, les résultats obtenus par microscopie électronique montrent que la surface des échantillons est extrêmement tourmentée (voir figure n°20.c). L'augmentation en volume des piqûres a provoqué d'une part l'isolement de certaines parties résiduelles de la surface peu affectées par la dissolution (vestiges), d'autre part la formation de nouvelles piqûres résidant au fond des plus anciennes. L'image obtenue par microrugosimétrie (voir figure n°21.b) confirme ce caractère tourmenté de la surface. Les vestiges évoqués précédemment se distinguent nettement. Cependant, on constate que la représentation en relief des parties inférieures de l'interface est différente de celle observée au M.E.B. Les bords de ces zones semblent assez uniformes, et présentent même une certaine orientation. Les piqûres formées sur le fond ne sont pas représentées sur l'image. Ces différences mettent en évidence les limites de résolution du M.M.B, liées au fait que les irrégularités de surface sont trop abruptes pour la géométrie du palpeur. Ainsi lorsque les piqûres sont trop importantes l'acquisition n'est plus réalisée à partir du contact entre le sommet de cette pointe et le fond de la piqûre, mais entre un coté du palpeur et le bord de celle-ci.



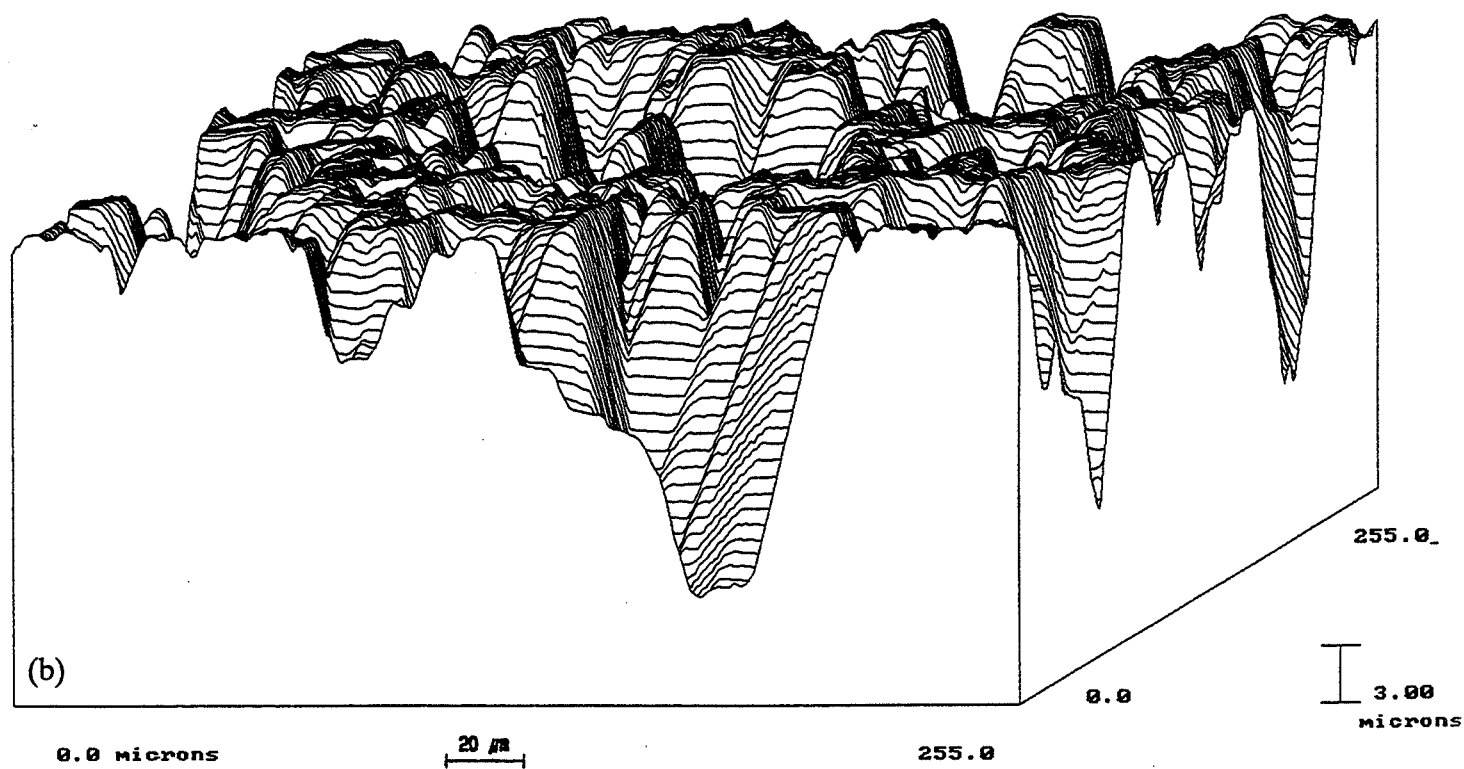
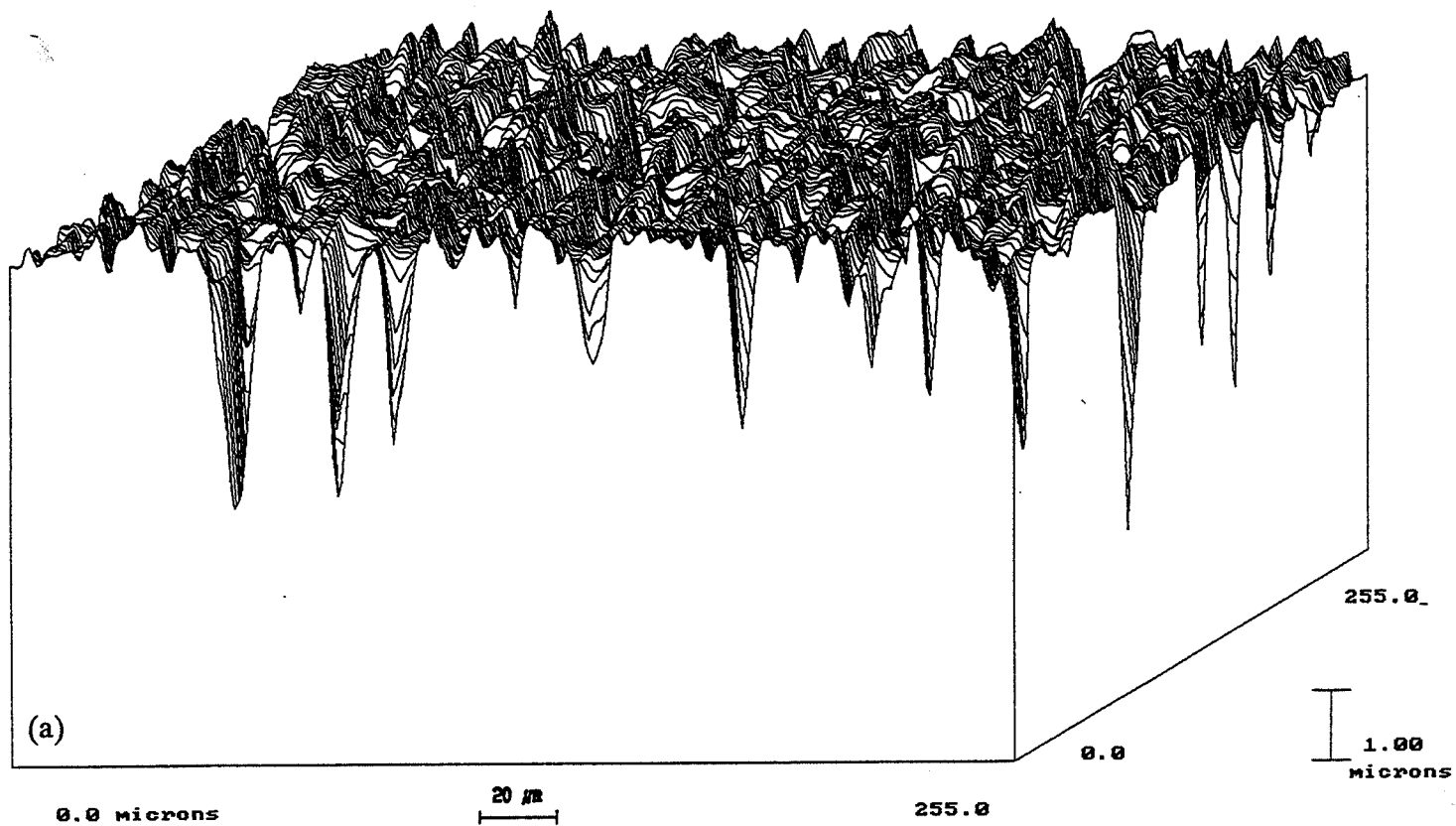


Figure n°21 : Images en relief de zones d'échantillons du cuivre, obtenues par microrugosimétrie : (a)  $t = 5 \text{ h } 4 \text{ min}$ ,  $m = 3,0 \text{ mg}$  (b)  $t = 40 \text{ h } 29 \text{ min}$ ,  $m = 23,8 \text{ mg}$  ( $i = 0,632 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Cette description de l'évolution de la morphologie montre que la dissolution anodique de la surface se fait de deux façons:

- la première, qualifiée de globale, qui provoque la disparition progressive des raies de polissage;
- la deuxième, dite locale, qui permet la formation et le développement des piqûres à l'interface; ce deuxième mode est d'ailleurs amplifié avec l'augmentation de la densité de courant (figures n° 22 et 23).

Ces deux modes de dissolution engendrent ainsi deux types d'instabilité morphologique: l'une qui tend à aplanir la surface, l'autre qui favorise au contraire l'augmentation des irrégularités. Selon leurs parts respectives dans la réaction d'interface, elles peuvent modifier le sens d'évolution morphologique générale de la surface.

Ainsi, avec l'existence de ce processus local, ces expériences ne s'inscrivent pas totalement dans la démarche du paramètre d'instabilité. En effet, le paramètre  $p$  est un outil de caractérisation globale de l'évolution morphologique, car sa définition même découle de l'hypothèse que la réaction est de nature identique en tout point de la surface. La comparaison entre résultats expérimentaux et prévisions théoriques s'avère donc délicate a priori.

Cependant, si l'on se limite aux premiers instants de la polarisation pendant lesquels la part du processus global est prépondérante, on constate que la surface tend à s'aplanir par dissolution des raies de polissage (figures n° 20 a et b), l'instabilité négative prévue par la théorie du paramètre  $p$  ( $p < 0$ ) est bien confirmée dans ce cas-là.

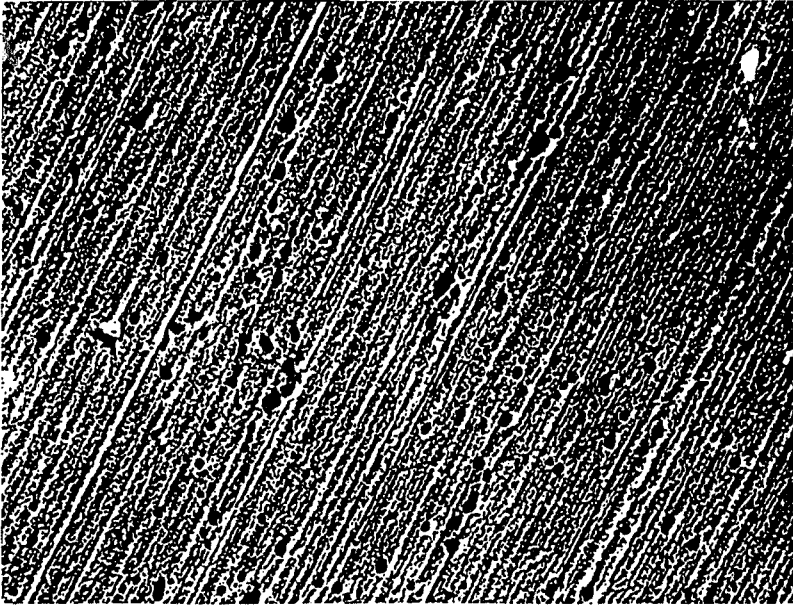
Avec l'augmentation du temps de polarisation, l'action du processus local devient de plus en plus importante. L'évolution de la morphologie résulte alors d'une somme d'instabilités locales rendant la surface de plus en plus irrégulière. Aussi, l'instabilité négative qui était apparue au cours des premiers instants ne peut plus être discernée.

A partir de l'analyse quantitative de l'évolution morphologique, nous allons évaluer plus précisément les parts respectives des deux modes de dissolution dans l'évolution morphologique de l'interface.

### *III-2.3-Analyse quantitative de l'évolution de la morphologie.*

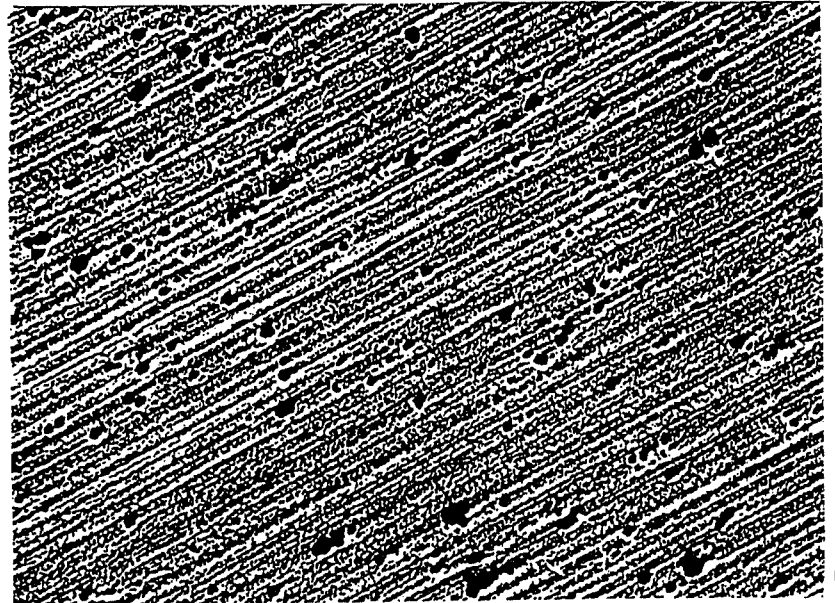
De façon à pouvoir étudier à partir des mêmes graphiques, l'influence de la durée de polarisation et celle de la vitesse de dissolution, les courbes des différents paramètres statistiques sont représentées en fonction du déplacement  $d$  du plan moyen de la surface (voir figure n° 25).

Le premier examen des différents graphiques montre que l'évolution de chaque paramètre peut se diviser en deux étapes, chaque étape correspondant à un sens de variation précis de  $R_a$ ,  $S_k$  et  $E_k$ .

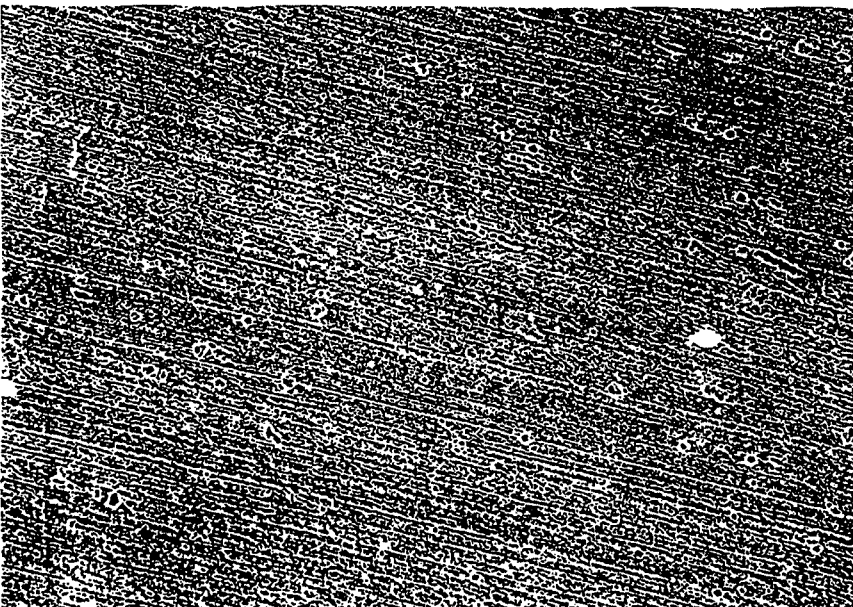


(a)

50  $\mu\text{m}$



(b)



(c)

Figure n°22 : images obtenues par M.E.B, de zones d'échantillons de cuivre polarisés pour des temps correspondant à une masse dissoute de 0,4 mg :  
(a)  $i = 0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  
(b)  $i = 0,632 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  
(c)  $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

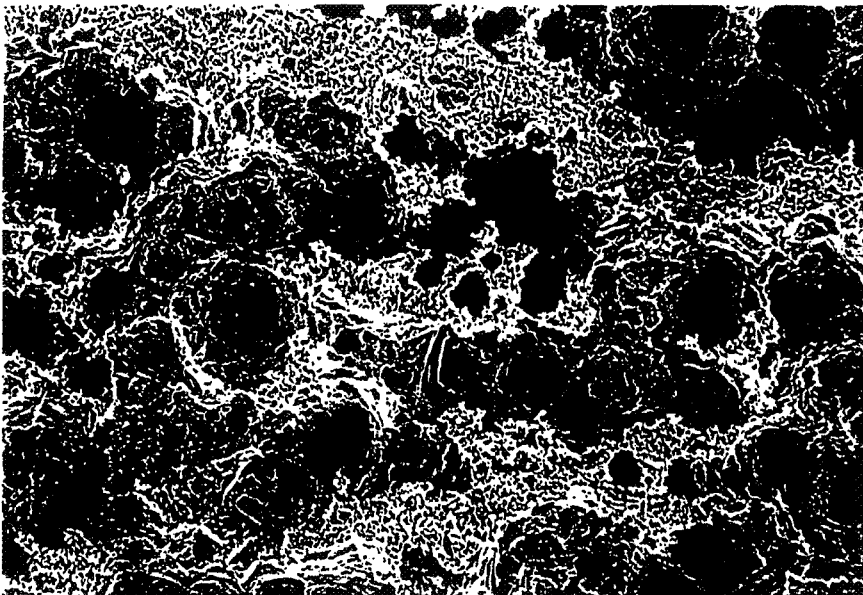
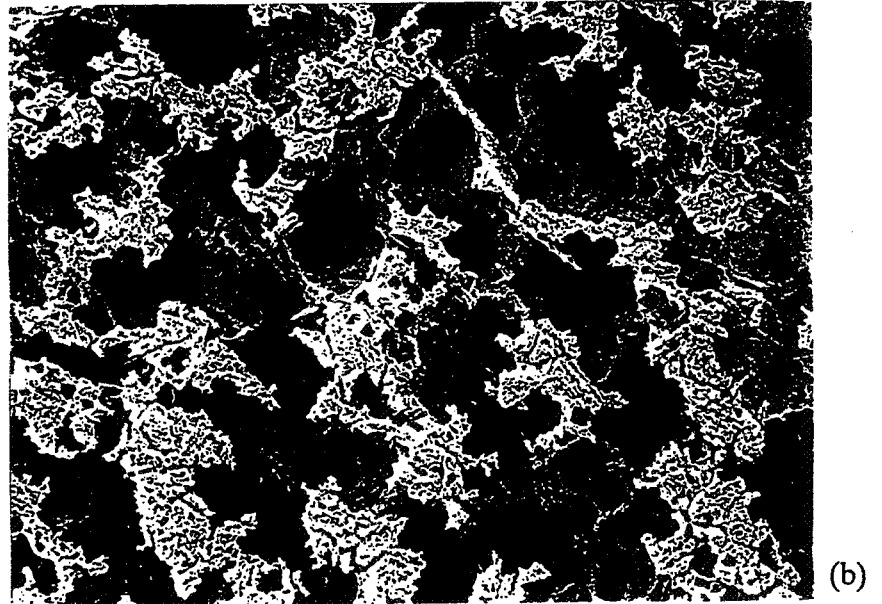
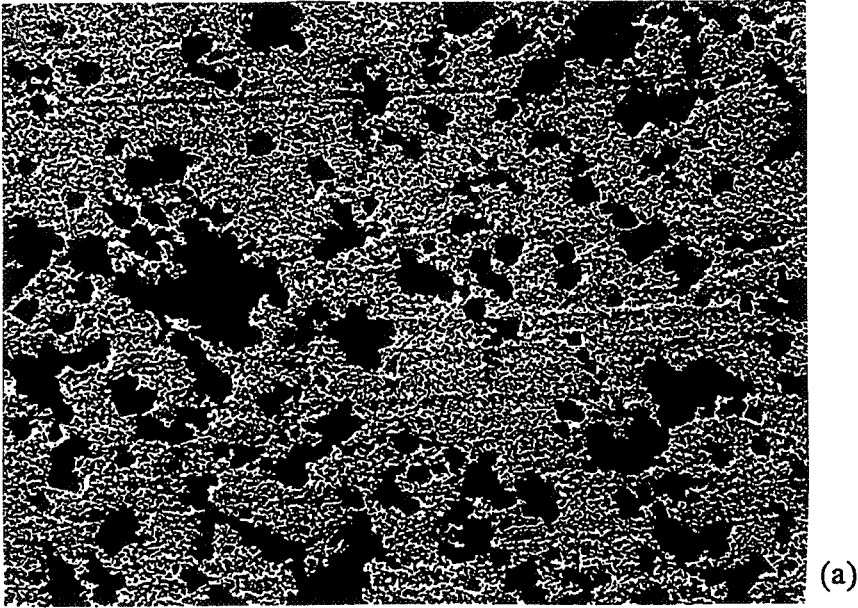


Figure n°23 : images obtenues par MEB, de zones d'échantillons de cuivre polarisés pour des temps correspondant à une masse dissoute de 23,8 mg :  
(a)  $i = 0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  
(b)  $i = 0,632 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  
(c)  $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

(c)

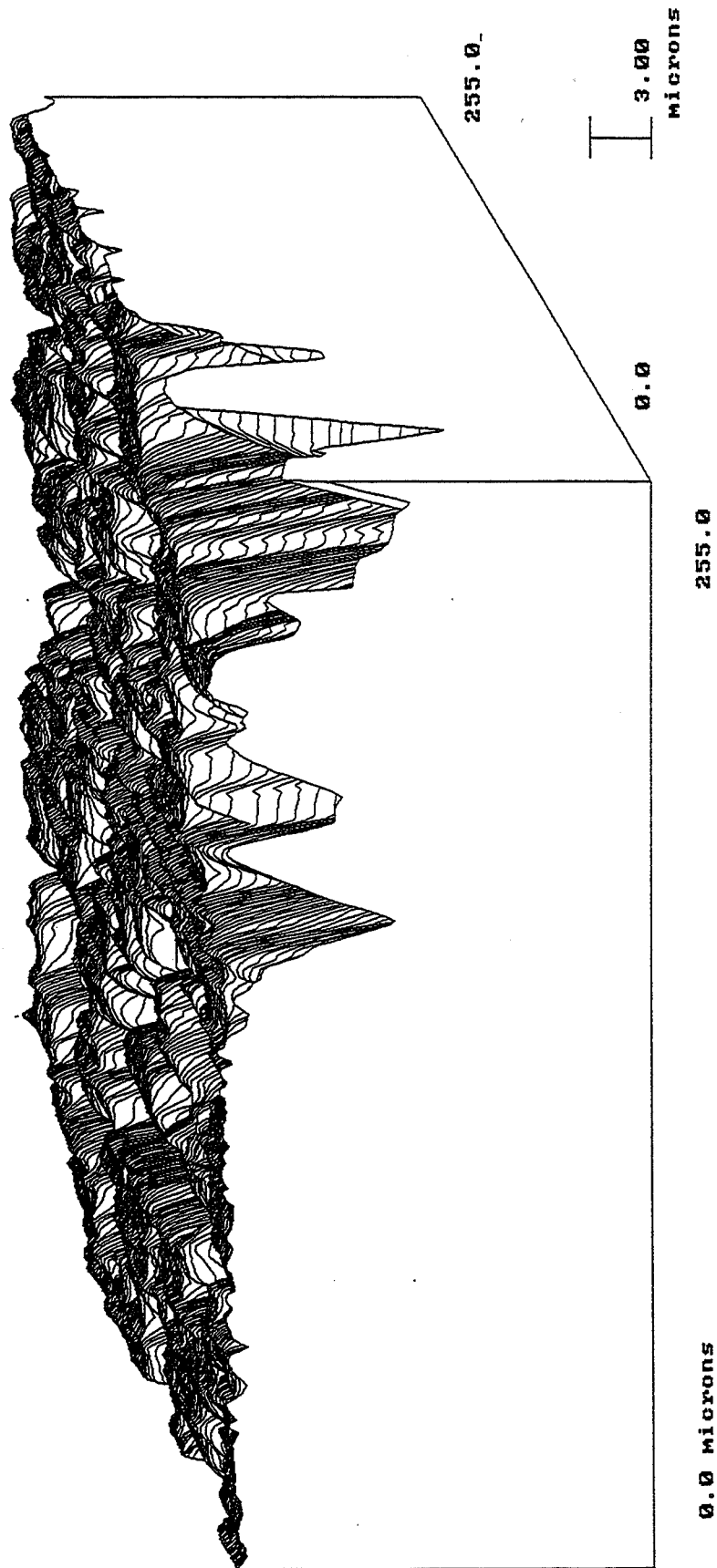


Figure n°24 : Image en relief d'une zone d'un échantillon de cuivre, obtenue par microrugosimétrie :  $i = 0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $t = 128 \text{ h}$ ,  $m = 23,8 \text{ mg}$ .

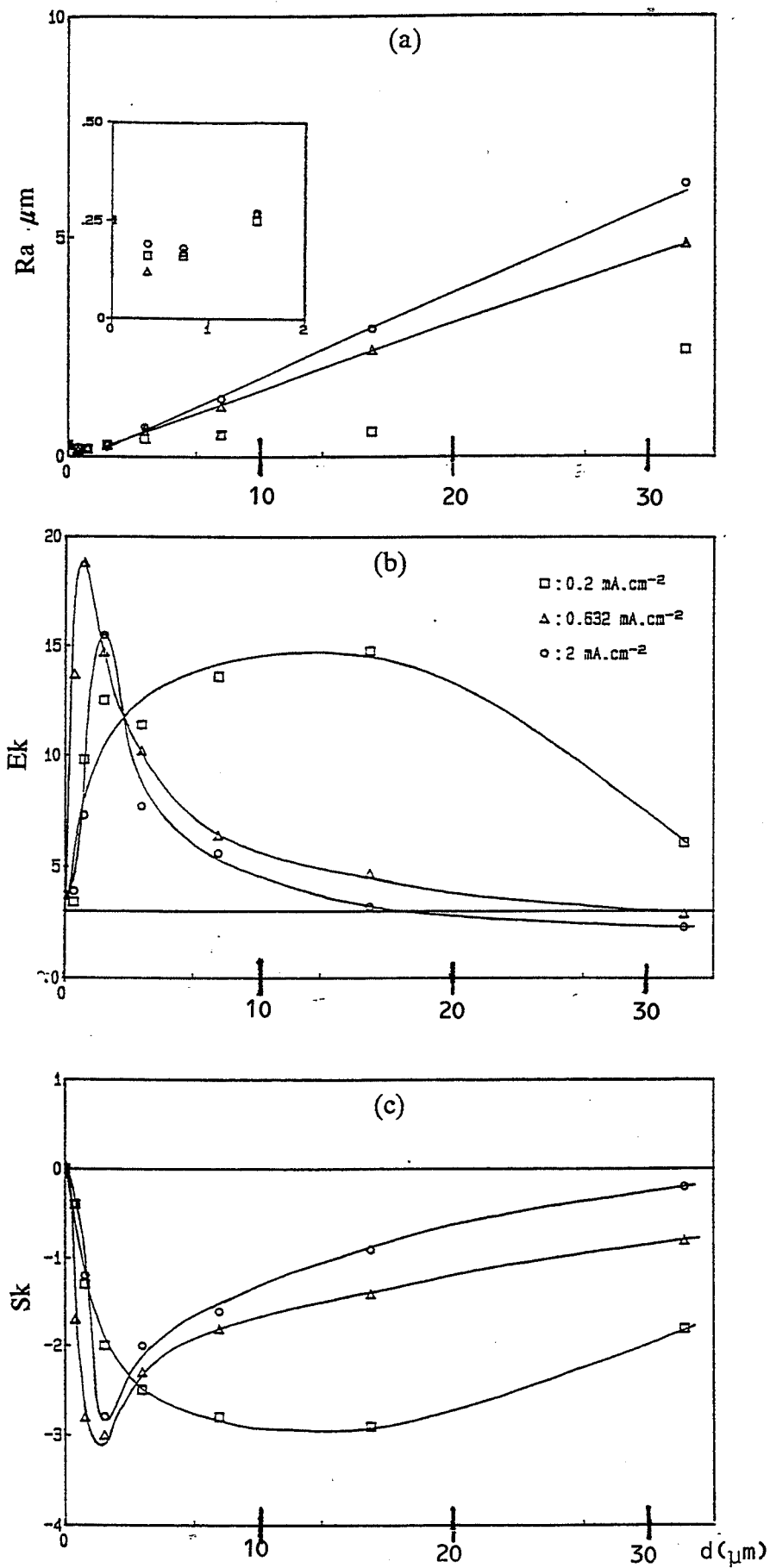
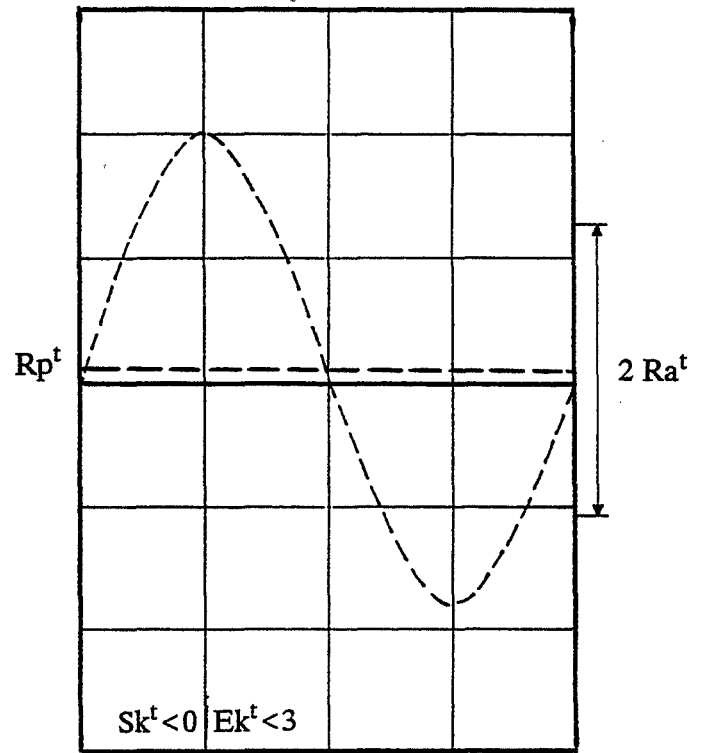
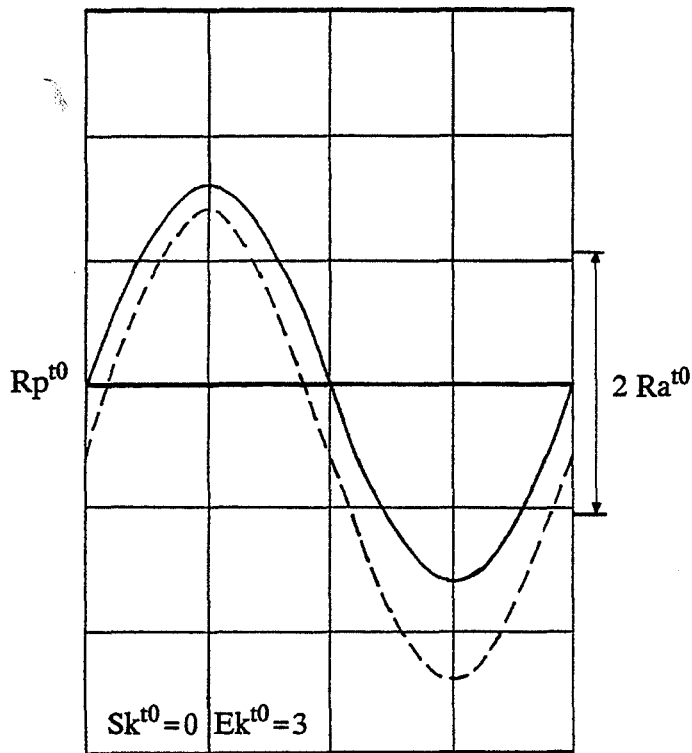
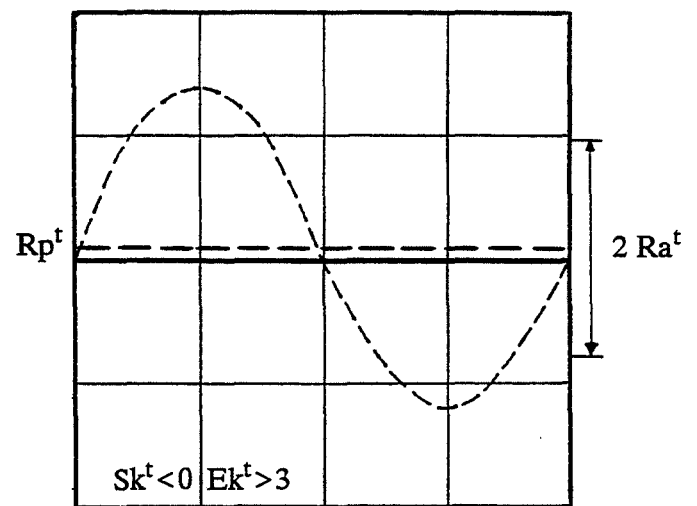
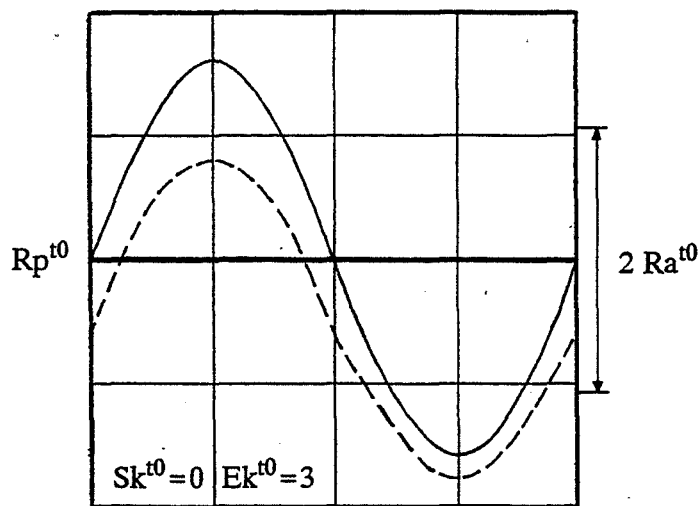


Figure n°25 : évolution des différents paramètres statistiques relatifs aux états de surface des échantillons de cuivre.



dissolution plus active du creux :

- augmentation de l'écart arithmétique moyen  $Ra$  ;
- élargissement de la classe des hauteurs ( $Ek^t < 3$ ) ;
- nombre de points plus important en-dessous qu'en-dessus du plan moyen ( $Sk^t < 0$ ).



dissolution plus active de la bosse :

- diminution de l'écart arithmétique moyen  $Ra$  ;
- affinement de la classe des hauteurs ( $Ek^t > 3$ ) ;
- nombre de points plus important en-dessous qu'en-dessus du plan moyen ( $Sk^t < 0$ ).

Figure n°26 : étude de l'évolution des paramètres statistiques en fonction de l'activité préférentielle de la dissolution sur les parties inférieure et supérieure d'une raie de polissage.  
 (—: instant initial  $t_0$  ; - - : instant  $t > t_0$ )

Les valeurs initiales de  $S_k$  et  $E_k$ , respectivement égales à 0 et 3 traduisent le fait que la distribution des hauteurs de la surface polie est de type gaussien. Au cours de la première étape, l'évolution de l'interface est essentiellement due à la dissolution des raies de polissage puisque d'une part, l'écart arithmétique moyen  $R_a$  diminue et que d'autre part, l'augmentation de  $E_k$  traduit un affinement de la classe des hauteurs. Nous en déduisons que le mode global de la dissolution est prédominant au cours des premiers instants.

La variation du paramètre  $S_k$  nous renseigne sur l'action du mode global à l'échelle d'une raie de polissage. En effet, son évolution révèle qu'une dissymétrie de la classe des hauteurs apparaît au cours de la dissolution : la diminution de  $S_k$  signifiant que l'interface présente un nombre de points plus important en dessous du plan moyen qu'au dessus. Cela indique que depuis l'instant initial, une partie de l'interface s'est déplacée plus rapidement que le reste de la surface, ce qui implique une redéfinition du plan moyen. Dans le cas d'une raie de polissage, la dissolution se traduit par le déplacement de chacun de ses points et en particulier le point le plus "haut" (sommets) et le plus "bas" (fond). Il y a compétition entre deux phénomènes qui sont la diminution de la hauteur de la bosse et l'augmentation de la profondeur du creux. Si, lors de l'expérience, le second phénomène est le plus intense, l'amplitude de la raie augmente ainsi que le paramètre  $R_a$ ; on observe en fait un résultat contraire (voir figure n° 26). Par conséquent, l'action du mode global de dissolution est plus intense au niveau de la partie supérieure que de la partie inférieure de la sinusoïde.

