



HAL
open science

Contribution à l'étude du mécanisme d'incorporation de particules solides dans un dépôt électrolytique.

Anne Lavanant

► **To cite this version:**

Anne Lavanant. Contribution à l'étude du mécanisme d'incorporation de particules solides dans un dépôt électrolytique.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1991. Français. NNT : 1991PA066194 . tel-04217031

HAL Id: tel-04217031

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04217031>

Submitted on 25 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS 6

Spécialité :
Chimie-Métallurgie

présentée par

Anne LAVANANT

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la Thèse :

**Contribution à l'étude du mécanisme d'incorporation
de particules solides dans un dépôt électrolytique.**

Soutenue le 24 mai 1991

devant le Jury composé de :

MM.	C. FIAUD	Président
	J.P. CELIS	Examineur
	A. FOISSY	"
Mme	A. BATHELLIER	"
MM.	M. FROMENT	"
	G. MAURIN	"

à Yves,
à ma famille,

REMERCIEMENTS

C'est grâce à la Société P.S.A. et à l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie qui m'ont accordé une bourse de thèse, que j'ai pu entreprendre et mener à bien ce travail. Je remercie tout particulièrement Madame A. BATHÉLLIER qui a suscité cette étude de laboratoire. Son soutien, ses conseils et suggestions ont constitué pour moi une aide sûre et efficace.

Cette étude a été menée au sein du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, UPR15 du CNRS, dirigé par Monsieur M. FROMENT, à qui j'exprime ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour mes travaux de recherche.

Je suis très heureuse d'exprimer ici mes plus vifs remerciements aux membres du Jury, Messieurs C. FIAUD, A. FOISSY, M. FROMENT et J.P. CELIS, qui ont bien voulu examiner ce travail. C'est avec grand plaisir que j'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur G. MAÛRIN, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a constamment guidée et encouragée. J'ai conscience d'avoir tiré grand profit de l'aide et des conseils des membres du laboratoire et plus particulièrement Mesdames C. CACHET, J. SAUVINET, J. ZOPPAS et Messieurs C. DESLOUIS, C. GABRIELLI, F. HUET, H. TAKENOUTI, B. TRIBOLLET et R. WIART.

Je remercie Monsieur A. FOISSY et Mademoiselle N. DESBOIS du Laboratoire d'Electrochimie des Solides de Besançon pour leur collaboration efficace dans l'étude des suspensions. De même, l'analyse physicochimique des poudres de carbure de silicium n'a été possible que grâce au concours de Messieurs J.P. BONINO et M. VERELST du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de Toulouse. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de mes remerciements amicaux.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble du service technique pour leur aide matérielle et technique dans ce travail ; merci à Monsieur S. MAURO pour les illustrations.

J'exprime aussi ma gratitude envers Madame I. CHOQUET qui, avec une grande patience et une compétence efficace, a assuré la frappe de cette thèse.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux que je n'ai pas encore cités et qui ont contribué par leur bonne humeur à rendre mon séjour dans ce laboratoire agréable : Corinne, Eliane, Janine, Liana, Mama, Valérie, Didier, Jean-Louis, Messad, Patrick, Serge, H. Cachet.

RESUME

Cette étude s'intéresse à l'élaboration par voie électrochimique de revêtements composites métal/céramique tels que le Ni-SiC, déjà utilisé comme protection anti-usure. Le processus par lequel les particules mises en suspension viennent s'incorporer dans le métal en cours de croissance est généralement attribué à un phénomène d'adsorption.

Les diverses méthodes d'investigation électrochimique n'ont pas mis en évidence cette adsorption. Elles montrent que les particules ne perturbent pas la cinétique de cristallisation du nickel. La mesure spectrale du bruit électrochimique a permis de détecter la présence de celles-ci à l'interface.

En utilisant une électrode à disque tournant et en analysant la distribution spatiale de taux d'incorporation de particules de diverses granulométries, il a été mis en évidence que la concentration superficielle de particules résulte de la compétition entre d'une part un flux d'arrivée convecto diffusionnel pour les particules colloïdales ou convecto inertiel pour les particules microniques, et d'autre part un flux de départ régi par un processus d'éjection tangentielle. L'étape de fixation résultant de la décharge des cations adsorbés sur les particules, dépend principalement du potentiel mais est également affectée par les phénomènes hydrodynamiques. L'utilisation de gomme Xanthane accroît considérablement l'incorporation. Cela nous a amené à proposer une interprétation basée sur le rapport entre le temps de séjour de la particule et le temps nécessaire à la fixation de celle-ci.

ABSTRACT

This work deals with the elaboration of composite coatings, like nickel/silicium carbide, by cathodic electrodeposition from an electrolyte containing ceramic particles maintained in suspension. According to the literature, the particle incorporation process would be governed by an adsorption process.

By applying various electrochemical investigation methods, it is shown that the metal electrocrystallization process is not disturbed by the particles. Electrochemical noise analysis enables the detection of particles at the cathodic interface.

By using a rotating disc electrode and by analysing the local distribution of incorporated particles in the local matrix, it is shown that the particles surface concentration is mainly determined by the competition between the convecto diffusive (for colloidal particles) or convecto inertial (for micronic particles) arrival flow and the tangential ejection.

The incorporation rate can be significantly increased by modifying the hydrodynamic conditions owing to the addition of rheoactive compounds like the Xanthan gum. On the basis of the experimental results, the rate of incorporation is interpreted as an adjustment between fixation time and resident time.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
PREFACE	1
CHAPITRE I : TRAVAUX ANTERIEURS	7
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	51
CHAPITRE III : ELABORATION DE REVETEMENTS COMPOSITES Ni-SiC et Ni-CaF ₂	67
CHAPITRE IV : CARACTERISATION IN-SITU DE LA COUCHE DE PARTICULES ADSORBEES	91
CHAPITRE V : INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES	113
CONCLUSION	157
ANNEXE I : QUELQUES ELEMENTS DE PHYSIQUE DES SUSPENSIONS	161
ANNEXE II : ECOULEMENT D'UN LIQUIDE NEWTONIEN A PROXIMITE D'UN DISQUE TOURNANT	169
REFERENCES	173
TABLE DES MATIERES	177

PREFACE

La détérioration des surfaces de certaines pièces de moteurs due à l'usure à sec par microdébattement ou à l'érosion peut provoquer de graves incidents techniques ou des pertes de rendement importantes. Pour résoudre ces problèmes, deux solutions tendent à se développer : fabriquer les pièces dans de nouveaux matériaux possédant des propriétés de surface remarquables ou disposer sur les pièces des revêtements adéquats.

Plusieurs modes d'élaboration de revêtements sont possibles : la projection par plasma, l'application de différents traitements thermochimiques de diffusion tels que la cémentation ou la nitruration, le dépôt électroless ou le recours à des revêtements électrolytiques. Nous nous intéressons ici aux revêtements composites métal-céramique élaborés par voie électrochimique : lors de la réduction des ions métalliques à la cathode, des particules isolantes présentes dans la solution se trouveront intégrées au dépôt métallique.

De nombreux brevets ont été déposés sur les revêtements composites à matrice métallique. Jusqu'à présent, outre l'amélioration de la résistance à l'usure, trois autres types d'application ont été mentionnés :

- l'autolubrification, comme par exemple avec le dépôt électrolytique argent + graphite et nickel + alumine + PTFE [1,2] ;
- les applications nucléaires : absorption neutronique par des dépôts cuivre-carbure de bore [3] ;
- les revêtements abrasifs : fabrication d'outils de coupe contenant de fines particules de diamant [4].

Sans doute lié au développement du carbure de silicium dans l'industrie, le revêtement Ni-SiC connaît depuis une vingtaine d'années un brillant essor industriel, en particulier dans la branche automobile. Ces revêtements améliorent la résistance à l'abrasion des surfaces soumises à des frottements importants. Les essais d'abrasion (abrasimètre Taber) reportés en Figure 1 [5] montrent que le taux d'usure de ce revêtement est faible jusqu'à 500°C. Son utilisation dans les alésages de chemises et de cylindres en aluminium dans les moteurs en alliage léger a ouvert des possibilités intéressantes, notamment dans le cadre des économies d'énergie, déjà exploités en fabrication dans le groupe P.S.A. par Automobile Citroën [6]. Cela a permis d'atteindre un certain nombre d'objectifs :

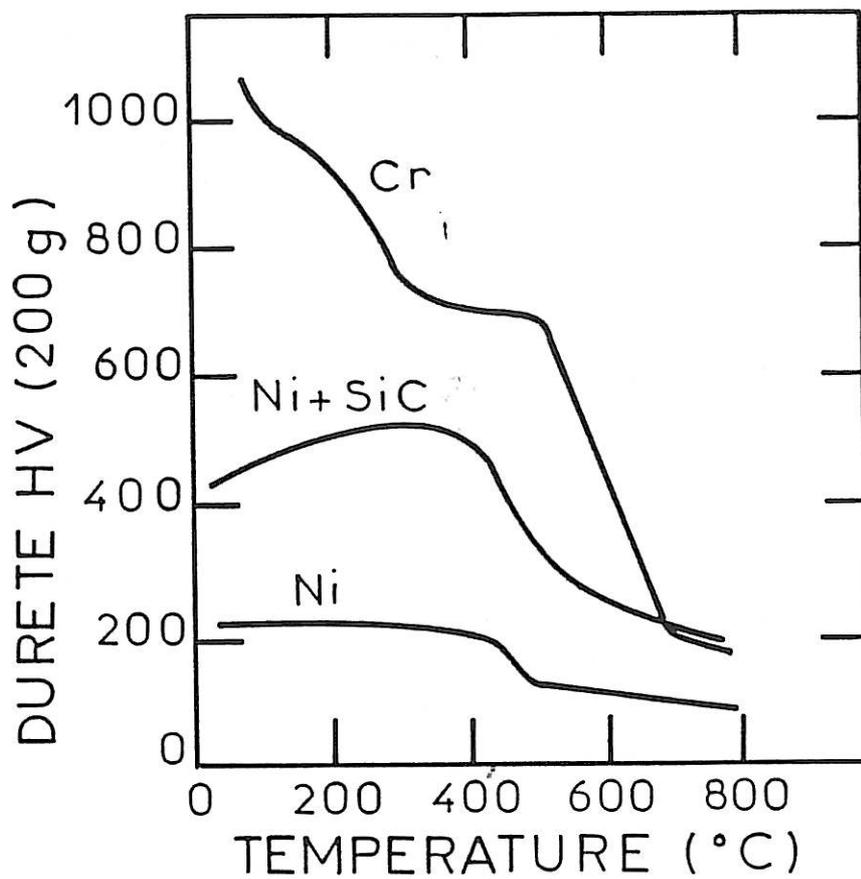


Figure 1 : Test d'abrasion Taber de composite Ni-SiC.

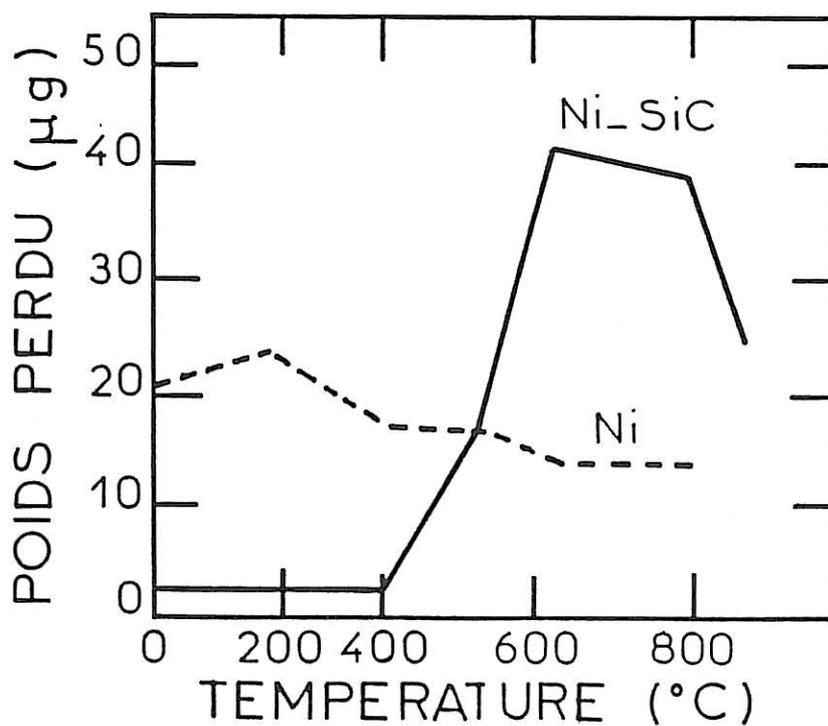


Figure 2 : Dureté de revêtements composites.

- un gain de poids (l'aluminium remplaçant la fonte permet un gain de 1,2 kg par moteur de Visa) ;
- un meilleur échange thermique (le meilleur refroidissement du moteur garantit la longévité du piston et des segments et permet d'utiliser un ventilateur plus petit et un radiateur plus petit) ;
- une simplification de la segmentation ;
- une économie dans la fabrication de blocs moteurs par la possibilité d'augmenter le nombre d'alésages possibles dans un même bloc.

Un revêtement électrolytique de chrome aurait pu également remplir ce cahier des charges, il possède en effet un très bon coefficient de frottement et une dureté supérieure au Ni-SiC (Figure 2) [5]. Il est cependant très peu mouillable (mauvaise rétention d'huile), aussi cherche-t-on parfois à lui conférer une certaine porosité.

Le nickel pur offre un coefficient de frottement moins favorable, il a par contre une meilleure mouillabilité. La présence des inclusions améliore notablement le coefficient de frottement global du revêtement par rapport au nickel seul. Elle rend surtout le revêtement particulièrement résistant au grippage et à l'usure, même à température élevée. De plus, la technique de nickelage est plus souple d'utilisation que celle du chromage : la neutralisation des effluents chromiques est plus longue et plus coûteuse que celles des effluents de nickel, elle permet aussi, mieux que celle du chromage, de faire varier certaines caractéristiques mécaniques importantes, telles que l'état des contraintes et la dureté à chaud. Le nickel est également un matériau moins stratégique que le chrome. Tous ces avantages ont contribué au développement important de revêtements à base de nickel dans les années 1970.