Avec la seconde partie de l'expérience (changement du sens de variation de chaque paramètre), apparaît l'autre type de dissolution lié à la formation de piqûres et à l'importance croissante de leur rôle au cours du temps. Ainsi l'augmentation du nombre des instabilités locales rend la morphologie beaucoup plus irrégulière, traduisant ainsi l'accroissement de  $R_a$  (augmentation de l'amplitude des irrégularités). La diminution de  $E_k$  (élargissement de la classe des hauteurs) et l'augmentation de  $S_k$  (redistribution des points de part et d'autre du plan moyen de l'interface), rendent compte du fait que le développement des piqûres se fait aussi bien en profondeur qu'en largeur, ce qui tend à uniformiser les irrégularités et à les redistribuer au niveau de la surface de façon plus homogène. Cela se traduit ainsi par un histogramme des hauteurs dont la forme tend vers celle d'une distribution gaussienne.

En ce qui concerne maintenant l'influence de la vitesse de dissolution anodique, la différence d'évolution des courbes, pour chaque paramètre morphologique, confirme que l'influence de la vitesse sur les parts respectives des deux types d'action est prépondérante. L'écart arithmétique moyen  $R_a$  montre de façon très claire les résultats de l'analyse qualitative : la formation des piqûres est plus importante pour les fortes densités de courant. Cette interprétation est complétée par la comparaison, à travers les paramètres  $S_k$  et  $E_k$ , de la courbe correspondant à  $i$  égale à  $0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$  à celles où  $i$  vaut  $0,632$  et  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ . En effet pour la densité de courant la plus faible, l'évolution des courbes est plus lente, présentant un changement de pente moins abrupt. Cela signifie que l'action de



la dissolution est plus homogène à la surface, et par conséquent que la part de la réaction liée aux instabilités locales est plus faible.

#### *III.2.4-Conclusion.*

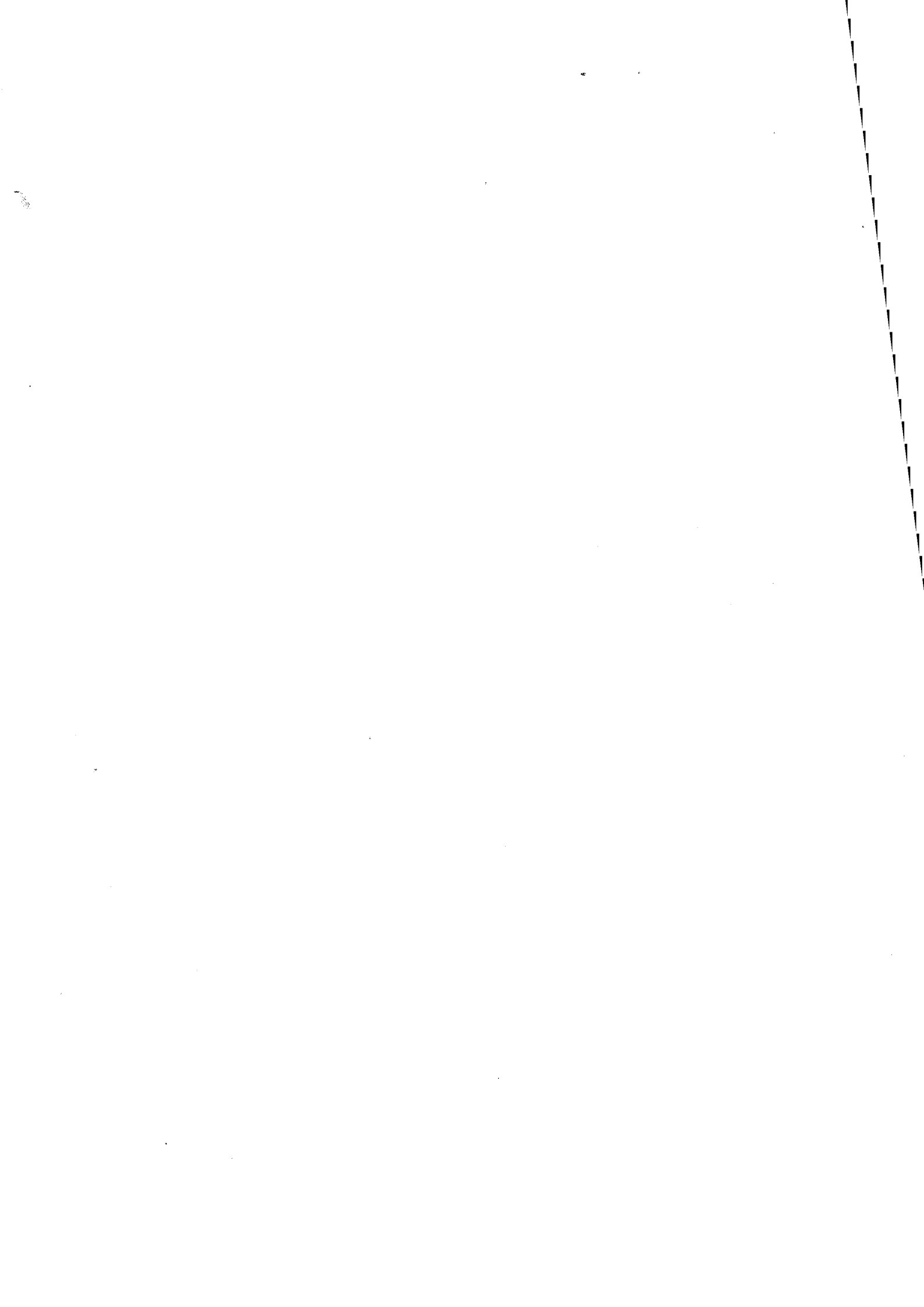
Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence que l'action de la dissolution se faisait sous deux formes différentes et que par conséquent la cinétique morphologique était le résultat de deux types d'instabilités:

- . l'un global, produit par la dissolution des raies de polissage et qui tend à aplanir la surface ;
- . l'autre local dont la formation de piquûres est à l'origine, et qui augmente les irrégularités de surface. Il confirme l'interprétation que nous avons donnée des diagrammes d'impédance.

Lorsque l'on vérifie la prévision donnée par le paramètre d'instabilité par rapport aux résultats expérimentaux, on constate que celle-ci n'est valable que pour les premiers instants de la réaction. Ensuite, avec l'importance croissante des instabilités locales, la cinétique morphologique devient différente.

Cette constatation met en évidence certaines limites de notre modèle qui ne prend pas en compte les phénomènes locaux d'interface. Celles-ci traduisent de façon plus générale les difficultés rencontrées en cinétique hétérogène pour aborder ces problèmes. Le manque de connaissances concernant à la fois l'apparition de réactions locales, leur part dans le processus global, et leurs types d'action est un obstacle à l'introduction de tels processus dans une démarche analytique globale.

Cependant, ces travaux expérimentaux ont constitué une première approche des problèmes relatifs aux instabilités interfaciales morphologiques. La réalisation de travaux de simulation numérique nous permettra certainement d'approfondir nos connaissances sur ce sujet, en précisant le rôle de chaque cause d'instabilité, intervenant dans le processus global.



## CHAPITRE 3

# SIMULATION NUMERIQUE DE L'ÉVOLUTION MORPHOLOGIQUE D'UNE INTERFACE

### I-Position du problème.

Cette étude par simulation numérique va nous permettre de traiter au plan théorique, les instabilités interfaciales morphologiques plus complètement que ne le permettait l'utilisation du seul paramètre  $p$ . En effet, certaines hypothèses prises pour rendre la résolution analytique possible ou pour simplifier les calculs, ne sont plus nécessaires avec l'approche numérique. C'est ainsi par exemple que la diffusion suivant le plan moyen de l'interface sera prise en compte et que la courbure en chaque point de la surface sera introduite dans l'expression de la vitesse de la réaction électrochimique.

Cette étude nous donnera aussi la possibilité de suivre l'évolution de la morphologie tout au long du processus. Elle nous permettra ainsi de savoir d'une part si l'instabilité morphologique peut changer de signe au cours de l'évolution, et d'autre part vers quels types de profil peut tendre une interface initialement sinusoïdale.

Enfin la simulation numérique va nous permettre de préciser l'influence de plusieurs paramètres tels que la courbure  $K$ , la nature de la réaction électrochimique, ou encore le régime cinétique limitant.

Les outils de caractérisation morphologique disponibles n'étant pas adaptés à une étude de l'influence de la longueur d'onde  $\lambda$ , ce point important ne sera pas traité dans le cadre de ce travail.

Le modèle que nous allons utiliser, découle en majeure partie de celui du paramètre d'instabilité. Il introduit cependant d'une façon plus explicite l'équation relative au déplacement de l'interface, qui est nécessaire à la simulation. Ce modèle, proposé par F. Conrad, M. Cournil et G. Santarini, sous une forme générale, pour un processus de dissolution-croissance, a été conservé dans son ensemble; seule l'expression de la vitesse de la réaction a été adaptée à un système électrochimique et plus particulièrement à la réaction d'oxydo-réduction du cuivre qui constitue notre référence expérimentale. Les démonstrations conduisant aux équations de bilan et de déplacement sont données en annexe n°2.

Nous allons rappeler ces équations dans chaque cas cinétique, en précisant la méthode de calcul numérique employée et les particularités liées à la résolution.

### I.1 Régime mixte de transfert-diffusion.

#### II-1.1-Description du modèle.

Le système étudié est identique à celui utilisé par G. Santarini [9]. Il est constitué de deux phases, l'une solide, l'autre liquide, dont l'interface est représentée par la fonction  $f(y,t)$  sur une longueur  $L$  (voir figure n°27).

Le régime cinétique mixte fait intervenir à la fois un processus de diffusion déterminant les profils de concentration à l'intérieur de la couche limite et une réaction électrochimique à l'interface.

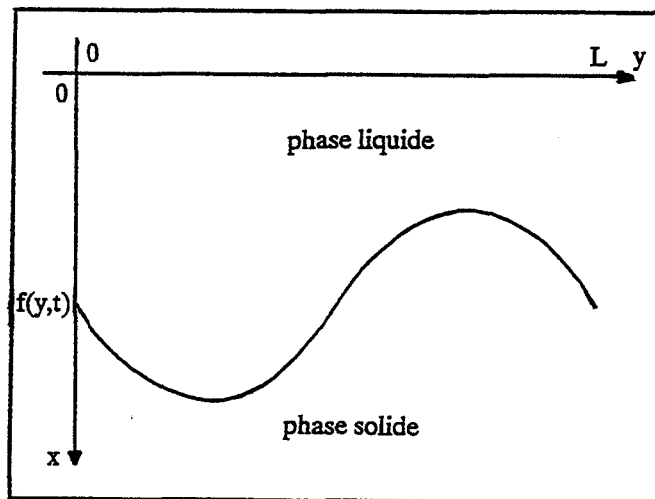


figure n°27 : système solide-liquide étudié par simulation numérique.

L'équation donnant la valeur de la concentration en chaque point de la couche de diffusion est celle correspondant à la 2<sup>ème</sup> loi de Fick. Son expression est la suivante:

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x \in ]0, f(y, t)[, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (29)$$

Le bilan à l'interface s'exprime de la façon suivante :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), \quad D \left( \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} \quad (30)$$

L'équation du déplacement de l'interface s'écrit :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2} h(\eta, C, K) \quad (31)$$

L'expression de la loi cinétique  $h(\eta, C, K)$  est donnée en annexe n°3.

- Conditions aux limites :

$$t > 0, y \in [0, L], C(0, y, t) = C_0$$

- Conditions de périodicité :

$$t > 0, x \in [0, f(0, t)], C(x, 0, t) = C(x, L, t) \text{ et } f(0, t) = f(L, t)$$

- Conditions initiales :

$$t=0, y \in [0, L] \text{ et } x \in [0, f(y, 0)], C(x, y, 0) = C_0 \text{ et } f(y, 0) = \delta + b \sin(2\pi y / \lambda)$$

### *1.1.2- Problèmes liés à la résolution d'un tel système.*

La résolution numérique de ce système rend nécessaire l'utilisation d'un maillage. Dans notre cas, ses limites sont fixées, suivant l'axe des ordonnées, par les droites d'équation  $y=0$ ,  $y=L$  et, suivant l'axe des abscisses, par la couche supérieure de la zone de diffusion et l'interface. Avec le déplacement de cette dernière, dû à l'évolution morphologique, nous sommes confrontés à un problème à frontière libre. Ce qui pose deux problèmes, quant à la résolution.

Le premier, d'ordre numérique, concerne le déplacement des points du maillage avec celui de l'interface. Il rend difficile la simulation par une méthode autre que celle des éléments finis dont nous ne disposons pas. D'où la nécessité d'effectuer un changement de variables approprié, afin de travailler dans un repère pour lequel le maillage est fixe. Celui que nous avons utilisé, est le suivant:

$$X = \frac{1 - e^{-\frac{\phi x}{f(y, t)}}}{1 - e^{-\phi}}$$

$$Y = y \text{ et } T = t$$

Ce changement de variables permet de ramener le système d'équations à un problème à frontières fixes, mais aussi d'améliorer la discrétisation avec un maillage plus serré de la région située près de l'interface. Il suffit d'ajuster pour cela la valeur du paramètre  $\phi$  ( $\phi > 0$ ) (voir annexe n°6);

Le second problème, d'ordre cinétique, se rapporte à l'épaisseur moyenne de la couche de diffusion. Pour conserver cette épaisseur constante lors du déplacement de l'interface, il est nécessaire, après chaque itération, de soustraire l'avancée ou le recul moyen de l'interface en chaque point.

Les équations, relatives au nouveau repère (O, X, Y), sont données en annexe n°4. Leurs dérivées partielles sont exprimées à l'aide des différences finies.

Afin d'améliorer la stabilité des algorithmes de résolution, nous avons introduit un paramètre d'implicitation  $\theta$  dans l'expression des dérivées premières et secondes par rapport aux coordonnées d'espace, ce qui par exemple conduit à remplacer  $\partial^2 C / \partial X^2(t)$  par :  $(1-\theta) \partial^2 C / \partial X^2(t) + \theta \partial^2 C / \partial X^2(t+dt)$  avec  $\theta \in ]0,1]$  (voir annexe n°4). Les valeurs de  $\theta$ , pour ce régime cinétique, ont été prises respectivement égales à 0.5 et 1 dans les équations (29) et (30).

Avec cette amélioration, le calcul des concentrations dans la couche de diffusion n'est plus explicite. Celles-ci sont solutions d'un système matriciel linéaire dont la résolution se fait par la méthode de Gauss.

### 1.1.3-Description générale de la procédure de résolution.

L'algorithme général de résolution comporte les étapes suivantes :

(i) Au temps  $t=0$  :

- . assignation d'une même valeur de la concentration à tous les points du maillage ;
- . échantillonnage de  $n$  points de l'interface.

(ii) Passage de  $t$  à  $t+dt$  :

(a) calcul de  $\partial f_1 / \partial t$  pour chaque point échantillonné avec l'équation (31) ;

(b) calcul de  $f_1$  :

$$f_1 = f(t) + dt \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} - \frac{1}{n} \sum \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)$$

(c) calcul des concentrations en chaque noeud du maillage avec les équations (29) et (30) ;

(d) calcul de  $\partial f_2 / \partial t$  avec l'équation (31), avec les valeurs de  $f_1$  et celles de la concentration calculées au temps  $t+dt$  ;

(e) calcul de  $f_2$  :

$$f_2 = f(t) + \frac{dt}{2} \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial f_2}{\partial t} - \frac{1}{n} \sum \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial f_2}{\partial t} \right) \right)$$

(iii) Test de convergence du calcul des points de l'interface au temps  $t+dt$ , en définissant

$$||f|| = \text{Max}(|f|) :$$

si  $||f_1 - f_2|| / ||f_1|| > \varepsilon$   $\partial f_1 / \partial t = f_2 - f$  puis retour à l'étape (ii b) ;

si  $||f_1 - f_2|| / ||f_1|| < \varepsilon$  sortie de la boucle d'itération ; incrémentation de  $dt$  ( $t \rightarrow t+dt$ ) et retour à l'étape (ii).

## I.2-Régime pur de diffusion.

### I.2.1-Description du modèle.

Pour ce régime cinétique, la diffusion est l'étape limitante du processus d'interface. La vitesse de la réaction électrochimique est considérée comme extrêmement rapide.

Les équations de diffusion (29) et de bilan à l'interface (30) restent inchangées. L'équation de déplacement (31) disparaît. La concentration en chaque point de la sinusoïde s'exprime en fonction de la courbure  $K$  du point où elle s'applique, par l'intermédiaire de la relation de Gibbs-Thompson :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), C(x, y, t) = s_0 e^{\frac{2v\gamma K}{RT}} \quad (32)$$

La concentration  $s_0$  en un point de courbure nulle est fonction du potentiel de la réaction globale d'oxydo-réduction du cuivre (1). Son expression, issue de la loi de Nernst, est la suivante :

$$s_0 = e^{\frac{2F(E - E_i^0)}{RT}}$$

Les conditions initiales, aux limites et de périodicité sont identiques à celles du cas précédent.

Le changement de variables et la procédure permettant de garder constante l'épaisseur de la couche de diffusion, sont utilisées (voir annexe n°4). Le paramètre d'implication  $\theta$  qui intervient dans l'équation (29), a une valeur de 0,5 .

### I-2-2-Description générale de la procédure de résolution.

L'algorithme général de résolution comporte les étapes suivantes :

(i) Au temps  $t=0$  :

- . assignation d'une même valeur de la concentration à tous les points du maillage ;
- . échantillonnage de  $n$  points de l'interface.

(ii) Passage de  $t$  à  $t+dt$  :

(a) calcul de  $\partial f_1 / \partial t$  pour chaque point échantillonné avec l'équation (30) ;

(b) calcul de  $f_1$  :

$$f_1 = f(t) + dt \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} - \frac{1}{n} \sum \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)$$

(c) calcul des concentrations en chaque noeud du maillage avec l'équation (32) puis l'équation (29) ;

(d) calcul de  $\partial f_2 / \partial t$  avec l'équation (30), avec les valeurs de  $f_1$  et celles de la concentration calculées au temps  $t+dt$  ;

(e) calcul de  $f_2$  :

$$f_2 = f(t) + \frac{dt}{2} \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial f_2}{\partial t} - \frac{1}{n} \sum \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial f_2}{\partial t} \right) \right)$$

(iii) Test de convergence du calcul des points de l'interface au temps  $t+dt$  :

si  $||f_1 - f_2|| / ||f_1|| > \epsilon$   $\partial f_1 / \partial t = f_2 - f$  puis retour à l'étape (ii b) ;

si  $||f_1 - f_2|| / ||f_1|| < \epsilon$  sortie de la boucle d'itération ; incrémentation de  $dt$  ( $t \rightarrow t+dt$ ) et retour à l'étape (ii).

### I-3-Régime pur de transfert.

#### I.3.1-Description du modèle.

Ce régime cinétique est régi uniquement par le processus de transfert. La diffusion étant infiniment rapide, la concentration dans la phase liquide est uniforme et donc constante sur toute l'interface.

Le système d'équations se trouve fondamentalement modifié par rapport au cas mixte, puisqu'il se résume en une seule équation qui se rapporte au déplacement de l'interface :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \sqrt{1 + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)^2} h(\eta, C, K) \quad (33)$$

L'expression de  $h(\eta, K)$  est donnée en annexe n°3.



- Conditions aux limites :

$$t > 0 \text{ et } y \in [0, L[, C(f(y,t), y, t) = C_0$$

- Conditions de périodicité :

$$t > 0, f(0, t) = f(L, t)$$

- Conditions initiales :

$$t = 0 \text{ et } y \in [0, L[, f(y, 0) = \delta + b \sin(2\pi y/\lambda)$$

Pour ce régime, il n'est plus nécessaire de réaliser un maillage et d'utiliser un changement de variable. Nous emploierons la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 pour résoudre l'équation (33) (voir annexe n°4).

### *1.3.2-Description générale de la procédure de résolution.*

L'algorithme général de résolution comporte les étapes suivantes :

Au temps  $t = 0$  :

- . assignation d'une même valeur de la concentration à tous les points de l'interface;
- . échantillonnage de  $n$  points de l'interface.

Passage de  $t$  à  $t+dt$  :

- . calcul de chaque point à partir de l'équation (33);
- . assignation des valeurs de l'interface au temps  $t+dt$  à celles au temps  $t$ . Retour à : Passage de  $t$  à  $t+dt$ .

## **II-Résultats de la simulation.**

Les programmes, correspondant à ces trois régimes cinétiques, ont été développés en langage Pascal. Les calculs ont été réalisés sur un mini-ordinateur VAX 8530.

### **II-1-Régime pur de transfert.**

Nous présentons d'abord les résultats de ce modèle car le régime cinétique met en jeu uniquement une réaction électrochimique. Cela va nous permettre de déterminer l'influence des paramètres de cette réaction sans qu'interviennent les paramètres de la diffusion absente ici.

Le choix des constantes cinétiques et des paramètres de simulation s'est fait en fonction :

- d'une part, d'un des objectifs que nous nous étions fixés, à savoir la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux. Ainsi de façon à simuler la même réaction de transfert que celle de nos expériences, les coefficients cinétiques  $\alpha$  et  $k_{oxy}$  ont été calculés à partir de la courbe de polarisation anodique. Les valeurs des coefficients  $\beta$  et  $k_{red}$  ont été déterminées ensuite, à partir d'une recherche bibliographique [42], en tenant compte des constantes  $\alpha$  et  $k_{oxy}$  trouvées précédemment;
- d'autre part, d'un compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats obtenus. Ce compromis s'est fait premièrement, par le choix d'un pas de temps relativement grand ( $dt=10$  s), (celui-ci influant sur la valeur moyenne de l'avancée ou du recul de l'interface) et deuxièmement, par celui d'un pas d'espace sur la sinusoïde suffisamment petit, afin d'améliorer la validité des solutions.

La liste des différents paramètres utilisés est donnée en annexe n°5.

La valeur maximale de l'avancée  $d_a$  ou du recul  $d_r$  de l'interface a été fixée en tenant compte à la fois des expériences électrochimiques et de la nature des résultats obtenues. Ainsi, à partir des premiers essais, nous avons pris comme valeur limite :  $70 \mu\text{m}$ . Cette condition sera reprise dans les deux autres régimes.

### *2.1-1-Dissolution anodique : résultats et discussion*

Nous avons repris dans notre modèle les mêmes valeurs de densité de courant  $i$  utilisées lors des expériences électrochimiques  $0,2$ ,  $0,632$  et  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Cependant, comme  $i$  est différent en tout point de l'interface puisqu'il dépend entre autre de la courbure (voir description du modèle), nous avons choisi arbitrairement d'assigner ces valeurs au point d'abscisse nulle. Le potentiel  $E$  appliqué à l'électrode est référencé à ce point. Il a été calculé en prenant une valeur de  $K$  égale à  $0$ . L'énergie interfaciale  $\gamma$ , pour ces trois densités, est la même, et sa valeur de  $50 \text{ J.m}^{-2}$  permet d'accroître l'influence de  $K$ .

La figure n°28 représente trois interfaces en évolution pour des vitesses différentes de dissolution. Chaque schéma est constitué de plusieurs profils entre lesquels la valeur du déplacement est constante. ( $\Delta d=8.5 \mu\text{m}$ , cette valeur sera reprise dans les autres régimes cinétiques). Il est à noter que l'échelle de ce déplacement et celle des irrégularités d'interface (bosse et creux), ne sont pas identiques. A côté de chaque graphique, sont représentées les courbes de la vitesse de déplacement  $V_d$  du sommet et du fond de l'interface.

A la vue générale de cette figure, on constate que pour une réaction de dissolution anodique et cela quelle que soit la vitesse, l'instabilité de l'évolution conduit à une forme plane de l'interface. Cette tendance d'aplanissement est due essentiellement à l'action prépondérante de la courbure  $K$ . Dans chaque simulation, celle-ci impose une vitesse de déplacement plus importante des points situés sur la bosse que sur le creux de l'interface. Cela contribue ainsi à tasser les profils qui tendent vers un aplanissement total.

L'illustration de cette analyse est donnée par les courbes de la vitesse de déplacement  $V_d$  des points extrêmes de la sinusoïde. Ainsi au cours des premiers moments de la dissolution, la vitesse du sommet est relativement plus importante que celle du fond, ce qui provoque un tassement des hauteurs. Puis avec la disparition progressive de l'effet de  $K$ , liée à la diminution des amplitudes de la bosse et du creux, l'écart entre ces deux vitesses devient de plus en plus petit, pour devenir totalement nul.

Lorsque l'on compare les trois schémas, l'influence de la vitesse se traduit par une dissolution plus ou moins rapide de la bosse et du creux de l'interface. On constate aussi que l'écart entre les sommets des deux premiers profils est plus important pour la vitesse la plus faible. Pour le fond de l'interface, la constatation est inverse. Cela montre que la diminution de l'amplitude de la bosse est d'autant plus rapide que la vitesse est faible (et inversement pour le creux).

L'explication de cette influence est liée à la tension d'équilibre thermodynamique  $E_{th}$ , dont dépend la surtension  $\eta$  ( $\eta = E - E_{th}$ ) (voir annexe n°3). Nous rappelons son expression:

$$E_{th} = 0,5 E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{k_{red}}{k_{oxy}} C_0 \right) - \frac{v \gamma K}{F} \quad (34)$$

Lorsque la densité de courant  $i$  diminue pour tendre vers une valeur telle que la surtension  $\eta$  appliquée à l'électrode devienne voisine de  $v\gamma K/F$ , alors le rôle joué par la courbure dans le processus électrochimique devient proportionnellement plus important. Cela explique que l'aplanissement de l'interface est plus rapide pour une vitesse de dissolution faible et cela pour une valeur de déplacement donnée.

Cette influence se traduit d'ailleurs de deux façons différentes sur les graphiques :

- . la comparaison des tableaux représentant les courbes  $V_d$  montre que pour la densité de courant la plus faible, l'écart entre les vitesses de déplacement du sommet et du fond devient nul plus rapidement ;
- . l'évolution des courbes relatives à l'écart arithmétique moyen  $R_a$  (figure n°30.a) fait apparaître une diminution plus rapide de ce paramètre pour une vitesse faible.

Le rôle de la courbure ayant une importance considérable dans l'évolution de l'interface, nous avons fait deux simulations supplémentaires pour des valeurs différentes de l'énergie interfaciale  $\gamma$ . Le but est de faire varier l'effet de la courbure  $K$  afin de mieux cerner son action sur l'évolution des profils. Pour tous les calculs, nous avons choisi d'imposer à l'interface la vitesse de dissolution intermédiaire de  $0,632 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Tous les résultats sont présentés sous une forme identique à celle de la première étude (voir figure n°29 et 30.b).

A la vue des trois graphiques représentant l'évolution de l'interface, on constate que seules deux simulations ont pu être menées à termes. La troisième ( $\gamma=0 \text{ J.m}^{-2}$ ), ayant présenté au cours de son

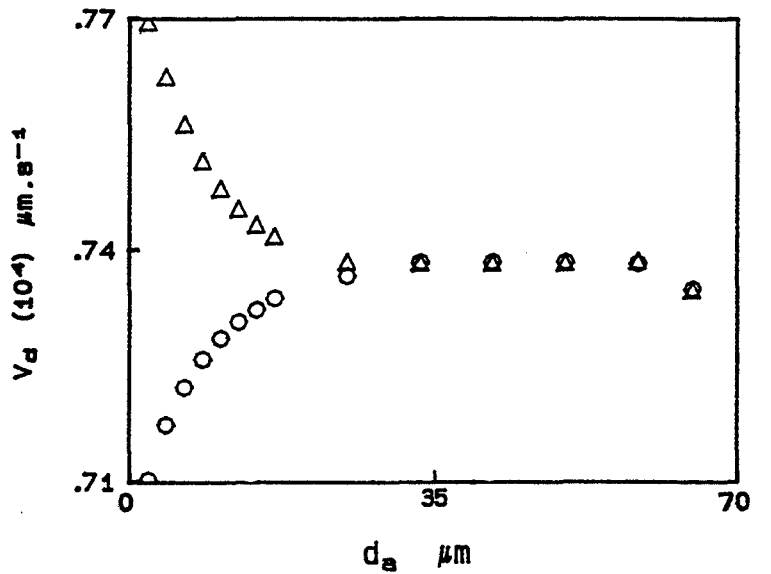
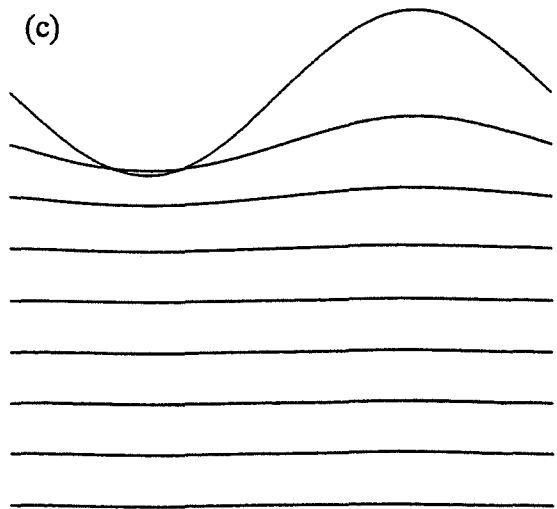
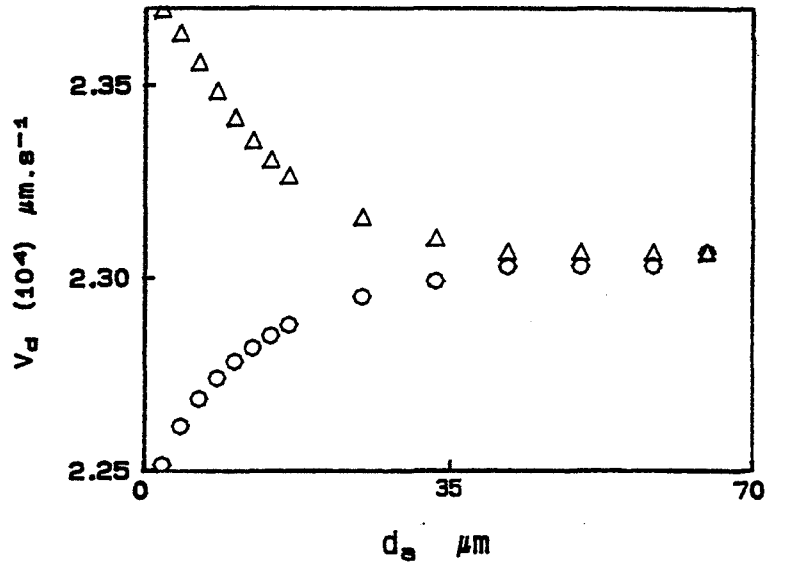
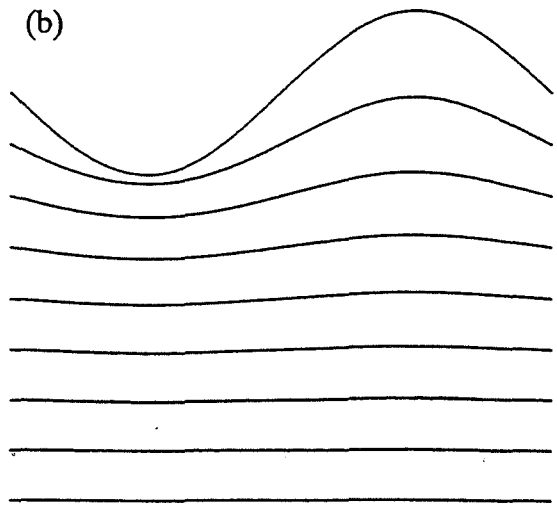
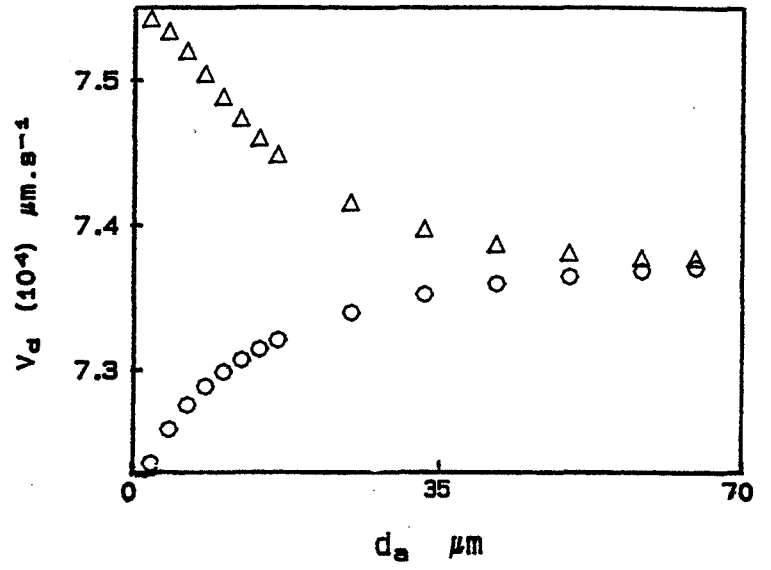
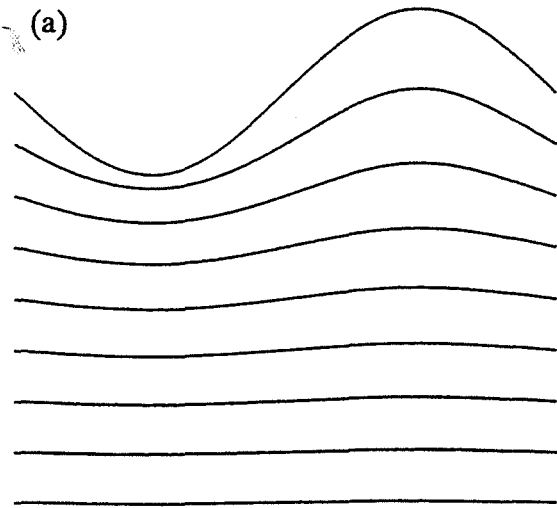


Figure n°28 : Régime pur de transfert. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale soumise à une dissolution anodique. Influence de la vitesse de réaction : (a) 2, (b) 0,632, (c) 0,2 mA.cm<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond(o).

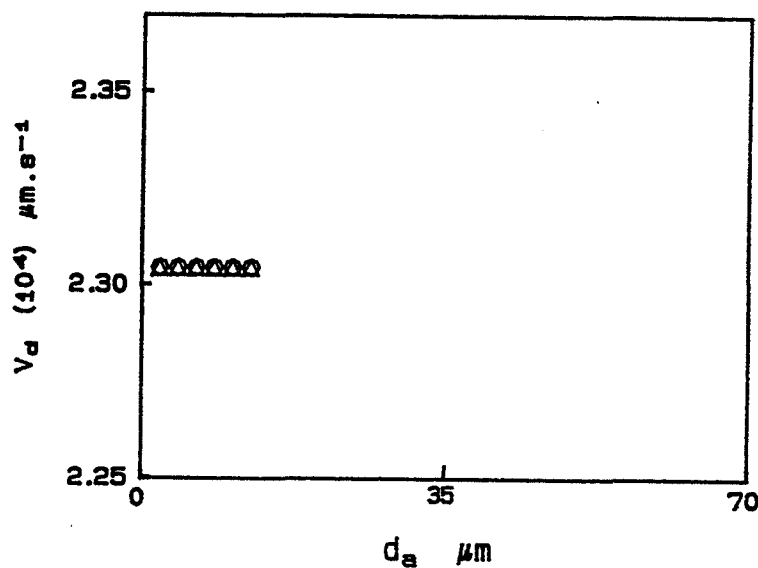
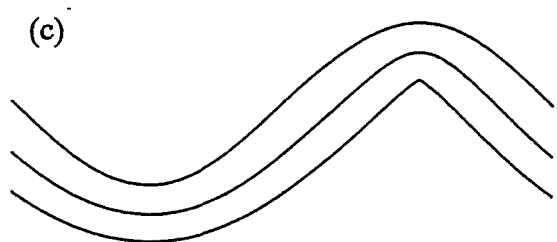
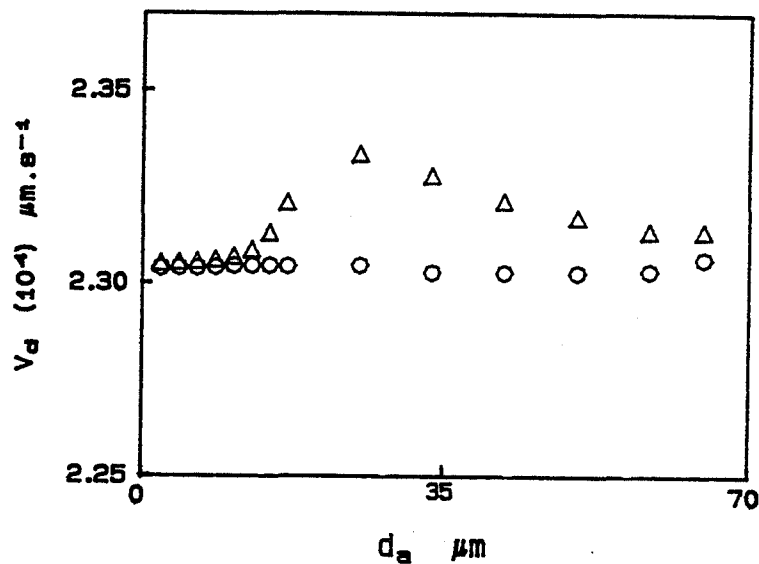
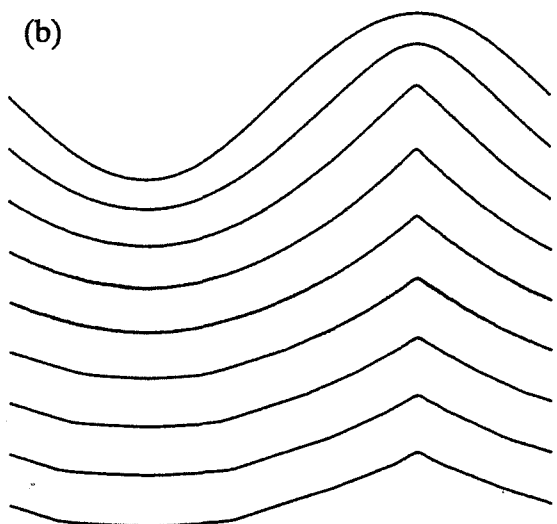
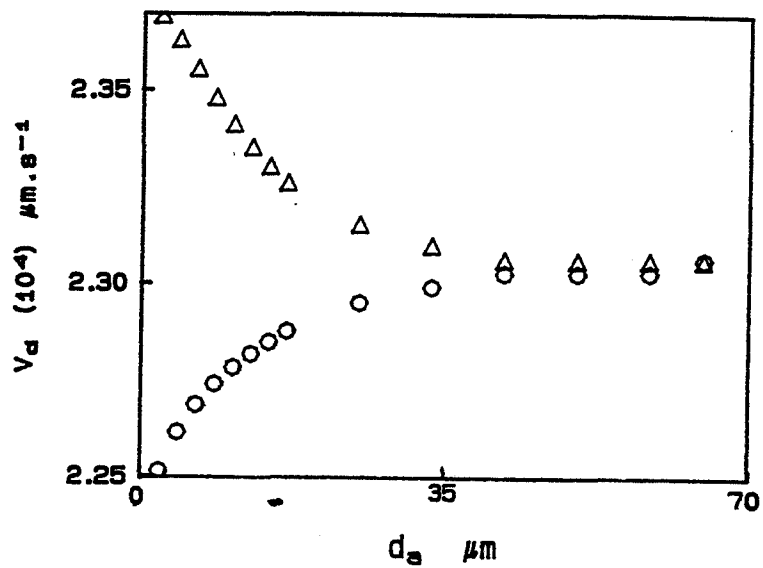
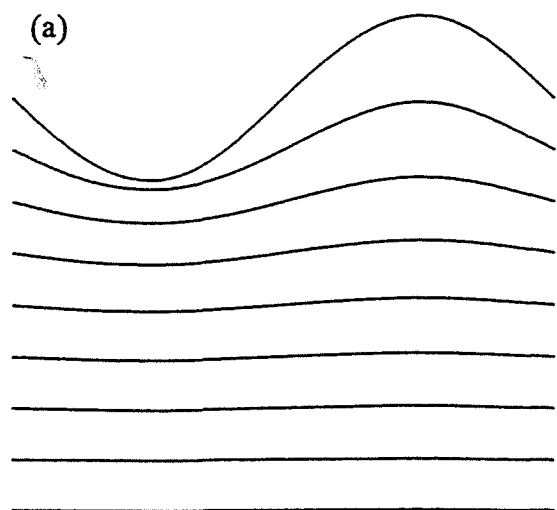


Figure n°29 : Régime pur de transfert. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale soumise à une dissolution anodique. Influence de l'énergie interfaciale : (a) 50, (b) 0,5, (c) 0 J.m<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond( $\circ$ ).

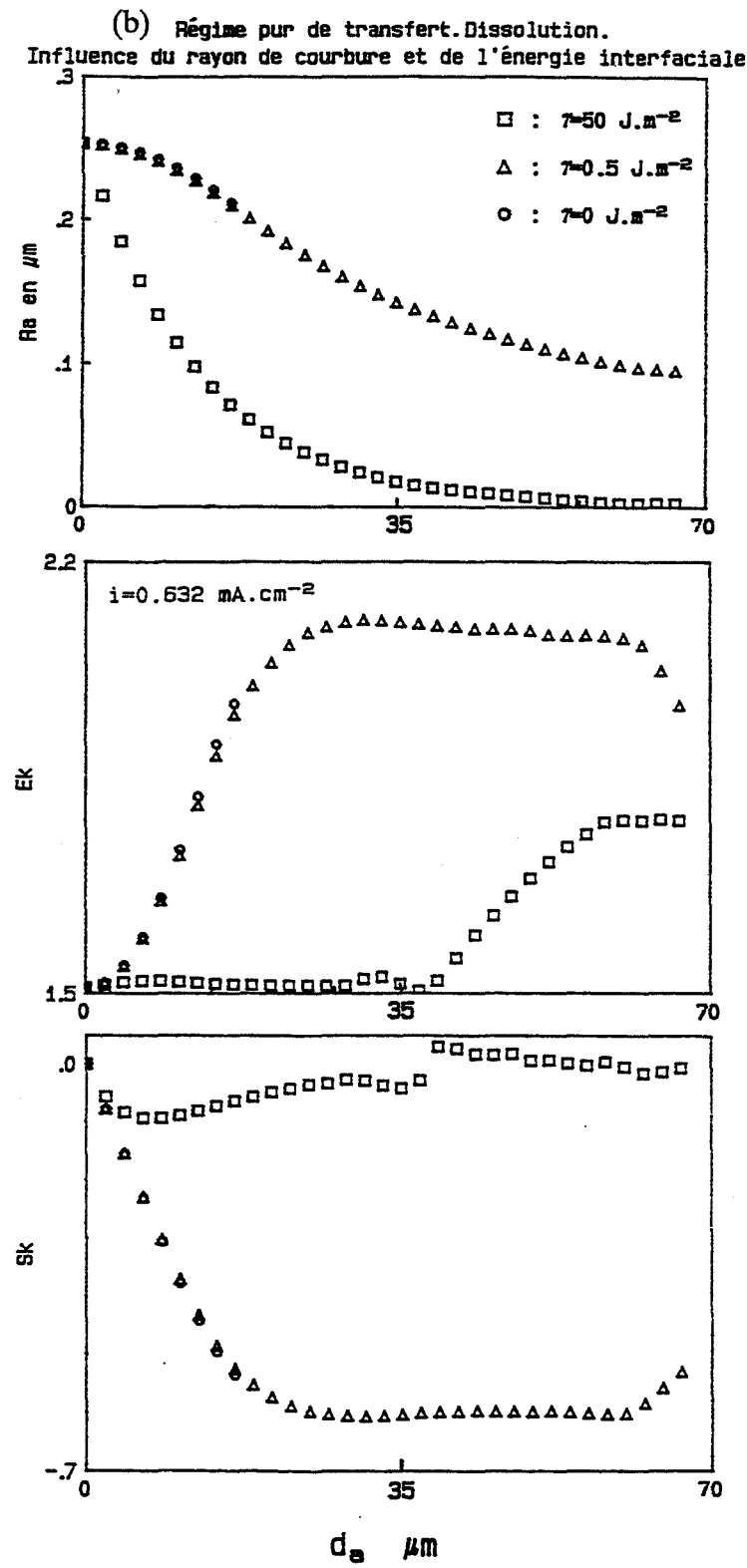
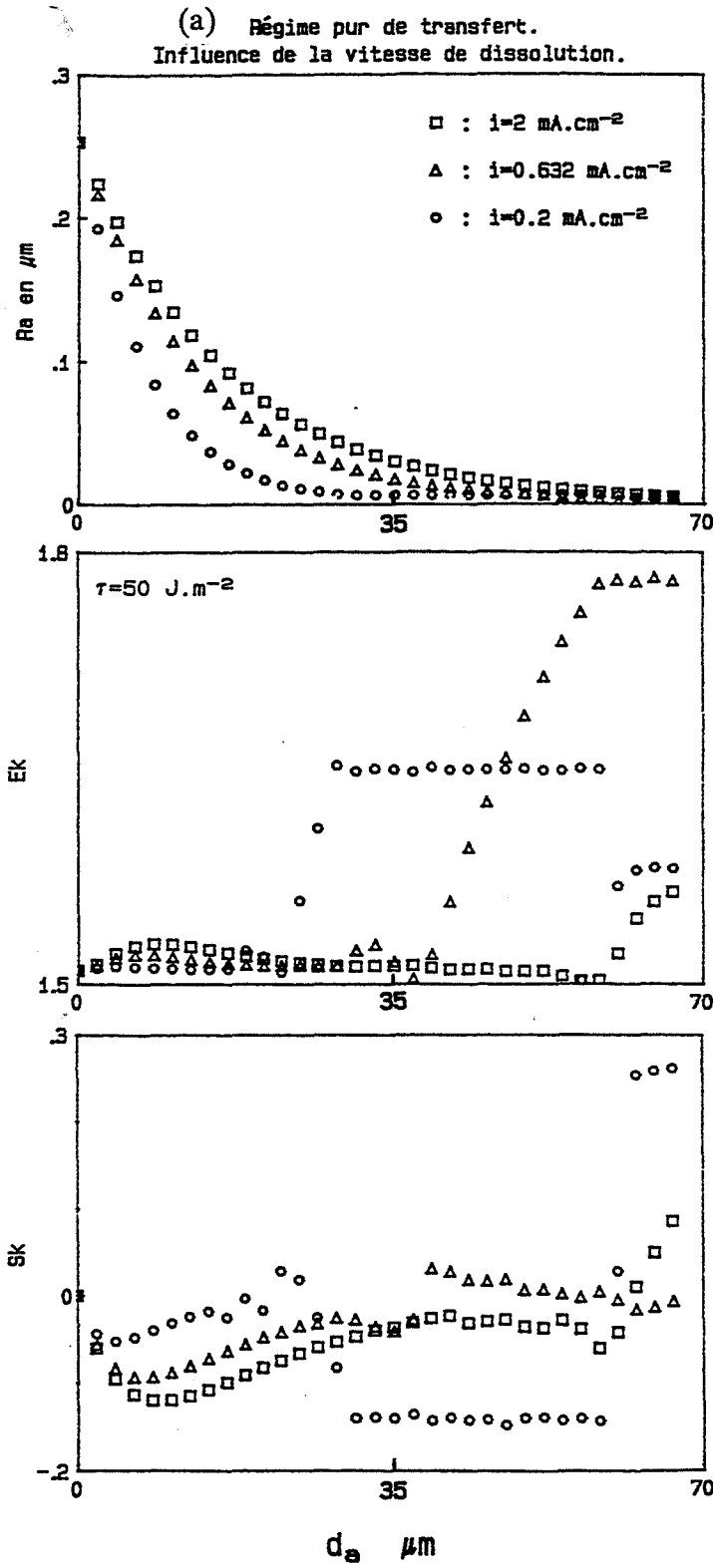


Figure n°30 : Courbes des différents paramètres morphologiques, relatives à l'évolution de l'interface soumise à une dissolution anodique : (a) influence de la vitesse de la réaction, (b) influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$ .


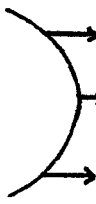


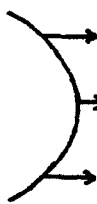

DISSOLUTION			
bosse		creux	
t	t+dt	t	t+dt
$h (K \neq 0)$			
$\sqrt{1 + (\partial f / \partial y)^2} \approx h (K = 0)$			

Figure n°31 : Régime pur de transfert. Influence du rayon de courbure K et du terme  $\sqrt{1 + (\partial f / \partial y)^2}$  sur l'évolution de la morphologie d'une bosse et d'un creux soumis à une dissolution anodique.

déroulement, des instabilités numériques situées sur le sommet de l'interface, les calculs ont été arrêtés. Seuls les premiers profils, pour cette valeur de  $\gamma$ , ont donc été tracés.

Contrairement au graphique (a) où la forme finale de l'interface est plane (avec  $\gamma = 50 \text{ J.m}^{-2}$ ), il apparaît, pour la valeur de l'énergie interfaciale égale à  $0,5 \text{ J.m}^{-2}$ , que le dernier des profils n'est pas une droite. Ainsi on constate qu'avec l'affaiblissement du rôle de la courbure, l'aplanissement est moins important. Cependant, ce dernier est toujours présent même lorsque le paramètre  $K$  ne joue aucun rôle dans le processus électrochimique ( $\gamma=0 \text{ J.m}^{-2}$ ). On constate en effet une déformation de l'interface, comme le traduit l'évolution de la courbe  $R_a$  avec la diminution de ce paramètre (voir figure n°30.b). Cela signifie qu'un autre terme de l'équation (33) intervient dans l'évolution de la morphologie. L'expression de cette équation est rappelée :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2} h(\eta, C, K) \quad (33)$$

$$\text{avec } h(\eta, K) = \frac{v}{2F} i(\eta, K)$$

Pour qu'il y ait déformation de l'interface, il faut obligatoirement que la valeur de  $\partial f/\partial t$  soit différente au moins en certains points de l'interface. Nous avons vu précédemment que, pour une valeur de l'énergie interfaciale non nulle, l'expression de la densité de courant  $i$  (et par conséquent celle de  $h$ ) était différente pour chaque point de la sinusoïde. C'est l'un des termes qui contribue à l'évolution morphologique de l'interface. L'autre dont l'influence avait été masquée jusque là par le rôle prépondérant de  $K$ , est le facteur  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$ . Il confère des valeurs différentes de  $\partial f/\partial t$  en chaque point du profil et ce quelle que soit la valeur de  $\gamma$ .

Afin d'étudier l'influence respective de ces deux termes, nous avons représenté schématiquement dans le tableau de la figure n°31, l'évolution morphologique d'une bosse et d'un creux soumis à l'influence des expressions  $h(\gamma \neq 0)$  et  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2} h(\gamma = 0)$ . Le déplacement imposé respectivement par ces deux termes, aux deux irrégularités, est représenté par une flèche de longueur variable selon le point où elle s'applique, et indiquant le sens et l'intensité de celui-ci. On constate que, si leurs effets sont identiques dans le cas du creux (aplanissement), ils s'opposent dans celui de la bosse :  $K$  a tendance à diminuer l'amplitude de cette dernière,  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  au contraire à l'augmenter.

On conçoit facilement qu'au cours de l'évolution de l'interface, existe une compétition entre ces deux effets. Si l'on regarde l'évolution de la courbe  $V_d$  du sommet, pour la valeur intermédiaire de  $\gamma$  ( $0,5 \text{ J.m}^{-2}$ ) (voir figure 29), on s'aperçoit que celle-ci est à peu près constante au début de l'expérience, puis ensuite augmente, avant de diminuer à partir d'une masse dissoute d'environ 20 mg. Ces variations ont leur origine dans la prépondérance de l'un ou l'autre effet lors de l'évolution. Ainsi au début de l'expérience, la morphologie de l'interface et la faible valeur de  $\gamma$ , rendent



l'influence de  $K$  inexistante. L'écart entre les vitesses du sommet et du fond est pratiquement nul. Seule l'influence de  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  se fait sentir avec l'amincissement de la bosse. Les pentes de cette dernière devenant plus importantes, le rôle de la courbure est renforcé. A cet instant, on assiste à une période de transition, où l'action des deux paramètres est du même ordre. Il y a dissolution active du pic (influence du rayon de courbure), mais aussi affinement continu de ce dernier (influence de  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$ , ce qui permet à  $K$  de conserver sur la partie supérieure de l'interface, une valeur assez importante. Cette phase de transition se traduit ainsi par l'augmentation de la vitesse de déplacement  $V_d$  du sommet ce qui entraîne forcément une diminution de l'amplitude de la bosse tendant à rendre moins abruptes les pentes de celle-ci. L'influence du terme en racine s'estompe d'une façon plus importante que celle du rayon de courbure. La variation de  $V_d$  s'inverse. Seule l'action de  $K$  persiste avec l'aplanissement de l'interface.

On peut remarquer que la prédominance du rôle de  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  ( $\gamma=0 \text{ J.m}^{-2}$ ) impose à la bosse une évolution qui rend son sommet de plus en plus anguleux (voir figure n°29). Si l'influence de  $K$  n'est pas suffisante pour infléchir cette tendance, les pentes de cette singularité prennent des valeurs très importantes, de signes opposés de chaque côté du sommet, ce qui provoque un changement brutal à cette extrémité. La méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 dont l'algorithme nécessite de prendre en compte 9 points (le point dont on désire calculer l'avancement plus 4 à droite et 4 à gauche) devient alors instable. Un exemple d'instabilités numériques est donné en annexe n°7.

Cette étude nous a permis ainsi de mettre en évidence les effets respectifs des paramètres  $K$  et  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  sur la morphologie pour une dissolution anodique. Dans tous les cas, l'évolution tend vers un aplanissement total de l'interface, même si parfois ce dernier est retardé à cause des influences contraires des deux paramètres au niveau de la bosse. Avec le changement de réaction électrochimique, nous allons redéfinir les influences de  $K$  et  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  et voir vers quel type de morphologie tend cette interface.

### *II-1-2-Dépôt cathodique: résultats et discussion*

Pour cette partie, nous avons repris le même plan de simulation que dans le cas de la dissolution, à savoir, pour une valeur de l'énergie interfaciale  $\gamma$  égale à  $50 \text{ J.m}^{-2}$ , trois valeurs de la densité de courant ont été utilisées lors de la simulation. Elles sont identiques en module à celles de la dissolution, mais de signe opposé. Les résultats obtenus sont présentés exactement sous la même forme que précédemment, sur les figures n°32 et 36.a.

Ce que l'on constate à la vue de l'évolution des profils, et cela pour les trois vitesses, c'est que contrairement à la dissolution, nous n'obtenons pas de profils plans. D'ailleurs, pour une valeur de  $i$  égale à  $-2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , la simulation a été arrêtée à cause d'instabilités numériques apparues sur le fond du creux. Il semblerait ainsi que l'effet de la courbure, c'est à dire l'aplanissement, se fasse beaucoup

moins ressentir dans le cas du dépôt que dans celui de la dissolution. et cela pour une même valeur de l'énergie interfaciale  $\gamma$ . En contrepartie, le terme  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  semblerait beaucoup plus influent.

L'interprétation de cette observation est donnée par la courbe théorique intensité-potentiel de la réaction électrochimique. Cette courbe est représentée sur la figure n°33 pour le point d'abscisse  $y$  égale 0. (La tension d'équilibre thermodynamique  $E_{th}$  est calculée avec une valeur nulle de la courbure  $K$ ). On constate que la variation de la densité de courant, en fonction du potentiel  $E$  appliqué à l'électrode, est beaucoup moins importante dans la zone de dépôt ( $E < E_{th}$ ) que dans celle de la dissolution ( $E > E_{th}$ ). Ainsi pour des intensités  $i$  de même valeur absolue, mais de signe opposé, la valeur absolue de la surtension  $\eta$  est plus grande pour le dépôt.

Par conséquent l'influence de la courbure est proportionnellement moins important pour cette réaction que pour une dissolution anodique: l'effet d'aplanissement sera toujours plus faible pour une réaction cathodique. Cette analyse nous permet d'ajouter que, comme dans le cas précédent, plus la surtension est voisine de  $-\gamma K/F$ , plus l'effet d'aplanissement est important. L'évolution des trois interfaces l'illustre de façon très nette.

En ce qui concerne l'influence des paramètres  $K$  et  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  sur l'interface, nous avons représenté leurs actions respectives sur une bosse et un creux dans la tableau de la figure n° 34. On remarque que si pour la bosse ces deux actions sont de même sens et contribuent à l'aplanissement de la bosse, elles sont de sens opposé dans le cas du creux. Alors que le paramètre  $K$  a tendance à diminuer l'amplitude de cette irrégularité, le facteur  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  a tendance, au contraire, à l'augmenter.

Leur part respective dans le processus global se traduit exactement de la même façon sur les courbes d'évolution de la vitesse  $V_d$ , que dans le cas de la dissolution:

- . un écart assez important entre les vitesses du sommet et du fond, au début de la simulation, traduit l'action prépondérante de la courbure, qui a tendance à accélérer le dépôt au niveau du creux (figure n°32.a) ;
- . au contraire, une différence très faible signifie que cette action est minime (figure n°32.b);
- . l'augmentation de la vitesse  $V_d$ , concernant le creux (figure n°32.b), montre qu'alors, l'action du paramètre  $K$  et celui du terme en racine sont du même ordre. Le rétrécissement du creux favorise le renforcement de l'influence de ces deux paramètres, jusqu'à ce que  $K$  atteigne une valeur critique et provoque l'inversion de la variation ;
- . la diminution de  $V_d$ , toujours pour la même irrégularité, traduit un rôle prépondérant de la courbure, qui s'estompe avec la décroissance de l'amplitude du creux (voir figure n°32.a et 32.b).

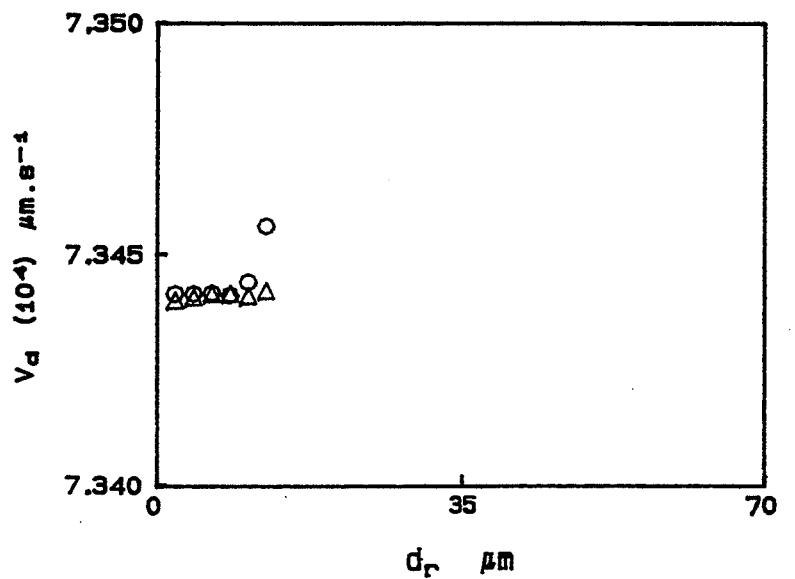
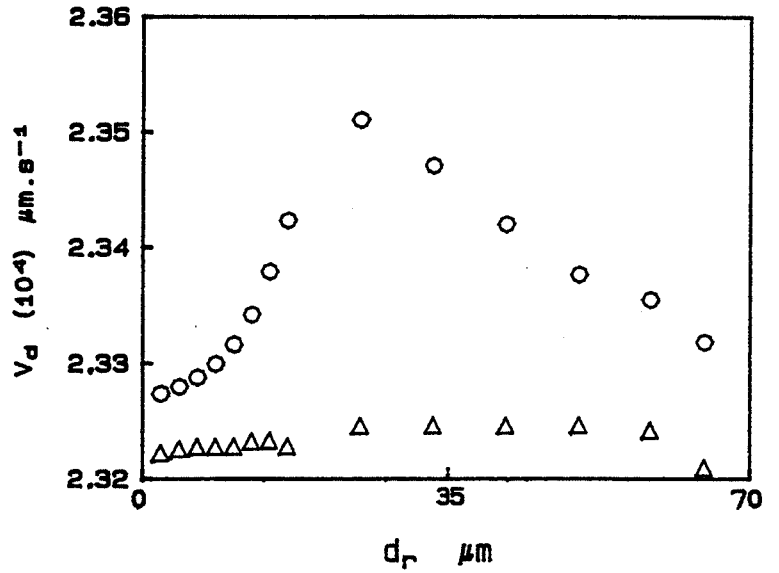
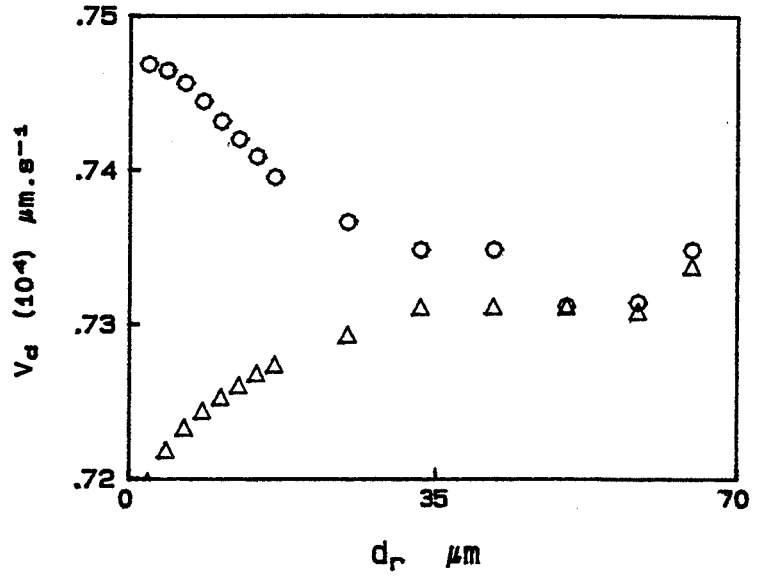
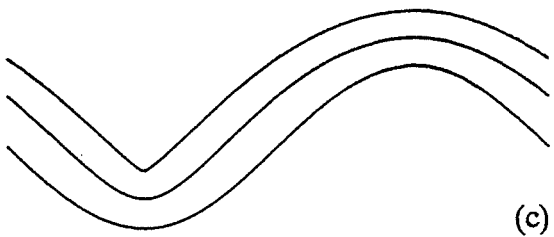
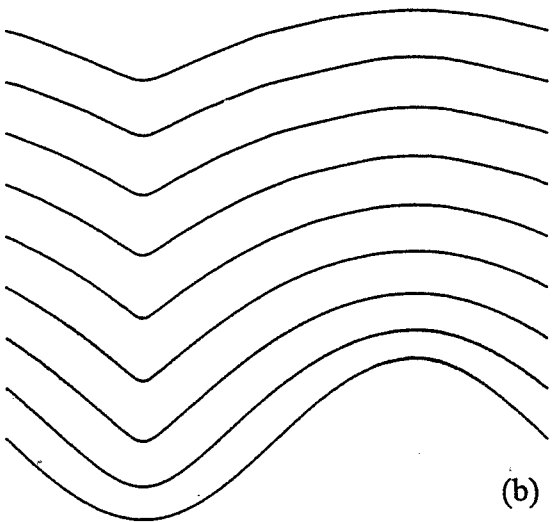
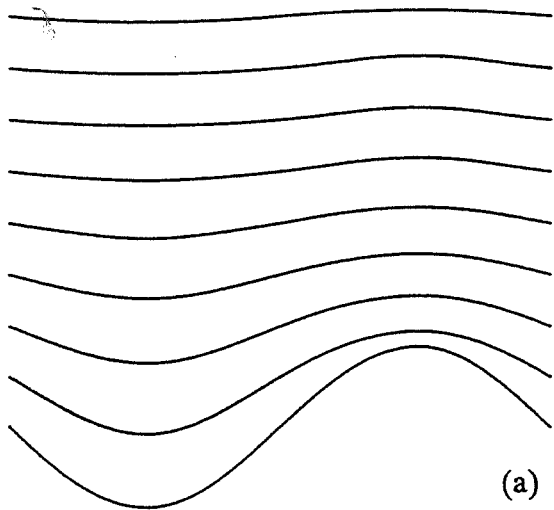


Figure n°32 : Régime pur de transfert. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale soumise à un dépôt cathodique. Influence de la vitesse de réaction : (a) -0,2, (b) -0,632, (c) -2 mA.cm<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond( $o$ ).

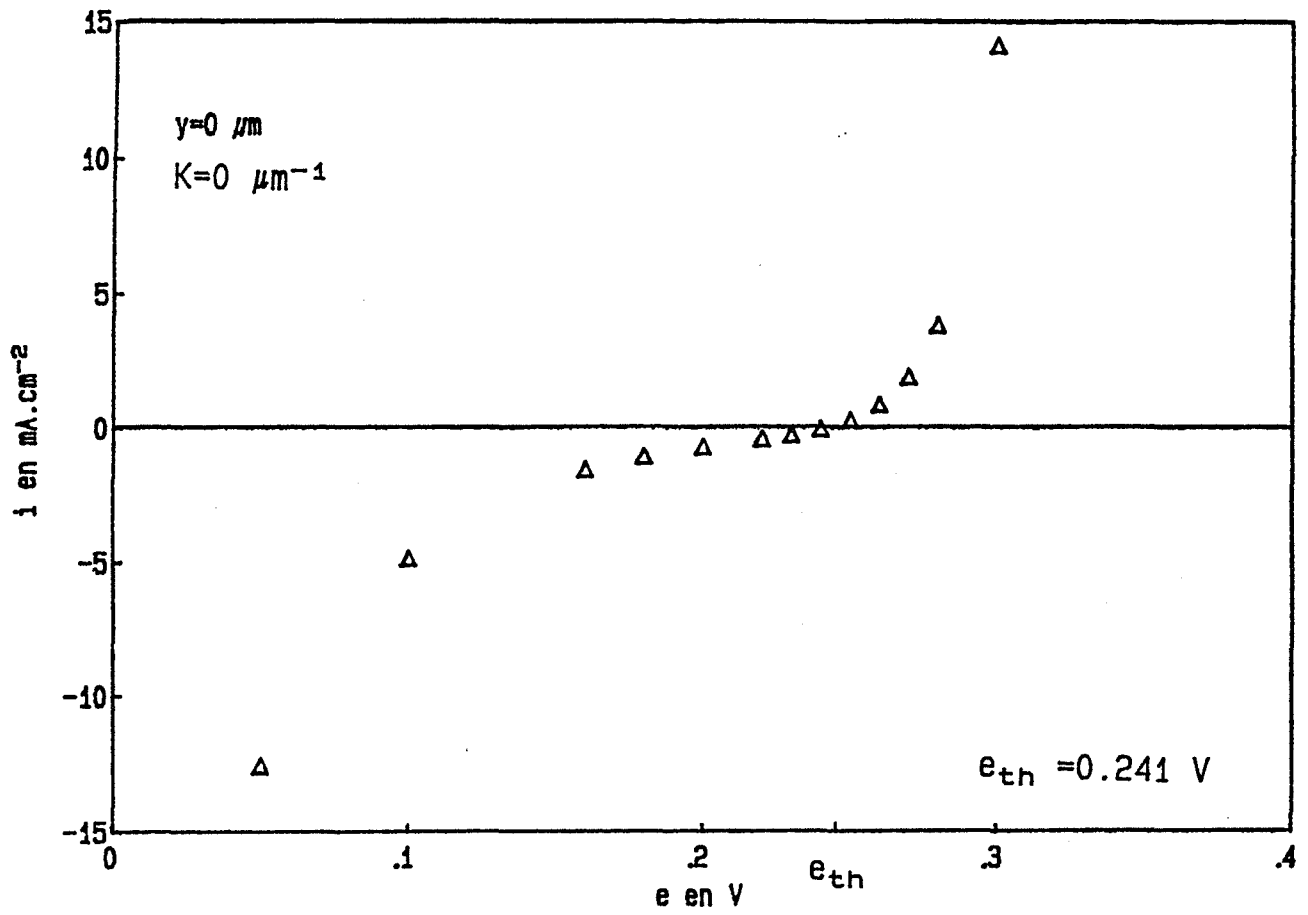


Figure n°33 : Régime pur de transfert. Courbe théorique intensité-potential calculée pour le point d'abscisse nulle.

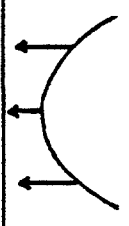

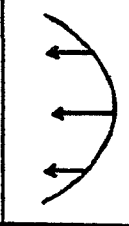
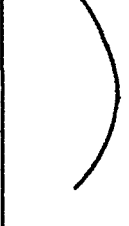


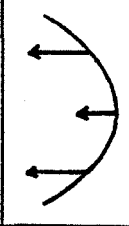

DEPOT				
	bosse		creux	
	t	t+dt	t	t+dt
$h (K \neq 0)$				
$\sqrt{1 + (\delta f / \delta y)^2} \approx h (K=0)$				

Figure n°34 : Régime pur de transfert. Influence du rayon de courbure  $K$  et du terme  $\sqrt{1 + (\partial f / \partial y)^2}$  sur l'évolution morphologique d'une bosse et d'un creux soumis à un dépôt cathodique.

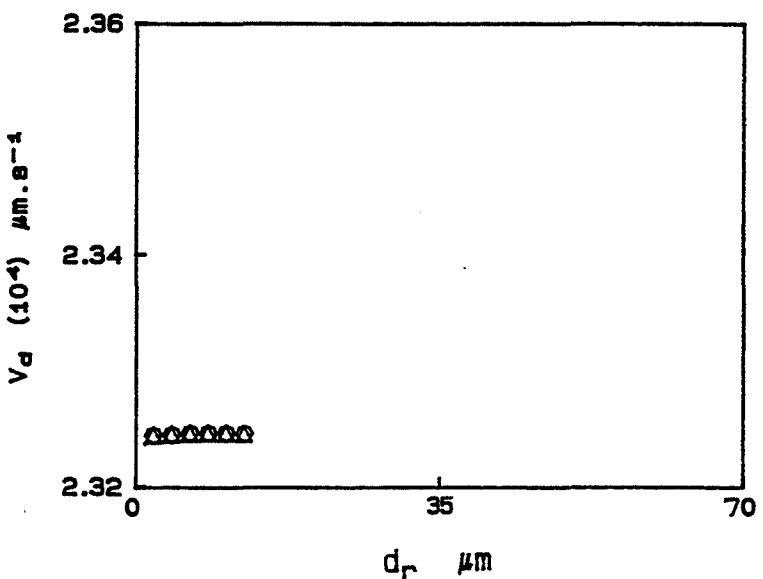
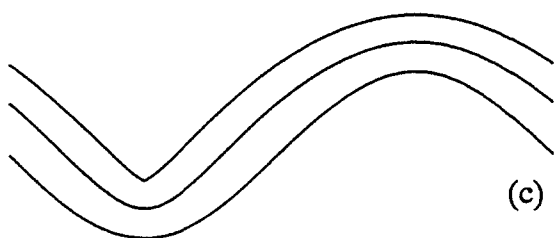
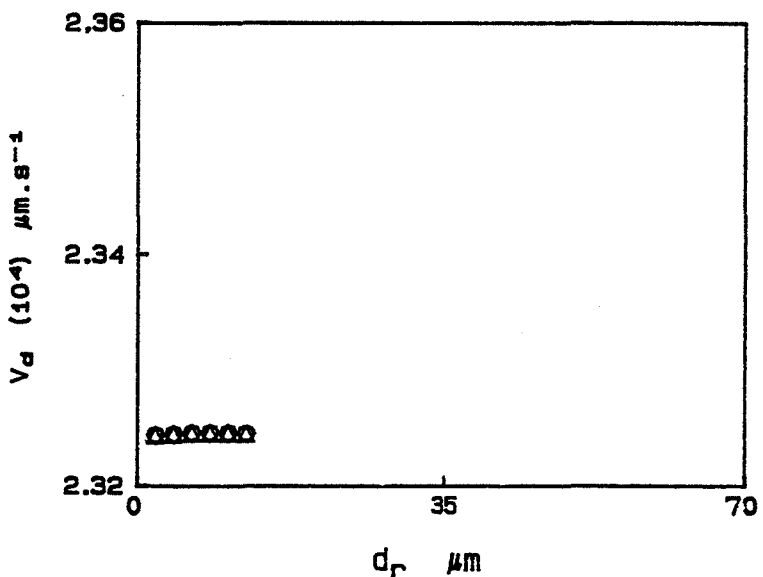
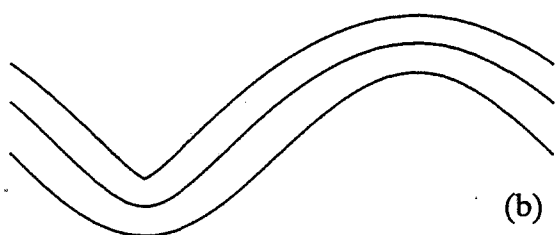
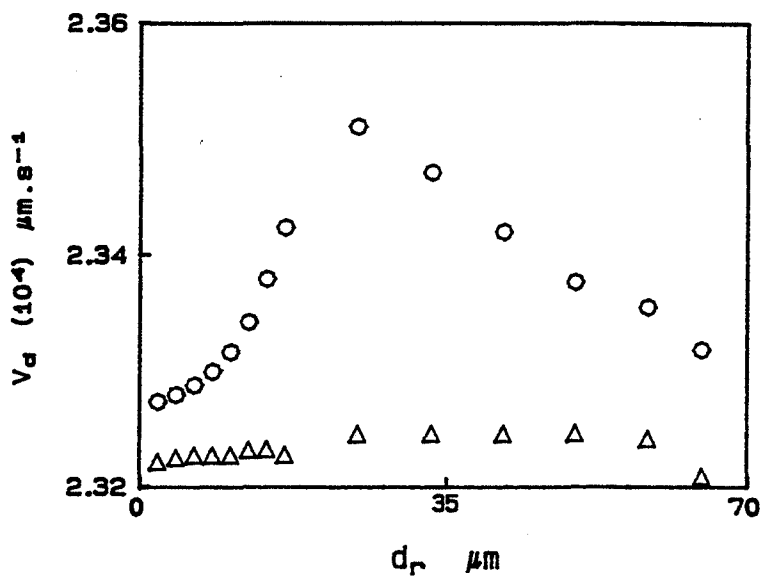
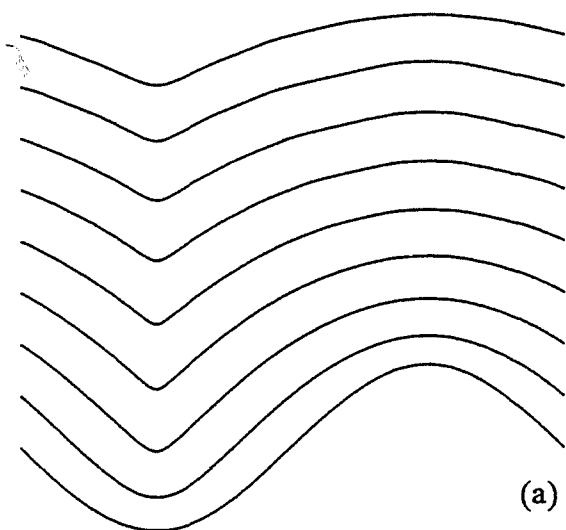


Figure n°35 : Régime pur de transfert. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale soumise à un dépôt cathodique. Influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$  : (a) 50, (b) 0,5, (c) 0 J.m<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond(o).