En réduisant le poids du groupe motopropulseur, l'utilisation de ces revêtements a permis de diminuer la consommation en carburant.

Ceci illustre que des revêtements composites bien choisis déposés par voie électrolytique sont un bon moyen (peu coûteux et facile à mettre en oeuvre) de modifier et d'améliorer les propriétés de surface d'un matériau. Par exemple, chez P.S.A., il a été décidé d'utiliser le savoir-faire Ni-SiC pour étendre ce procédé à d'autres particules (en particulier particules solides à faible coefficient de

frottement) afin d'essayer de diminuer le coefficient de friction des revêtements usuels. Les travaux réalisés par D.J. Kenton [7] montrent que, dans le cas d'un dépôt de nickel-SiC chimique, l'incorporation de CaF_2 à ce composite diminue le coefficient de friction. La résistance à l'usure Ni-SiC CaF_2 chimique est également meilleure que celle de Ni-SiC. Il est donc intéressant, a priori, de pouvoir incorporer du CaF_2 au revêtement Ni-SiC afin d'améliorer ses propriétés de surface.

Cependant, si l'on arrive bien pour l'instant à introduire du CaF_2 dans un dépôt de nickel chimique, les premiers essais de revêtements électrolytiques contenant du CaF_2 se sont soldés par un échec, les particules refusant de s'incorporer dans le dépôt métallique, pour des raisons mal comprises.

Cet exemple illustre le fait que de nos jours l'utilisation des revêtements électrolytiques composites et son extension à d'autres secteurs d'activité sont désormais freinées par un manque de connaissances fondamentales sur le mécanisme d'incorporation d'une particule de faible conductivité dans un dépôt métallique.

La première partie est une revue bibliographique sur l'élaboration de revêtements composites par voie électrolytique. Etant donné la grande variété de systèmes expérimentaux et la disparité des conditions opératoires, nous nous sommes efforcés de classer les résultats en fonction de paramètres mis en jeu dans chaque cas afin de tenter de dégager certains effets spécifiques. Nous présentons également de façon critique les diverses hypothèses qui ont été avancées jusqu'à présent pour expliquer le processus d'incorporation des particules solides.

Les interprétations théoriques ont été jusqu'à présent peu nombreuses. A l'heure actuelle, le mécanisme n'est encore que partiellement élucidé. Les variations du taux d'incorporation α en fonction de la concentration C dont l'allure varie peu suivant les systèmes étudiés servent de base au principal modèle théorique. Gugliemi (1972) [8] a montré que le processus d'incorporation des particules solides dans un dépôt métallique pouvait se modéliser par une phase d'adsorption assimilable à un processus de Langmuir et une phase de fixation résultant de la décharge électrochimique des cations adsorbés. Cependant, ce modèle présente quelques limites : il n'est pas utilisable dans le cas de dépôts partiellement régis par le transport (cuivre) et ne permet pas de rendre compte de

l'influence des conditions hydrodynamiques dont les récents résultats expérimentaux montrent l'importance.

Les dernières tentatives de modélisation (Buelens) [9] ont donc cherché à formaliser d'une part l'influence relative du contrôle par le transport de matière par rapport au transfert de charge et d'autre part le rôle des conditions hydrodynamiques (ce dernier n'ayant été toutefois que faiblement étudié).

Après avoir présenté dans un deuxième chapitre la mise au point du dispositif expérimental et les principales méthodes d'analyse, notre travail a donc été divisé en trois parties :

1) Etude de la possibilité de déposer simultanément soit du SiC soit du CaF₂ avec du nickel sur une électrode tournante (Chapitre III).

2) Caractériser la couche de particules adsorbées à l'électrode. En effet, les deux modèles font appel à un processus d'adsorption sur la surface du métal. Il nous a paru intéressant d'appliquer des méthodes électrochimiques in-situ afin de détecter ce phénomène (Chapitre IV).

3) Etudier l'influence des conditions hydrodynamiques en utilisant une électrode à disque tournant (Chapitre V).

L'annexe I rappelle quelques éléments de physique des suspensions. L'annexe II fournit l'expression de la vitesse du liquide à proximité du disque tournant.

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS

Preliminaire

Les revêtements électrolytiques métal-céramique se sont développés de manière empirique. La littérature, essentiellement technique [3,10], donne une masse de données importante sur des systèmes très variés, où il n'est pas toujours facile de dégager des idées générales. Nous allons résumer ces informations un peu artificiellement en les exposant en deux paragraphes, ce qui pourra entraîner parfois quelques redites. Dans le premier paragraphe, nous exposons les résultats les plus significatifs en les classant en fonction des paramètres expérimentaux qui ont été explorés. Notre objectif est ainsi de tenter, à partir de cette présentation, de mettre en évidence l'effet spécifique de chaque paramètre sur le taux d'incorporation (cependant, les paramètres expérimentaux étant très nombreux, le lecteur peut commencer directement par le bilan des travaux antérieurs). Dans la seconde partie, nous allons présenter les quelques modèles de processus de codéposition qui ont été proposés. Nous en ferons des commentaires critiques sur la base de nos propres réflexions et de l'analyse de ces résultats expérimentaux.

I.1. RESULTATS ANTERIEURS

L'exposé des principaux facteurs ayant une influence sur la composition du revêtement est divisé en trois parties. Tout d'abord, ce seront les paramètres liés à la phase dispersée (les particules solides). Nous nous intéresserons ensuite à ceux de la phase continue (l'électrolyte). Dans un dernier temps, nous analyserons l'influence des conditions opératoires (densité de courant, température, agitation) sur la composition du revêtement.

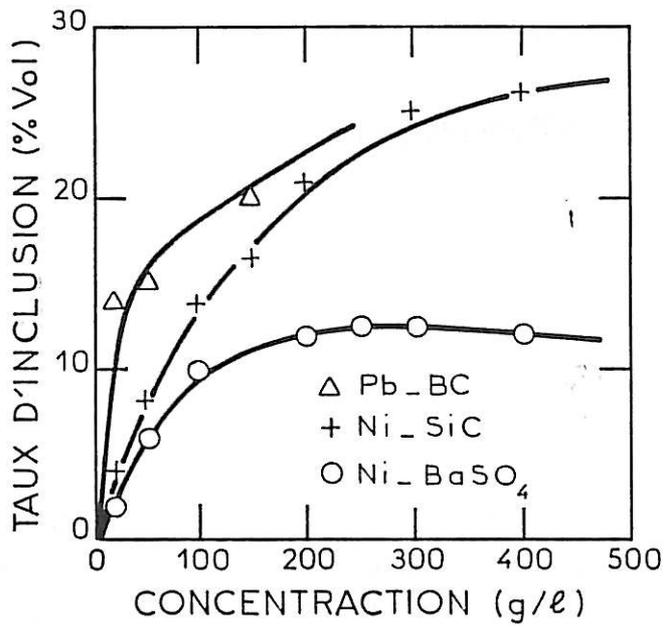


Figure 1.1. : Revêtements composites à base de nickel [12,13] et de plomb [14].

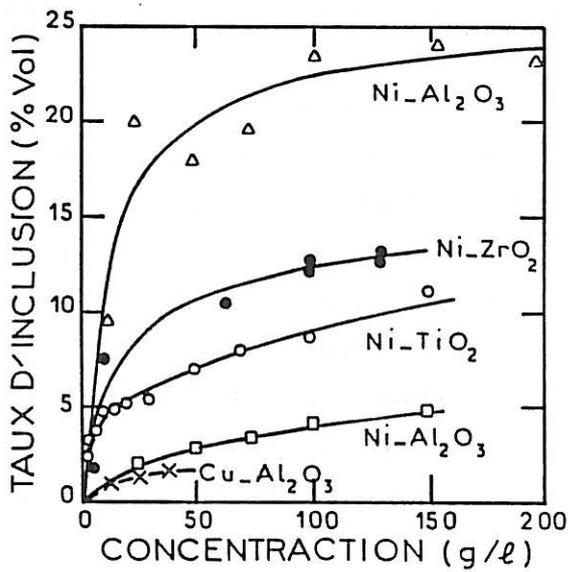


Figure 1.2. : Revêtements composites à base de nickel [15,16] et de cuivre [17].

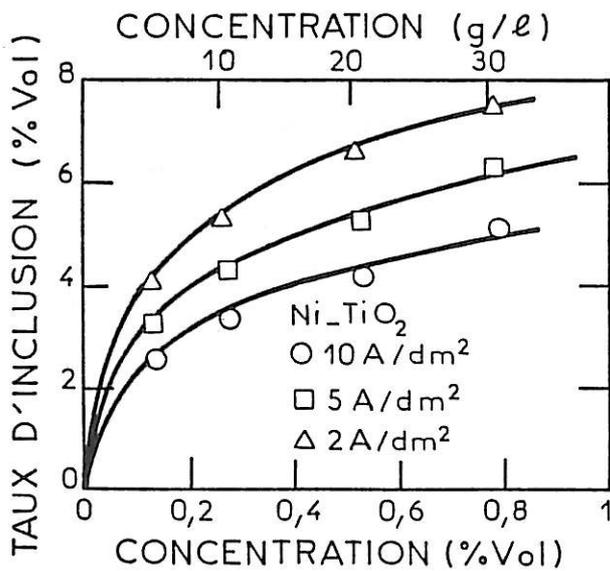


Figure 1.3. : Revêtements composites à base de nickel [8].

I.1.1. Phase dispersée

Ce sont bien sûr en premier lieu les propriétés du revêtement composite que l'on souhaite obtenir qui régissent le choix du matériau constituant les particules. Cependant, il existe quelques contraintes physiques qui limitent les possibilités. Le matériau choisi doit être insoluble dans le bain d'électrolyse. Il doit être mouillable par le même bain. De nombreux matériaux ont été utilisés allant d'éléments minéraux durs tels que le diamant ou tendres tel que le graphite jusqu'à des matériaux synthétiques tel que le téflon. Ce dernier présente toutefois des problèmes de mouillabilité. La littérature considère quatre paramètres jouant un rôle dans la codéposition : la concentration, la granulométrie, la conductivité des particules ainsi que (selon certains auteurs) la charge de surface de la particule.

I.1.1.1. Concentration en particules dans le bain

La concentration en particules dans le bain C (lorsque l'unité est g/l) ou C_V (lorsque l'unité est en pourcentage volumique) a une influence majeure sur le taux d'incorporation. C'est le paramètre utilisé en pratique pour contrôler le taux d'incorporation, les autres paramètres étant le plus souvent fixes (agitation, densité de courant...). La relation entre le taux d'incorporation en volume α_V dans le composite et la concentration de particules C dans le bain a donc souvent été étudiée. α_V est évidemment toujours une fonction croissante de C , quels que soient le métal déposé et la phase dispersée (Figures I.1. à I.3.). D'une façon générale $\alpha_V = f(C)$ possède une limite asymptotique, qui est généralement atteinte quand C excède 30% en volume dans le bain. Par exemple, Metzger [12] observe un taux maximal de 10% en poids de SiC, soit environ 30% en volume dans un dépôt de nickel. Cette valeur est atteinte pour une suspension extrêmement concentrée ($C = 500 \text{ g/l}$) (Figure I.1.). Expérimentalement, il est rare que la concentration en particules dépasse 350g/l. En effet, à partir d'une telle valeur, les expérimentateurs rencontrent des problèmes techniques, liés à l'homogénéisation de la suspension. La viscosité de la solution devient importante (Annexe I). Les problèmes de coagulation augmentent. Les particules sont difficiles à maintenir en suspension dans certains installations.

Nous avons rassemblé, à travers les figures I.1. à I.3. une série de résultats portant sur des revêtements de cuivre, de nickel et de plomb. Ces résultats montrent que la fonction $\alpha_V(C)$ est très variable suivant la particule incorporée [13,14] (Figure 1), le métal déposé [15,16,8] (Figure 2), mais aussi suivant la densité

de courant [8] (Figure 3). La comparaison des courbes Ni-Al₂O₃ (Figure 3) montre que pour un même revêtement nickel-alumine, les résultats obtenus par différents expérimentateurs sont très différents. Hayashi [15] (Figure I.1.) obtient à 100g/l un taux d'inclusion de 23% en volume, alors que Sautter [16] n'en obtient que 4%. Il est difficile d'expliquer la différence : Hayashi a utilisé de l'alumine α de diamètre 3 à 5 μ m, Sautter une alumine ($\alpha + \gamma$) de granulométrie 0,01 à 0,04 μ m. La différence de taux d'incorporation peut être due soit à la différence de structure cristalline, de granulométrie, de pH, de température, voire d'agitation ou de géométrie de la cellule d'électrolyse.

Par contre, les résultats observés par Hayashi [15] et Gugliemi [8] (Figures I.2. et I.3.) sur l'incorporation de dioxyde de titane dans un revêtement de nickel sont analogues, malgré la différence de composition du bain (Hayashi utilise un bain de Watts, Gugliemi un bain à base de sulfamate de nickel). Ils ont pourtant utilisé des particules solides de provenance et de granulométrie différentes : Hayashi utilise du TiO₂ dispersé de granulométrie 0,3 à 0,5 μ m alors que la taille moyenne des particules de Gugliemi est de 1 μ m de diamètre. La structure cristalline semble donc avoir une influence sur le taux d'incorporation.

La connaissance des courbes $\alpha = f(C)$ a une importance à la fois expérimentale et théorique. Nous verrons que c'est sur la base de l'allure des courbes $\alpha = f(C)$, et notamment sur l'effet de saturation, que repose l'hypothèse d'un phénomène d'adsorption de type Langmuir.