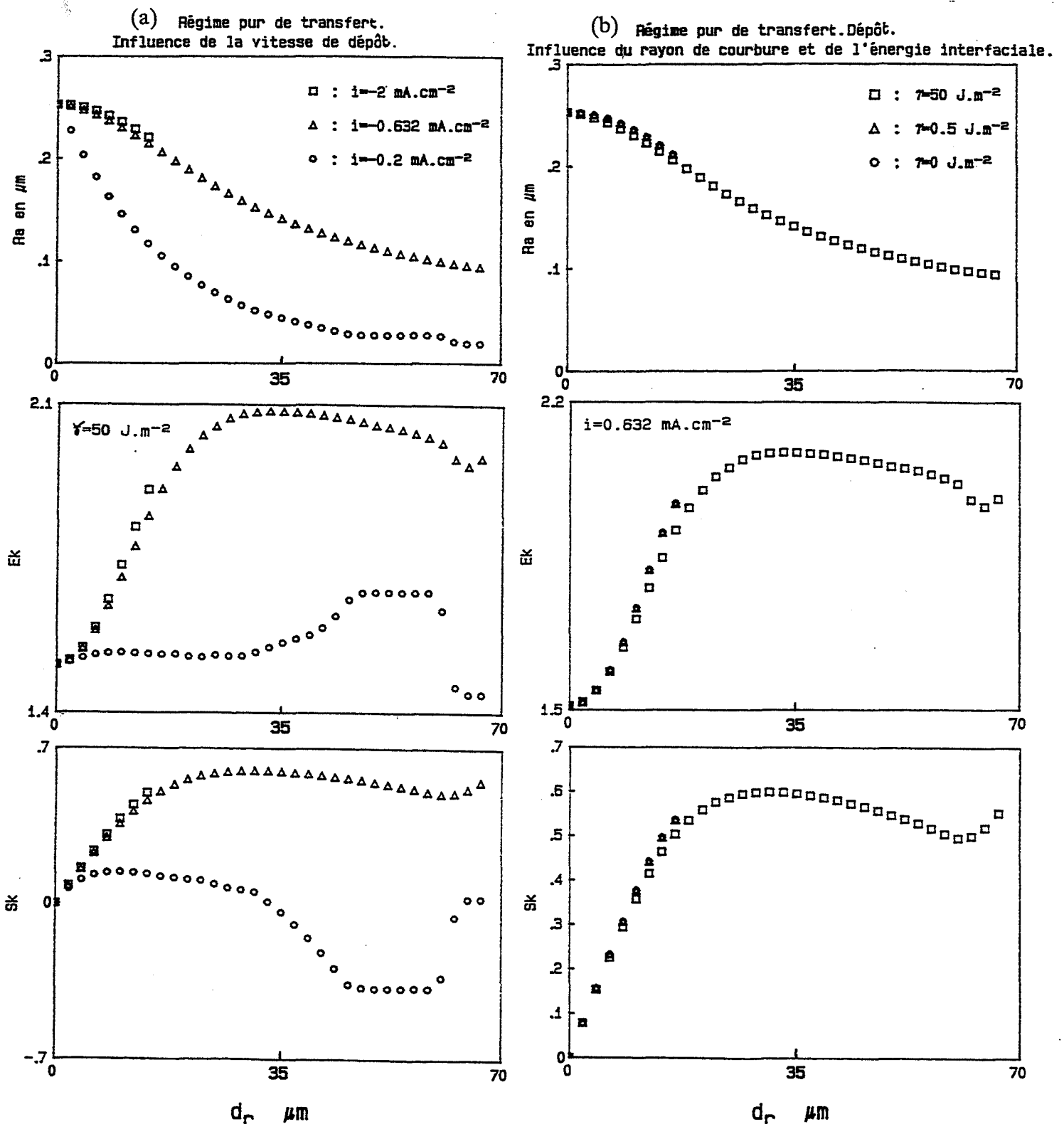
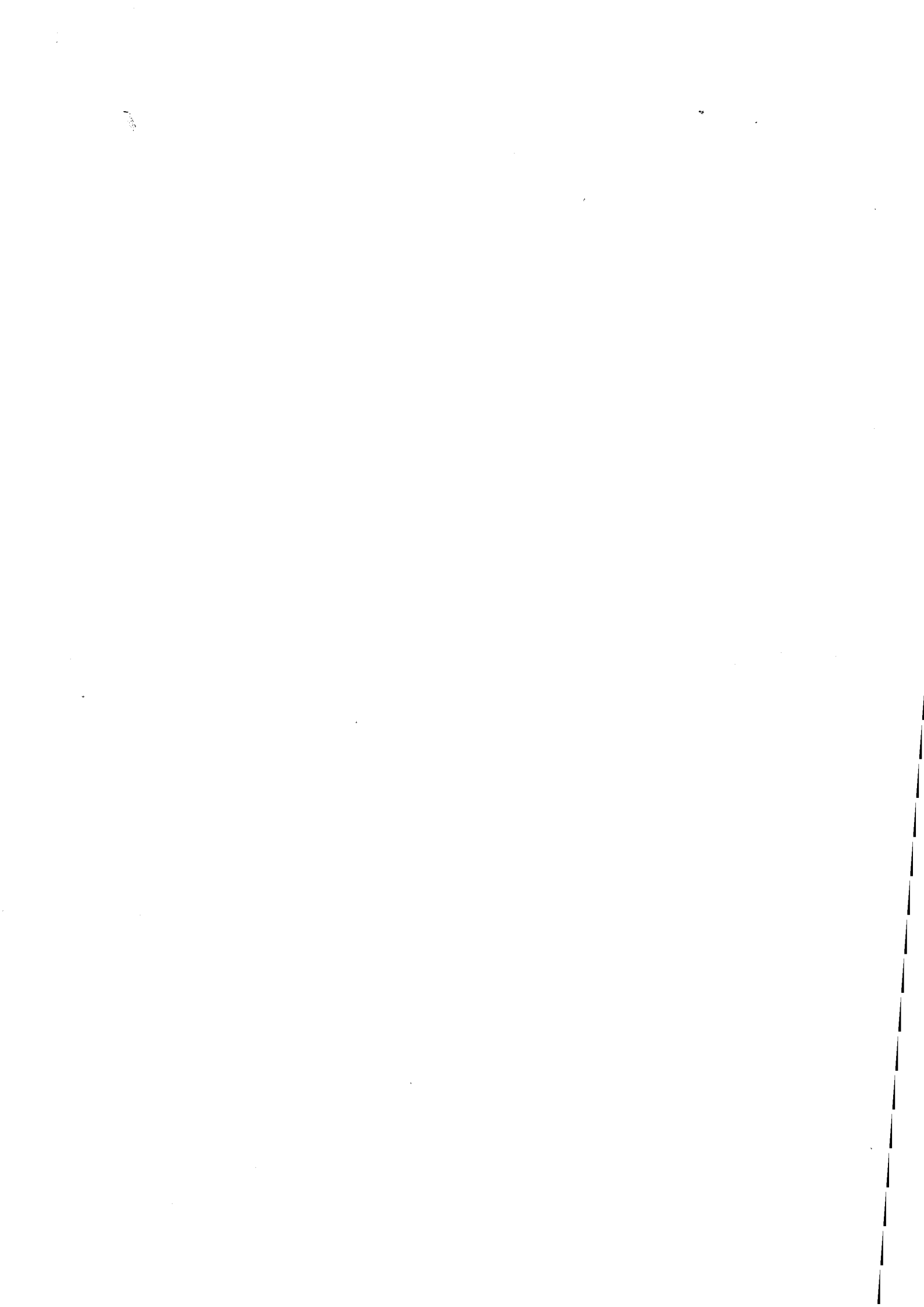


Figure n°36 : Courbes des différents paramètres morphologiques, relatives à l'évolution de l'interface soumise à un dépôt cathodique : (a) influence de la vitesse de la réaction, (b) influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$ .





Avec des valeurs de l'énergie interfaciale beaucoup plus faibles ( $\gamma = 0$  et  $0,1 \text{ J.m}^{-2}$ ) le rôle du paramètre  $K$  ne se fait plus sentir sur la morphologie. Les simulations (voir figure n°35 et 36b) qui n'ont pu être menées à leur terme, traduisent le fait que l'évolution morphologique est le résultat de l'influence de  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  qui rend le fond du creux de plus en plus anguleux.

### II-1.3 -Conclusion

Les simulations de l'évolution d'une interface sinusoidale soumise à des réactions de dissolution et de dépôt en régime pur de transfert nous ont permis:

- premièrement de déterminer les différents facteurs responsables de l'instabilité morphologique, en précisant leurs actions respectives sur les irrégularités que sont la bosse et le creux. Il est à noter que le terme  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  dépend de la forme de l'interface qui conditionne son évolution;
- ensuite de mettre en évidence que l'aplanissement de l'interface se fait plus rapidement d'une part pour des vitesses de réaction proches des conditions d'équilibre (action de la courbure relativement plus importante), d'autre part pour une dissolution plutôt que pour un dépôt dans le cas du cuivre;
- enfin de montrer que l'interface est morphologiquement instable dans tous les cas puisqu'elle tend à s'aplanir; cette instabilité ne change pas de sens au cours du processus électrochimique et conduit, dans les cas où le rayon de courbure a une faible influence, au profil plat qui présente une morphologie stationnaire pour notre modèle et ce type de régime.

Par rapport à la démarche analytique du chapitre I qui prévoit la stabilité des profils pour ce régime cinétique cette étude apporte les compléments suivants:

- . la courbure  $K$ , facteur d'aplanissement est prise en considération;
- . les termes d'ordre supérieurs à un relatifs à l'amplitude de la sinusoïde  $b$  ne sont plus négligés, en particulier, le terme  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$ , ce qui conduit à un déplacement non-uniforme de l'interface en tout point, c'est à dire à une valeur non nulle de  $p$  pour ce régime cinétique.

En ce qui concerne le problème des instabilités numériques apparues lors des simulations, il semble que l'algorithme de Runge-Kutta ne soit pas adapté aux profils anguleux. Des schémas numériques plus robustes sont en cours d'application.

### II-2 -Régime pur de diffusion.

Cette étude va nous permettre de déterminer les causes d'instabilité liées uniquement au processus de diffusion.

Pour ce régime cinétique, la résolution d'un système matriciel par la méthode de Gauss nous impose plusieurs obligations dont celle de réduire les temps de calcul. Ainsi le nombre de points sur l'interface et perpendiculairement au plan moyen sont-ils pris égaux respectivement à 141 et 10. De plus, les simulations pour les vitesses de dissolution et de dépôt égales respectivement à 0,2 et -0,2 mA.cm<sup>-2</sup>, n'ont pas été reconduites, l'avancée ou le recul de la sinusoïde pendant un intervalle de temps correspondant à une itération étant beaucoup trop faible. Enfin les calculs pour la valeur de l'énergie interfaciale égale à 50 J.m<sup>-2</sup> ne seront pas effectués. Celle-ci confère en effet un rôle trop important à la courbure.

De façon à utiliser les mêmes vitesses de réaction que lors du régime pur de transfert, nous avons déterminé les valeurs de  $C_0$  et de  $E$  à partir des quantités dissoutes ou déposées lors de chaque itération. Ces valeurs sont données en annexe n° 5.

### *II-2.1-Dissolution anodique: résultats et discussion*

Les résultats présentés sur la figure n°38 et 40.a, ont été obtenus pour des densités de courant égales à 0, 632 et 2 mA.cm<sup>-2</sup>, et pour une valeur de l'énergie interfaciale  $\gamma$  de 0,5 J.m<sup>-2</sup>.

On constate, à la vue de la figure n°38, que le nombre de profils représentés sur chaque schéma est assez faible. Cela correspond, comme pour les simulations précédentes, à l'apparition d'instabilités numériques provoquant l'arrêt des calculs. Ces profils nous montrent de façon catégorique que l'interface s'aplanit au cours de la dissolution. Pour comprendre l'action de la dissolution sur la morphologie, nous allons déterminer les actions respectives de chacun des termes contenus dans l'équation du déplacement (30). Celle-ci est constituée:

- d'une part du gradient  $\partial C/\partial x$ , représentant la variation de concentration suivant l'épaisseur de la couche de diffusion ;
- d'autre part, du produit  $\partial C/\partial y \partial f/\partial y$  du gradient de concentration suivant le plan moyen et de la pente de la tangente à l'interface.

Il est évident que le gradient  $\partial C/\partial x$  a le rôle le plus important dans le déplacement de l'interface. Pour illustrer ce point nous avons choisi une représentation schématique (figure n° 44.a.1) de son influence en deux points caractéristiques de la sinusoïde: le sommet d'une bosse et le fond d'un creux d'ordonnées respectives  $x_s$  et  $x_f$  ( $x_s < x_f$ ). Pour une valeur non nulle de l'énergie interfaciale, la concentration est plus importante au niveau du sommet qu'au niveau du fond ( $C_s > C_f$ ). La concentration  $C_0$  à la limite de la couche de diffusion étant inférieure à  $C_f$  dans le cas de la dissolution, le gradient  $\partial C/\partial x$  est plus important sur la partie supérieure de l'interface. Son action est représentée dans le tableau de la figure n° 44.a.2. Elle est schématisée par une flèche qui indique son intensité et le sens du déplacement de l'interface. On constate que pour les deux singularités, l'évolution morphologique se traduit par un aplanissement. Cela permet ainsi d'expliquer, par l'action variable de  $\partial C/\partial x$  sur l'interface, l'évolution des profils obtenus par simulation. Cette action plus

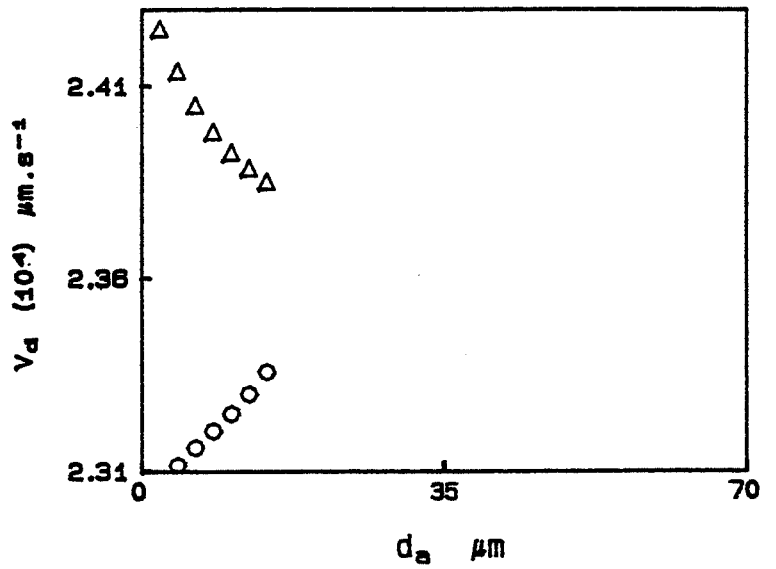
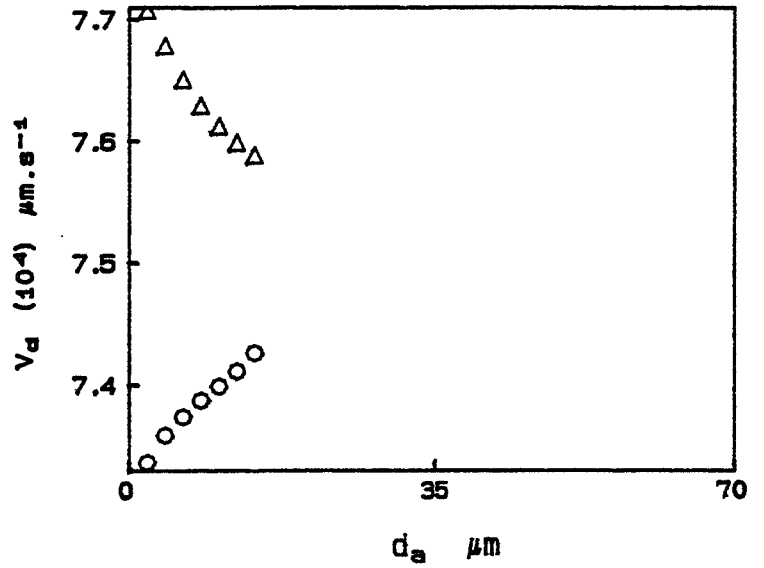
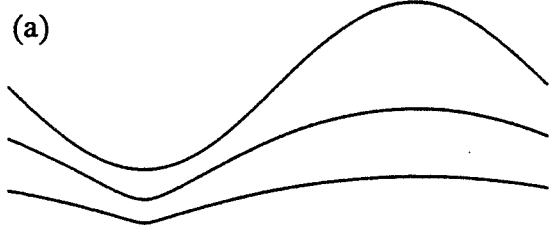


Figure n°38 : Régime pur de diffusion. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale, soumise à une dissolution anodique. Influence de la vitesse de réaction : (a) 2, (b) 0,632 mA.cm<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond(o).

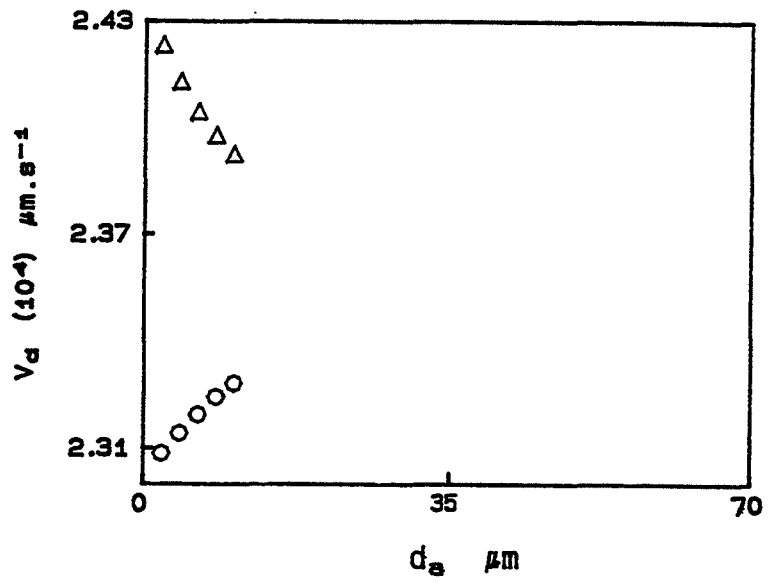
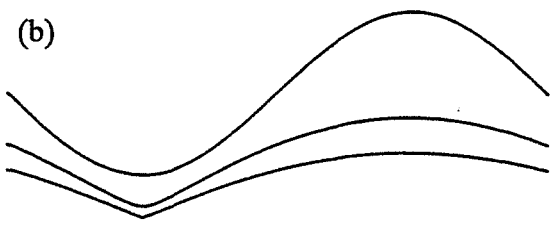
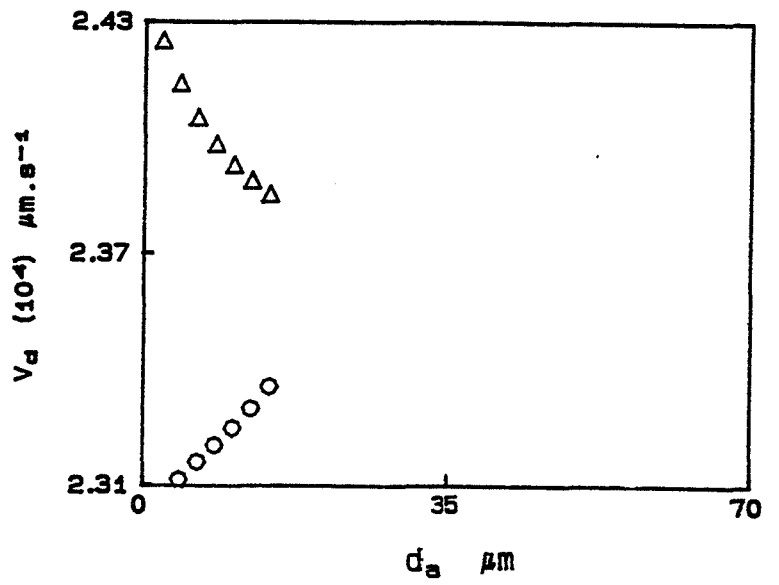
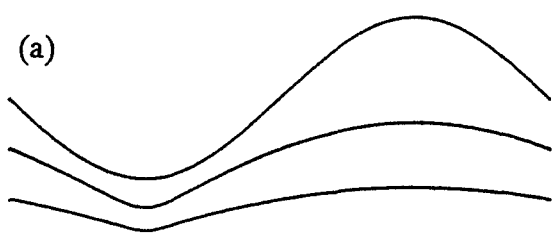


Figure n°39 : Régime pur de diffusion. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale soumise à une dissolution anodique. Influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$  : (a) 0,5 , (b) 0 J.m<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond(o).

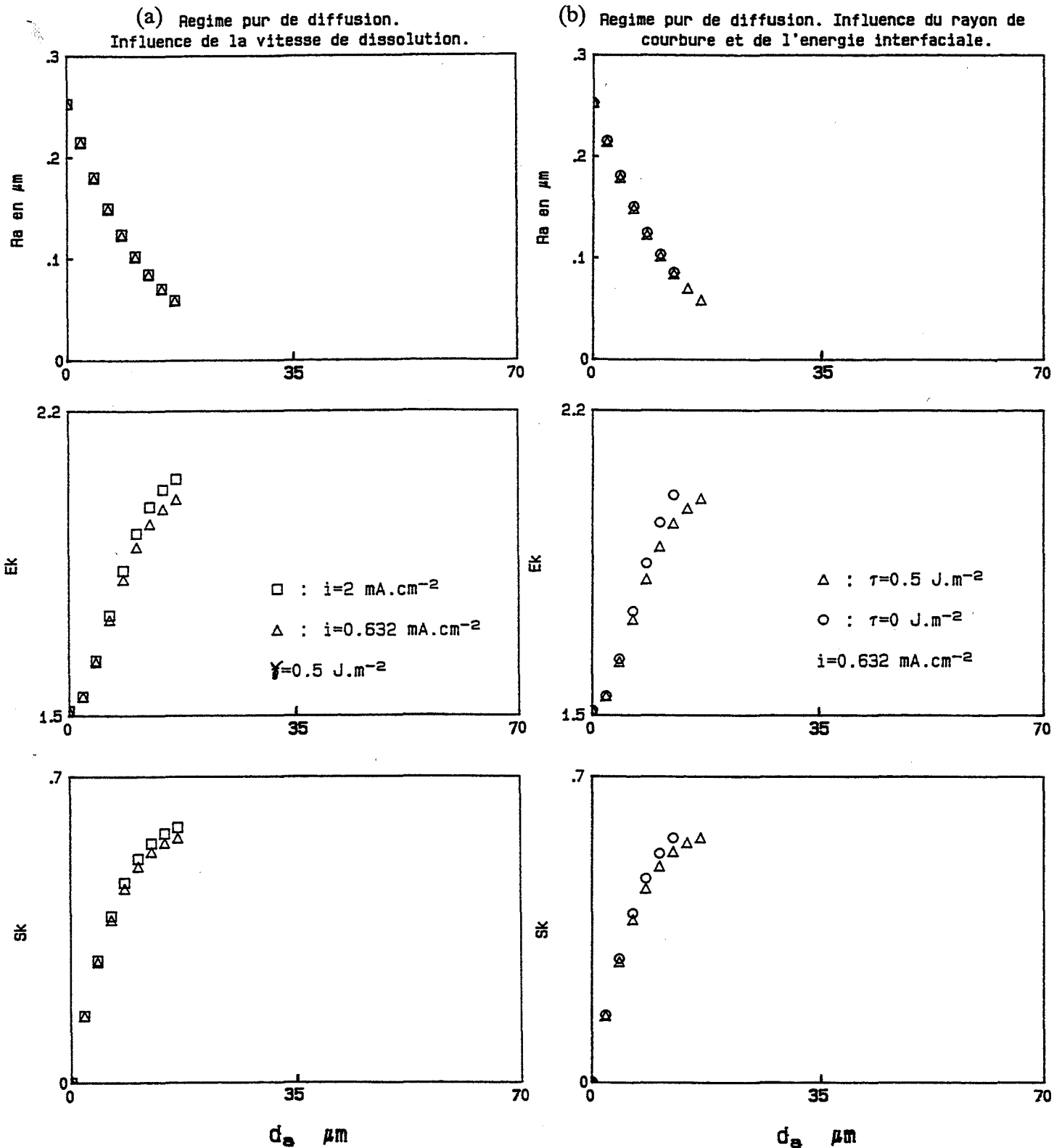


Figure n°40 : Courbes des différents paramètres morphologiques, relatives à l'évolution de l'interface soumise à une dissolution anodique : (a) influence de la vitesse de la réaction, (b) influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$ .

intense de  $\partial C/\partial x$  au niveau de la bosse, est confirmée par l'écart entre les vitesses  $V_d$  du sommet et du fond (voir figure n°38).

Ce terme, seul, suffit à expliquer la tendance d'évolution globale de l'interface. Cependant, si l'on examine les profils de plus près, et notamment le dernier de chaque simulation, on s'aperçoit que se forme au niveau du creux un point anguleux qui traduit, comme cela a été démontré pour le régime cinétique précédent, que la vitesse du fond est légèrement supérieure à celle des points situés au voisinage. Ce type d'instabilité ne peut donc pas s'expliquer par l'action de  $\partial C/\partial x$  sur l'interface. Il est probable que le second terme de l'équation (30),  $(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial x)$ , soit responsable de cette évolution.

Nous avons représenté schématiquement sur la figure n°45.a.1, les courbes représentatives des deux composants de cette expression, et de leur produit. Le premier tableau montre simplement la variation de l'interface initiale, par rapport à l'abscisse  $y$ . Le second traduit que le gradient  $\partial C/\partial y$  est nul sur le sommet et sur le fond, alors qu'il est de même valeur absolue mais de signe opposé pour deux points symétriques par rapport à ces points singuliers. Le résultat du produit  $(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial y)$ , est négatif ou nul quel que soit  $y$  et plus faible en valeur absolue au voisinage des points extrêmes. Son action sur les irrégularités est illustrée sur le tableau de la figure n°45.a.2. On constate que le sens du déplacement de l'interface correspond à un dépôt, à cause du signe de  $(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial y)$ . Ce processus impose un aplanissement de la bosse et une augmentation d'amplitude du creux. En situant ces évolutions dans le processus général, seule la dernière est contraire à celle imposée par le gradient de concentration  $\partial C/\partial x$ , et explique la tendance inverse que l'on constatait pour le creux. Elle nous permet de montrer, avec les résultats de la simulation, que le produit  $(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial y)$  a un rôle non négligeable dans le processus d'évolution globale lorsque le rôle de  $\partial C/\partial x$  devient négligeable.

En ce qui concerne l'influence de la vitesse de dissolution sur l'évolution morphologique, la comparaison des deux simulations (figure n° 38) montre que les profils obtenus sont pratiquement identiques. Seules les courbes des paramètres statistiques  $E_k$  et  $S_k$  traduisent une légère différence (voir figure n° 40.a)

Comme nous l'avons vu avec le régime précédent, l'évolution morphologique dépend de la variation de la vitesse en chaque point de l'interface. Plus celle-ci est grande et plus la déformation des profils est importante. Dans le cas de régime pur de diffusion, le gradient de concentration assurant l'essentiel du déplacement, c'est de sa variation que dépendra en majorité la déformation de l'interface. Celle-ci est fonction, d'une part de l'épaisseur de la couche de diffusion, d'autre part de la concentration à l'interface. En première approximation, l'expression du gradient de concentration est la suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C(x, y, t) - C_0}{x} \quad \text{avec } x = f(y, t)$$

$f(y,t)$  représente la forme de l'interface, mais aussi l'épaisseur de la couche de diffusion au point  $x$ . Sachant que l'épaisseur moyenne  $\delta$  est  $28,5 \cdot 10^{-6}$  m et que l'amplitude initiale  $b$  de la sinusoïde est de  $0,4 \cdot 10^{-6}$  m, la variation de  $\partial C/\partial x$  due à la couche de diffusion est faible et risque d'être négligeable devant celle liée au changement de concentration tout au long du profil.

Si l'on fait cette approximation, la variation du gradient  $\partial C/\partial x$  suivant  $y$  s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \approx \frac{1}{\delta} \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial y}$$

$$\text{avec } C(x, y, t) = s_0 e^{\frac{2v\gamma K}{RT}} \quad \text{et } s_0 = e^{\left[ \frac{2F(E - E_0^0)}{RT} \right]}$$

Celle-ci dépend dans ce cas-là uniquement de la courbure  $K$  qui est le seul paramètre à être fonction de  $y$ :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \approx s_0 \frac{2v\gamma}{RT} \frac{\partial K}{\partial y} e^{\frac{2v\gamma K}{RT}}$$

Lorsque la valeur de l'énergie interfaciale  $\gamma$  est plus faible, alors la variation de  $\partial C/\partial x$  est pratiquement nulle. Quelle que soit la valeur du potentiel de dissolution, l'évolution morphologique de l'interface est à peu près uniforme.

Cette explication qualitative se vérifie dans le cas des deux simulations de la figure n° 38, puisque la valeur de  $\gamma$  est de  $0,5 \text{ J.m}^{-2}$ . La différence d'évolution que traduisent les paramètres  $E_K$  et  $S_K$  provient alors de la variation de  $\partial C/\partial x$  due à l'épaisseur de la couche de diffusion et de celle de  $\partial f/\partial y \partial C/\partial y$ . L'influence de ce dernier terme est mise en évidence avec la simulation de la figure n° 39(b). En effet dans ce cas, la valeur de  $\gamma$  est nulle. Par conséquent  $\partial f/\partial y \partial C/\partial y$  prend une part plus importante dans la déformation de l'interface. Cela se traduit par la formation plus rapide, au niveau du creux, d'un point anguleux qui est à l'origine des instabilités numériques apparues dans ce cas.

### II.2.2-Dépôt cathodique: résultats et discussion

Les simulations ont été réalisées pour des densités de courant égales à  $-0,632$  et  $-2 \text{ mA.cm}^{-2}$  et pour une valeur de  $\gamma$  de  $0,5 \text{ J.m}^{-2}$ . Les résultats présentés sur les figures n°41 et 42 montrent que, comme

pour la dissolution, les deux simulations ont été arrêtées à cause d'instabilités numériques. Celles-ci commencent à apparaître au sommet des profils.

L'évolution des sinusoïdes, contrairement à tous les autres cas étudiés jusqu'à maintenant, ne traduit pas clairement une tendance d'aplanissement de l'interface. En effet si l'on examine les courbes représentant le paramètre  $R_a$  (voir figure n°42), on constate une augmentation de ce coefficient lors d'une première phase du processus de dépôt.

Pour comprendre l'action du dépôt sur la morphologie, nous avons repris la même démarche que dans le cas de la dissolution. Nous avons d'abord étudié le rôle du gradient  $\partial C/\partial x$  lors de l'évolution de l'interface. Le tableau b.1 de la figure n°44 montre d'une façon schématique les profils de la concentration sur le sommet et sur le fond (les notations utilisées sont exactement celles du cas précédent). On constate que pour le profil ( $C_0, C_s$ ) peuvent correspondre, selon les valeurs de  $C_f$  et de  $x_f$ , deux types de profil dont le gradient est, soit supérieur, soit inférieur, à celui du sommet. Ainsi, l'action du dépôt, sous l'influence de  $\partial C/\partial x$ , peut conduire à deux sortes d'évolution de la bosse et du creux. L'illustration en est donnée par les schémas b.2 et b.3 de la figure n°44. On constate que lorsque le module de  $\partial C/\partial x$  en  $x_s$  est plus grand que celui en  $x_f$ , l'amplitude de la bosse et du creux tendent à s'accroître. (On notera que c'est le premier cas où les singularités voient leur amplitude augmenter simultanément). A l'inverse, pour une valeur absolue inférieure, alors la bosse et le creux s'aplanissent.

En examinant l'évolution des profils (figure n°41), on constate, pour les deux densités de courant, un amincissement de la partie supérieure de l'interface et une augmentation assez prononcée de son amplitude. Cette évolution correspond à celle décrite sur la figure n° 44.b.2, c'est-à-dire au cas où le gradient  $\partial C/\partial x$ , au sommet, est supérieur en module à celui du fond. Par contre, l'évolution du creux n'est pas semblable à celle décrite par son schéma puisque celui-ci s'aplanit. Il est probable que le produit  $(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial y)$  est à l'origine de cette divergence. Il est intéressant de constater que pour ces simulations, l'influence de  $(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial y)$  est prépondérante par rapport à celle de  $\partial C/\partial x$ . Cette constatation se vérifie facilement dans le cas du creux, avec son aplanissement. Cela signifie que les variations du gradient  $\partial C/\partial x$  le long du profil sont relativement faibles et que la cause est comme dans le cas de la dissolution, la faible valeur de l'énergie interfaciale. En conséquence, l'influence de la vitesse est quasiment nulle pour ces réactions de dépôt.

### *II-2-3. Conclusion.*



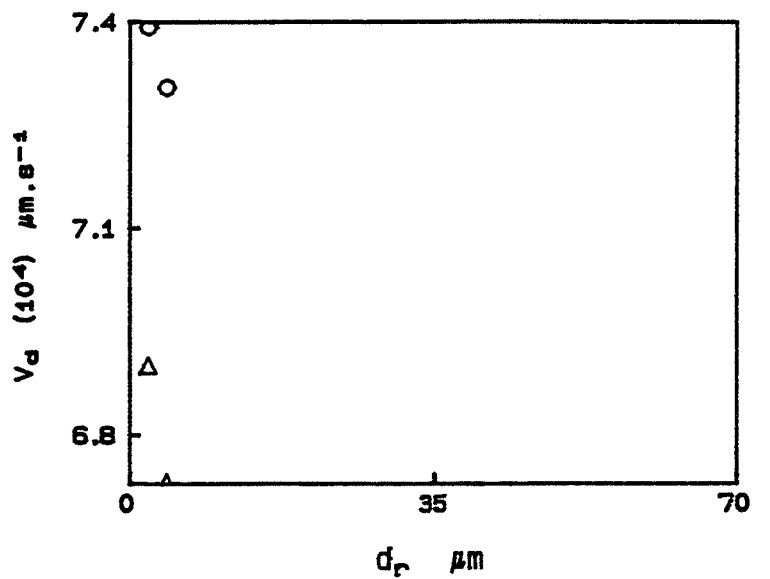
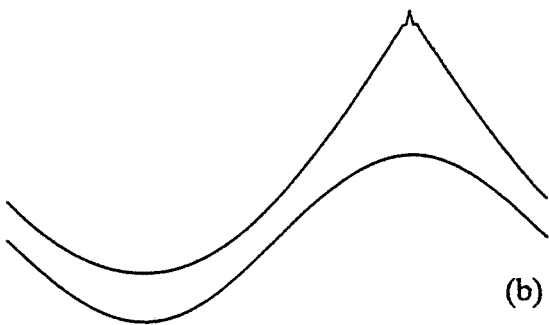
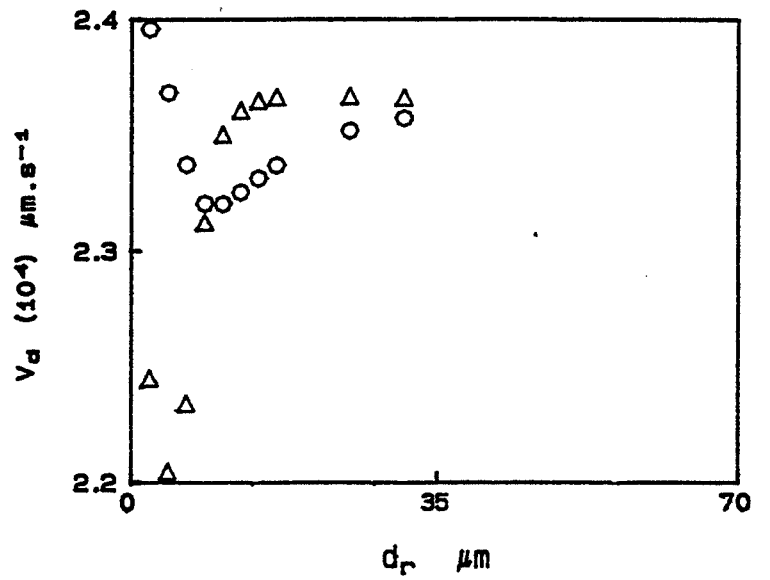
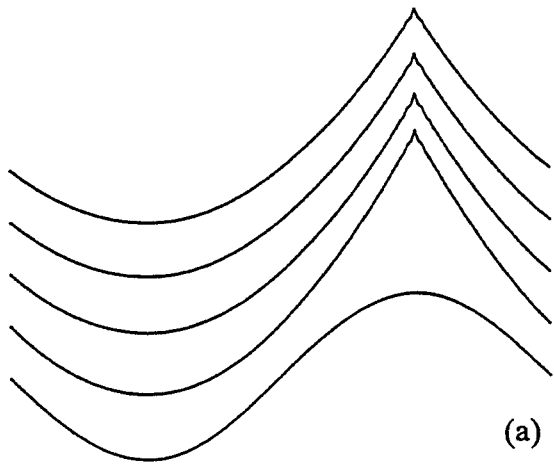


Figure n°41 : Régime pur de diffusion. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale, soumise à un dépôt cathodique. Influence de la vitesse de réaction : (a) -0,632, (b) -2 mA.cm<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond(o).