I.1.1.2. *Granulométrie des particules solides*

Selon la littérature, la granulométrie des particules codéposées varie de 0,01 à 50 μ m. Peu de travaux ont étudié l'influence de la granulométrie sur le taux d'inclusion. Certains constatent qu'en dessous de 8 μ m, plus la granulométrie est faible, plus le taux d'inclusion est faible (communication P.S.A.). Chen [19] montra qu'en diminuant la taille des particules de α -Al₂O₃, on diminue le taux d'incorporation d'alumine dans un dépôt de cuivre. D'autres [18] (Figure I.8) montrent que les particules de taille supérieure à 10 μ m s'incorporent plus difficilement. Metzger [12] a également étudié l'influence du diamètre des particules de taille supérieure au micron. Il observe de faibles variations non monotones du taux d'incorporation en fonction de la granulométrie. Nous ne connaissons pas, pour l'instant, l'influence du diamètre des particules lorsque celui-ci est submicromique ou de l'ordre du micron.

Nous pourrions expliquer par exemple une partie des différences de taux d'incorporation observées entre Al_2O_3 (10% en poids), ZrO_2 (7,8% en poids) et TiO_2 (4,7% en poids), par une différence de granulométrie. Hayashi a utilisé une alumine de diamètre 3 à $5\mu\text{m}$, une zircone de diamètre $3\mu\text{m}$ et un dioxyde de titane de diamètre 0,3- $0,5\mu\text{m}$. C'est pourquoi il serait intéressant de réaliser une série d'expériences faisant varier le diamètre des particules sans modifier la nature de la particule solide, afin de déterminer quelle est l'influence réelle de la granulométrie sur le taux d'incorporation.

I.1.1.3. *Conductivité*

D'une façon naïve, on pourrait croire qu'il est plus aisé de déposer des particules conductrices que des particules isolantes. Foster et Cameron [20] comparèrent donc l'incorporation du SiC et de carbure de chrome Cr_3C_2 dans du cobalt. Ils constatèrent que le mécanisme d'incorporation était différent suivant la conductivité de la particule. Le carbure de chrome est enveloppé par un dépôt métallique très rapidement après son adsorption, alors que dans le cas du SiC, le métal englobe progressivement la particule à sa base. En effet, lorsque la particule solide est suffisamment conductrice et inerte envers le métal déposé, sa surface prend le même potentiel que la cathode une fois en contact avec elle. Les cations métalliques peuvent donc se déposer indifféremment sur toute la surface de la particule ou sur la surface du substrat métallique. La particule est alors encapsulée par le métal [21]. Ce phénomène va donc déplacer le front de croissance du niveau du substrat au niveau du sommet des particules, ce qui donne lieu rapidement à une structure d'ensemble très irrégulière. La présence des particules induit donc la formation de protubérances ou nodules voire même de véritables dendrites hétérogènes, phénomène extrêmement préjudiciable à la qualité d'ensemble du dépôt (Figure I.4).

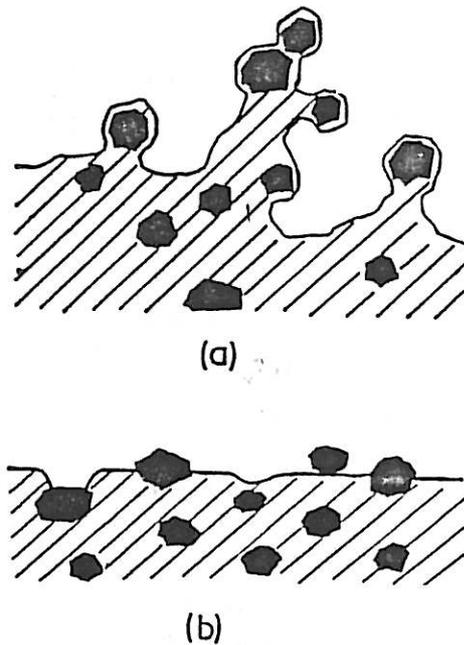


Figure 1.4. : Profil de surface d'un revêtement élaboré à base de particules conductrices (a) et non-conductrices (b).

Le mécanisme d'incorporation de particules non conductrices est différent. Il n'y a pas de phénomène de nodulation, les taux d'incorporation sont plus faibles. En effet, le métal ne se dépose pas sur le sommet des particules. Elles sont progressivement enfouies par le front de métal à partir de leur base en contact avec le dépôt. Seules les particules de faible conductivité permettent l'obtention de revêtements homogènes ayant des propriétés mécaniques intéressantes.

I.1.1.4. La charge de la particule

Si l'on suppose qu'une interaction électrostatique entre la particule et l'électrode est nécessaire à la fixation de la particule, il devient naturel de s'intéresser à la charge de surface des particules en solution. On affirme souvent que la particule pour être incorporée à la cathode devrait avoir une charge de surface positive en solution. Plusieurs expérimentateurs ont testé la validité de cette hypothèse par mesure de la densité de charge de surface des particules.

D'une manière générale, la charge d'un minéral dépend de sa structure superficielle, des échanges ioniques entre la surface et la solution, et de l'adsorption des espèces dissoutes. La densité de charge de surface σ_0 , supposée isotrope, s'écrit :

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{M^+} - \Gamma_{M^-})$$

où F : Faraday
 σ_0 : densité de charge de surface
 Γ_{M+}, Γ_{M-} représentent les excès de surface des espèces chargées positivement et négativement.

La charge de surface des particules en solution dépend de l'affinité des molécules pour la surface du minéral. Cette affinité dépend elle-même de paramètres tels que la structure cristalline de la particule en surface.

La quantité d'espèces adsorbées peut être mesurée par dosage potentiométrique. Quand ce n'est pas possible, la seule information dont on dispose est alors le potentiel zéta ζ obtenu à partir de la mobilité électrophorétique ou de la mesure au potentiel d'écoulement (Annexe I). (La charge de la couche diffuse en solution diluée est en effet relié à ζ)

Cependant, la validation de l'existence d'une interaction de nature électrostatique entre la particule et la cathode est délicate parce que la charge ne peut être mesurée que dans un milieu faiblement ionisé de façon à ne pas être gêné par les problèmes d'écrantage de potentiel. Or, les électrolytes utilisés habituellement pour la fabrication des revêtements sont des milieux de force ionique élevée. La charge de surface de la particule avec son cortège d'ions adsorbés n'y est plus mesurable. Selon la théorie DLVO (Annexe I), cette charge est rapidement écrantée et ne peut pas être la cause d'un mécanisme électrophorétique. Cependant, la nature de la couche d'ions adsorbés sur les particules peut avoir une importance cruciale dans les phénomènes qui se produisent dans la double couche électrochimique, à la surface du dépôt.

Snaith et Groves [22] ont, les premiers, réalisé des mesures de potentiel zéta, du SiC et du bromure de chrome CrBr en milieu de sulfate de cuivre dilué. Le carbure de silicium a en solution de sulfate de cuivre un potentiel zéta très négatif. Cette valeur diminue en valeur absolue lorsque la concentration de sulfate de cuivre augmente. Le CrBr a dans le même milieu un potentiel zéta légèrement positif, dont la valeur absolue augmente lorsque la concentration de sulfate de cuivre s'élève. En extrapolant ces résultats aux forces ioniques élevées (ce qui est plutôt aventureux) ils trouvent un potentiel zéta de +20mV pour le SiC, et une valeur de +90mV pour le CrBr en bain de sulfate de cuivre. Ils concluent donc qu'il est nécessaire que la particule ait une charge positive en solution grâce à la présence de cations adsorbés pour qu'il y ait incorporation.

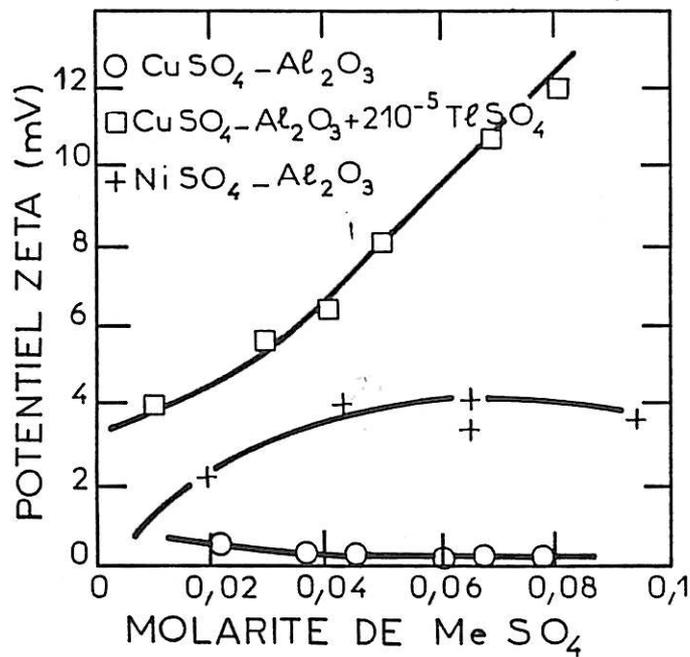


Figure 1.5. : Mesure de potentiel zéta d'alumine en fonction de la molarité en CuSO₄ ou NiSO₄ [22] .

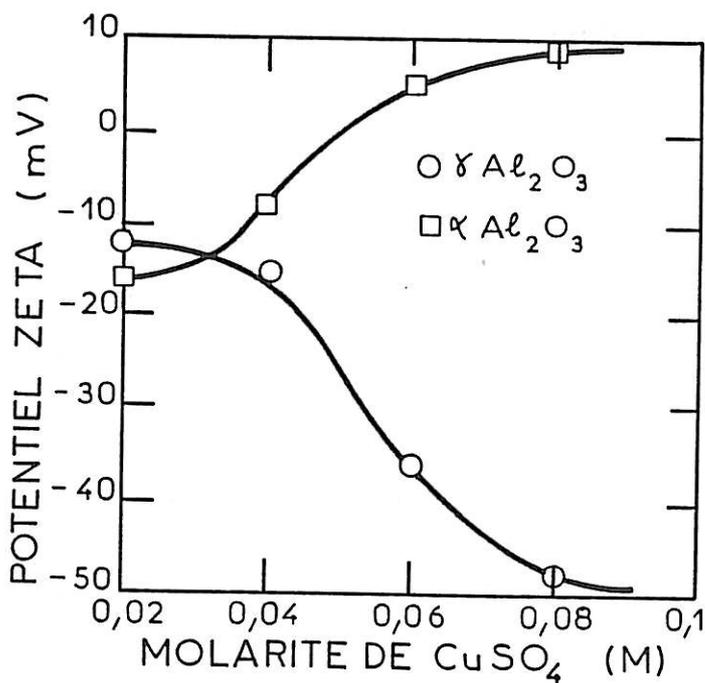


Figure 1.6. : Mesure de potentiel zéta d'alumine en fonction de la molarité en CuSO₄ [24] .

Kariapper et Foster [23] viendront renforcer cette théorie en tentant d'expliquer l'action de promoteurs tels que le sulfate de thallium et le sulfate de rubidium par mesure de potentiel zéta. Ces mesures (Figure I.5) montrent en effet que la présence de sulfate de thallium confère à l'alumine une valeur positive beaucoup plus élevée. A $[\text{CuSO}_4] = 0,06\text{M}$, $\zeta = +0,2\text{mV}$ alors qu'avec du sulfate de thallium, le potentiel zéta est de 10mV . De même, ils montrent que la valeur du potentiel zéta de l'alumine est plus élevé en milieu sulfate de nickel qu'en milieu sulfate de cuivre (l'adsorption de cations métalliques est faible en milieu sulfate de cuivre). Or, l'alumine ne s'incorpore pas à partir d'un bain de sulfate de cuivre contrairement au bain de sulfate de nickel. Ils concluent à partir de ces résultats que la particule devrait avoir une charge positive en solution grâce à l'adsorption de cations métalliques pour qu'il y ait formation de composites à partir d'électrolytes acides.

De même, Lee et Wan [24] expliquent la différence d'incorporation entre l'alumine γ et l'alumine α par une différence de charge de surface (Figure I.6). En milieu sulfate de cuivre $0,06\text{M}$, l'alumine α a un potentiel zéta positif alors que celui de l'alumine γ est négatif. Ils montrent que cette différence provient des affinités différentes des anions pour ces deux particules solides. Cependant, les récents travaux de Foissy montrent qu'une particule de potentiel zéta fortement positif (CaF_2) ne s'incorpore pas, alors que le SiC , qui a un potentiel zéta négatif, s'incorpore en quantité élevée.

Cette dernière étude montre que le signe de la charge électrique des particules n'est pas un paramètre rédhibitoire (signe négatif), ni obligatoire (signe positif) pour obtenir des revêtements composites par voie électrolytique.

Il semble que l'élément important soit plutôt la quantité de cations adsorbés à la surface des particules que la charge globale de la particule (Celle résultant de l'adsorption d'anions et de cations). C'est l'hypothèse de base de Buelens, à savoir qu'il faut qu'il y ait un certain nombre de cations métalliques adsorbés qui soient réduits pour que la particule soit incorporée au dépôt métallique.

I.1.2. Phase continue

A priori n'importe quel métal pouvant être déposé par voie électrolytique peut servir de matrice métallique à un composite. Cependant, les applications industrielles ont concerné seulement quelques métaux tels que Ni, Co, Cu et

quelques alliages Ni-Co ou Ni-Zn. Parmi les paramètres liés à l'électrolyte, les plus étudiés ont été le pH et l'ajout d'additifs. Paradoxalement, la composition de base du bain n'a pas fait l'objet de recherches détaillées. Il ressort de l'examen de la littérature que la plupart des auteurs prennent des compositions de bain très classiques, qui ont fait leurs preuves pour préparer des revêtements purement métalliques. Ainsi pour le nickel, on a utilisé les bains au sulfamate de nickel, ou de sulfate de nickel (bain de Watts). Ces compositions ont été mises au point pour obtenir des dépôts de nickel de bonne qualité avec des fortes densités de courant. Après avoir décrit l'effet du pH, nous rappellerons les comparaisons faites entre les différents bains puis l'effet de quelques additifs.