Regime pur de diffusion.  
Influence de la vitesse de dépôt.

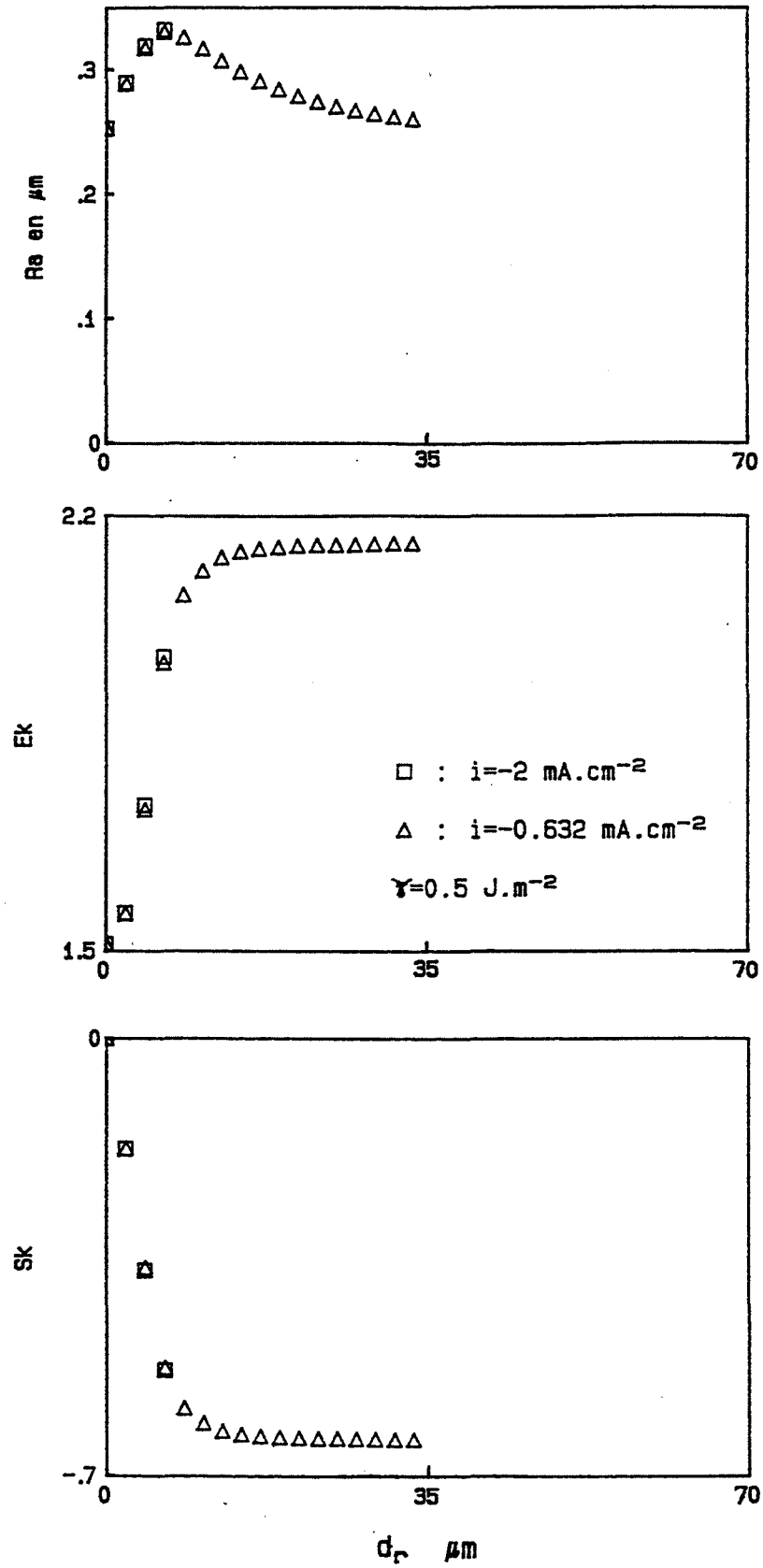


Figure n°42 : Courbes des différents paramètres morphologiques, relatives à l'évolution de l'interface soumise à un dépôt : influence de la vitesse de la réaction.

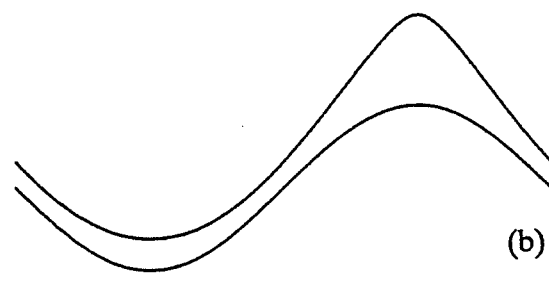
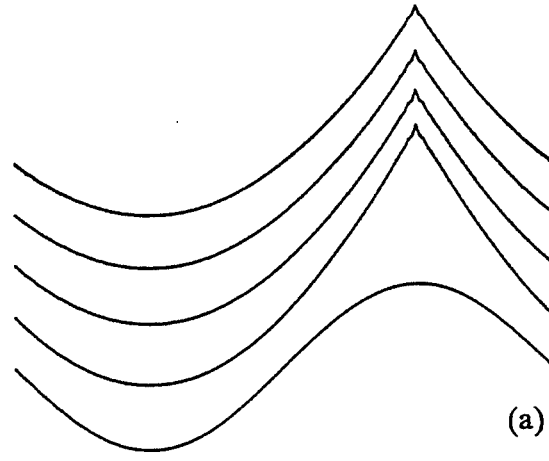


Figure n°43 : Régime pur de diffusion. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale soumise à un dépôt cathodique. Influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$  : (a) 0,5 , (b) 0 J.m<sup>-2</sup>.

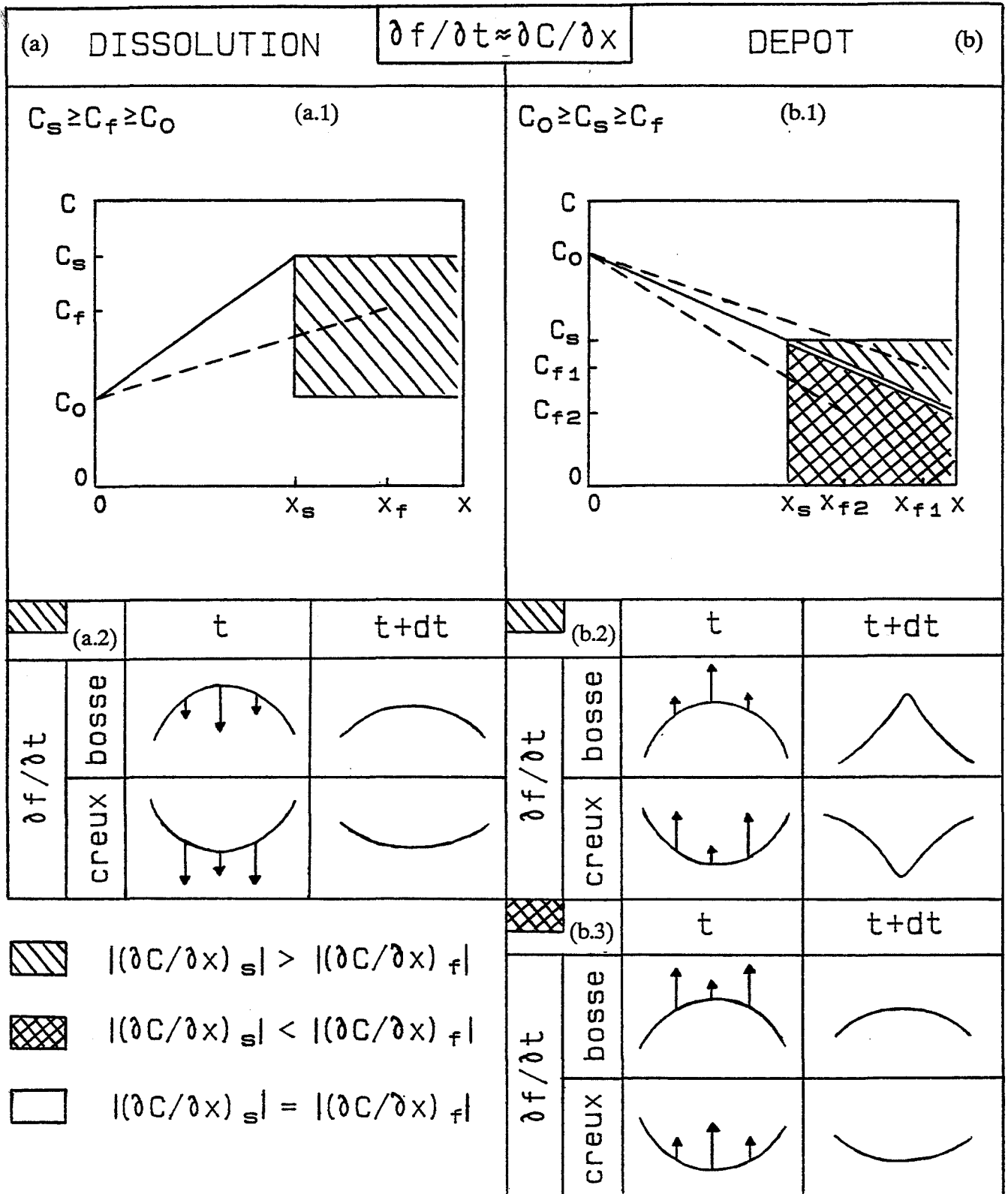


Figure n°44 : Régime pur de diffusion. Influence du gradient de concentration  $\partial f / \partial x$  sur l'évolution morphologique d'une bosse et d'un creux, soumis à : (a) une dissolution, (b) un dépôt. Dans chaque cas, une représentation des profils de concentration est donnée : sur le sommet ( $x_s, C_s$ ) et sur le fond ( $x_f, C_f$ ).

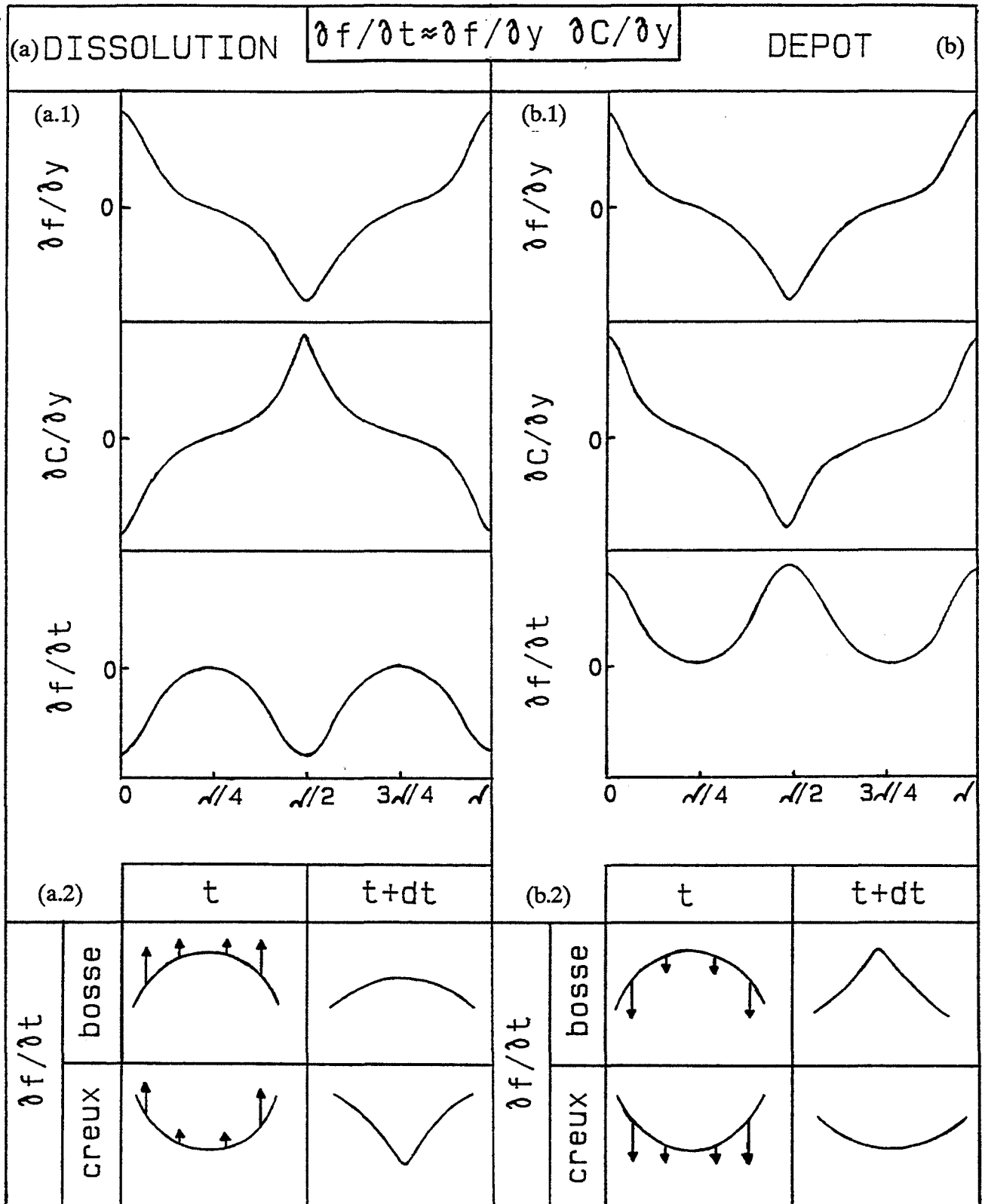


Figure n°45 : Régime pur de diffusion. Influence du terme  $\partial f / \partial y \partial C / \partial y$  sur l'évolution morphologique d'une bosse et d'un creux, soumis à : (a) une dissolution, (b) un, dépôt.

L'étude qualitative de ce régime cinétique nous a donc permis de déterminer le rôle exact des différents termes de l'équation de bilan matière (30) dans l'évolution morphologique d'une sinusoïde.

Nous retiendrons:

- d'une part, que le gradient  $\partial C/\partial x$ , dans le cas du dépôt, peut conduire à deux sortes d'évolutions instables, pour la bosse et le creux : l'une, que nous avons pu constater grâce aux simulations, et qui conduit à l'augmentation des irrégularités, l'autre pour laquelle il serait intéressant d'examiner ces conditions d'apparition, et qui provoque l'aplanissement ;
- d'autre part, que l'expression  $(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial y)$  est à l'origine d'une réaction de nature inverse à celle du processus global : par exemple, pour une dissolution de l'interface, elle produit une réaction de dépôt.

En ce qui concerne l'évolution globale de la sinusoïde, celle-ci tend vers un aplanissement total pour une dissolution anodique alors que pour un dépôt la tendance de l'évolution est moins nette. En effet, pour ce dernier cas, on a d'abord une augmentation des irrégularités de surface puis une inversion de cette évolution comme le traduit le paramètre  $R_a$ .

Si l'on établit une comparaison avec les prévisions de la démarche analytique, on constate que celles-ci sont vérifiées puisqu'au début des simulations, le paramètre d'instabilité  $p$  est négatif pour la dissolution et positif pour le dépôt. La concordance de ces résultats provient du fait que, même si dans la partie analytique, le flux de diffusion est imputable uniquement au gradient  $\partial C/\partial x$ , celui-ci joue un rôle suffisamment prépondérant dans les premiers instants des simulations pour que l'évolution globale des profils soit en accord avec les prévisions de  $p$ . Par contre, à des instants ultérieurs, son influence s'efface devant celle du terme  $(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial y)$  non pris en compte dans l'approche analytique qui, au contraire, prend un rôle grandissant dans la simulation et provoque une inversion du sens de l'évolution, comme cela est constaté pour le dépôt.

Pour toutes les simulations de ce régime cinétique, nous avons mis en évidence que le gradient  $\partial C/\partial x$  n'avait pas une influence aussi importante qu'on pouvait le supposer sur l'évolution de la morphologie. L'explication provient de la faible valeur de l'énergie interfaciale qui rend la variation de  $\partial C/\partial x$  le long du profil très faible et qui par conséquent affaiblit le rôle de ce gradient dans la déformation de l'interface. Il serait intéressant de prendre une valeur plus importante de  $\gamma$  et de voir vers quel type d'interface tend une sinusoïde surtout dans le cas du dépôt où les premiers profils laissent entrevoir une forme finale de l'interface non triviale.

### **II.3-Régime mixte de transfert-diffusion.**

Avec l'étude de ce régime cinétique, toutes les causes d'instabilité dues à la diffusion et à la réaction d'interface sont réunies. Cela va nous permettre de déterminer leur part respective dans l'évolution morphologique de la sinusoïde.

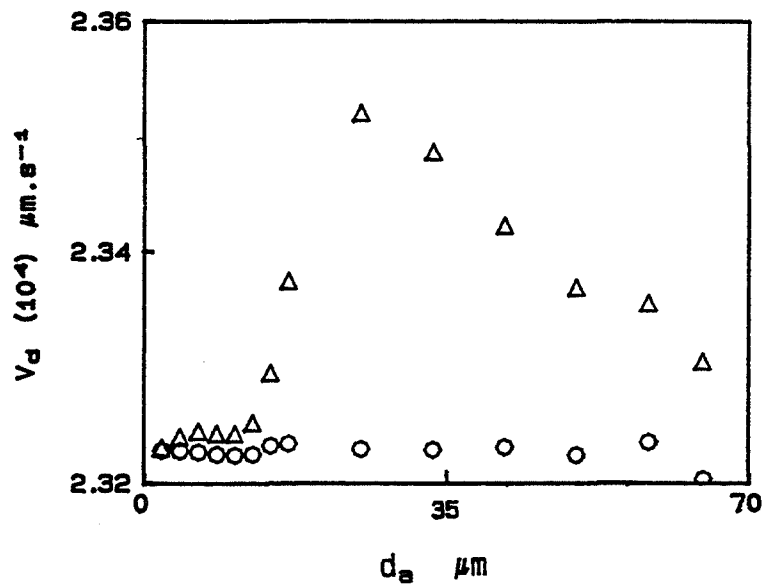
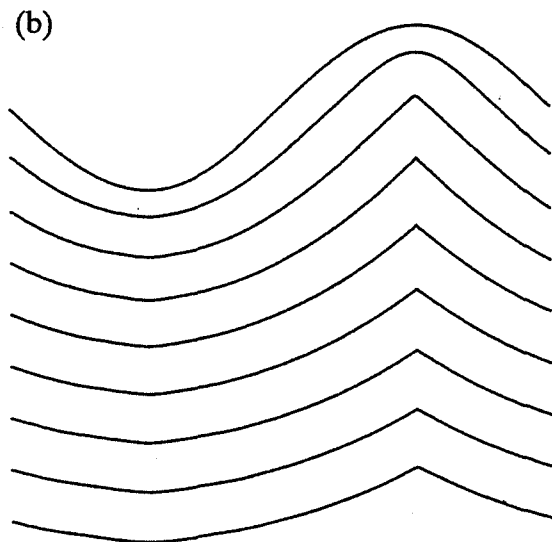
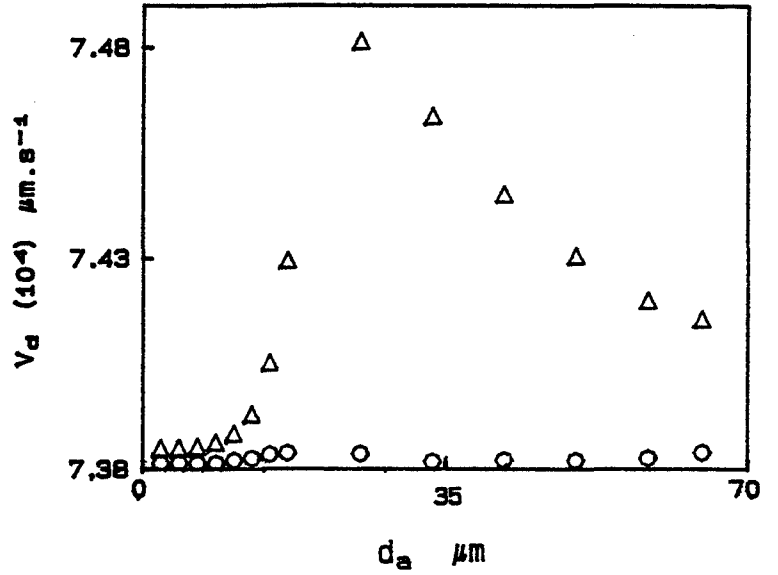
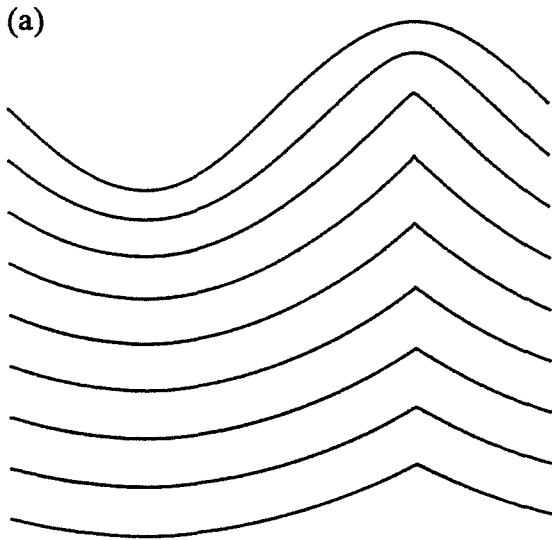


Figure n°46 : Régime mixte de transfert-diffusion. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale, soumise à une dissolution anodique. Influence de la vitesse de réaction : (a) 2, (b) 0,632 mA.cm<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond( $\circ$ ).

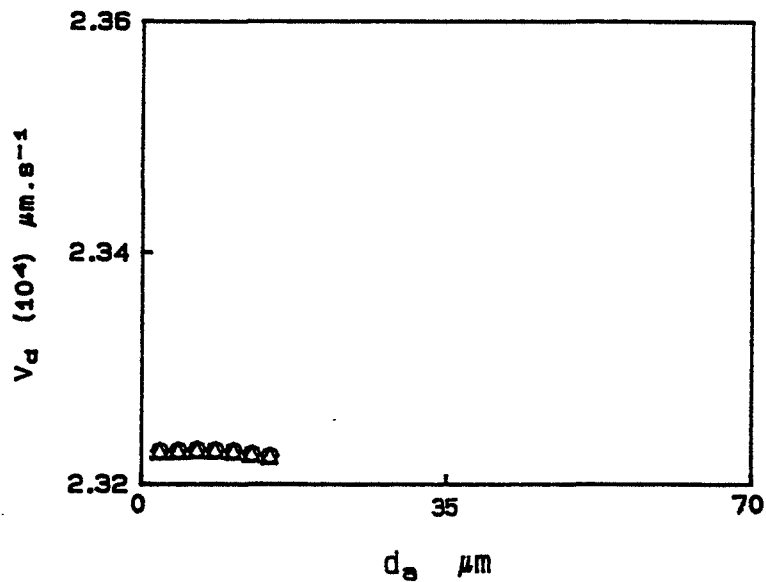
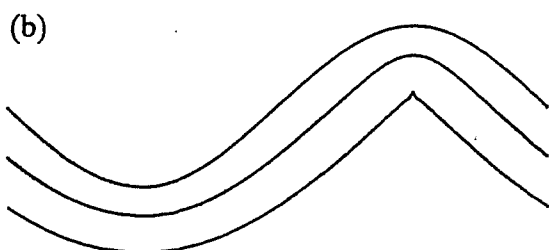
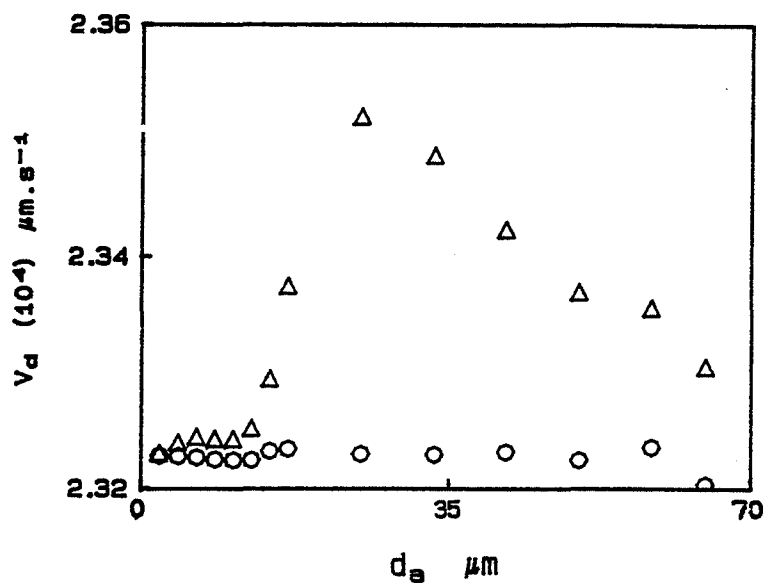
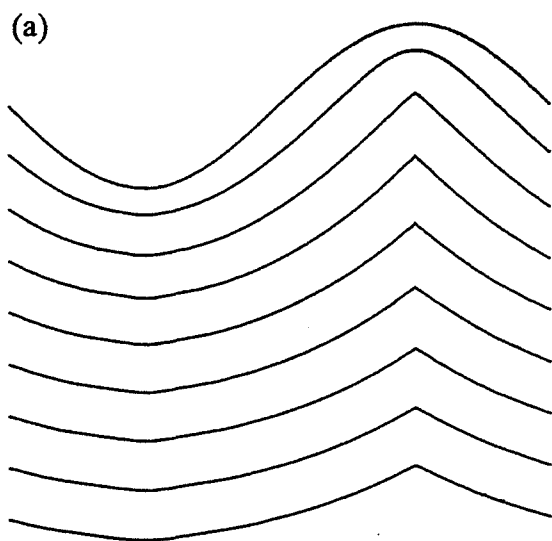


Figure n°47 : Régime mixte de transfert-diffusion. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale soumise à une dissolution anodique. Influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$  : (a) 0,5 , (b) 0 J.m<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond( $\circ$ ).



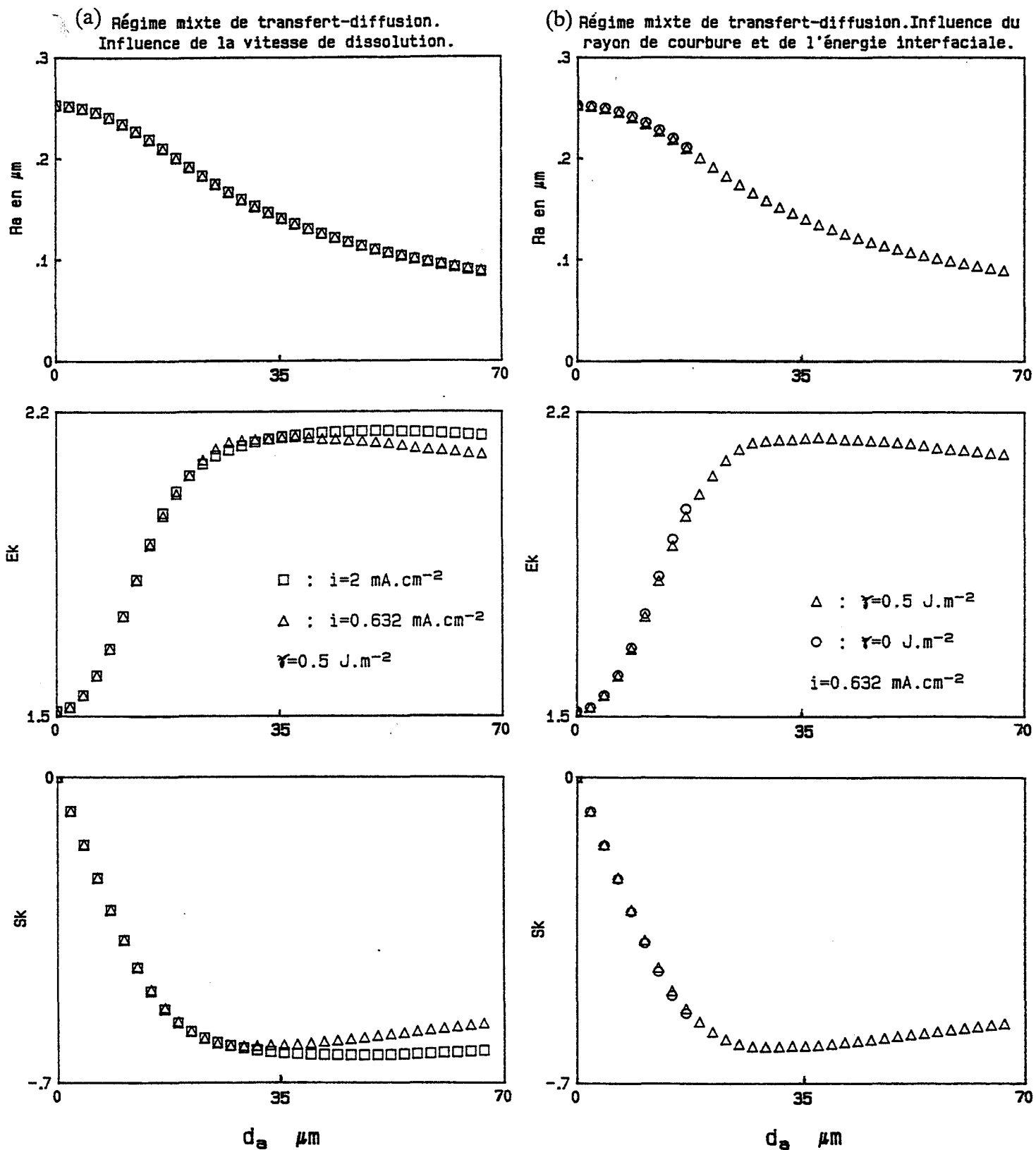
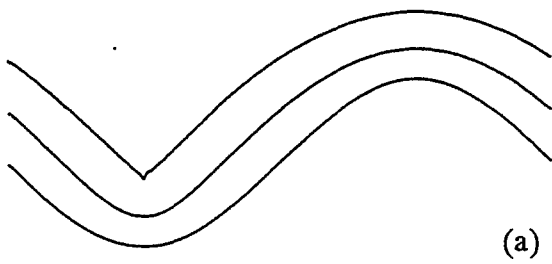
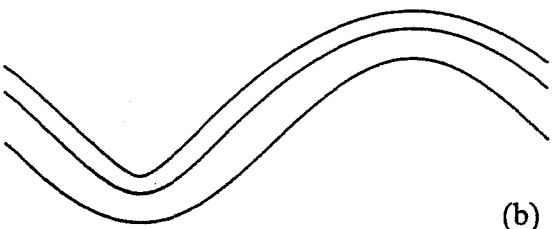
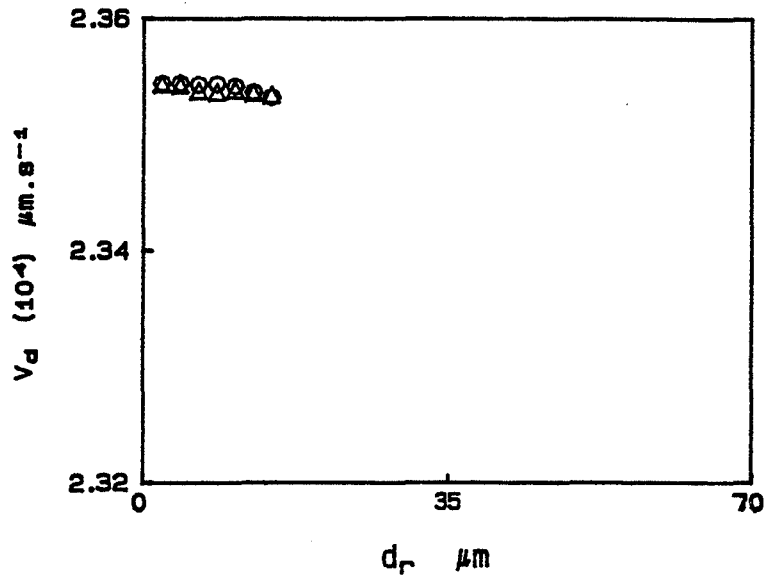


Figure n°48 : Courbes des différents paramètres morphologiques, relatives à l'évolution de l'interface soumise à une dissolution anodique : (a) influence de la vitesse de la réaction, (b) influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$ .



(a)



(b)

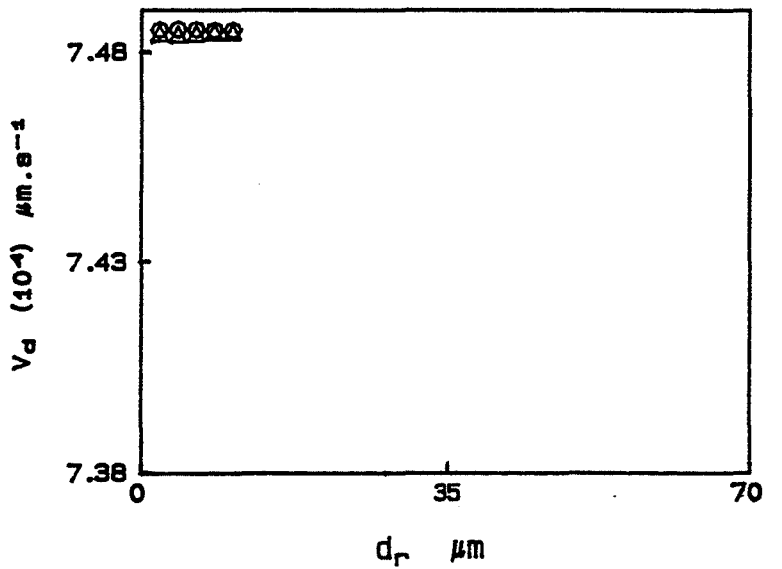


Figure n°49 : Régime mixte de transfert-diffusion. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale, soumise à un dépôt cathodique. Influence de la vitesse de réaction : (a)  $-0,632$ , (b)  $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond( $\circ$ ).

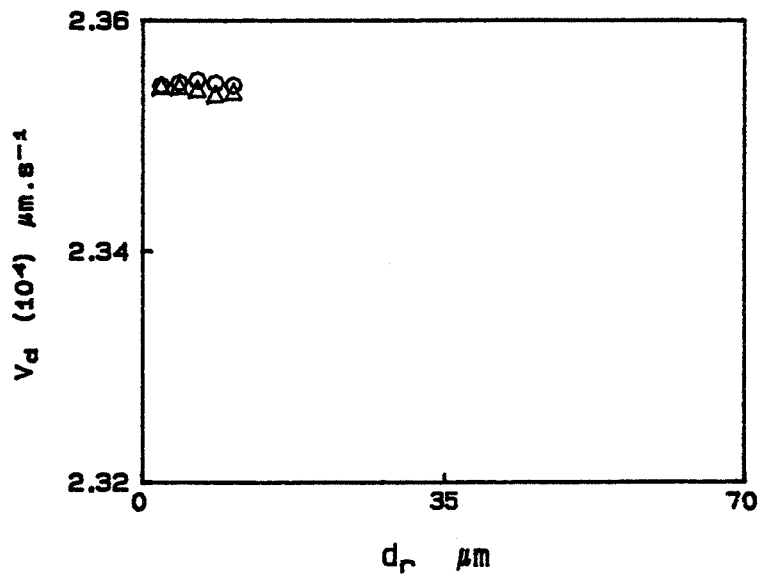
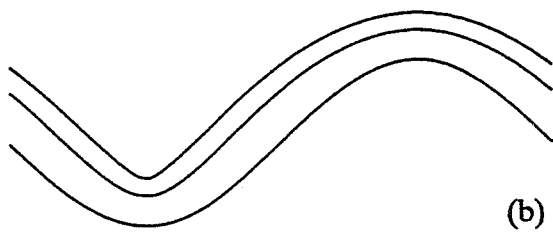
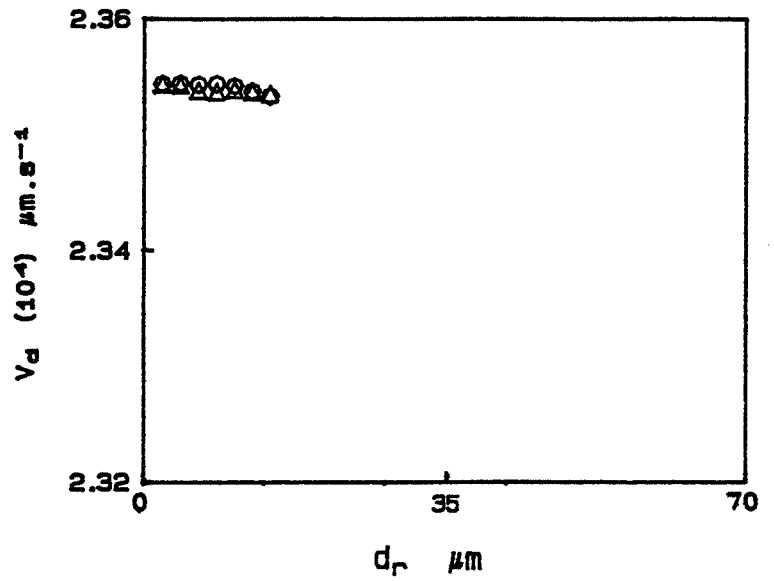
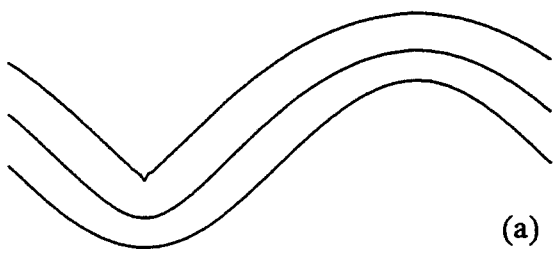


Figure n°50 : Régime mixte de transfert-diffusion. Evolution morphologique d'une interface sinusoïdale soumise à un dépôt cathodique. Influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$  : (a) 0,5 , (b) 0 J.m<sup>-2</sup>. Vitesse de déplacement  $V_d$  : sommet ( $\Delta$ ), fond( $\circ$ ).

(a) Régime mixte de transfert-diffusion. Influence de la vitesse de dépôt.

(b) Régime mixte de transfert-diffusion. Influence du rayon de courbure et de l'énergie interfaciale.

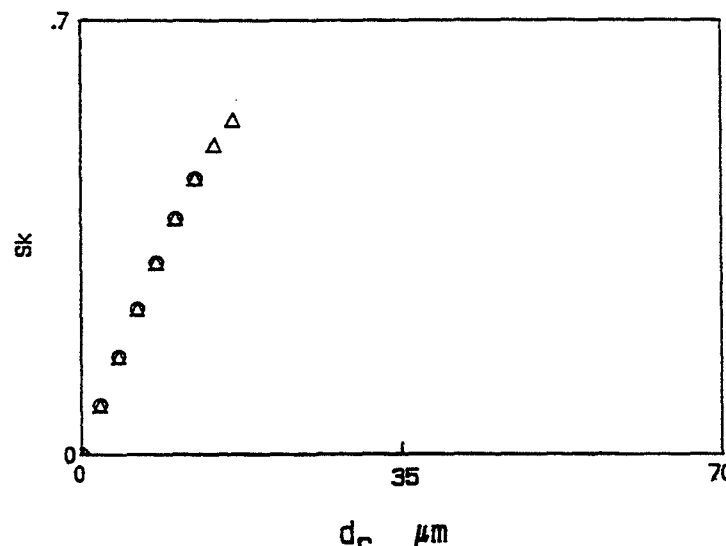
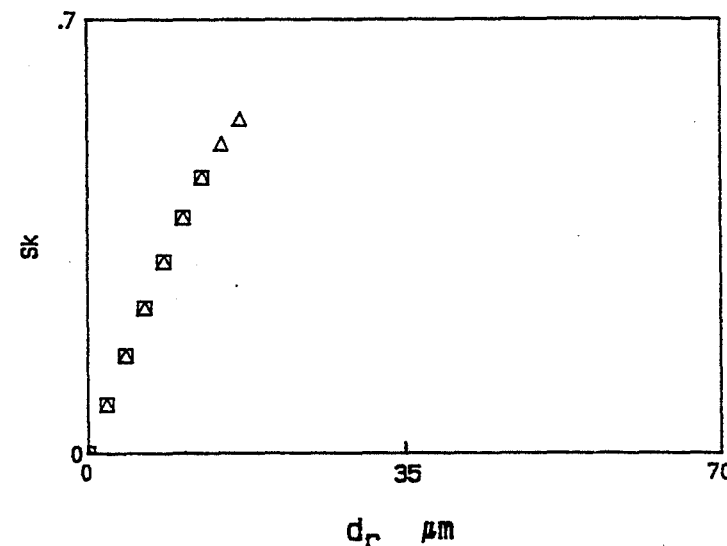
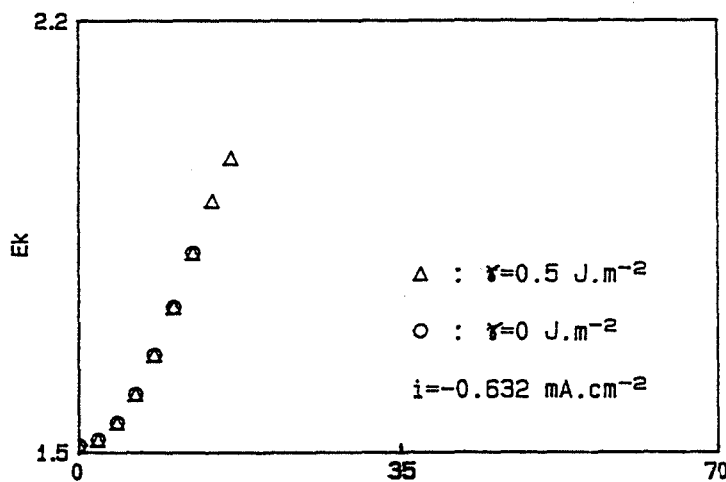
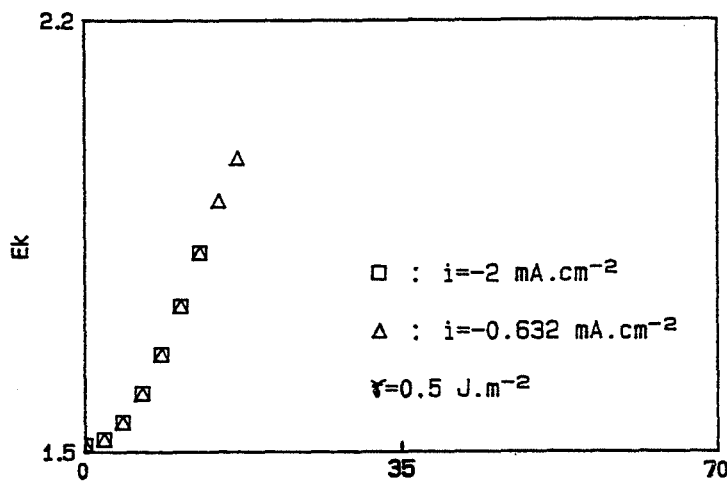
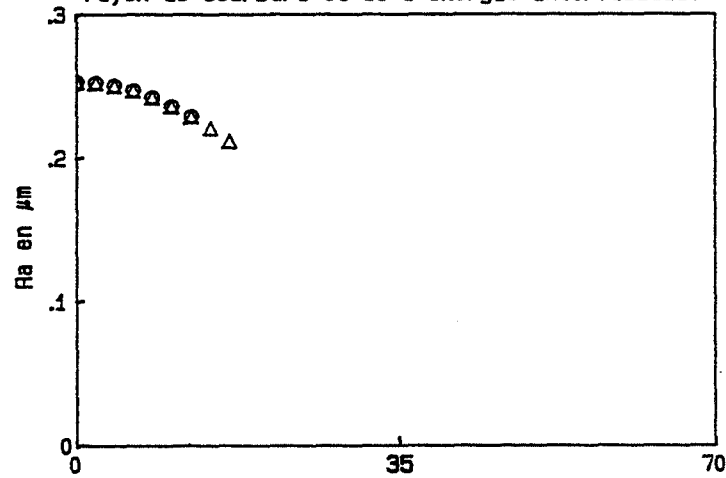
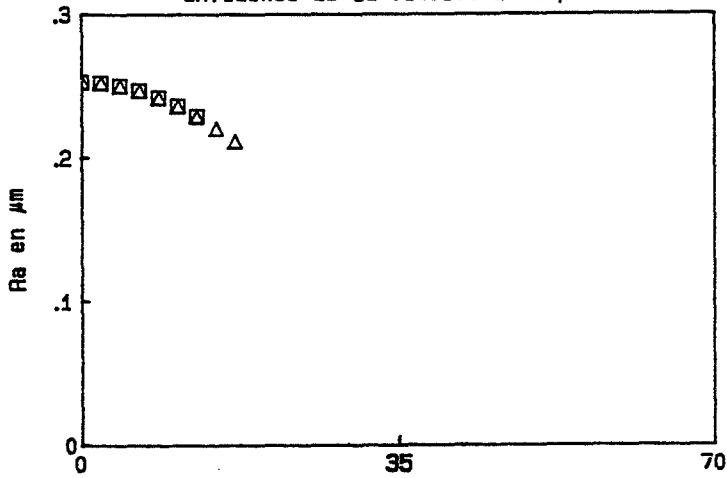


Figure n°51 : Courbes des différents paramètres morphologiques, relatives à l'évolution de l'interface soumise à un dépôt cathodique : (a) influence de la vitesse de la réaction, (b) influence de l'énergie interfaciale  $\gamma$ .

Pour résoudre le système d'équations caractérisant ce régime, la méthode utilisée est identique à celle du cas précédent. Cependant, avec la variation de la concentration à l'interface due à la diffusion, nous avons créé une procédure de "régulation galvanostatique", ceci afin d'utiliser des valeurs de la densité de courant identiques aux régimes précédents. Ainsi, après chaque avancée de la sinusoïde, le potentiel de l'électrode est de nouveau calculé au point d'abscisse nulle pour une nouvelle valeur de la concentration.

### *II-3.1- Résultats et discussion*

Les simulations numériques ont été effectuées en reprenant la démarche utilisée pour le régime pur de diffusion ainsi que les valeurs de densité de courant et de l'énergie interfaciale. Les résultats sont présentés sur les figures n° 46 à 51.

Nous constatons à la vue des différents profils, que leurs évolutions correspondent à celles déjà obtenues pour le régime pur de transfert: pour la dissolution, l'interface tend vers un aplanissement total et pour le dépôt le fond du creux devient de plus en plus anguleux. De plus les courbes des paramètres statistiques et de la vitesse de déplacement  $V_d$  sont identiques pour les deux régimes.

L'explication résulte de l'équation de déplacement de l'interface qui est pratiquement identique dans les deux cas. Seule la concentration à l'interface varie pour le régime mixte. Cependant cette variation étant très faible (inférieure à 0,5%), elle ne modifie en rien les actions de la courbure  $K$  et du facteur  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$ . Leurs influences respectives sont ressenties de la même façon que dans le cas du régime pur de transfert, comme le traduisent les courbes de la vitesse de déplacement  $V_d$  pour la dissolution. Enfin, pour une valeur nulle de l'énergie interfaciale  $\gamma$ , les formes anguleuses de la bosse ou du creux apparaissent plus nettement sous l'influence de  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$

### *II-3.2- Conclusion*

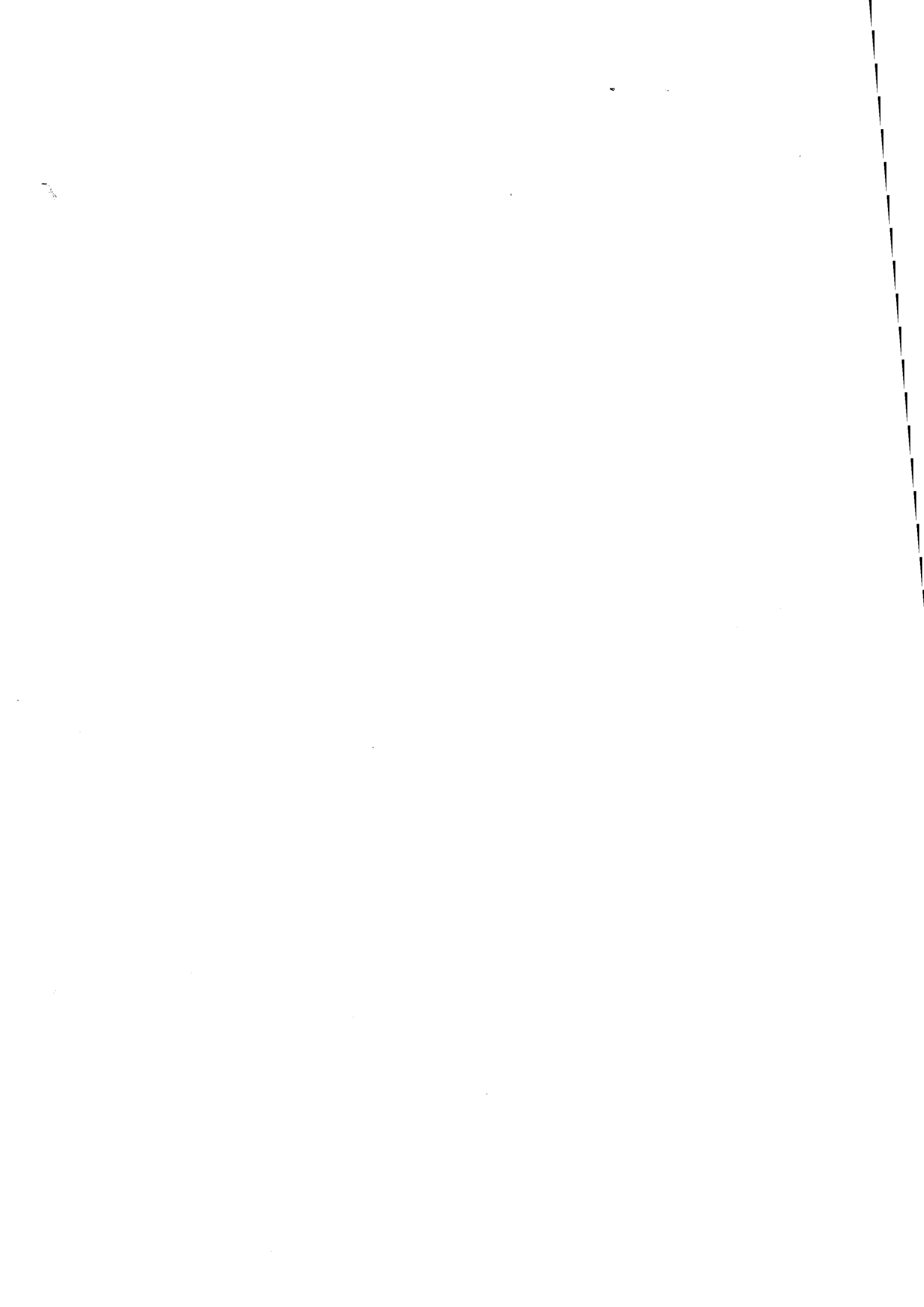
L'étude du régime mixte a montré que l'instabilité morphologique était due à l'influence de la courbure  $K$  et à celle du terme  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$ . La variation de la concentration à l'interface n'a pas modifié les actions des deux paramètres précédents.

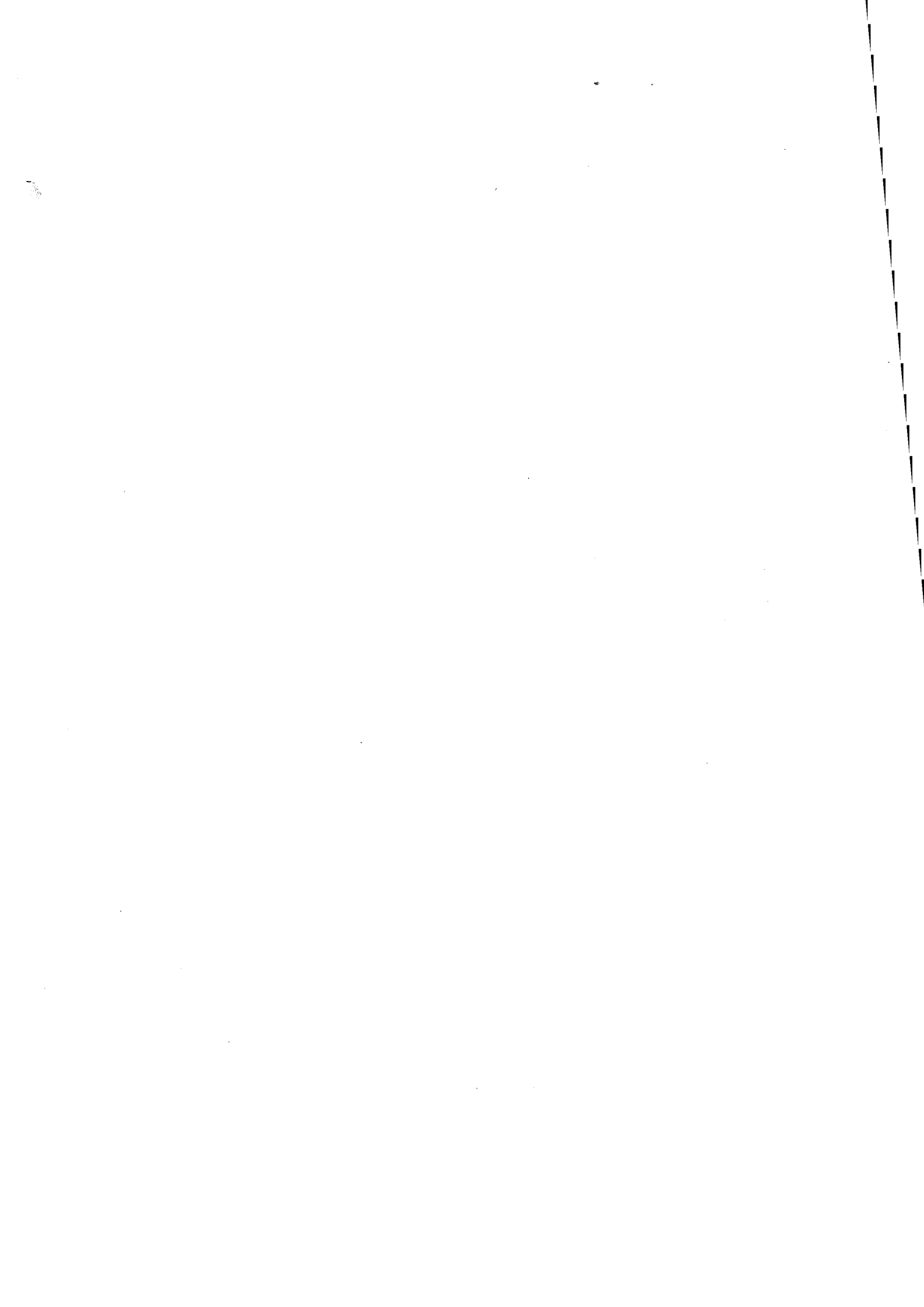
Aussi bien en dissolution qu'en dépôt, la simulation révèle l'aplanissement des profils, alors que la démarche analytique présentée au chapitre I prévoit un aplanissement en dissolution et une augmentation des irrégularités en dépôt.

Ces différences peuvent s'expliquer de deux manières:

- dans le calcul analytique, l'effet d'aplanissement de la tension interfaciale n'est pas pris en compte. L'instabilité de l'évolution est uniquement créée par la diffusion et notamment le gradient  $\partial C/\partial x$  qui varie le long de la sinusoïde;

- le calcul numérique fait intervenir le terme  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  qui est un facteur d'instabilité.







## CONCLUSION

Ces travaux sur les instabilités interfaciales morphologiques se sont révélés riches d'enseignements. Ils nous ont permis en effet, par l'interprétation des résultats analytiques, expérimentaux et numériques, d'arriver à une meilleure compréhension des problèmes d'instabilité. De plus, ils ont défini plus clairement le domaine de nos investigations et indiqué des ouvertures qui pourraient être proposées pour la suite de cette thèse.

En adaptant la théorie du paramètre d'instabilité au mécanisme d'oxydo-réduction du cuivre, nous avons déterminé pour chaque régime cinétique le signe de  $p$  en fonction du potentiel imposé à l'électrode. Nous avons vu que selon la nature de la réaction, dissolution ou dépôt, l'instabilité morphologique change de sens pour des régimes mixte ou de diffusion alors qu'elle est nulle dans le cas de régime pur de transfert. Ainsi ces résultats ont-ils constitué un plan de référence pour la suite de nos travaux.

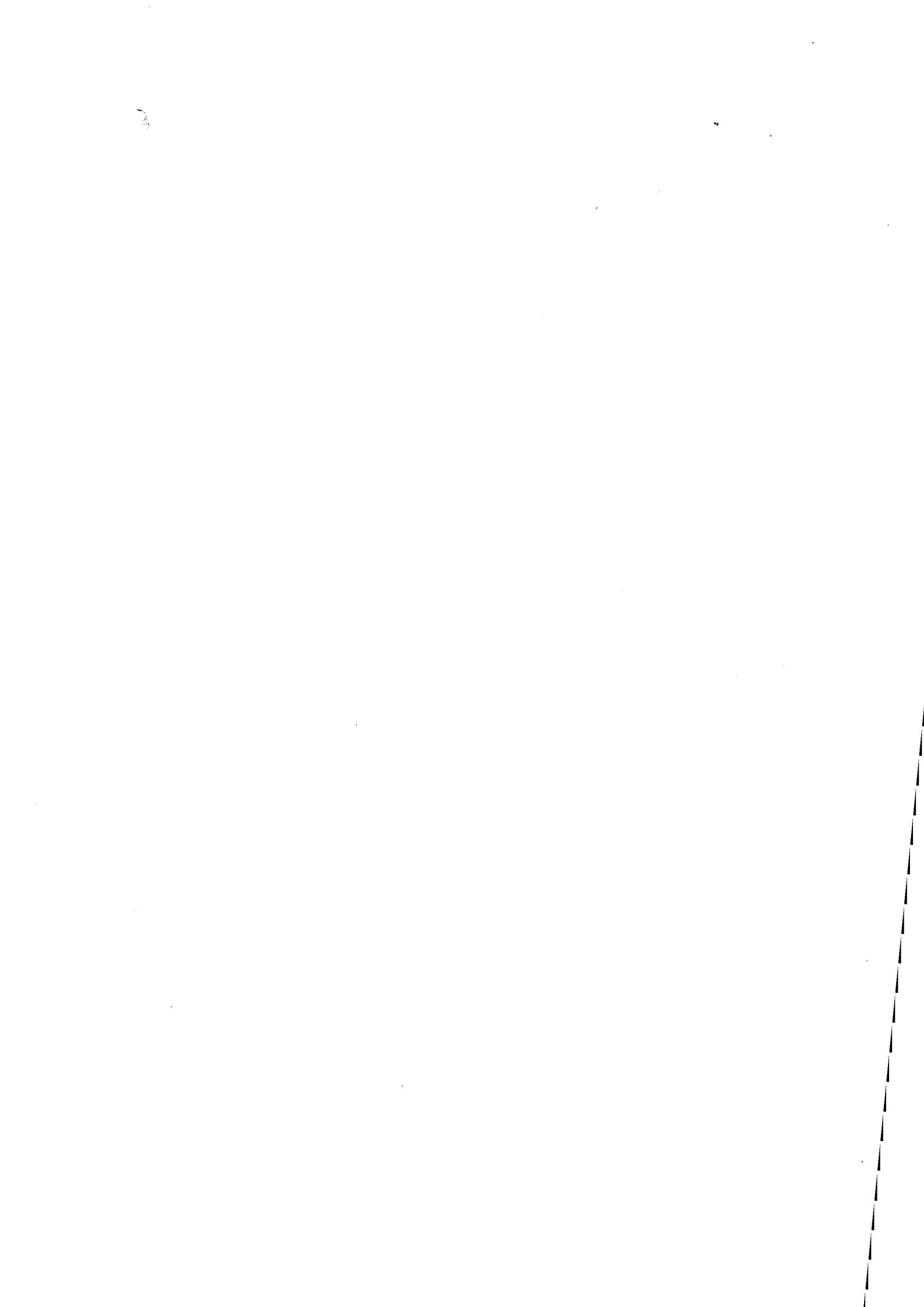
Avec l'étude expérimentale, nous avons pu constater que le signe prévu pour  $p$  dans le cas d'une dissolution anodique à régime mixte était vérifié aux premiers instants de la polarisation de l'électrode de cuivre. Avec l'apparition de piqûres à la surface du matériau, ce système électrochimique ne nous a pas permis de suivre l'évolution de l'instabilité globale au cours du temps. Il aurait été intéressant cependant de voir si le sens de cette instabilité restait le même ou au contraire s'inversait au cours de l'évolution ultérieure. C'est pourquoi l'une des suites à donner à cette thèse serait d'utiliser un système électrochimique sans instabilités locales de type piqûres afin d'étudier dans des conditions plus favorables l'évolution de la morphologie globale. Néanmoins la démarche mise au point dans ce travail est à conserver: à savoir une étude expérimentale par rugosimétrie des profils obtenus pour différentes valeurs des paramètres expérimentaux (potentiel, concentration,...) et une modélisation de type analytique (paramètre  $p$ ) pour les premiers instants de l'évolution et de type numérique sur tout le déroulement du processus.

Par rapport à la démarche purement analytique du paramètre  $p$ , la simulation numérique a permis d'utiliser un modèle plus complet. Ainsi différents facteurs responsables des instabilités ont été identifiés, des comportements nouveaux comme l'apparition de points anguleux ont été observés. Dans l'apparition des instabilités morphologiques, les contributions des termes en  $(1+(\partial f/\partial y)^2)^{1/2}$  et

$(\partial f/\partial y)(\partial C/\partial y)$  sont souvent non négligeables par rapport aux effets de la courbure et du gradient  $\partial C/\partial x$ .

Dans un bon nombre de cas, l'évolution de la morphologie n'a pu être simulée sur une longue période du fait de l'apparition d'instabilités numériques aisément explicables par l'existence locale de points singuliers. Un schéma numérique plus robuste est donc à trouver pour disposer d'une gamme plus large de simulations prenant en compte un plus grand nombre de situations expérimentales.

L'un des objectifs de cette thèse concernait la validation à partir de résultats expérimentaux d'un outil de prédiction et de caractérisation des instabilités morphologiques, à savoir le paramètre  $p$ . Cet objectif a été atteint puisque l'examen microrugosimétrique de la surface des échantillons de cuivre a confirmé le type de comportement prévu par le paramètre  $p$ . Cependant, il est apparu que cette démarche analytique était certainement trop simplificatrice et négligeait parfois certaines causes d'instabilité. C'est à ce niveau-là que la simulation numérique prend tout son intérêt et peut devenir, au prix de quelques améliorations, un outil de prédiction morphologique élaboré.





## ANNEXE N° 1 : NOTATIONS.

Notations utilisées dans la partie conduisant à l'expression du paramètre  $p$  :

*	ce symbole placé en indice supérieur, caractérise une valeur relative au plan moyen de l'interface I.
i	ce symbole placé en indice inférieur, caractérise une valeur relative à l'interface I.
$(\Omega X, \Omega Y, \Omega Z)$	repère orthogonal fixe par rapport au métal S, l'axe $\Omega X$ est dirigé vers le métal.
$(Ox, Oy, Oz)$	repère orthogonal lié au plan moyen de l'interface I, d'axes parallèles à $\Omega X, \Omega Y, \Omega Z$ et de même sens.
b	amplitude de l'ondulation de l'interface I.
$C(x,y)$	concentration molaire des ions $Cu^{2+}$ en solution en un point de coordonnées $(x,y)$ .
$C_0$	concentration molaire des ions $Cu^{2+}$ en un point situé hors de la couche de diffusion.
$ Cu_1^+ $	concentration molaire des ions $Cu^+$ en un point de l'interface.
$ Cu_1^+ _K$	concentration molaire des ions $Cu^+$ en un point de l'interface de courbure K.
$ Cu_1^+ _0$	concentration molaire des ions $Cu^+$ en un point de l'interface de courbure nulle.
D	coefficient de diffusion des ions $Cu^{2+}$ dans la solution.
E	tension appliquée à l'électrode métallique.
$E_{th}$	tension d'équilibre thermodynamique.
$E_3^0$	tension normale standard du couple $Cu/Cu^+$ .
F	constante de Faraday.
$H(w) = 2Y(w) - 1$	$Y(w)$ étant la fonction d'Heaviside :
	$H(w) = -1$ pour $w < 0$ ;
	$H(w) = +1$ pour $w > 0$ .
i	densité de courant de la réaction de transfert.
$i_0$	densité de courant d'échange.
I	interface entre M et S.
J	vecteur flux de courant transporté par diffusion.
$J_x, J_y, 0$	composantes de J dans le repère $(Ox, Oy, Oz)$ .
	$(d^2x/dy^2)_i$
$K(x, y) = \frac{\dots}{(1 + (dx/dy)_i^2)^{3/2}}$	rayon de courbure de l'interface en un point de coordonnées $(x,y)$ .
$k_{oxy}$	constante de vitesse de la réaction anodique.
$k_{red}$	constante de vitesse de la réaction cathodique.
M	milieu liquide.
$M_s$	masse molaire du solide S (cuivre).
n	nombre d'électrons participant à la réaction de transfert.
$n_i$	vecteur unitaire normal à l'interface I, de composantes $1/\sqrt{1+(dx/dy)_i^2}$ suivant Ox et $-(dx/dy)/\sqrt{1+(dx/dy)_i^2}$ suivant Oy.
$p = \frac{u_{xi}(\lambda/4) - u_{xi}(0)}{ u_{xi}^*  b}$	"Paramètre d'instabilité".
R	constante du gaz parfait.
S	milieu solide.
t	temps.
T	température.
$u_{xi}(y)$	composante suivant $\Omega X$ de la vitesse de déplacement d'un point de l'interface I.

$x = \delta + b \sin(2\pi y/\lambda) = \delta + f(y)$	équation de l'interface I dans le repère (Ox,Oy,Oz).
$\alpha$	coefficient de transfert de la réaction anodique.
$\beta$	coefficient de transfert de la réaction cathodique.
$\delta$	épaisseur de la couche de diffusion.
$\varepsilon$	coefficient du terme en $b \exp(\ ) \sin(\ )$ dans l'expression de $C(x,y)$ .
$\eta$	surtension appliquée à l'électrode, égale à : $\eta = E - E_{th}$
$\lambda$	longueur d'onde de l'ondulation.
$\rho_s$	masse volumique du solide S (cuivre)
$\pm\sigma$	charge prise par l'électrode ou l'électrolyte.

Notations utilisées par G. Santarini :

$d$	ordre de la réaction de dissolution.
$D$	coefficient de diffusion chimique de S dans M.
$k_d$	constante de vitesse de la réaction de dissolution.
$k_r$	constante de vitesse de la réaction de dépôt.
$r$	ordre de la réaction de dépôt.
$s$	solubilité de S dans M.
$v_d$	vitesse du processus de dissolution-dépôt.
$v_e$	vitesse d'échange du processus de dissolution-dépôt.

Notations utilisées pour l'impédance électrochimique :

$C_{dc}$	capacité de double couche électrochimique.
$\Delta E$	perturbation sinusoïdale du potentiel.
$\Delta E_0$	amplitude de la perturbation en potentiel.
$\Delta I$	réponse sinusoïdale en courant.
$\Delta I_0$	amplitude de la réponse en courant.
$f$	fréquence de la pulsation.
$\text{Im } Z$	partie imaginaire de l'impédance Z.
$\text{Re } Z$	partie réelle de l'impédance Z.
$R_s$	résistance de l'électrolyte.
$R_t$	résistance de polarisation de transfert.
$S_e$	surface de l'électrode.
$Z$	impédance de l'interface électrochimique.
$Z_c$	impédance de la capacité de la double couche électrochimique.
$Z_e$	impédance égale à $\text{Re } Z - R_t/2$ .
$Z_s$	impédance de la résistance de la solution.
$Z_t$	impédance de la résistance de transfert.
$\phi$	déphasage de la réponse $\Delta I$ par rapport à $\Delta E$ .
$\omega$	pulsation de la perturbation ( $\omega = 2\pi f$ ).
$ Z $	module de l'impédance.

Notations utilisées pour la rugosimétrie :

$E_k = M(4)/R_q^4$	coefficient de finesse (Kurtosis).
$M(m) = R(z(x,y) - R_p)^m/n$	moment centré d'ordre m.
$n$	nombre total de points de la surface analysée.
$p(z)$	rapport entre le nombre de points à la hauteur z et le nombre total de points.

$R_a = \Sigma  z(x,y) - R_p  / n$	rugosité moyenne.
$R_p$	cote moyenne de la surface.
$R_t = z_{\max} - z_{\min}$	rugosité totale.
$R_q = \sqrt{M(2)}$	écart type de l'histogramme des hauteurs.
$S_k = M(3)/R_q^3$	coefficient de dissymétrie (Skewness).
$z(x,y)$	cote d'un point de la surface de coordonnées (x,y).
$z_{\max}$	cote maximum de la surface.
$z_{\min}$	cote minimum de la surface.

Notations utilisées dans la partie simulation, différentes de celles déjà citées :

$(Ox, Oy)$	repère lié au plan moyen de l'interface.
$(OX, OY)$	repère correspondant au changement de variables.
$E^0_1$	tension normale standard du couple $Cu/Cu^{2+}$ .
$f(y,t)$	équation de l'interface à l'instant t.
$f_1$	première valeur calculée de $f(y)$ au temps $t + dt$ .
$f_2$	seconde valeur calculée de $f(y)$ au temps $t + dt$ .
$h$	loi cinétique relative à la densité de courant de la réaction électrochimique.
$i$	indice du temps.
$j$	indice des ordonnées.
$k$	indice des abscisses.
$L$	longueur de l'interface égale à la longueur d'onde $k$ .
$M$	nombre de points suivant l'axe des ordonnées.
$N$	nombre de points suivant l'axe des abscisses.
$s_0$	solubilité électrochimique du cuivre en un point de courbure nulle.
$T = t$	nouvelle variable du temps.
$v$	volume molaire du cuivre.
$V_d$	vitesse de déplacement d'un point de l'interface.
$X = \frac{1 - \exp(-\psi x / f(y, t))}{1 - \exp(-\psi)}$	nouvelle variable des ordonnées.
$Y = y$	nouvelle variable des abscisses.
$\gamma$	énergie interfaciale.
$\theta$	paramètre d'optimisation de la discrétisation.
$\psi$	coefficient du test de convergence du calcul des points de l'interface au temps $t + dt$ .
$\varphi$	coefficient utilisé dans le changement de variables.

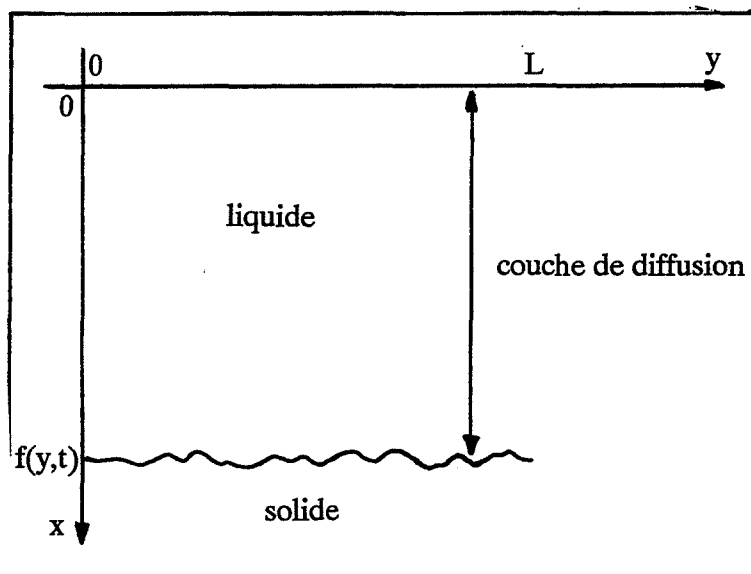




## **ANNEXE N°2 : PROBLEMES D'ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE D'UNE INTERFACE AU COURS DU PROCESSUS DE DISSOLUTION-CROISSANCE.**

### **2-1-Description du problème physique.**

On représente dans le repère fixe  $xOy$  (voir figure n°55), le système constitué d'une phase solide et d'une solution liquide séparées par une interface d'équation  $x=f(y,t)$ .



**figure n°55** : schéma du système solide-liquide étudié.

L'évolution de ce système, dans le cas d'un régime cinétique mixte, fait intervenir un processus de dissolution-dépôt à l'interface et un processus de diffusion de matière dans la couche de diffusion ; celle-ci est l'ensemble des points  $M$  de coordonnées  $(y,x)$  ( $y \in [0,L]$  et  $x \in [x_{\text{moy}} - \delta, f(y,t)]$ ) où  $x_{\text{moy}}$  est égal à :

$$x_{\text{moy}} = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} f(y, t) dt$$

$x_{\text{moy}}$  est l'ordonnée moyenne de l'interface, et  $\delta$  est l'épaisseur de la couche de diffusion. Au cours d'une évolution, l'interface progresse, entraînant sa couche de diffusion vers les  $x$  positifs dans un cas de dissolution, vers les  $x$  négatifs en dépôt.