1.1.2.1. *pH*

L'effet du pH de l'électrolyte a été étudié par de nombreux auteurs. Son influence varie suivant les particules solides, les électrolytes et les modes opératoires (Figures I.7 et I.8) [13,15,16,25]. Pour Martin et Williams [26], le taux d'incorporation de particules solides lubrifiantes augmente avec le pH, alors que les particules réfractaires sont par contre peu influencées par le pH. Dans de nombreux cas cependant (Al_2O_3 dans Watts, particules solides dans cuivre), une diminution du pH augmente le taux d'incorporation. Hayashi [15] attribue ce phénomène à une modification de charge de surface des particules : le pH diminuant, l'adsorption des protons à la surface des oxydes est plus élevée et provoque une augmentation de la charge de surface des oxydes. L'attraction, supposée électrostatique, entre la particule et la cathode serait donc accrue. Cette séduisante théorie semble peu vraisemblable compte tenu de la force ionique du milieu et des arguments du paragraphe I.1.1.4. Néanmoins, il est probable qu'une modification de pH perturbe la composition de la couche ionique adsorbée sur les particules.

D'autres (Tomaszewski [13], Foster [23], Sautter [16]) mettent l'accent sur une modification du rendement cathodique du dépôt métallique suivant le pH. Selon Tomaszewski, un faible rendement est néfaste à l'incorporation de particules solides. En effet, il a observé expérimentalement qu'en bain de sulfate de cuivre acide, une diminution du pH provoquait une augmentation d'incorporation d'alumine, alors qu'en bain de nickelage acide, une diminution du pH provoque une diminution d'incorporation. Or, un faible pH diminue le rendement d'un bain de nickelage, mais augmente celui d'un bain de cuivre. Ce parallélisme entre rendement et taux d'incorporation est troublant et peu compréhensible.

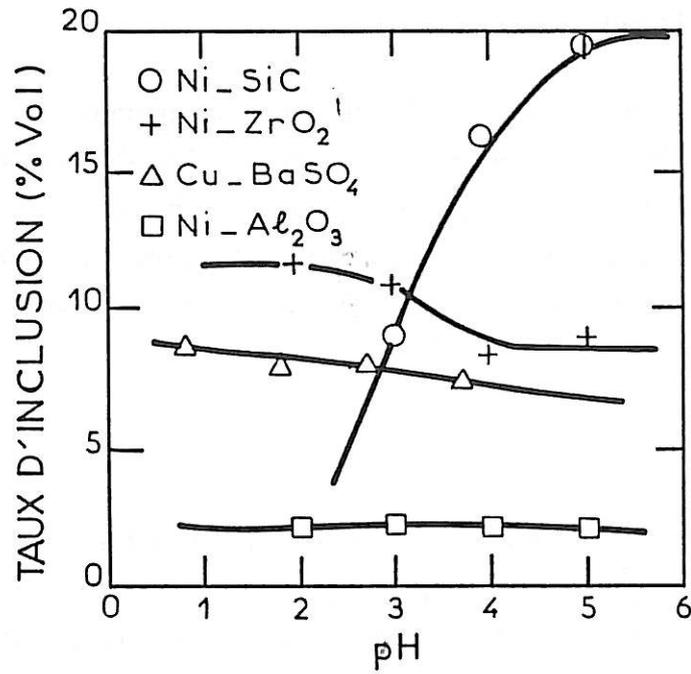


Figure 1.7. : Effet du pH sur le taux d'inclusion de particules solides dans un revêtement métallique (14,16,17,26).

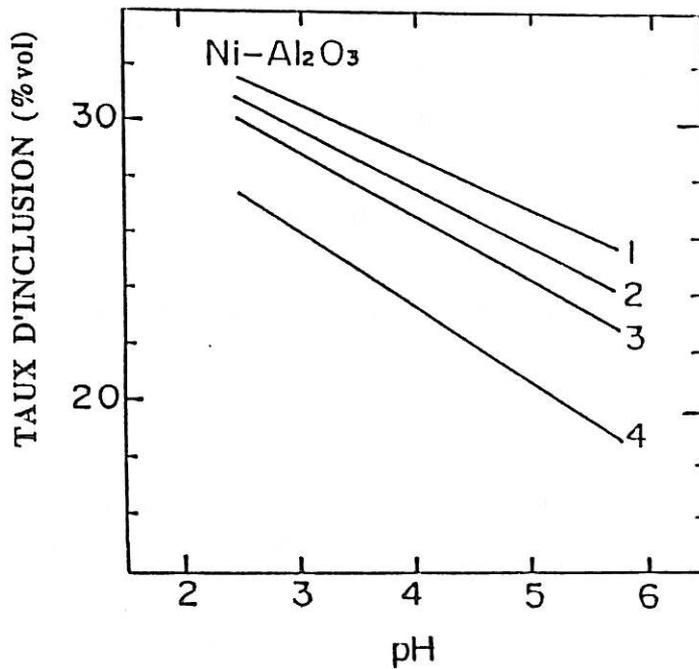


Figure 1.8. : Effet du pH sur le taux d'inclusion de particules solides dans un revêtement métallique (1 : 3A/dm² ; 2 : 5A/dm² ; 3 : 7A/dm² ; 4 : 11A/dm²) (16).

Nous pouvons nous demander en quoi la réaction de réduction de l'hydrogène, généralement responsable de la variation de rendement, vient modifier le processus d'incorporation.

Peu de travaux décrivent l'effet du pH sur l'incorporation de SiC : il semble avoir une certaine influence entre $\text{pH} = 2,5$ et 5. Une diminution du taux a été observée pour les pH très acides ($\text{pH} < 2$) dans les bains de sulfamate de nickel (Metzger). L'effet du pH semble difficilement prévisible et compréhensible. Son influence varie selon la nature de la particule, sa structure cristalline et la composition du bain.

1.1.2.2. Effet des anions

Tomaszewski [13] a étudié l'incorporation du sulfate de barium dans du cuivre en présence d'anions tels que sulfate, chlorure, nitrate, fluoroborate et fluorosilicate. Le meilleur taux d'incorporation a été obtenu à partir d'un bain de fluoroborate de cuivre. Il a également remarqué que l'acide borique a un effet défavorable sur l'incorporation de sulfate de barium dans du cuivre à partir d'un bain de sulfate de cuivre.

Narayan [27], en faisant varier la concentration d'acide chromique dans l'électrolyte lors de l'élaboration de revêtements de chrome contenant du graphite, a obtenu un résultat intéressant : en dessous de 150g/l d'acide chromique, il n'y a plus d'incorporation de graphite dans la matrice métallique. Il n'a malheureusement pas fourni d'interprétations.

L'anion associé aux cations métalliques réduits semble donc avoir une certaine importance sur le taux d'incorporation, mais les résultats mentionnés ici ne permettent pas de se faire une idée claire sur leur mode d'action.

1.1.2.3. Effet d'additifs

La recherche de "promoteurs de codéposition" a surtout été étudiée de manière quasi-systématique dans le cas de bain de sulfate de cuivre.

Selon Tomaszewski [13], les cations bivalents et trivalents n'ont pas d'influence sur le processus d'incorporation, seuls les cations monovalents (plus particulièrement le thallium, césium et rubidium, l'anion associé ayant peu

d'importance) provoquent une augmentation importante du taux d'incorporation de particules solides (BaSO_4 , Al_2O_3) dans le dépôt. Les amines, polyamines et polyimines ont également une influence favorable sur le processus. La figure I.9 montre l'effet de l'éthylène diamine tétraacétique (EDTA) sur le pourcentage en poids de sulfate de barium dans un dépôt de cuivre. L'ajout de 25g/l d'EDTA fait passer le taux d'incorporation de BaSO_4 de 0,5% à 5% en poids. Tomaszewski n'ayant pas observé d'adsorption d'amines sur les particules, conclue que tous ces promoteurs devaient plutôt intervenir au niveau de l'interface métal/électrolyte, sans pour autant proposer une interprétation sur la nature de cet effet.

Foster [23] fournit une interprétation différente : celui-ci explique l'action du sulfate de thallium sur l'alumine dans un bain de cuivre par une modification de la charge des particules, comme nous l'avons déjà vu. En effet, il a observé que la présence de sulfate de thallium induisait un potentiel zéta positif à l'alumine γ en milieu dilué (Figure I.5).

Celis et Roos [17] confirmeront l'idée de Tomaszewski en prenant comme mécanisme d'incorporation le modèle de Gugliemi. Le traitement des résultats montrent que le sulfate de thallium ne modifie pas la concentration surfacique des particules à la cathode. L'additif intervient par contre au niveau de la deuxième phase d'adsorption, c'est-à-dire lors de la décharge électrochimique des cations adsorbés sur les particules. N'ayant pas observé de trace de sulfate de thallium dans le revêtement, ils concluent que le sulfate de thallium catalyse la réduction des cations de cuivre.

Certains expérimentateurs ont cherché à modifier les propriétés de surface des particules en suspension, leur charge en particulier, par ajout de tensioactifs anioniques et cationiques. La figure I.10 montre l'influence de la concentration en DTAC (dodecyl dimethyl ammonium chlorure, additif cationique) sur le pourcentage volumique d'alumine incorporée dans un dépôt de nickel [15]. Une concentration de 10^{-5}M de DTAC dans une solution diluée de Watts modifie le potentiel zéta de l'alumine. Il devient très légèrement positif grâce à l'adsorption de tensioactifs à la surface des particules. On observe corrélativement un léger accroissement du taux de particules solides dans le dépôt. On observe que l'accroissement du potentiel zéta ne s'accompagne pas nécessairement d'une meilleure incorporation, dans le cas cité on constate même une décroissance d'incorporation lorsque la concentration en additif dépasse 10^{-3}M/l , (il y a alors probablement coagulation de la suspension).

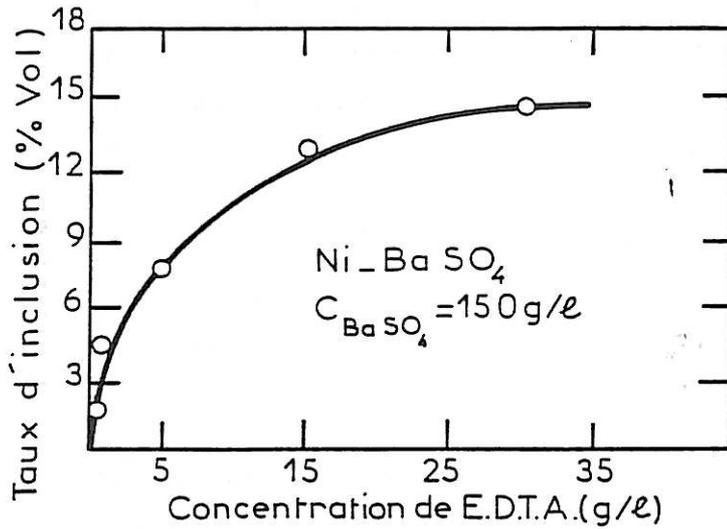


Figure 1.9. : Influence de l'EDTA sur le taux d'inclusion de BaSO₄ dans du nickel [13].

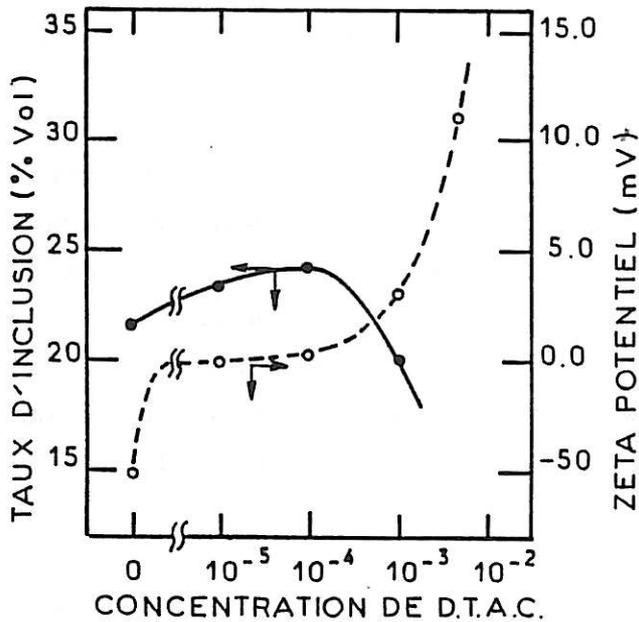


Figure 1.10. : Action de DTAC sur le taux d'inclusion d'alumine dans du nickel [15].

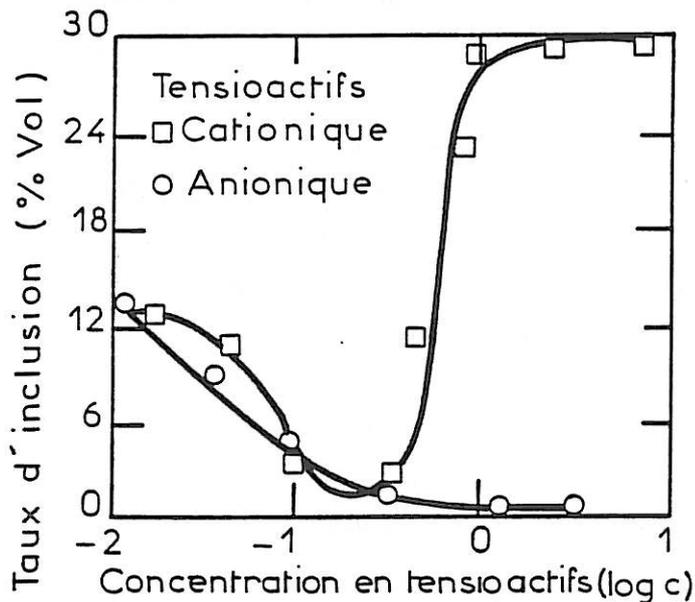


Figure 1.11. : Action de tensioactifs sur l'incorporation de SiC dans une matrice de nickel [12].

Metzger [12] a remarqué également une profonde influence des substances tensioactives sur la quantité de particules solides incluses dans le dépôt (Figure I.11). L'ajout soit du tensioactif à anion actif Texapon K12, soit du tensioactif fluoré à cation actif FC134, modifie de façon très différente le taux d'inclusion de SiC dans un dépôt de nickel réalisé à partir d'un bain de sulfamate de nickel. L'addition progressive de tensioactif Texapon K12 provoque une diminution de l'incorporation de SiC jusqu'à l'inhiber complètement. Par contre, si l'on augmente la concentration de tensioactif cationique fluoré actif dans l'électrolyte contenant 50g/l de poudre dispersée de SiC, on observe d'abord une forte diminution du taux d'incorporation, puis brutalement celui-ci augmente jusqu'à 10% en poids de SiC dans le dépôt, ce qui correspond à la teneur maximale possible de SiC dans le dépôt. Parallèlement, Metzger a remarqué que les tensioactifs avaient également une influence sur le pouvoir de coagulation et par conséquent sur le pouvoir de sédimentation. Il attribue les fortes variations d'activité du tensioactif FC124 à un phénomène de micellisation. En faible concentration, les molécules s'adsorbent en une monocouche à la surface des particules. Les extrémités hydrophobes des molécules surfactants sont tournées vers l'extérieur des particules. De ce fait, celles-ci ont une forte tendance à coaguler. L'incorporation diminue. Lorsque la concentration en tensioactifs augmente, il se formerait une deuxième couche moléculaire avec des extrémités polaires tournées vers le liquide de façon analogue à une bicouche micellaire. La suspension est ainsi stabilisée. Les particules ne s'agglomèrent plus et sédimentent très lentement dans l'électrolyte. Le taux d'incorporation devient important.

Un des paramètres les plus importants, selon Metzger, est la tension superficielle de l'électrolyte qui doit déterminer le degré d'adsorption du tensioactif à la surface des particules. Nous pouvons remarquer en analysant l'influence de ces additifs que l'expérimentateur semble pouvoir agir de deux manières différentes :

- au niveau de la stabilisation de la suspension en modifiant les propriétés de surface des particules
- au niveau de la réduction des cations métalliques.

Récemment, Foissy [28] a émis l'hypothèse que l'on pouvait modifier le comportement des suspensions et donc de l'incorporation en utilisant des additifs rhéoactifs. Nous serons amenés à tester cette idée dans nos travaux.

I.1.3. Conditions d'élaboration des revêtements composites

Parmi les divers paramètres qui caractérisent les conditions opératoires de l'électrolyse, les expérimentateurs se sont intéressés à la densité de courant, à la température, et au pH (étudié dans le paragraphe précédent). L'influence des conditions d'agitation n'a été étudiée que très tardivement. Nous allons donc résumer un certain nombre de constatations expérimentales relatives aux effets sur α de la densité de courant, de la température et des conditions d'agitation.

I.1.3.1. Influence de la densité de courant

Après la concentration de particules dans le bain, la densité de courant est certainement le paramètre dont l'effet sur α a fait l'objet du plus grand nombre d'investigations expérimentales. En effet, comme industriellement on utilise toujours une régulation galvanostatique, le praticien se doit de connaître empiriquement la densité de courant qui aboutit au meilleur taux d'incorporation. D'autre part, du point de vue fondamental, la compréhension de la relation entre α et la polarisation de l'électrode est un point essentiel.

Les courbes représentatives de la fonction $\alpha(I)$ sont donc nombreuses dans la littérature et une fois de plus, elles sont relatives à des systèmes très variés. Nous pouvons les classer en deux catégories suivant que la relation $\alpha(I)$ est monotone ou non dans le domaine expérimental exploré. Comme l'attestent les figures I.12 et I.13, il semble que dans la majorité des cas le pourcentage de particules incorporées décroît lorsque la densité de courant augmente. L'allure de cette décroissance varie dans de larges proportions suivant le système considéré et suivant d'autres paramètres, tels que la granulométrie des particules et l'ajout d'additifs par exemple.

Metzger [12] a observé que suivant la taille des particules, la relation $\alpha(I)$ était différente (Figure I.14). Pour les particules de taille supérieure à $3\mu\text{m}$, il observe une augmentation du SiC incorporé avec la densité de courant ; alors que pour les particules colloïdales, il observe une décroissance linéaire du pourcentage en masse par rapport au logarithme de la densité de courant. L'incorporation du SiC est alors inversement proportionnelle à la polarisation de la cathode. Cependant, seul Metzger a observé une telle relation. On peut se demander si cette relation n'est pas uniquement valable à concentration élevée de particules dans la suspension (350g/l) (Figure I.13).

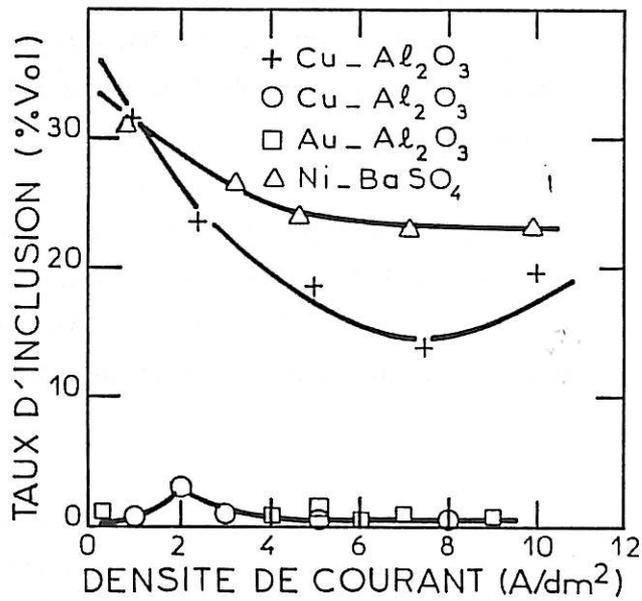


Figure 1.12. : Influence de la densité de courant sur l'élaboration de composites [17,13,24].

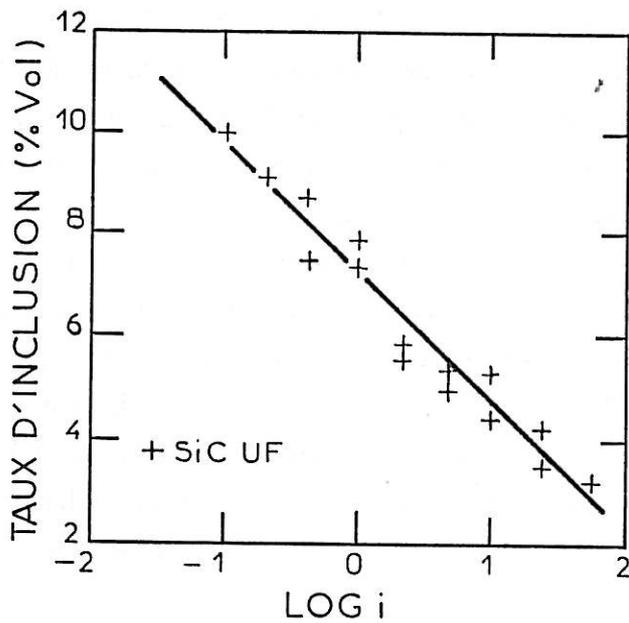


Figure 1.13. : Influence de la densité de courant sur l'élaboration de Ni-SiC Utrafin [12].

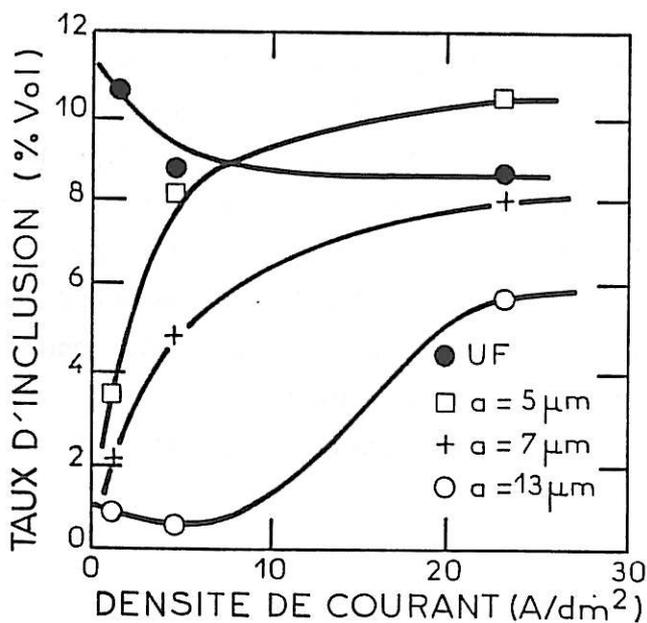


Figure 1.14. : Influence de la densité de courant sur l'incorporation de SiC de diamètres (a) différents [12].

L'ajout d'un promoteur tel que le sulfate d'ammonium modifie également la relation $\alpha(I)$ dans le cas de l'alumine α dans un dépôt de cuivre. La fonction $\alpha(I)$ non monotone dans le cas d'un bain de sulfate de cuivre pur, devient globalement décroissante en présence de sulfate d'ammonium [17].

Quelques rares cas d'évolution croissante ont cependant été observés : outre Metzger, Gugliemi [8] a observé une augmentation de 1,7% à 4% en poids lorsqu'il passe de $2A/dm^2$ à $10A/dm^2$ pour le SiC dans le nickel, alors qu'il observe bien pour TiO_2 une décroissance du taux d'incorporation en fonction de la densité de courant.

Des variations non monotones $\alpha(I)$ ont également été obtenues notamment dans le cas des composites à base de cuivre (milieu acide) ou d'or (milieu cyanure). Les courbes $\alpha(I)$ peuvent présenter un, voire deux maximum très prononcés [9,29]. La figure I.15 représente le taux d'incorporation d'alumine γ dans le cuivre en fonction de la densité de courant, sur une cathode horizontale tournant à 400 tours/min. On observe un maximum 1,5% à $2A/dm^2$, puis une brusque décroissance jusqu'à 0,2% en poids. Les taux d'incorporation obtenus dans le cas d'une électrode tournante sont nettement supérieurs à ceux obtenus à l'aide d'une électrode fixe, la suspension étant alors homogénéisée par un plateau vibrant. Dans le cas d'un dépôt d'or, Celis et al ont obtenu une courbe présentant deux maximum, l'un d'une valeur de 0,23% pour une densité de courant de $0,5A/dm^2$, la deuxième d'une valeur de 0,22% pour une densité de courant de $4A/dm^2$. A partir de $8A/dm^2$, il semble y avoir une stabilisation du taux d'incorporation à 0,21% en poids (Figure I.16). Selon Celis et Roos, les changements de pente de la courbe $\alpha=f(i)$ résulteraient du passage du contrôle du courant par un transfert de charge au contrôle par un transport de masse (et à la transition régime laminaire - régime turbulent).

Il est cependant intéressant de noter que la nature du métal déposé a une influence sur le taux d'incorporation aux faibles densités de courant. Pour le nickel, la relation entre la densité de courant et l'incorporation dépend de nombreux paramètres (granulométrie, composition de la poudre) ; alors que pour le cuivre, on observe la plupart du temps une courbe analogue à la figure I.15 (plateau vibrant). Pour Foster [30], dans le cas du cuivre, les cations métalliques adsorbés sur les particules se désorbent plutôt que de créer un lien solide entre le métal et la particule. Ils appellent ce phénomène le "riding" que l'on pourrait traduire par "flottage" de la particule sur le dépôt, les particules suivant le front de croissance sans s'incorporer.

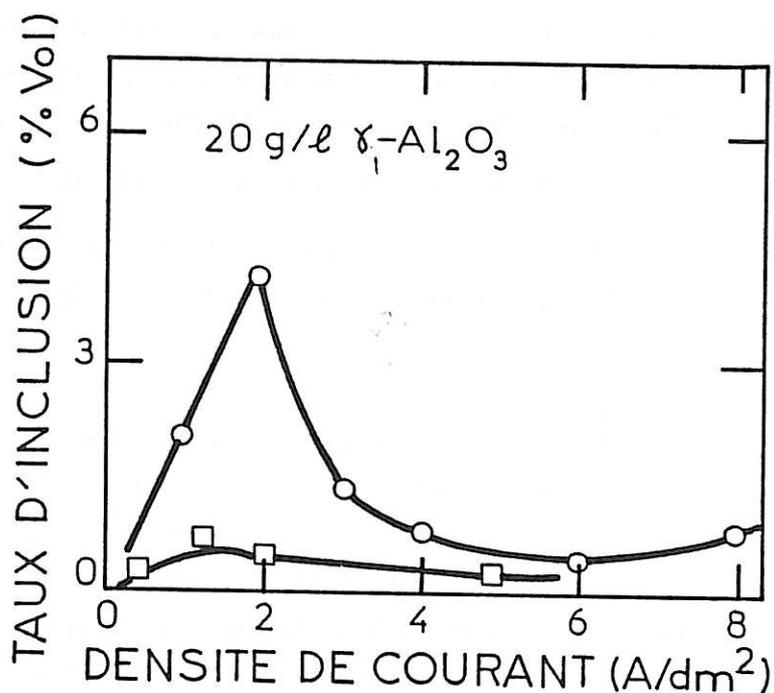


Figure 1.15. : Effet de la densité de courant sur l'élaboration de cuivre-alumine (O : électrode tournante ; □ : plateau vibrant) [9]

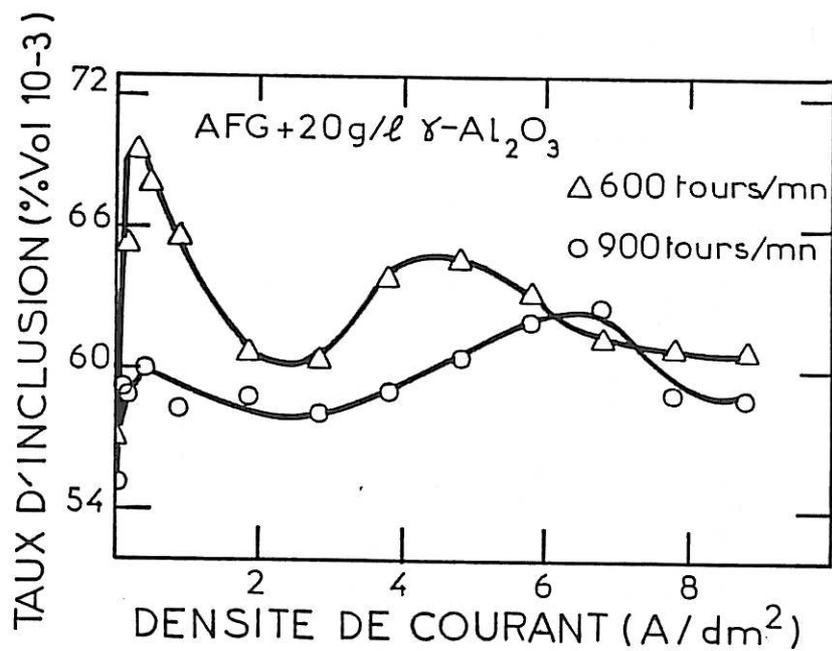


Figure 1.16. : Effet de la densité de courant sur l'élaboration d'un dépôt or-alumine [9].