On s'intéresse particulièrement à la morphologie de l'interface, c'est à dire à son profil, dans un repère entraîné  $X\Omega Y$  avec  $\Omega X$  et  $\Omega Y$  parallèles respectivement à  $\Omega x$  et  $\Omega y$  ( $\Omega$  étant situé à la limite externe de la couche de diffusion).

## 2.2-Équations générales du problème d'évolution.

Le flux  $J$  de diffusion de matière est donné par la 1<sup>ère</sup> loi de Fick. La vitesse de dissolution-dépôt s'exprime par une loi cinétique  $h$  dont les expressions sont données en annexe n°3.

On suppose que la phase liquide est un fluide parfait incompressible, mis en mouvement par l'avancée de l'interface avec une vitesse  $v$ .

### 2-2.1-Bilan dans la phase liquide.

En tout point de la couche de diffusion, l'écriture du bilan matière donne :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \text{div} (Cv + J)$$

$C$  : concentration de l'espèce dissoute ou déposée dans la phase liquide.

En remplaçant  $J$ , par son expression issue avec la 1<sup>ère</sup> loi de Fick ( $J = -D \nabla C$ ), l'équation précédente devient:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \text{div} (Cv) + D\Delta C$$

$D$ : coefficient de diffusion de l'espèce en solution.

Comme l'incompressibilité s'exprime par  $\text{div } v = 0$ , le bilan précédent se simplifie en :

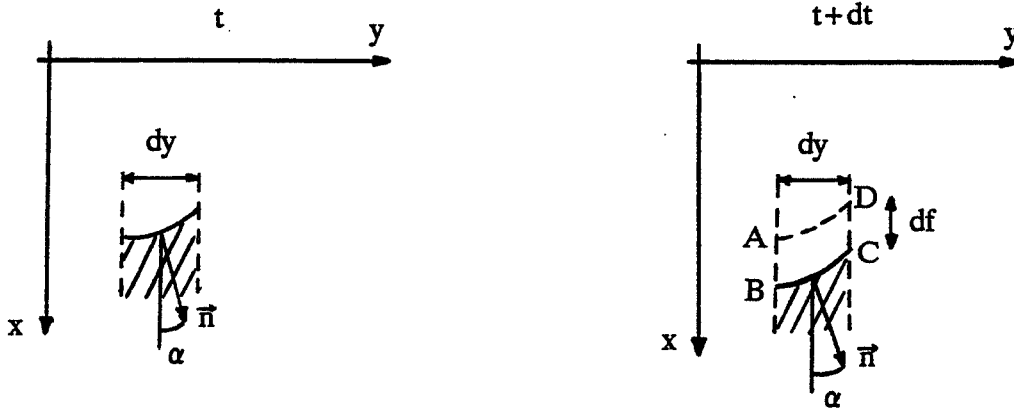
$$\frac{\partial C}{\partial t} + v\nabla C = D\Delta C$$

De façon à aborder le problème dans sa globalité, il faudrait sans aucun doute traiter l'équation (3) sous cette forme. Cependant, afin de simplifier la résolution de ce problème et compte tenu des priorités qui ont été fixées initialement (l'aspect cinétique étant privilégié par rapport à l'aspect hydrodynamique), nous supposons que la vitesse du fluide est nulle. Nous obtenons ainsi l'expression de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (29)$$

### 2-2.2-Bilan interfacial.

On considère les schémas de l'interface à  $t$  et  $t+dt$  :



La variation du nombre de moles dans l'élément ABCD entre  $t$  et  $t+dt$  est :  $df \, dy \, (C-1/v)$  ( $v$  étant le volume molaire de l'espèce dissoute ou déposée). Cette variation est donc égale à la somme des nombres de moles entrant et sortant de ABCD. Les termes correspondant au côté AD traduisent l'action de deux phénomènes physiques qui sont :

- le flux de diffusion (moles sortant de ABCD) :  $J \cdot n \, AD \, dt$ ;
- le mouvement  $v$  de vitesse du fluide dû au déplacement de l'interface (moles entrant dans ABCD) :  $C \, v \cdot n \, AD \, dt$ .

La somme de ces deux expressions donne par rapport au repère  $xOy$  :

$$(J_n + C \, v_n) \, (dy/\cos\alpha) \, dt$$

Les termes dus aux cotés AB et CD sont négligés car ils sont globalement d'ordre supérieur:  $(\partial J/\partial y)dy \, df \, dt$

En faisant le bilan, on obtient l'égalité suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t} \left( C \frac{1}{v} \right) = \frac{J_n + C v_n}{\cos\alpha}$$

En faisant intervenir la condition d'imperméabilité de l'interface ( $v_n = (\partial f/\partial t) \cos\alpha$ ), le bilan interfacial se réduit à :

$$-\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{J_n}{\cos \alpha}$$

L'expression de  $J_n$  par rapport au vecteur normal à l'interface n est :D

$$J_n = -D \nabla C \cdot \mathbf{n}$$

Celle-ci devient dans le repère xOy :

$$J_n = -D \left( \frac{\partial C}{\partial y} \sin \alpha + \frac{\partial C}{\partial x} \cos \alpha \right)$$

En remplaçant  $J_n$  par cette expression dans l'équation de bilan, on obtient :

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} = D \left( \frac{\partial C}{\partial y} \operatorname{tg} \alpha + \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

avec  $\operatorname{tg} \alpha = \partial f / \partial y$ , l'égalité devient :

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} = D \left( \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (30)$$

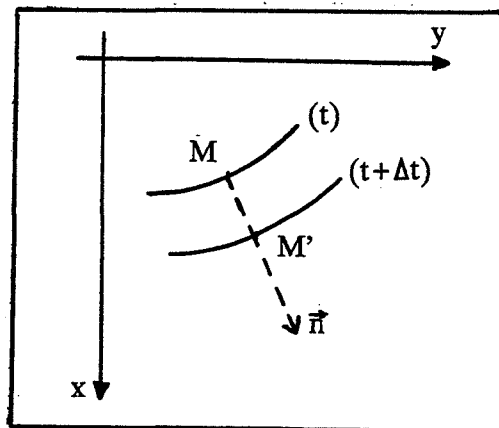
### 1-2.3-Déplacement de l'interface.

La vitesse  $dM_n / dt$  de déplacement de l'interface est égale à la loi cinétique h :

$$\frac{dM_n}{dt} = h(C, K)$$

M : point de l'interface de coordonnées (y,x).

Essayons d'exprimer cette vitesse en fonction de f(y,t). Soit MM' le déplacement de l'interface pendant un instant dt (voir schéma ci-dessous) :



$$MM' = s \mathbf{n}$$

$s$  : distance entre les points M et M', par rapport au vecteur normal n.

Les coordonnées (y',x') du point M' s'expriment en fonction de y et x de la façon suivante :

$$y' = y + s n_1$$

$$x' = x + s n_2 = f(y', t + dt)$$

( $n_1, n_2$ ) : coordonnées du vecteur n dans le repère (xOy).

Le développement limité au 1<sup>er</sup> ordre de  $f(y', t + \Delta t)$  est le suivant :

$$f(y + sn_1, t + \Delta t) = x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) s n_1 + \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t$$

ainsi

$$x + \frac{s}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}} = x - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}} s + \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t$$

Nous en déduisons que :

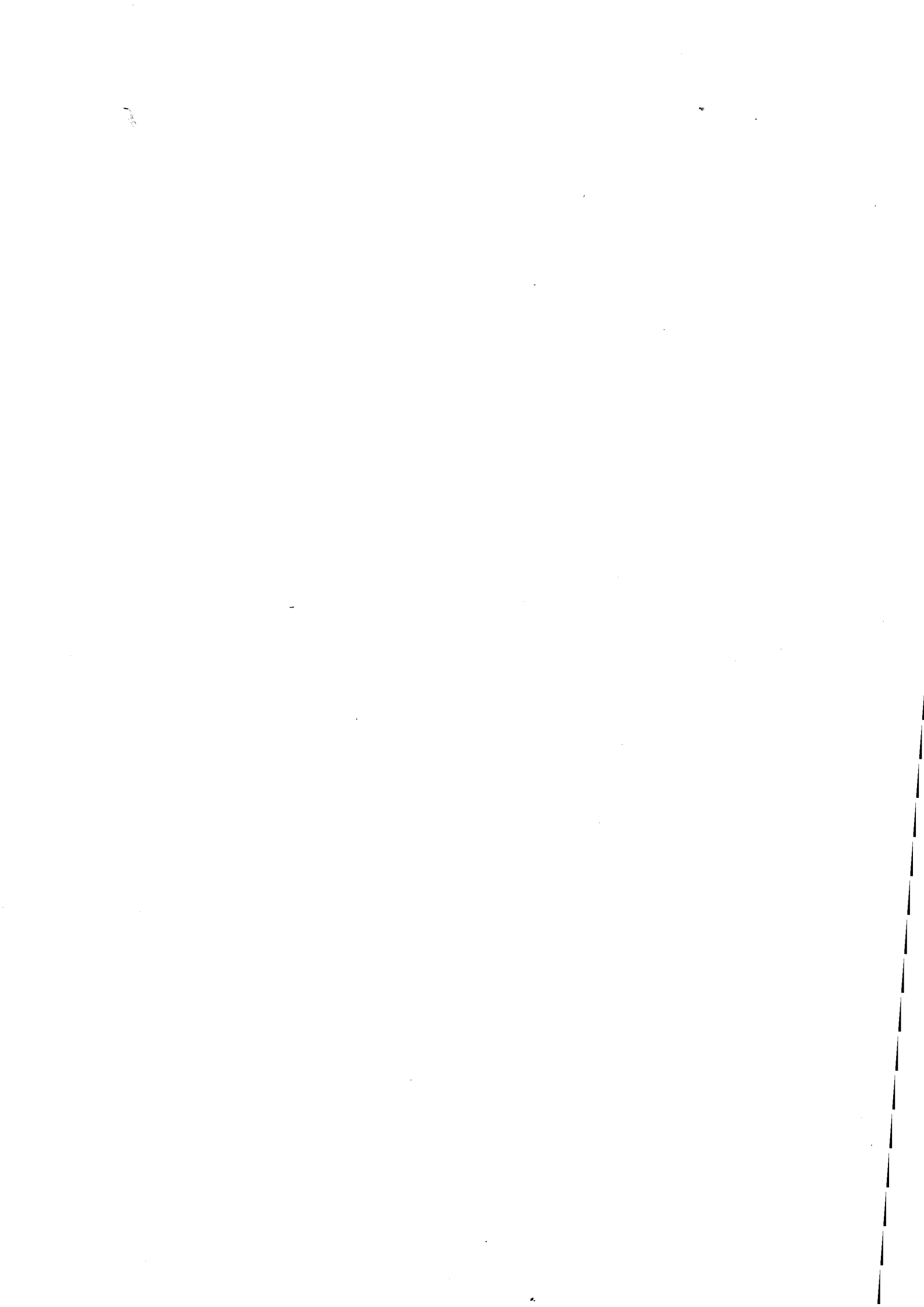
$$s = \frac{\frac{\partial f}{\partial t}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}} \Delta t$$

$$\text{et } \frac{dM_n}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{s}{\Delta t} = \frac{\frac{\partial f}{\partial t}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}}$$

Enfin, l'expression de la vitesse de déplacement de l'interface s'écrit :

$$h(C, K) = \frac{\frac{\partial f}{\partial t}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}}$$

La forme de cette égalité sera reprise dans les équations (31) et (33) de la partie simulation. Seule l'expression de la loi cinétique h variera en fonction du régime cinétique.



### **ANNEXE N°3 : EXPRESSIONS DE LA LOI CINÉTIQUE $h$ POUR LES REGIMES MIXTE ET PUR DE TRANSFERT.**

Dans les travaux de simulation numérique, nous allons considérer que la vitesse de la réaction de transfert, dépend de la courbure  $K$  du point où elle s'applique. Pour introduire ce paramètre, nous allons faire comme hypothèse que la concentration en ions  $\text{Cu}^+$  à l'interface, s'exprime en fonction de celui-ci. Ainsi  $|\text{Cu}_i^+|_K$  est reliée à la concentration  $|\text{Cu}_i^+|_0$  en un point de courbure nulle par la relation de Gibbs-Thompson.

Pour établir l'expression de  $h$ , nous allons reprendre le mécanisme de la réaction globale d'oxydo-réduction du cuivre décrit précédemment. Nous suivrons sensiblement le même raisonnement qui nous a conduit à l'expression de la densité de courant dans la partie théorique, cela pour les deux régimes cinétiques concernés. Les termes employés seront ceux utilisés auparavant.

#### **3-1-Régime mixte.**

Le mécanisme global de la réaction d'oxydo-réduction du cuivre :



se décompose en deux étapes élémentaires :



L'étape (2) s'exprime en fonction de la loi de Butler-Volmer :

$$i_2 = F \left( k_{\text{oxy}} |\text{Cu}_i^+|_K e^{\frac{\alpha FE}{RT}} - k_{\text{red}} C_i e^{-\frac{\beta FE}{RT}} \right) \quad (35)$$

L'étape (3) étant infiniment rapide, la concentration  $|\text{Cu}_i^+|_0$  en un point de courbure nulle s'exprime en fonction du potentiel par l'équation de Nernst :

$$|\text{Cu}_i^+|_0 = e^{\frac{F(E - E_3^0)}{RT}} \quad (36)$$

La relation de Gibbs-Thompson reliant  $|\text{Cu}_i^+|_K$  à  $|\text{Cu}_i^+|_0$  étant :

$$|Cu_i^+|_K = |Cu_i^+|_0 e^{\frac{2v\gamma K}{RT}} \quad (37)$$

$$K = \frac{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_i}{\left[1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}$$

nous en déduisons une expression générale de  $|Cu_i^+|_K$  :

$$|Cu_i^+| = e^{\frac{F(E - E_3^0)}{RT}} e^{\frac{2v\gamma}{RT}} \quad (38)$$

La densité de courant global  $i$  s'écrit :

$$i(E, C_i, K) = 2F \left( k_{oxy} |Cu_i^+|_K e^{\frac{\alpha FE}{RT}} - k_{red} C_i e^{-\frac{\beta FE}{RT}} \right) \quad (39)$$

En remplaçant dans l'équation (39),  $|Cu_i^+|_K$  par l'égalité (38), nous obtenons une nouvelle expression de la densité de courant  $i$  :

$$i(E, C_i, K) = 2F \left( k_{oxy} e^{\frac{F((\alpha+1)E - E_3^0)}{RT}} e^{\frac{2v\gamma K}{RT}} - k_{red} C_i e^{-\frac{\beta FE}{RT}} \right) \quad (40)$$

Lorsque la réaction globale d'oxydo-réduction est à l'équilibre ( $i=0$ ), la densité du courant d'échange  $i_0$  est égale à :

$$i_0 = 2Fk_{oxy} e^{\frac{F((\alpha+1)E_{th} - E_3^0)}{RT}} e^{\frac{2v\gamma K}{RT}}$$

$$i_0 = 2Fk_{red} C_0 e^{-\frac{\beta FE_{th}}{RT}}$$

$$E_{th} = \frac{E_3^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{k_{red} C_0}{k_{oxy}}\right) - \frac{v\gamma K}{F}$$

En introduisant  $i_0$  dans (40), nous obtenons l'expression finale de la densité de courant :



$$i(\eta, C_i, K) = i_0 \left( e^{\frac{F(\alpha+1)\eta}{RT}} - \frac{C_i}{C_0} e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}} \right)$$

avec  $\eta = E - E_{th}$ .

La loi cinétique  $h(\eta, C_i, K)$  s'écrit en fonction de la densité de courant :

$$h(\eta, C_i, K) = \frac{v}{2F} i(\eta, C_i, K)$$

L'expression de  $h$  sera utilisée dans l'équation (31).

### 3-2-Régime pur de transfert.

La seule différence intervenant dans ce cas cinétique est liée à la concentration qui est constante dans la couche de diffusion et à l'interface. Celle-ci est égale à  $C_0$ . L'expression de la densité de courant se réduit à:

$$i(\eta, K) = i_0 \left( e^{\frac{F(\alpha+1)\eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}} \right) \quad (42)$$

Les expressions de  $i_0$  et  $E_{th}$  sont identiques à celles du cas précédent.

$$h(\eta, K) = \frac{v}{2F} i(\eta, K)$$

L'expression de  $h$  sera utilisée dans l'équation (33).



## ANNEXE N°4 : ASPECTS MATHÉMATIQUES DES DIFFÉRENTS CAS DE SIMULATION.

## 4.1-Régime mixte.

## 4.1.1-Description du problème.

Toutes les équations se réfèrent au système composé de deux phases, l'une solide, l'autre liquide, séparées par une interface d'équation  $f(y,t)$  (voir figure n°55 de l'annexe n°2).

Le processus de diffusion est donné par la 2<sup>ème</sup> loi de Fick :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x \in ]0, f(y, t)], \quad \partial C / \partial t = D_{\text{iff}} (\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2). \quad (29)$$

Le bilan à l'interface s'exprime de la façon suivante :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), \quad D_{\text{iff}} (\partial C / \partial y \partial f / \partial y + \partial C / \partial x) = 1/v \partial f / \partial t. \quad (30)$$

L'équation du déplacement de l'interface s'écrit :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), \quad \partial f / \partial t = \sqrt{1 + (\partial f / \partial y)^2} h(\eta, C, K). \quad (31)$$

La résolution de ce système se fait pour les conditions suivantes :

Conditions aux limites :

$$t > 0, y \in [0, L] \text{ et } x = 0, \quad C(x, y, t) = C_0.$$

Conditions de périodicité :

$$t > 0, x \in [0, f(0, t)], \quad C(x, 0, t) = C(x, L, t) \text{ et } f(0, t) = f(L, t).$$

Conditions initiales :

$$t = 0, y \in [0, L] \text{ et } x \in [0, f(y, 0)], \quad C(x, y, 0) = C_0 \text{ et } f(y, 0) = \delta + b \sin(2\pi y / \lambda).$$

## 4.1.2-Changeement de variables.

Ce changement est rendu obligatoire par la méthode de calcul qui nécessite l'utilisation d'un maillage fixe pour résoudre un tel système. Il concerne les variables d'espace et de temps :

$$X = \frac{1 - \exp(-\varphi x / f(y, t))}{1 - \exp(-\varphi)}$$

$$Y = y \text{ et } T = t.$$

Les modifications apportées aux différentes équations sont les suivantes :

L'équation (29) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial T} = A \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + B \frac{\partial C}{\partial X} + D \frac{\partial^2 C}{\partial X \partial Y} + D_{\text{iff}} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}$$

avec

$$A = D_{\text{iff}} \left( \frac{\varphi^2}{f^2} + \frac{\varphi^2 x^2}{f^4} \frac{\partial f^2}{\partial y^2} \right) \frac{\exp(-2\varphi x/f)}{(1 - \exp(-\varphi))^2}$$

$$B = (D_{\text{iff}} \left( -\frac{\varphi^2}{f^2} + \frac{2\varphi x}{f^3} \frac{\partial f^2}{\partial y^2} - \frac{\varphi x}{f^2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\varphi^2 x^2}{f^4} \frac{\partial f^2}{\partial y^2} \right) + \frac{\varphi x}{f^2} \frac{\partial f}{\partial t} ) \frac{\exp(-\varphi x/f)}{1 - \exp(-\varphi)}$$

$$D = -2 D_{\text{iff}} \frac{\varphi x}{f^2} \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\exp(-\varphi x/f)}{1 - \exp(-\varphi)}$$

L'équation (30) s'écrit :

$$E \frac{\partial C}{\partial X} + F \frac{\partial C}{\partial Y} = G,$$

avec

$$E = D_{\text{iff}} \frac{\varphi}{f} - \frac{\varphi x}{f^2} \frac{\partial f^2}{\partial y^2} \frac{\exp(-\varphi x/f)}{1 - \exp(-\varphi)}$$

$$F = D_{\text{iff}} \frac{\partial f}{\partial y} \quad \text{et} \quad G = \frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t}$$

L'équation (31) garde une forme identique puisque seule la variable Y intervient (de même pour la courbure K):

$$\partial f / \partial T = \sqrt{1 + (\partial f / \partial Y)^2} h(\eta, C, K).$$

#### 4.1.3-Discretisation des équations obtenues.

Les indices j et k que nous allons utiliser dans la discrétisation, se rapportent à la représentation indicée du maillage de ce système, qui est donnée sur la figure n°56.

Le nombre total de points échantillonnés en Y est égal à N+1, l'indice des abscisses étant k (0 ≤ k ≤ N).

Le nombre total de points échantillonnés en X est égal à M+1, l'indice des ordonnées étant j (0 ≤ j ≤ M).

l'indice correspondant à la discrétisation du temps est l'indice i.

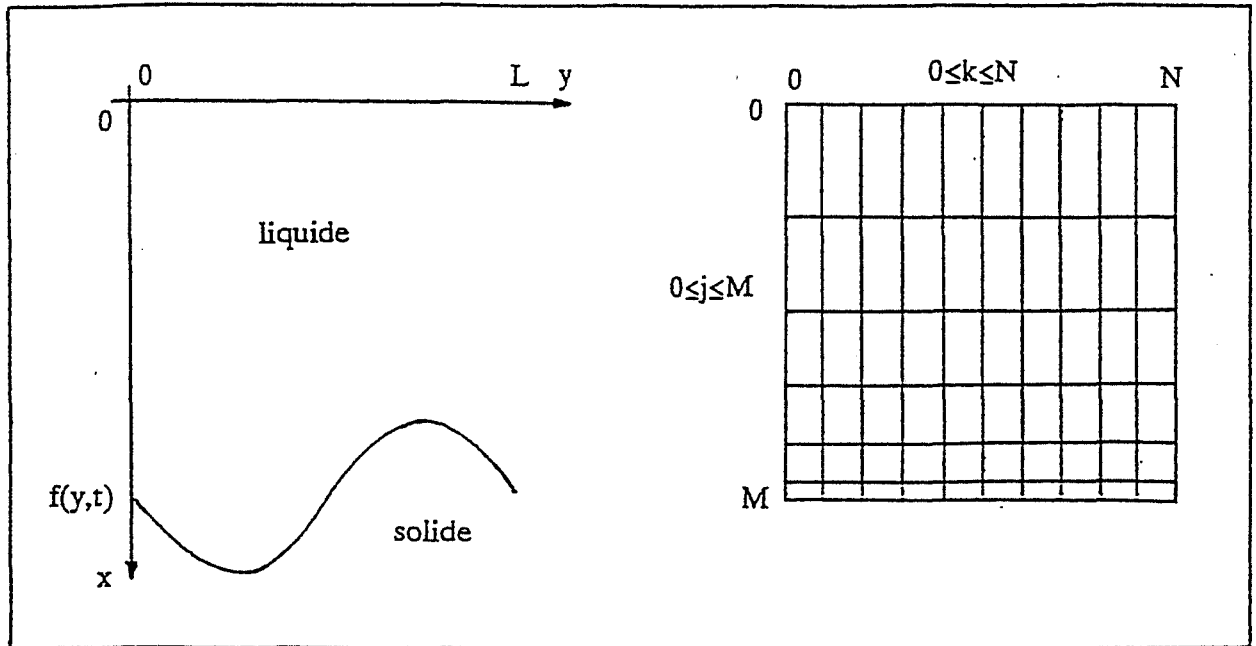


figure n°56 : représentation schématique du maillage de la couche de diffusion dans le repère (0,Y,X).

Equation (29) ( $1 \leq j \leq M$  et  $0 \leq k \leq N-1$ )

$$\begin{aligned} \frac{C_{j,k}^{i+1}}{\Delta T} &= \frac{D}{4 \Delta X \Delta Y} C_{j+1,k+1}^i + \left( \frac{A}{(\Delta X)^2} + \frac{B}{2 \Delta X} \right) C_{j+1,k}^i - \frac{D}{4 \Delta X \Delta Y} C_{j+1,k-1}^i \\ &+ \frac{\text{Diff}}{(\Delta Y)^2} C_{j,k+1}^i + \left( \frac{1}{\Delta T} - \frac{2A}{(\Delta X)^2} - \frac{2 \text{Diff}}{(\Delta Y)^2} \right) C_{j,k}^i + \frac{\text{Diff}}{(\Delta Y)^2} C_{j,k-1}^i \\ &- \frac{D}{4 \Delta X \Delta Y} C_{j-1,k+1}^i + \left( \frac{A}{(\Delta X)^2} - \frac{B}{2 \Delta X} \right) C_{j-1,k}^i + \frac{D}{4 \Delta X \Delta Y} C_{j-1,k-1}^i \end{aligned}$$

Equation (30) ( $j = M$  et  $0 \leq k \leq N-1$ )

$$G = \frac{E}{2 \Delta X} C_{j+1,k}^i + \frac{F}{2 \Delta Y} C_{j,k+1}^i - \frac{F}{2 \Delta Y} C_{j,k-1}^i - \frac{E}{2 \Delta X} C_{j-1,k}^i$$

Equation (31) ( $j = M$  et  $0 \leq k \leq N-1$ )

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sqrt{1 + \left( \frac{f_{k+1}^i - f_{k-1}^i}{2 \Delta Y} \right)^2} \quad h(C_{j,k}^i, K_{j,k}^i)$$

$$K_{j,k}^i = \frac{\frac{f_{k+1}^i + f_{k-1}^i - 2 f_k^i}{(\Delta Y)^2}}{\left( 1 + \left( \frac{f_{k+1}^i - f_{k-1}^i}{2 \Delta Y} \right)^2 \right)^{3/2}}$$

Tous les coefficients A,B,D,E,F et G des équations discrétisées sont indicés j,k.

#### 4.1.4-Amélioration de la discrétisation.

L'introduction du coefficient  $\theta$  dans les équations (29) et (30), permet de rendre le calcul des concentrations implicite et donc d'améliorer la précision des résultats.

Après transformation, les expressions des deux équations sont les suivantes :

équation (29) ( $1 \leq j \leq M$  et  $0 \leq k \leq N-1$ )

$$W C_{j+1,k+1}^{i+1} + N C_{j+1,k}^{i+1} - W C_{j+1,k-1}^{i+1}$$

$$+ M C_{j,k+1}^{i+1} + P C_{j,k}^{i+1} + M C_{j,k-1}^{i+1}$$

$$- W C_{j-1,k+1}^{i+1} + Q C_{j-1,k}^{i+1} + W C_{j-1,k-1}^{i+1} = R_{j,k}^i$$

avec :

$$M = \theta \frac{\text{Diff}}{4 \Delta X \Delta Y} \quad N = \theta \left( \frac{A}{(\Delta X)^2} + \frac{B}{2 \Delta X} \right)$$

$$P = -\frac{1}{\Delta T} + \theta \left( -\frac{2A}{(\Delta X)^2} - \frac{2 \text{Diff}}{(\Delta Y)^2} \right)$$

$$Q = \theta \left( \frac{A}{(\Delta X)^2} - \frac{B}{2 \Delta X} \right)$$

$$W = \theta \frac{D}{4 \Delta X \Delta Y}$$

L'expression de  $R_{j,k}^i$  est semblable à celle du membre gauche de l'égalité. Deux changements interviennent cependant : le coefficient  $\theta$  est remplacé par  $\theta - 1$ , et les concentrations sont indicées i.

équation (30) ( $j = M$  et  $0 \leq k \leq N-1$ )

$$Z C_{j+1,k}^{i+1} + K C_{j,k+1}^{i+1} - K C_{j,k-1}^{i+1} - Z C_{j-1,k}^{i+1} = S_{j,k}^i$$

$$Z = h \frac{E}{2\Delta X} \quad K = h \frac{F}{2\Delta Y}$$

L'expression de  $S_{j,k}^i$  se compose des termes du membre gauche de cette égalité auxquels est additionné G. Les modifications apportées sont identiques à celles intervenant dans  $R_{j,k}^i$ .

Ces deux équations constituent un système matriciel dont la résolution est effectuée par la méthode de Gauss.

## 4.2-Régime pur de diffusion.

### 4.2.1-Description du problème.

Par rapport au régime mixte, les équations de diffusion (29) et de bilan à l'interface (30) sont conservées. L'équation de déplacement (31) disparaît. La concentration en chaque point de la sinusoïde s'exprime en fonction du potentiel d'équilibre de la réaction globale d'oxydo-réduction du cuivre (1) et de la courbure K. Son expression est la suivante :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), C(x, y, t) = s_0 \exp(2v\gamma K/RT) \quad (32)$$

$$\text{avec } s_0 = \exp(2F(E - E^0_1)/RT)$$

Les conditions initiales, aux limites et de périodicité sont identiques à celles du cas précédent.

En appliquant le même changement de variables que précédemment, nous obtenons :

d'une part des expressions de (29) et (30) similaires à celles du régime mixte. Cependant avec le changement de la procédure de résolution, l'équation (30) s'écrit différemment :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = v \left( E \frac{\partial C}{\partial X} + F \frac{\partial C}{\partial Y} \right)$$

les coefficients E et F sont conservés.

d'autre part une expression de (32) qui garde sa forme originelle puisque seule la courbure K est concernée par ce changement.

La discrétisation et la prise en compte du coefficient  $\theta$  conduisent à une expression de l'équation (1) identique à celle obtenue pour le régime précédent. Avec le changement de procédure de résolution, seul le terme de gauche est discrétisé dans (30). Quant à l'expression (32), cette transformation n'affecte que la courbure K.

La méthode de Gauss est employée pour résoudre le système matriciel construit uniquement à partir de l'équation (29).

### 4.3-Régime pur de transfert : description du problème.

#### 4.3.1-Description du problème.

Pour ce régime cinétique, l'équation à résoudre est :

$$t > 0, y \in [0, L[ \text{ et } x = f(y, t), \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \sqrt{1 + (\frac{\partial f}{\partial y})^2} h(\eta, K) \quad (33)$$

La résolution de cette équation se fait avec les conditions suivantes :

Conditions aux limites :

$$t > 0 \text{ et } y \in [0, L], \quad C(f(y, t), y, t) = C_0$$

Conditions de périodicité :

$$t > 0, \quad f(0, t) = f(L, t)$$

Conditions initiales :

$$t = 0 \text{ et } y \in [0, L], \quad f(y, 0) = \delta + b \sin(2\pi y / \lambda)$$

Comme dans les deux cas précédents, il est nécessaire d'évaluer les dérivées premières et secondes de l'équation principale par la méthode des différences finies. Ainsi l'expression (33) s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sqrt{1 + \left( \frac{f_{k+1}^i - f_{k-1}^i}{2 \Delta Y} \right)^2} h(C_0, K_{j, k}^i)$$

L'expression de K est identique à celle utilisée pour le régime mixte.

On peut écrire l'équation (33) sous une autre forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = g(f_{k-1}^i, f_k^i, f_{k+1}^i)$$

avec

$$g(f_{k-1}^i, f_k^i, f_{k+1}^i) = \sqrt{1 + \left( \frac{f_{k+1}^i - f_{k-1}^i}{2 \Delta Y} \right)^2} h(C_0, K_{j, k}^i)$$

En utilisant la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4, le calcul des points de l'interface au temps  $i+1$  est obtenu à partir de l'équation suivante :

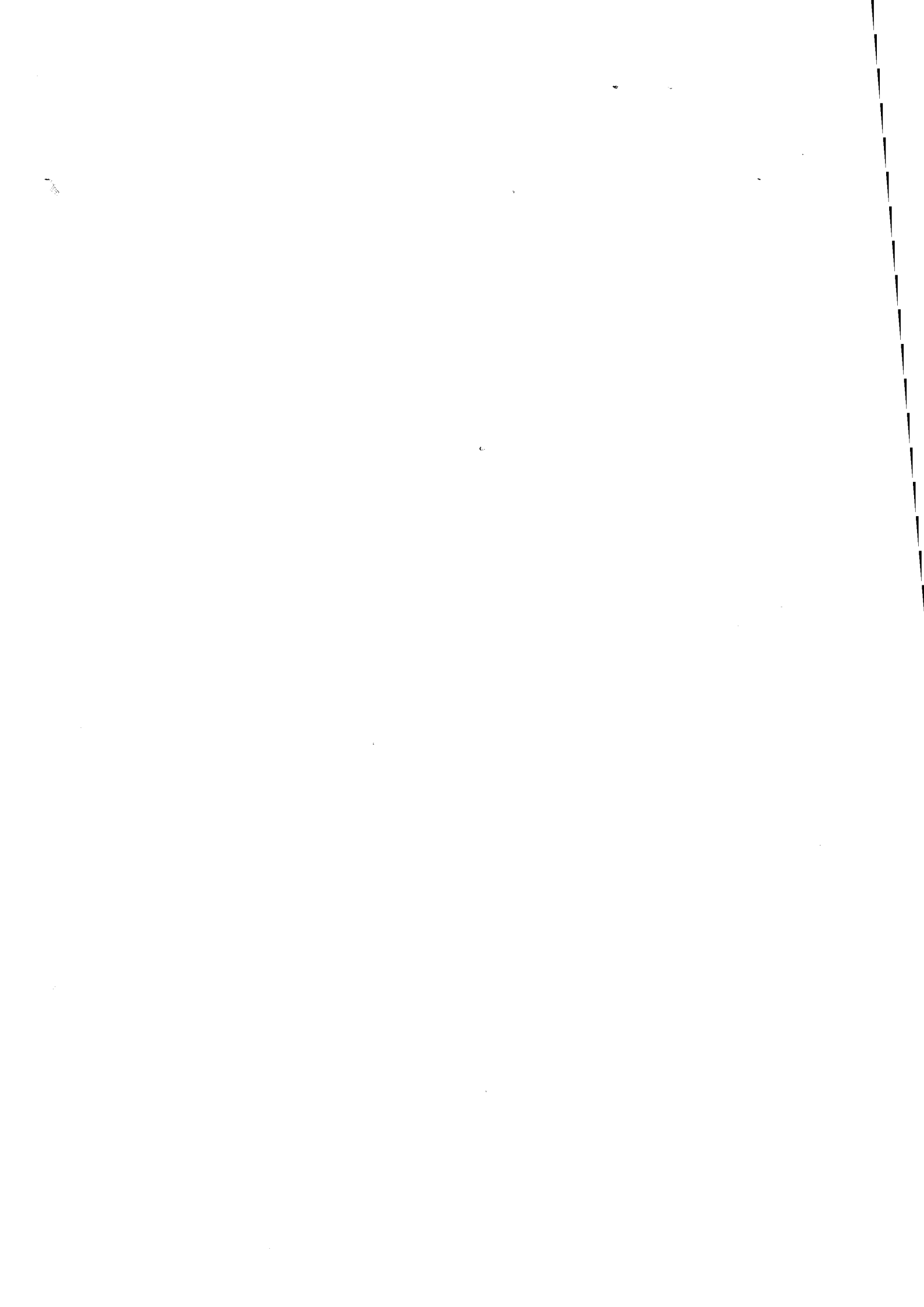
$$f_k^{i+1} = f_k^i + \frac{\Delta t}{6} \left( g(f_{k-1}^i, f_k^i, f_{k+1}^i) + 2 g(f_{k-1}'^{i+1/2}, f_k'^{i+1/2}, f_{k+1}'^{i+1/2}) \right. \\ \left. + 2 g(f_{k-1}''^{i+1/2}, f_k''^{i+1/2}, f_{k+1}''^{i+1/2}) + g(f_{k-1}'^{i+1}, f_k'^{i+1}, f_{k+1}'^{i+1}) \right)$$

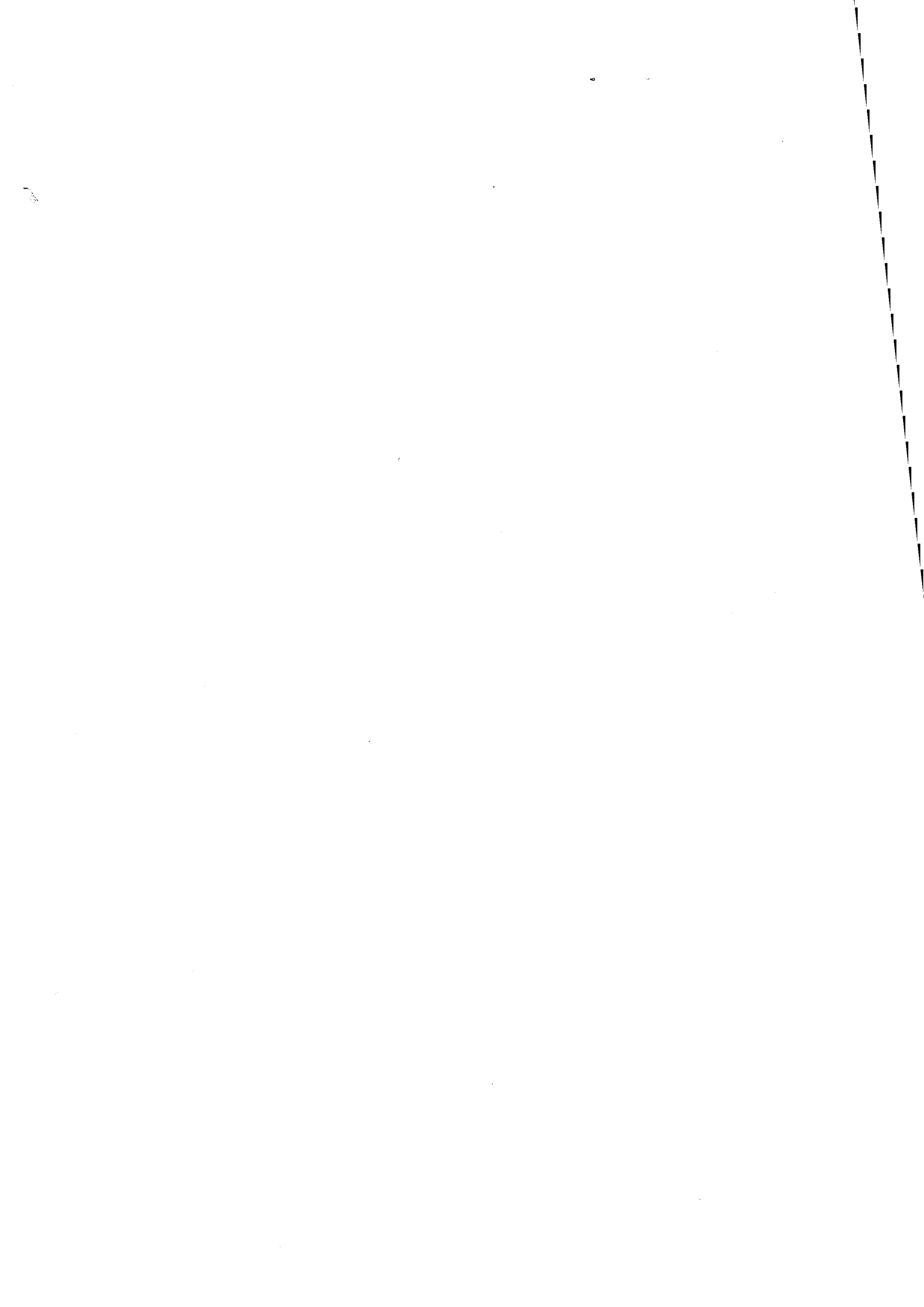
$$\text{avec : } f_k'^{i+1/2} = f_k^i + \frac{\Delta t}{2} g(f_{k-1}^i, f_k^i, f_{k+1}^i)$$

$$f_k''^{i+1/2} = f_k^i + \frac{\Delta t}{2} g(f_{k-1}'^{i+1/2}, f_k'^{i+1/2}, f_{k+1}'^{i+1/2})$$

$$f_k'^{i+1} = f_k^i + \Delta t g(f_{k-1}''^{i+1/2}, f_k''^{i+1/2}, f_{k+1}''^{i+1/2})$$







## ANNEXE N°5 : CONSTANTES ET PARAMETRES UTILISES LORS DE LA SIMULATION.

## 5.1-Constantes.

Sous ce terme, nous avons regroupé à la fois les constantes physiques, et les paramètres que nous avons déterminés à partir de nos résultats théoriques et expérimentaux et qui gardent la même valeur dans tous les cas de simulation.