Au premier abord, le caractère décroissant de la majorité des courbes expérimentales pourrait laisser supposer que le flux de particules incorporées est indépendant de la polarisation ; en effet comme α est le rapport en première approximation entre le flux de particules incorporées F_i et le flux de métal déposé F_M (comme $F_i \ll F_M$ alors $\alpha \approx \frac{F_i}{F_M}$), α serait alors de la forme $\alpha = \frac{G}{I}$. Cependant, le simple fait que l'on rencontre des variations croissantes impose la prise en considération d'un processus plus complexe (piégeage mécanique, adsorption...).

Il résulte de cet examen de la littérature, compte tenu du couplage qu'il semble exister entre les différents paramètres (granulométrie, additifs, densité de courant), qu'il est encore impossible de se faire une opinion claire du rôle de la polarisation de l'électrode. Il semble d'autant plus difficile d'interpréter les variations observées, que comme nous allons le voir ci-dessous les conditions hydrodynamiques et la température viennent également modifier l'influence de la densité de courant.

I.1.3.2. Influence de la température

On ne trouve pas, à proprement parler, d'interprétation du rôle de la température. Certains auteurs fournissent quelques résultats expérimentaux sans donner d'interprétation (Figure I.17).

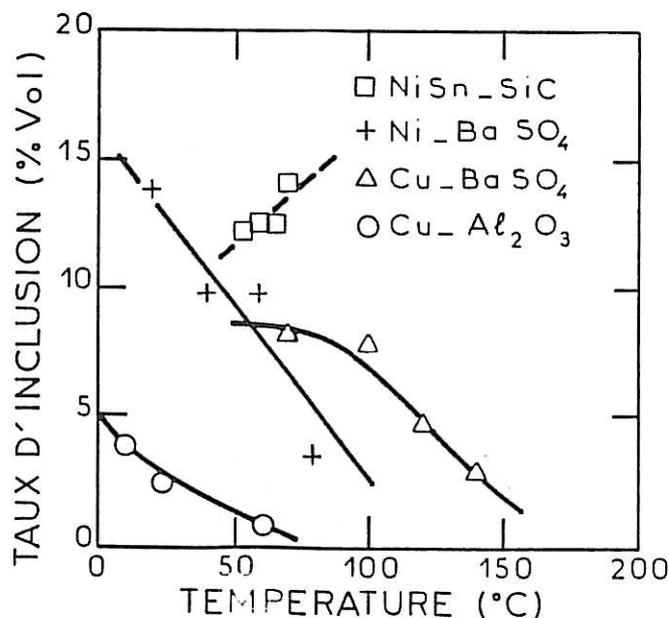


Figure I.17. : Influence de la température sur l'élaboration de revêtements composites.

Sautter [16] n'observe aucune influence de la température sur l'incorporation d'alumine dans un dépôt de cuivre. Tomaszewski [13] obtient une diminution d'incorporation de BaSO_4 lorsqu'il augmente la température. Sadowa-Mazur incorpore plus de SiC lorsque la température augmente.

D'autres auteurs attribuent son effet à une modification d'un paramètre du système. Pour le graphite, Narayan [27] affirme que c'est l'augmentation de la conductivité du graphite avec la température qui provoque l'augmentation d'incorporation observée. Grazen [31] attribue l'effet négatif de la température à une modification de la suspension. La viscosité du liquide diminuant, les particules sédimentent plus rapidement. Il en résulte, selon lui, des problèmes de transport de particules au voisinage de la cathode.

En fait, il est très probable que la température agisse simultanément sur divers paramètres caractérisant les propriétés physiques de la suspension (viscosité, vitesse de sédimentation, coagulation), la cinétique de réduction des cations libres et adsorbées, ainsi que sur l'adsorption éventuelle des particules à la cathode et le processus de fixation. Le résultat global est donc difficilement prévisible et en absence de bonnes connaissances du mécanisme général, il n'est généralement pas possible d'identifier le paramètre qui est majoritairement modifié par la température.

1.1.3.3. Influence des conditions d'agitation

L'agitation de l'électrolyte est un facteur primordial pour l'incorporation des particules ; cependant elle reste difficile à définir de façon précise. De l'examen des résultats expérimentaux, il ressort que l'agitation du bain intervient à deux niveaux : d'une part elle est nécessaire pour maintenir les particules en une suspension homogène dans tout le bain et surtout au voisinage de l'électrode, d'autre part elle semble participer à la phase finale d'approche de la surface par les particules.

En effet, compte tenu de leur taille et de leur densité, la plupart des particules solides utilisées sédimentent assez rapidement (Annexe I). Les expérimentateurs ont donc consacré une grande énergie à imaginer des systèmes d'agitation efficaces, tels que injection d'air comprimé par des rampes situées au

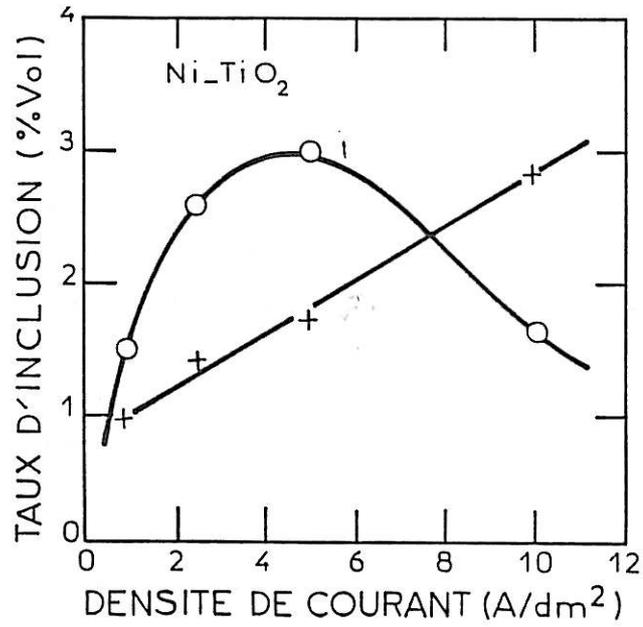


Figure 1.18. : Influence de l'intensité de l'agitation sur la courbe $\alpha = f(i)$ du Ni-TiO₂ (O : agitation rapide ; □ : faible agitation) [23].

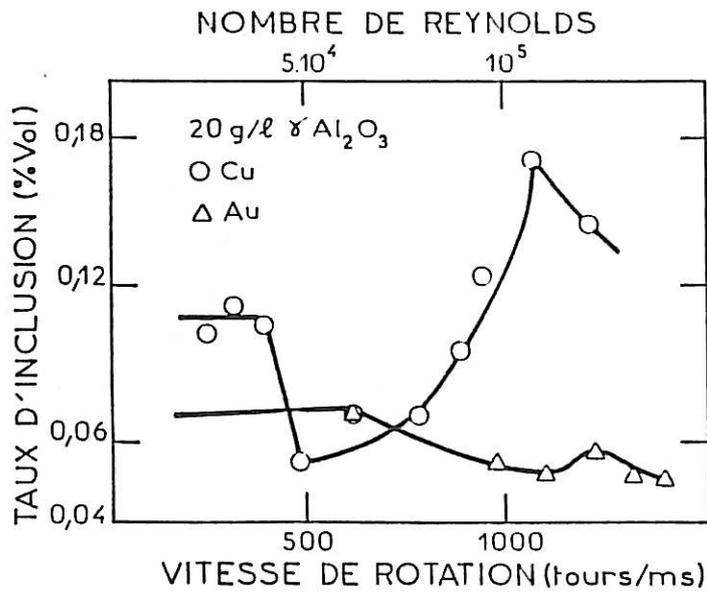


Figure 1.19. : Influence de la vitesse de rotation sur le taux d'incorporation [9].

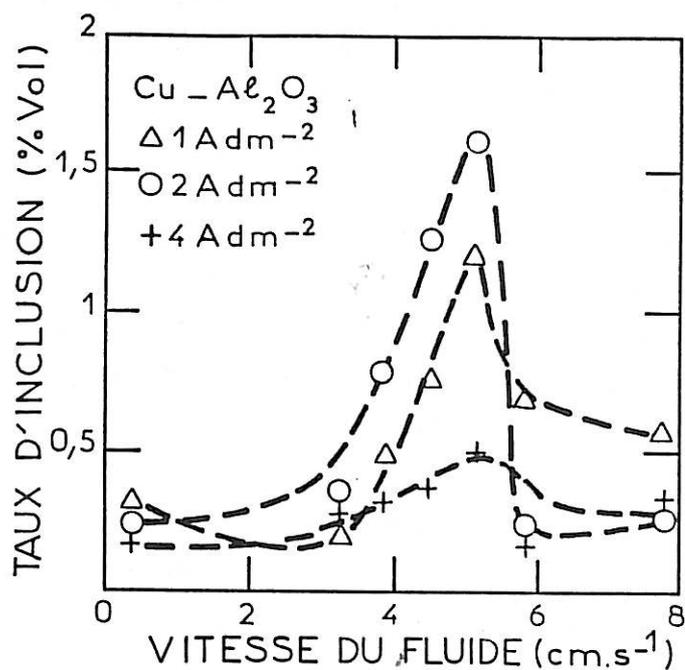


Figure 1.20. : Influence de la vitesse du fluide sur le taux d'incorporation d'alumine dans du cuivre [24].

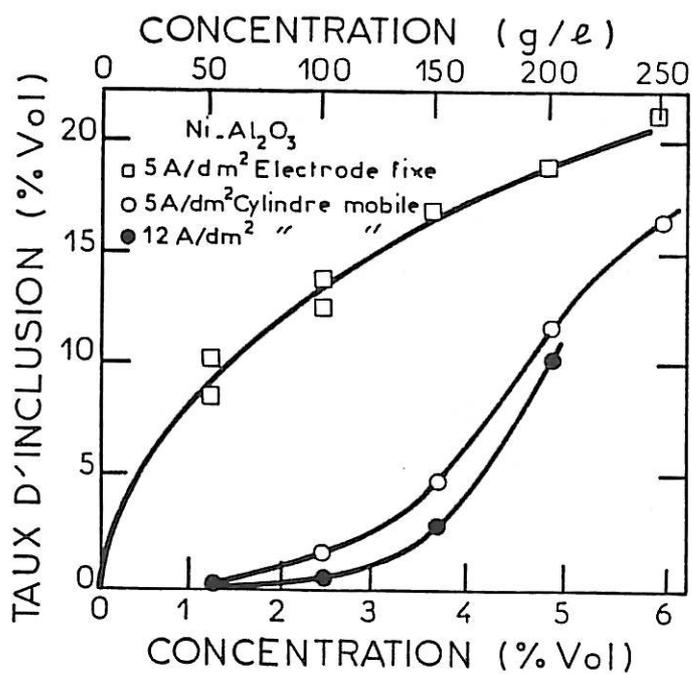


Figure 1.21. : Influence du mode d'élaboration sur la courbe $\alpha = f(C)$ d'un dépôt Ni-Al₂O₃ [32].

fond des cuves, agitateurs rotatifs entraînés mécaniquement ou magnétiquement, agitation des pièces à revêtir, circulation de l'électrolyte par pompage. Un autre système consiste à animer d'un mouvement de va-et-vient vertical un plateau perforé logé au fond de la cellule. Les systèmes d'agitation sont souvent couplés pour accroître leur efficacité. Une des difficultés techniques consiste à obtenir une suspension relativement homogène dans toute la zone où s'effectue le dépôt. Le problème est particulièrement délicat à résoudre lorsque les pièces à revêtir ont des formes complexes. Une description détaillée des principaux systèmes industriels est fourni dans la référence [33] : ainsi, par exemple, certains brevets décrivent des procédés combinant plusieurs systèmes d'agitation (air comprimé + circulation d'électrolyte + plateau oscillant).

Les études faites à l'échelle du laboratoire montrent que l'agitation, outre un rôle de maintien de la suspension, avait également un effet considérable sur la cinétique d'incorporation. Ce n'est que relativement tardivement que l'on s'est intéressé à ce problème.

Foster [23] (Figure I.18.) montre que suivant les conditions hydrodynamiques, l'incorporation maximale est obtenue à des densités de courant différentes (agitation grâce à une pompe péristaltique). D'après les résultats observés, il semble qu'une agitation trop importante soit néfaste à l'incorporation de particules solides.

Celis et Roos [29] ont étudié l'importance du transport de matière vers la surface de la cathode avec une électrode tournante sur le système Cu-Al₂O₃ et Au-Al₂O₃ (Figures I.16 et I.20). On observe que suivant le type de bain, la vitesse de rotation de l'électrode modifie la composition du dépôt de façon différente. En régime laminaire, l'incorporation de particules serait indépendante du transport de matière. En régime turbulent, par contre, un processus d'agglomération aurait lieu dans la solution, ce qui diminue l'occlusion de particules. Entre ces deux régimes existe le régime transitoire où, dans le cas du cuivre, une augmentation de la vitesse de rotation augmente l'incorporation, alors que dans le cas de l'or, une augmentation de ω diminue α . Ces observations sont prises en compte par le modèle de Buelens décrit dans le paragraphe suivant.

Les travaux de Lee et Wan [24] réalisés sur une électrode immobile montre l'importance de la vitesse de circulation de l'électrolyte sur le taux d'incorporation. Un optimum d'incorporation est obtenu à une vitesse de

5 cm²/s (Figure I.21). De même, Masuko [32] (Figure I.21.) observe une modification de l'influence de la densité de courant sur le taux d'incorporation selon le mode d'élaboration (Electrode fixe ou mobile).

Compte tenu de variations d'incorporation importantes suivant les conditions hydrodynamiques, il nous semble nécessaire de réaliser une étude plus approfondie de leur rôle sur le processus d'incorporation.

I.1.4. Bilan des travaux antérieurs

Cette revue bibliographique nous a montré le caractère disparate voire contradictoire des résultats expérimentaux. Les taux d'incorporation varient entre autres suivant le type de particules, la composition du bain, la densité de courant appliqué et les conditions hydrodynamiques. Il est pour l'instant bien difficile de prévoir a priori quel sera le taux d'incorporation d'une particule solide, ou quelles seront les conditions opératoires optimales pour leur élaboration.

La concentration de particules dans le bain est le seul paramètre dont l'influence sur le taux d'incorporation de particules non conductrices soit prévisible quel que soit le métal déposé et la suspension utilisée : α est toujours une fonction croissante de C . Indépendamment des modèles théoriques, on trouve dans la littérature deux interprétations très différentes pour expliquer l'influence des divers paramètres. Certains expliquent les effets observés par une modification du comportement de la suspension, d'autres par une modification du processus d'incorporation au niveau du dépôt. La distinction n'est pas toujours facile, en particulier pour des paramètres tels que la granulométrie, la nature de la particule et les conditions hydrodynamiques. D'autres montrent clairement que la cinétique de réduction des cations métalliques intervient. En effet, pour le cuivre, on observe toujours une augmentation d'incorporation lorsque l'on augmente la densité de courant aux faibles densités de courant, alors qu'il semble que pour d'autres systèmes le taux d'incorporation diminue avec la densité de courant. L'explication proposée par Buelens sur la différence entre le contrôle par le transfert de charge et le transport de masse ne nous semble pas entièrement satisfaisante. En effet, le dépôt de nickel est toujours contrôlé par le transfert de charge, cependant l'influence de la densité de courant est soit croissante soit décroissante suivant la suspension utilisée.

I.2. PRINCIPAUX MODELES

Jusqu'à présent, quatre modèles de la codéposition ont été proposés dans la littérature. Leur complexité est très variable. Certains, comme le premier, sont particulièrement sommaires. D'autres, par contre, nous semblent difficilement utilisables compte tenu du nombre de paramètres à ajuster. Le modèle le plus couramment cité est celui de Gugliemi élaboré en 1971. Ils sont présentés ci-dessous par ordre chronologique et seront suivis de quelques commentaires.

I.2.1. Modèle de Saiffulin et Kahlilova (1968)

Le modèle [34] le plus ancien est également le plus rudimentaire. Il revient à considérer que le front de croissance du métal progresse en englobant les particules qui seraient immobiles dans l'espace. La concentration volumique des particules dans la phase solide resterait donc identique à la concentration dans la phase liquide.

Soit C_p la concentration de particules dans la suspension et α le pourcentage massique de particules incluses :

$$\alpha = \frac{C_p}{\rho_m + \frac{C_p}{1000} \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right)} \quad (1.1)$$

ρ_m : densité du métal ; ρ_p : densité des particules.

La formule de Saiffulin et Kahlilova est donc simplement l'expression de la concentration massique du composite en fonction de la concentration volumique du bain. Il est évident que ce modèle est très grossier et qu'il ne permet pas de rendre compte de nombreux résultats expérimentaux déjà connus à l'époque, comme par exemple le fait que la concentration de particules incorporées dépendent de la densité de courant. De même d'après cette formule, on devrait pouvoir atteindre des concentrations de particules incorporées très élevées, ce qui n'est jamais vérifié.

Ce modèle montre la nécessité d'introduire une hypothèse mécanistique supplémentaire pour décrire l'effet de saturation observé lorsque la concentration de particules dans le bain augmente. C'est le mérite du modèle de Gugliemi d'avoir pu rendre compte de ce phénomène important.

I.2.2. Modèle de Gugliemi (1971)

I.2.2.1. Présentation

Ce modèle [8] a deux objectifs :

- expliquer l'influence sur α de la concentration de particules solides en solution et plus particulièrement le palier d'incorporation aux fortes concentrations.
- rendre compte du rôle joué par la densité de courant.

Comme nous l'avons montré au paragraphe I.1.1.1., les courbes $\alpha_V = f(C_V)$ ont une allure d'isotherme de Langmuir. Gugliemi s'est appuyé sur cette similitude pour élaborer un modèle comportant deux étapes, une phase d'adsorption faible et une phase d'adsorption forte.

- phase d'adsorption faible : la surface de l'électrode serait partiellement recouverte par une couche de particules adsorbées. Le taux de recouvrement est alors modélisé par une isotherme de Langmuir.

Soit σ la fraction de surface occupée par des particules faiblement adsorbées, soit θ la fraction de surface occupée par des particules déjà fixées dans le dépôt. Le processus d'adsorption faible n'a lieu que sur la fraction $(1-\theta)$ de surface de métal libre. Il corrige donc l'équation de Langmuir par un facteur $(1-\theta)$:

$$\sigma = \frac{kC}{1 + kC} (1 - \theta) \quad (1.3)$$

où k est le coefficient d'adsorption.

- phase d'adsorption forte : ce que Gugliemi nomme phase d'adsorption forte est en fait un processus de décharge électrochimique des cations métalliques adsorbés à la surface des particules. La vitesse d'incorporation des particules $\frac{dV_P}{dt}$ (V_P est la fraction volumique de particules dans le composé) est proportionnelle à la fraction de particules faiblement adsorbées σ . Elle dépend également de la surtension appliquée à l'électrode puisqu'il suppose que les particules seront fixées par décharge des cations de nickel adsorbés à leur surface. Par souci de simplicité, il admet que la décharge des cations adsorbés suit une loi de Tafel, on a donc :

$$\frac{dV_P}{dt} = \sigma V_0 e^{B\eta} \quad (1.4)$$

où V_0 et B sont des constantes, soit en tenant compte de l'expression de σ (1.3) :

$$\frac{dV_P}{dt} = V_0 e^{B\eta} (1 - \theta) \frac{kC}{1 + kC} \quad (1.5)$$

Le volume de métal déposé sur 1 cm^2 d'électrode en une seconde $\frac{dV_m}{dt}$ est exprimé par la loi de Faraday :

$$\frac{dV_m}{dt} = \frac{W i}{n F d} \quad (1.6)$$

F constante de Faraday, W masse atomique, d densité, n la valence de l'ion et i intensité.

Soit α la fraction volumique de particules dans le dépôt, α est relié à la vitesse d'incorporation de particules et à la vitesse totale de croissance du dépôt dans des conditions stationnaires par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{dV_P/dt}{dV/dt} \quad (1.7)$$

La vitesse totale de croissance du revêtement composite en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_m}{dt} + \frac{dV_P}{dt} \quad (1.8)$$

En combinant les relations précédentes (1.6), (1.7) et (1.8), il vient :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_m}{dt (1 - \alpha)} = \frac{Wi}{nFd (1 - \alpha)} \quad (1.9)$$

Gugliemi admet là encore que l'intensité est reliée au potentiel en première approximation par une loi de Tafel :

$$i = (1 - \theta) i_0 e^{A\eta} \quad (1.10)$$

$(1 - \theta)$ prend en compte l'aire effectivement libre pour le dépôt de nickel sur l'électrode. La vitesse de croissance du revêtement peut donc s'écrire :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{W i_0 e^{A\eta} (1 - \theta)}{nFd (1 - \alpha)} \quad (1.11)$$

En combinant les équations (1.5) et (1.7), il trouve une relation linéaire entre C/α et C à potentiel constant :

$$C/\alpha = \frac{W i_0}{nFd V_0} e^{(A-B)\eta} \left(\frac{1}{k} + C \right) \quad (1.12)$$

Pour un potentiel donné, la droite C/α en fonction de C aura pour abscisse $-\frac{1}{k}$ et comme pente :

$$\text{tg } \phi = \frac{W i_0}{nFd V_0} e^{(A-B)\eta} \quad (1.13)$$

Lorsque α est petit, θ est petit, $i/i_0 = e^{A\eta}$, $\text{tg } \phi$ peut s'exprimer en fonction de i en réalisant les substitutions suivantes :

$$i_0 e^{(A-B)\eta} = i_0 e^{A\eta(1-B/A)} = i_0^{B/A} i^{(1-B/A)} \quad (1.14)$$

d'où :

$$\text{Log tg } \phi = \text{Log } \frac{W i_0^{B/A}}{nFd V_0} + (1-B/A) \text{Log } i \quad (1.15)$$

Il y a donc une dépendance linéaire entre le logarithme de la pente $C/\alpha = f(C)$ et le logarithme de la densité de courant. De plus, en portant C/α en fonction de C pour différentes densités de courant, on obtient des droites convergeant vers un point unique $(-\frac{1}{k})$ sur l'axe d'abscisses. Le terme $e^{(A-B)\eta}$ exprime le fait que la vitesse de réduction des cations métalliques peut être différente suivant que ces cations sont solvatés ou adsorbés à la particule. Suivant le signe de $A-B$, α varie de façon très différente en fonction du potentiel (ou du courant). Si $A = B$, alors α est indépendant du courant.

1.2.2.2. Validation

Gugliemi [8] a vérifié la validité de son modèle à partir des résultats expérimentaux observés sur l'incorporation de TiO_2 et de SiC dans un dépôt de nickel. Comme le montre la figure I.22, à courant constant à agitation constante, il obtient bien des droites $C/\alpha = f(C)$ convergeant vers un point unique. D'autres résultats expérimentaux semblent en accord avec son modèle.

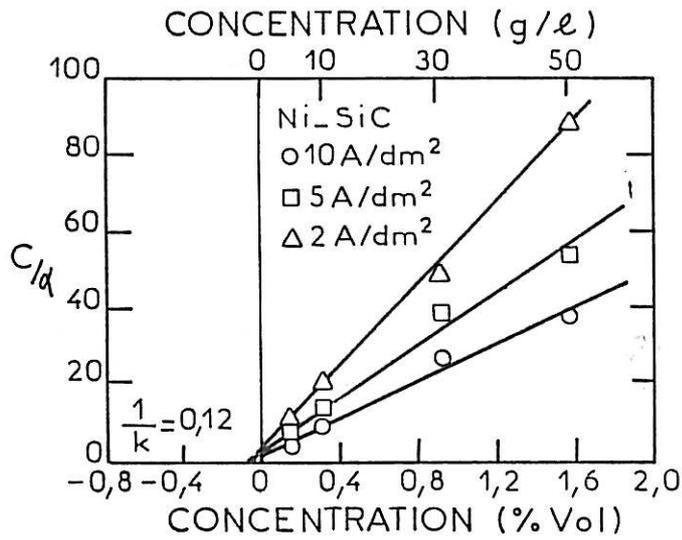


Figure 1.22. : $C/\alpha = f(C)$ d'un dépôt de Ni-SiC [8].

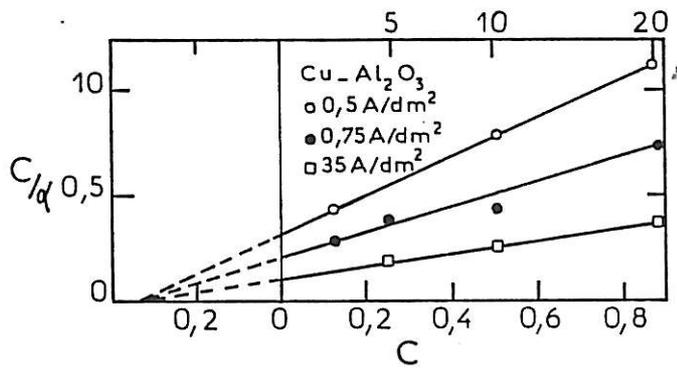


Figure 1.23. : $C/\alpha = f(C)$ d'un dépôt de Cu-Al₂O₃ [17].

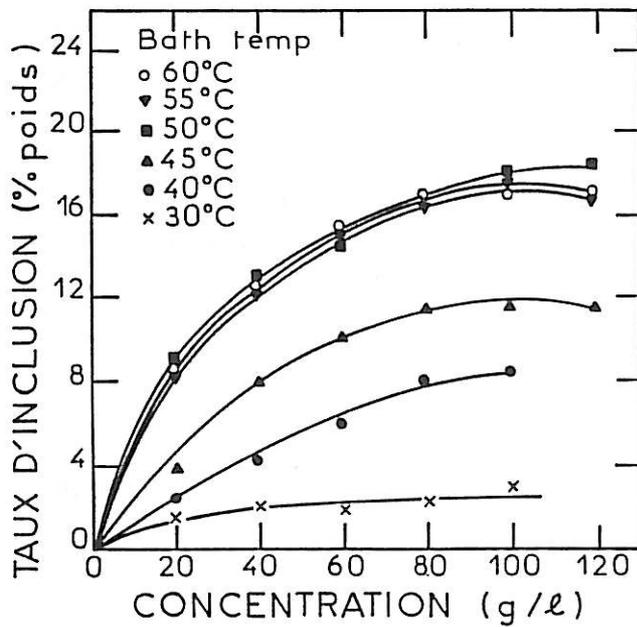


Figure 1.24. : $\alpha = f(C)$ d'un dépôt de Cr-C [27].