## 5.1.1-Constantes physiques.

Ce sont les suivantes :

constante de Faraday  $F$  :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

constante des gaz parfaits  $R$  :  $R = 8,3143 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

tension normale standard du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  :  $E_1^0 = 0,337 \text{ V}$

tension normale standard du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  :  $E_3^0 = 0,520 \text{ V}$

volume molaire du cuivre :  $v = 7,092.10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

## 5.1.2-Constantes de simulation.

Elles sont classées en trois catégories :

## 5.1.2.1-Constantes cinétiques.

température :  $T = 298 \text{ K}$

coefficient de transfert de la réaction anodique :  $\alpha = 0,63$

coefficient de transfert de la réaction cathodique :  $\beta = 0,49$

constante de vitesse de la réaction anodique :  $k_{\text{oxy}} = 7,61.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$

constante de vitesse de la réaction cathodique :  $k_{\text{red}} = 1,69.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$

coefficient de diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  :  $D_{\text{diff}} = 5,23.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

## 5.1.2.2-Constantes relatives à la morphologie de l'interface.

amplitude initiale de la sinusoïde :  $b = 0,4.10^{-6} \text{ m}$

longueur d'onde de l'interface :  $\lambda = 15.10^{-6} \text{ m}$

## 5.1.2.3-Constantes relatives aux calculs numériques.

valeur de la constante  $\varphi$  lié au changement de variable :  $\varphi = 3$

valeur de la constante  $\psi$  liée au test de convergence du calcul des valeurs de l'interface :  $\psi = 10^{-3}$

intervalle de temps entre deux itérations :  $dt = 10 \text{ s}$

## 5.2-Paramètres.

Ces paramètres prennent des valeurs différentes selon la nature du régime cinétique.

### 5.2.1-Régime mixte de transfert-diffusion :

La liste se décompose en trois groupes en fonction de la nature des paramètres :

#### 5.2.1.1-Paramètres cinétiques.

épaisseur de la couche de diffusion :  $\delta = 28,5 \cdot 10^{-6}$  m

concentration dans la solution :  $C_0 = 1 \text{ mol.m}^{-3}$

valeurs initiales du potentiel E correspondant respectivement aux valeurs de la densité de courant dans l'ordre décroissant : 0,2705 , 0,2506 , 0,2040 , 0,1463 en V.

#### 5.2.1.2-Paramètres du maillage de la couche de diffusion.

nombre de points correspondant à l'échantillonnage de l'interface :  $n_y = 141$

nombre de points correspondant à l'échantillonnage de la couche de diffusion :  $n_x = 10$

#### 5.2.1.3-Paramètres relatifs aux calculs numériques.

valeur du paramètre d'optimisation de la discrétisation :

équation (1) :  $\theta = 0,5$

équation (2) :  $\theta = 1$

### 5.2.2-Régime pur de diffusion :

Comme précédemment, la liste des paramètres se décompose en trois groupes en fonction de leur nature.

#### 5.2.2.1-Paramètres cinétiques.

épaisseur de la couche de diffusion :  $\delta = 28,5 \cdot 10^{-6}$  m

concentration dans la solution :  $C_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-3}$

valeurs initiales du potentiel E correspondant respectivement aux valeurs de la densité de courant dans l'ordre décroissant : 0,1716 , 0,1674 , 0,1616 , 0,1496 en V.

#### 5.2.2.2-Paramètres du maillage de la couche de diffusion.

nombre de points correspondant à l'échantillonnage de l'interface :  $n_y = 141$

nombre de points correspondant à l'échantillonnage de la couche de diffusion :  $n_x = 10$

### 5.2.2.3-Paramètres relatifs aux calculs numériques.

valeur du paramètre d'optimisation de la discrétisation :

$$\text{équation (1)} : \theta = 0,5$$

### 5.2.3-Régime pur de transfert :

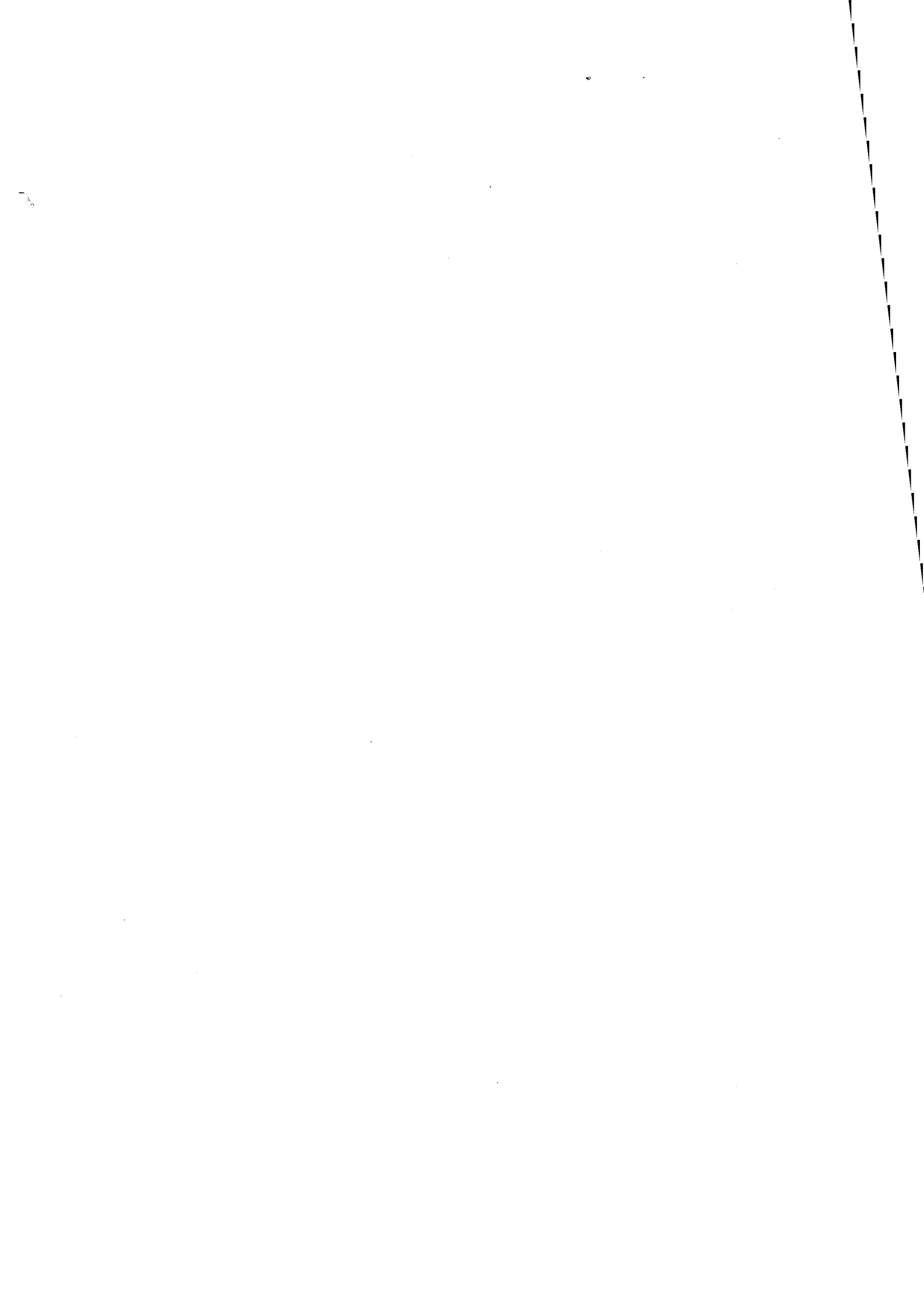
Pour ce régime cinétique, la liste se réduit à :

épaisseur de la couche de diffusion :  $\delta = 0$  m

concentration dans la solution :  $C_0 = 10 \text{ mol.m}^{-3}$

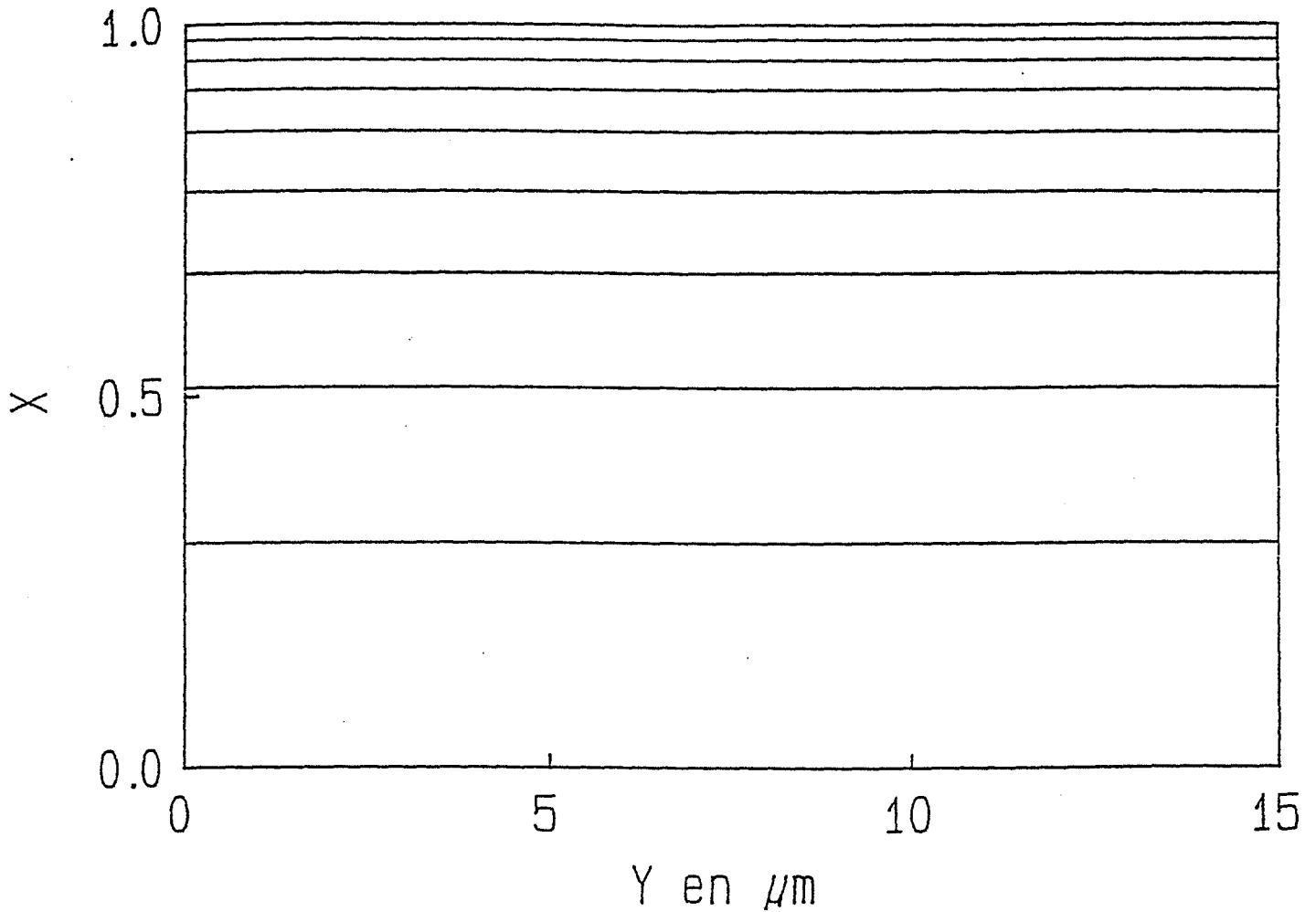
valeurs initiales du potentiel E correspondant respectivement aux valeurs de la densité de courant dans l'ordre décroissant : 0,2705 , 0,2560 , 0,2470 , 0,2320, 0,2040, 0,1463 en V.

nombre de points correspondant à l'échantillonnage de l'interface :  $n_y = 160$



## ANNEXE N° 6 : INFLUENCE SUR LE MAILLAGE DU CHANGEMENT DE VARIABLE.

Exemple de maillage de la couche de diffusion suivant l'axe des ordonnées : influence du coefficient  $\varphi$  sur la densité du maillage près de l'interface ( $\varphi = 3$ ,  $n_x = 10$ , l'interface correspond à  $X = 1$ , la limite externe de la couche de diffusion à  $X = 0$ ).

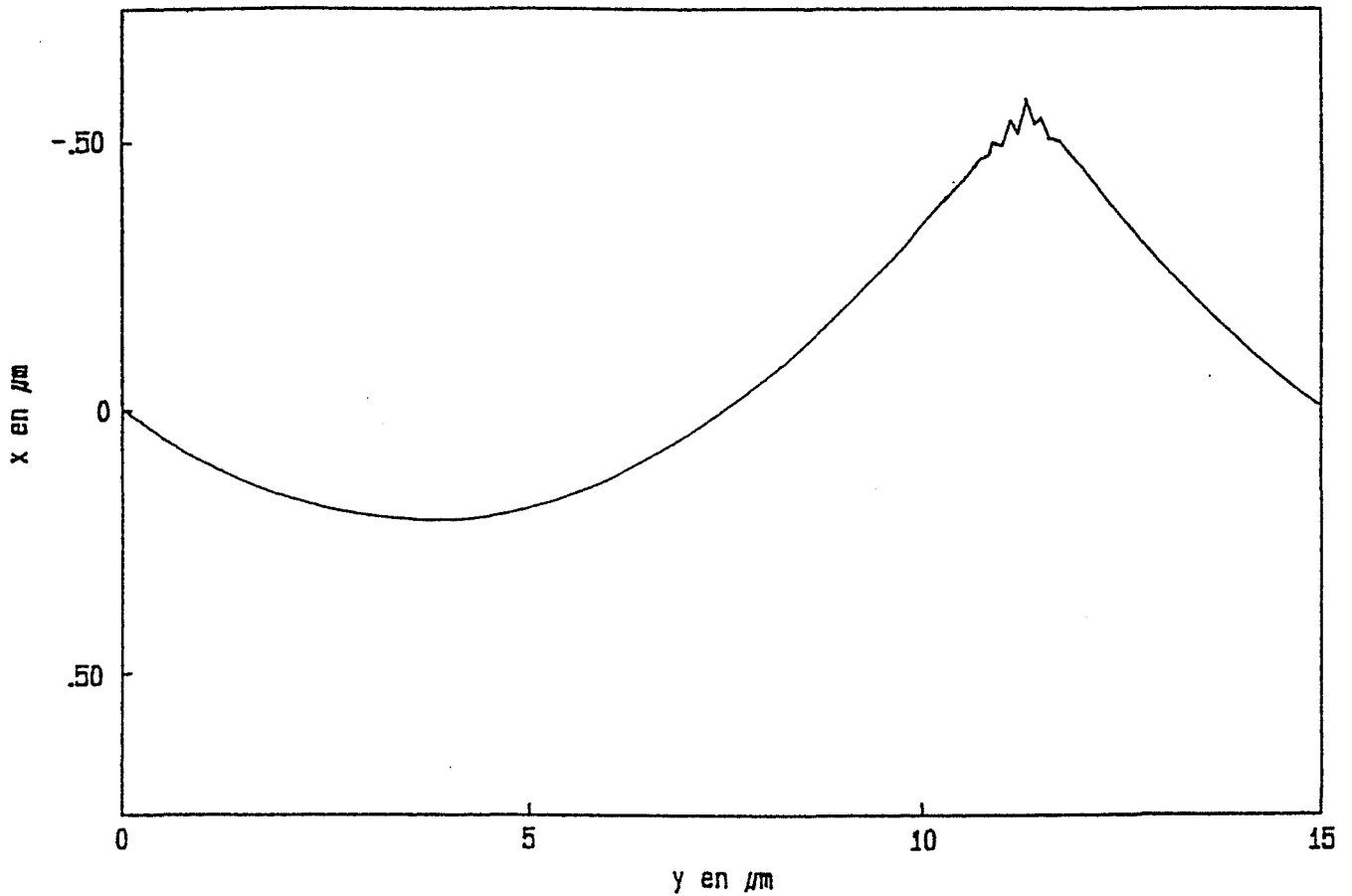


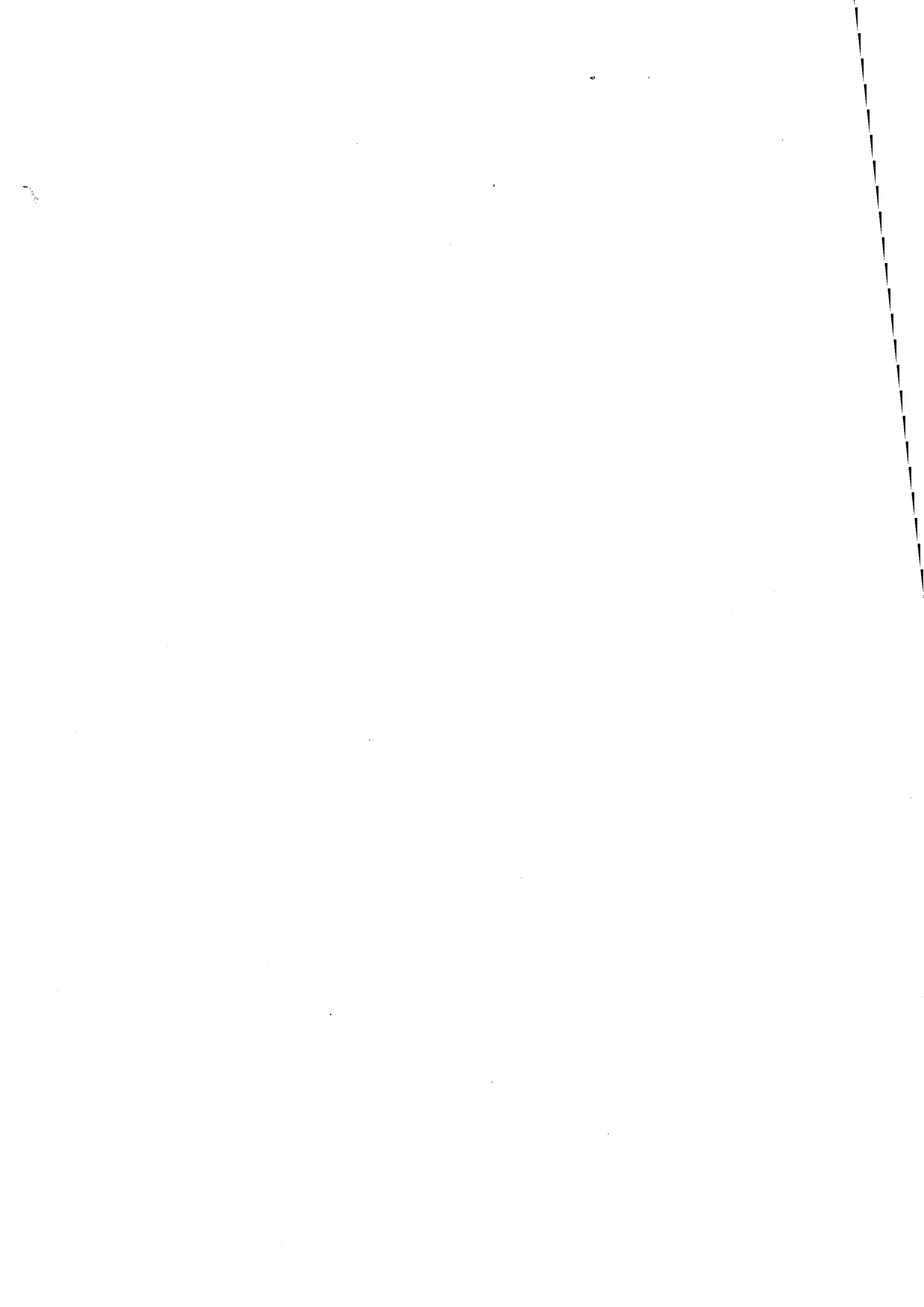




## ANNEXE N° 7 : EXEMPLE D'INSTABILITES NUMERIQUES.

Instabilités numériques apparues au cours de la simulation pour une dissolution anodique, dans le cas d'un régime pur de transfert ( $i = 0,632 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\gamma = 0 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ),





## ANNEXE N° 8 : BIBLIOGRAPHIE.

- [1] - C. Wagner : Oxidation of alloys involving noble metals ; J. Electrochem. Soc., 1956, n°103, 571.
- [2] - W.W. Mullins, R.F. Sekerka : Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy ; J. of Applied Physics, 1964, n°35, 44.
- [3] - J. Friedel : Instabilité d'une interface en présence de gradients de potentiel chimique ; J. Physique - Lettres, 1980, n°41, L-251.
- [4] - J.S. Langer : Instabilities and pattern formation in cristal growth ; Reviews of Modern Physics, 1980, n°52, 1.
- [5] - A.L. Coulet, B. Billia, I. Capella : Cell size of dilute binary alloys ; J. of Crystal Growth, 1981, n°51, 106.
- [6] - E. Nakache, M. Dupeyrat : Instabilités interfaciales liées à des réactions chimiques : un mécanisme réactionnel fondé sur une étude expérimentale ; J. de Chimie Physique, 1982, n°79, 563.
- [7] - A.L. Coulet : Stabilité de l'interface cristal-bain fondu d'un alliage binaire dilué ; J. de Chimie Physique, 1982, n°79, 799.
- [8] - B. Billia, A. Steinchen, A. Sanfeld, L. Capella : Thermodynamic stability of the solidification front during unidirectional growth from the melt ; J. Non-Equilib. Thermodyn., 1982, n°7, 221.
- [9] - G. Santarini : Théorie de l'instabilité interfaciale morphologique. Cas des phénomènes de dissolution et de dépôt. Première partie ; J. de Chimie Physique, 1985, 82, n°1.
- [10] - G. Santarini : Théorie de l'instabilité interfaciale morphologique. Cas des phénomènes de dissolution et de dépôt. Deuxième partie ; J. de Chimie Physique, 1985, 82, n°4.
- [11] - W.W. Mullins : Theory of thermal grooving ; J. of Applied Physics, 1957, n°28, 333.
- [12] - W.W. Mullins : The kinetics of grain boundary grooving in copper ; Acta Metallurgica, 1959, n°7, 163.
- [13] - W.W. Mullins : Grain boundary grooving by volume diffusion ; Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 1960, n°218, 354.
- [14] - J.Y. Boos : Etude de la corrosion intergranulaire de l'aluminium par l'eau pressurisée, et de ses relations avec la structure des joints de grains; Thèse Paris, 1971, n° C.N.R.S. : A.O.5807.
- [15] - L. Beaunier, M. Froment : Etude de la formation du sillon d'attaque intergranulaire à l'aide de bicristaux orientés d'acier inoxydable; C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 1974, n°278, 667.
- [16] - X.R. Qian, Y.T. Chou : Correlation between grain boundary corrosion and grain boundary energy in niobium bicrystals ; Philosophical Magazine A, 1982, n°45, 1075.
- [17] - D. Könneke, R. Lacman : The anodic dissolution of copper single crystals ; Electrochimica Acta, 1983, vol. 28, n°7, pp. 967-972.

[18] - C.N. Nanev : On the morphological instability of growing crystals - (1) Morphological peculiarities of the transition shapes of crystals in diffusion-controlled regime of growth ; Crystal Research and Technology, 1988, vol. 23, n°5, pp. 585-594.

[19] - R. Rashkov, C.N. Nanev : On the morphological instability of growing crystals - (2) Morphological instability of silver single crystals growing at high current densities ; Crystal Research and Technology, 1988, vol. 23, n°6, pp. 805-809.

[20] - K.I. Popov, M.G. Pavlovic, L.J. Pavlovic, M.I. Cekerevac, G.Z. Removic : Electrode surface coarsening in pulsating overpotential copper electrodeposition ; Surface and Coatings Technology, 1988, vol 34, n°3, pp. 355-363.

[21] - K.I. Popov, M.G. Pavlovic, L.J. Pavlovic, M.I. Cekerevac : Electrode surface coarsening in potentiostatic copper electrodeposition ; Surface and Coatings Technology, 1988, vol 35, n°1-2, pp. 39-45.

[22] - K.I. Popov, M.D. Maksimovic : Theory of the effect of electrodeposition at a periodically changing rate on the morphology of metal deposits ; Modern Aspects of Electrochemistry, 1989, vol 19, n°9, pp. 193-250.

[23] - S.I. Krichmar ; Elektrokimiya, 1965, n°1, p 609.

[24] - A.R. Despic, J.W. Diggle, J.O'M. Bockris ; J. Electrochem. Soc., 1968, n°115, p 507.

[25] - A.R. Despic, J.W. Diggle, J.O'M. Bockris ; J. Electrochem. Soc., 1969, n°116, p 1503.

[26] - A.R. Despic, K.I. Popov : Transport-controlled deposition and dissolution of metals ; Mod. Aspects Electrochem., 1972, n°7, p 199.

[27] - I. Bimaghra, J. Crousier : Dépôt électrolytique du cuivre à partir de solutions sulfuriques. Influence de la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  ; C. R. Acad. Sci. Paris, 1988, t. 307, série 2, pp. 13-16.

[28] - N. Kaneko, H. Nezu : Synergistic effects of adsorbed species on the surface morphology and crystal orientation of electrodeposited tin ; Journal of Applied Electrochemistry, 1989, vol 19, pp. 387-393.

[29] - G.L.M.K.S. Kahanda, M. Tomkiewicz : Morphological evolution in zinc electrodeposition ; J. Electrochem. Soc, 1989, vol 136, n°5, pp. 1497-1502.

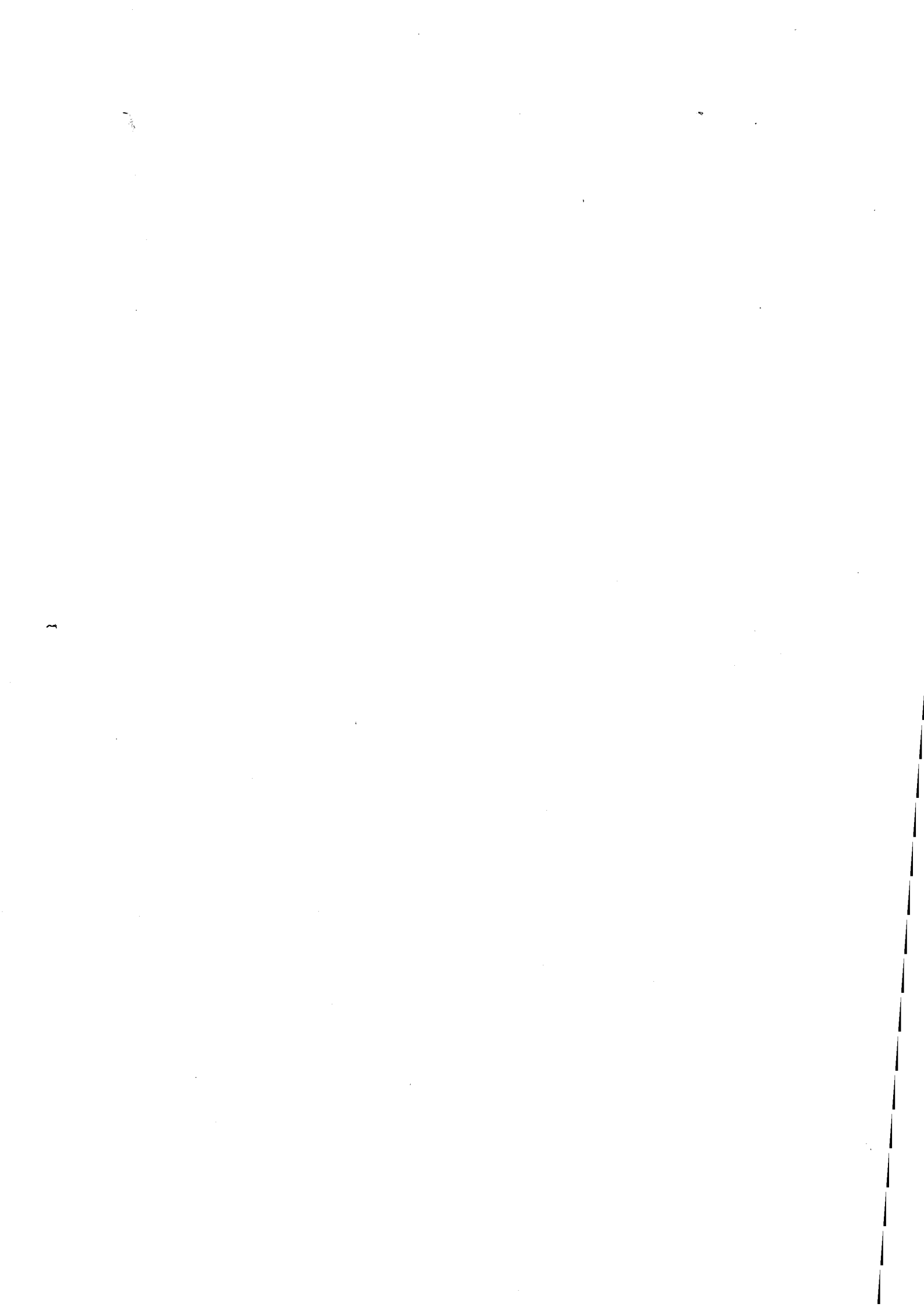
[30] - B. Sapoval, J.-N. Chazalviel : Electrical response of fractal and porous interfaces ; Physical Review A, 1988, vol 38, n°11, pp. 5867-5887.

[31] - R. de Levie : On the impedance of electrodes with rough interfaces ; J. Electroanal. Chem., 1989, n°261, pp. 1-9.

[32] - R. Alkire, T. Bergh : Predicting electrode shape change with use of finite element methods ; J. Electrochem. Soc., 1978, vol 125, n°12, pp. 1981-1988.

[33] - R. Sautebin, H. Froidevaux, D. Landolt : Theoretical and experimental modeling of surface leveling in ECM under primary current distribution conditions ; J. Electrochem. Soc., 1980, vol 127, n°5, pp. 1096-1100.

- [34] - G.A. Prentice, C.W. Tobias : Simulation of changing electrode profiles ; J. Electrochem. Soc., 1982, vol 129, n°1, pp. 78-85.
- [35] - G.A. Prentice, C.W. Tobias : Deposition and dissolution on sinusoidal electrodes ; J. Electrochem. Soc., 1982, vol 129, n°2, pp. 316-324.
- [36] - R. Sautebin, D. Landolt : Anodic levelling under secondary and tertiary current distribution conditions ; J. Electrochem. Soc., 1982, vol 129, n°5, pp. 946-953.
- [37] - C. Clerc, D. Landolt : On the theory of anodic levelling : FEM simulation of the influence of profile shape and cell geometry ; Electrochimica Acta, 1984, vol 29, n°6, pp. 787-795.
- [38] - C. Clerc, M. Datta, D. Landolt : On the theory of anodic levelling : Modèle experiments with triangular nickel profiles in chloride solution ; Electrochimica Acta, 1984, vol 29, n°10, pp. 1477-1486.
- [39] - C. Clerc, D. Landolt : On the theory of anodic levelling : behaviour of macroprofiles ; Electrochimica Acta, 1987, vol 32, n°10, pp. 1435-1441.
- [40] - J.M. Nigretto, M. Jozefowicz : La réduction électrochimique du cuivre sur électrodes métalliques ; Electrochimica Acta, 1971, vol 16, pp. 297-306.
- [41] - A.I. Molodov, G.N. Markosyan, V.V. Losev : Regularities of low-valency intermediate accumulation during a step-wise electrode process ; Electrochimica Acta, 1972, vol 17, pp. 701-721.
- [42] - Z.D. Stankovic : Electrochemical dissolution- and deposition kinetics of copper ; Erzmetall, 1983, vol 36, n°2, pp. 91-94.
- [43] - J. Besson : Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques ; Edition Ellipses.
- [44] - C. Gabrielli : Identification of electrochemical processes by frequency response analysis ; Technical Report Number 004/83. Solartron Instruments.
- [45] - J.C. Bavay : L'emploi de la mesure d'impédance électrochimique ; Document Usinor Chatillon.
- [46] - D. Wehbi, J.F. Quiniou, C. Roques-Carmes : Représentation tridimensionnelle des états de surface et détermination de critères spécifiques à l'aide d'un microscope mécanique à balayage ; Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, juin 1987.
- [47] - F. Wenger, R. Wiart : Influence de la structure cristalline du cuivre sur la cinétique de sa dissolution anodique en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ ; Journal de Chimie-Physique, 1974, n°10, p 1307.
- [48] - C. Cachet, I. Epelboin, M.Keddam et R.Wiart : The  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  system : an impedance modèle for nucleation and growth; Journal of Electroanalytical Chemistry, 1979, n°100, pp 745-757.
- [49] - F. Lenoir et R. Wiart : Etude du mécanisme de l'électrocristallisation de quelques métaux par une méthode d'impédance ; "Métaux, Corrosion, Industrie", n°557, janvier 1972 et 558, février 1972.
- [50] - R. Wiart, E. Lejay et F. Lenoir : Interfinisch 1972, Forster-Verlag, Zürich, 1973, p 84.
- [51] - E. Chassaing, R. Wiart : Epitaxial growth and electrode impedance of copper electrodeposits; Electrochimica Acta, 1984, vol.29, n°5, pp 649-660.





**Nom :** Jérôme JUTARD

**Titre :** **INSTABILITES INTERFACIALES MORPHOLOGIQUES.  
ETUDE DE L'EVOLUTION MORPHOLOGIQUE D'UNE ELECTRODE  
DE CUIVRE SOUMISE A UNE REACTION ELECTROCHIMIQUE.**

**Spécialité :** Génie des Procédés

**Mots clés :** Morphologie  
Interfaces  
Corrosion  
Cuivre  
Rugosimétrie  
Cinétique chimique  
Electrochimie  
Problème à frontière libre

**Résumé :**

L'étude de l'évolution morphologique d'une surface de cuivre plongée dans un électrolyte liquide est soumise à une dissolution anodique a été abordée selon les trois angles suivants.

La modélisation du problème et sa résolution analytique simplifiée ont permis d'introduire un outil de caractérisation et prédiction des instabilités morphologiques globales en fonction des constantes cinétiques associées à l'évolution du système.

Un modèle numérique a permis de préciser les rôles respectifs de la réaction d'interface, de la diffusion en phase liquide et de certains paramètres comme le rayon de courbure.

Enfin, l'évolution de la forme de l'interface cuivre-électrolyte a été caractérisée par microrugosimétrie à différentes échéances de temps pour des expériences de dissolution menées dans des conditions électrochimiques contrôlées.

Si les résultats expérimentaux obtenus ont permis de valider globalement la démarche analytique, les résultats numériques ont montré qu'elle ne pouvait pas rendre compte de toute la complexité des comportements observés. Ainsi, il apparaît que la simulation numérique peut constituer une aide précieuse pour la description des aspects morphologiques de l'évolution d'un système.