L'incorporation d'alumine α dans un bain de sulfate de cuivre a été étudiée par Celis et Roos [17] pour différentes densités de courant. L'allure des courbes $\alpha = f(C)$ rappelle effectivement des isothermes de Langmuir. Pour des codépôts faits à différents potentiels, le diagramme C/α en fonction de C fournit comme prévu une série de droites qui se coupent en un même point sur l'axe des abscisses (Figure I.23). Ce système semble régi par deux phases d'adsorption puisque l'expérience vérifie le modèle de Gugliemi.

Narayan [27] a également utilisé ce modèle pour rendre compte de l'incorporation de graphite dans un dépôt de chrome à partir d'un bain d'acide chromique. La figure I.24 montre la relation $\alpha = f(C)$ pour différentes températures. Jusqu'à 50°C, l'augmentation de température fait varier le taux de graphite incorporé, comme nous l'avons déjà dit au paragraphe I.1.3.2. Ces résultats pourraient être en accord avec l'équation de Gugliemi puisqu'il obtient bien une série de droites C/α en fonction de C ayant un point d'intersection commun sur l'axe des abscisses, tel que $1/k = 0,95$. A partir de 50°C, une modification de la densité de courant ne modifie plus d'isotherme de Langmuir, ce qui signifierait dans ce modèle que $B = A$ puisque la pente de la courbe vérifie la relation (1.15). Autrement dit, à partir de 50°C, la vitesse de décharge des ions chrome adsorbés lors de la fixation du graphite au dépôt de chrome serait égale à celle des ions chrome en solution.

La détermination de k , v_0 , A et B pour différentes conditions expérimentales permet d'analyser le rôle joué par des additifs sur les deux phases d'adsorption. Le sulfate de thallium ne modifie pas la valeur de k , il intervient sur la valeur de A et de B , ce qui a permis à Celis et Roos de conclure que le sulfate de thallium jouait le rôle de catalyseur de la cinétique de réduction des ions cuivre (paragraphe I.2.2.3.).

Cependant, il existe quelques cas expérimentaux où la relation de Gugliemi entre α , C et i n'est pas vérifiée. Masuko et Mushiaké [32] n'observent pas dans le cas d'un dépôt de nickel-alumine sur une électrode cylindrique rotative de dépendance linéaire entre C/α et C . La courbe $\alpha = f(C)$ obtenue a la forme d'un S (Figure I.21). Ils observent également que, à potentiel donné, le taux et la taille des particules incorporées diminuent lorsque la vitesse de rotation de la cathode augmente. Or, la granulométrie est un paramètre qui n'est pas pris en compte par ce modèle.

Des résultats, tels que ceux de Masuko et Mushiake, puis ceux de Celis, montrent que la relation $\alpha = f(C)$ est sensible aux conditions hydrodynamiques dans lesquelles se déroule le dépôt. Or, le modèle de Gugliemi n'en tient pas compte.

1.2.2.3. Commentaires

Le principal résultat de cette théorie a été de proposer une relation mathématique entre α et C permettant d'expliquer les effets de saturation observés.

Gugliemi a choisi de modéliser la première étape d'adsorption de son modèle par une équation de Langmuir en se basant sur la similitude des isothermes et des courbes $\alpha = f(C)$. Les isothermes de Langmuir relient de manière assez simple la concentration de molécules en solution et le degré de recouvrement d'une surface par ces molécules adsorbées, supposées ne pas avoir d'interactions entre elles. Cependant, Gugliemi n'émet aucune hypothèse quant à la nature des réactions d'adsorption et de désorption éventuelles permettant d'aboutir à une expression de type Langmuir. L'adsorption d'une particule à une surface ne se fait pas à l'échelle d'une molécule. On peut se demander quelle est la nature de l'attraction entre la particule et la surface. Un phénomène de répulsion est également indispensable pour expliquer le palier de saturation aux fortes concentrations. La connaissance de ces deux forces permettrait de pouvoir prévoir si une particule va s'adsorber (et peut-être s'incorporer) et d'influer sur son taux de recouvrement.

Découlant théoriquement des vitesses d'adsorption et de désorption, le coefficient d'adsorption k n'est pas clairement défini par Gugliemi. Selon lui, la valeur de k dépend de l'intensité des interactions entre la particule et la cathode. Cependant, il précise que lors de la phase d'adsorption faible, ce sont les particules entourées de leur nuage ionique qui entrent en contact avec la cathode. Compte tenu de la force ionique du milieu, cette couche diffuse devrait écranter les interactions entre la particule et la cathode. On peut donc se demander de quoi dépend la valeur de ce coefficient d'adsorption k . Dans la littérature, nous n'avons pas jusqu'à présent trouvé de référence montrant une modification de sa valeur, que ce soit par ajout d'un additif ou par un changement de température.

La deuxième phase du processus, ou étape d'adsorption forte, contient également quelques points obscurs. D'après la relation (1.4), cette étape d'adsorption est en fait une réduction électrochimique des cations adsorbés. Gugliemi utilise une loi de Tafel en utilisant la même surtension pour les cations

solvatés et adsorbés. Nous pouvons nous demander quelle est la validité de cette hypothèse. Ainsi, dans certains systèmes, l'introduction de particules en suspension provoque un déplacement de la courbe η - i , les particules en suspension contribuant au transport ionique [14].

Le fait d'utiliser une loi de Tafel pour modéliser la réduction des ions métalliques constitue une approximation acceptable pour un métal comme le nickel dont la vitesse du dépôt n'est pas limitée par le transport des cations. En toute rigueur, la relation de Tafel simple n'est valide qu'aux fortes densités de courant (puisque l'on néglige la réaction inverse). La relation de Gugliemi, basée sur deux lois de Tafel, est donc difficilement applicable aux faibles courants. L'approximation sera d'autant plus grossière si, en plus, les cations libres et cations adsorbés n'ont plus le même potentiel d'équilibre. Lorsque le courant est limité par le transport des cations, le modèle devient totalement inadapté. C'est une des raisons pour laquelle Celis et Roos écriront un nouveau modèle.

Néanmoins, le modèle de Gugliemi constitue une étape importante dans la compréhension du mécanisme d'incorporation. L'idée d'une adsorption de particules solides à la surface de la cathode est tout à fait originale. De nombreux auteurs y font référence pour expliquer leurs résultats. Il fournit dans de nombreux cas, une bonne approximation de l'effet de la densité de courant et de la concentration en particules dans le bain sur le taux d'incorporation.

Cependant, certains aspects du problème restent inexpliqués : en particulier il reste à élucider la nature de la phase d'adsorption, le rôle des tensioactifs, l'importance de la granulométrie et le rôle des conditions hydrodynamiques.

I.2.3. Modèle de Foster et Kariapper

I.2.3.1. Présentation

Ces auteurs [23] ont effectué un gros travail expérimental. A partir de leurs résultats, dont certains relatifs à la conductivité et à la charge de surface de particules ont déjà été décrits dans le chapitre I, ils développèrent en plusieurs étapes un modèle semi-empirique tenant compte des effets observés et comblant certaines lacunes du modèle de Gugliemi (effet de l'agitation, rôle des cations métalliques adsorbés).

Quatre observations leur paraissent importantes :

- Il y a plus d'ions nickel adsorbés sur TiO_2 que sur SiC .
- l'EDTA, qui est connu comme promoteur de codéposition de BaSO_4 dans une solution de chlorure de nickel, augmente également le taux d'ions nickel adsorbés sur les particules.
- un courant pulsé d'une densité de courant de $10\text{A}/\text{dm}^2$ ayant une période de 10 ms inhibe la codéposition.
- l'agitation modifie la relation entre le taux d'incorporation et la densité de courant. Cette modification est d'autant plus importante que la concentration en particules dans la solution est faible.

Du fait que l'incorporation de TiO_2 est supérieure à celle de SiC , et de la première observation, ils concluent que l'adsorption des cations métalliques sur les particules est indispensable à la codéposition. Elle interviendrait dans les deux étapes décrites par Gugliemi. Pendant la première phase d'adsorption, les cations métalliques adsorbés, créant une charge de surface positive, provoqueraient une attraction de nature électrostatique entre la particule et la cathode. Ces ions métalliques adsorbés (deuxième phase d'adsorption) fixeraient par leur décharge les particules à l'électrode.

Ils proposèrent comme expression du flux d'incorporation de particules solides la formule semi-empirique suivante (à la place de la formule (1-5) de Gugliemi :

$$\frac{dV_P}{dt} = k \frac{(qE + Ai^2 - m\gamma) \gamma C}{1 + (qE + Ai^2 - m\gamma) \gamma C} \quad (1.12)$$

Cette expression traduit le fait que les interactions entre la particule et la cathode dépendent des paramètres suivants :

- la densité de charge surfacique acquise par les particules en solution (q)
- le gradient de potentiel au niveau de la surface cathodique (E)
- un facteur (m) lié à la taille, la forme et la densité des particules
- la vitesse de dépôt du métal (i)
- les conditions d'agitation à la cathode (γ)
- la concentration en particules dans l'électrolyte (C)
- l'énergie interfaciale entre la cathode et la particule (A)

D'après cette expression, les particules s'incorporeront d'autant plus que le terme $(qE + Ai^2 - m\gamma)$ sera élevé, c'est-à-dire si :

- les particules possèdent en solution une densité de charge de surface élevée
- les particules sont petites et de faible densité
- la vitesse de dépôt métallique est élevée
- l'agitation est suffisamment importante pour créer une fréquence de collisions entre les particules et la cathode élevée, mais insuffisante pour les éjecter avant qu'elles ne soient fermement fixées (minimisation du terme $m\gamma$ et maximisation du terme γC).

1.2.3.2. Validation et commentaires

Le nombre de paramètres, l'interdépendance de certains tels que E et i ainsi que l'insuffisante définition de certains paramètres tels que m et γ ne permettent pas aux expérimentateurs de tester la validité de l'expression de manière quantitative.

L'approche de ce modèle diffère sensiblement de celle de Gugliemi. Chez ce dernier, le processus d'incorporation se fait en deux étapes. Pour Foster et Kariapper, il n'y a apparemment qu'une courte étape d'accrochage : l'ancrage de la particule se fait grâce aux cations adsorbés à leur surface. Ceci provoquent une attraction de nature électrostatique entre la particule et la cathode et créent un lien physique par leur décharge entre le métal et la particule. A aucun moment, l'adsorption des particules à la cathode n'est mentionnée, néanmoins cette expression ressemble étrangement à celle d'un isotherme de Langmuir :

$$\frac{dV_P}{dt} = \frac{k'C}{1 + k'C} \quad (1.13)$$

Ils intègrent dans k' tous les paramètres possibles concernant les particules, la nature métallique et les conditions d'électrolyse. La prise en compte des effets hydrodynamiques est originale mais elle reste rudimentaire : aucune hypothèse physique sur le comportement des suspensions au voisinage de la paroi n'est réellement formulée. Le paramètre γ est difficile à quantifier.

Cette expression complète le modèle de Gugliemi. Elle a, en effet, cherché à quantifier l'attraction électrostatique entre la particule et la cathode et à tenir compte des conditions hydrodynamiques. Elle permet a priori quelques prévisions : une particule possédant une charge de surface trop faible ne s'incorporera pas. Cependant, nous avons vu dans le paragraphe I.1.1.4 que ce

n'est pas la densité de charge surfacique qu'il faut faire intervenir. Il est cependant expérimentalement beaucoup moins exploitable que celui de Gugliemi compte tenu du nombre de variables à quantifier. C'est pourquoi pour interpréter ces derniers travaux sur l'incorporation d'alumine dans du cuivre, Foster lui-même réutilisera à nouveau le modèle de Gugliemi. D'ailleurs, il montrera plus tard que l'attraction n'est pas électrostatique puisque des particules s'adsorbent également sur des anodes.

I.2.4. Modèle de Buelens, Celis et Roos (1983)

I.2.4.1. Introduction

Les travaux de Foster ayant montré l'influence des cations métalliques adsorbés à la particule et l'importance des conditions d'agitation. Buelens et al décidèrent d'élaborer un nouveau modèle plus général intégrant trois idées désormais bien établies :

- l'adsorption d'espèces ioniques et de molécules sur la particule joue un rôle important.
- une particule entre en contact avec l'électrode à travers son nuage ionique.
- les conditions d'agitation ont une importance capitale sur le taux d'incorporation.

Afin de mieux maîtriser les conditions hydrodynamiques, ils eurent l'idée de réaliser leurs dépôts de cuivre-alumine sur une électrode tournante afin de pouvoir bien maîtriser et modéliser le système. Cependant, en choisissant expérimentalement de déposer du cuivre, ils compliquent le problème puisque non seulement les conditions hydrodynamiques auront une influence sur le flux de particules au niveau de l'électrode, mais elles auront également une influence sur la cinétique du dépôt métallique puisque, dans le cas du cuivre, celle-ci est partiellement régie par le transport des espèces électroactives. Une des originalités de ce modèle est de proposer une approche statistique du mécanisme d'incorporation. Son incorporation dépendra du temps de séjour de la particule à l'électrode.

Ce modèle [9,29] est basé sur trois hypothèses fondamentales :

- les particules se déplacent vers l'électrode sous l'action de la convection et la diffusion

- le transport convecto-diffusif est identique pour les ions libres et les particules. Les cations (libres et adsorbés) sont soumis à la même cinétique de transfert de charge.

- une particule est incorporée si et seulement si un nombre suffisant de cations métalliques adsorbés à sa surface est réduit.

Le mécanisme d'incorporation comporte en tout cinq étapes :

- 1) Lorsque la particule est mise en suspension, il y a adsorption d'ions et de molécules à sa surface. Cette adsorption physicochimique crée à la surface des particules une double couche ionique (analogue au modèle de Stern) qui est influencé par la composition, la température, le pH ainsi que les propriétés de surface des particules, comme nous l'avons déjà décrit dans le précédent chapitre.
- 2) Lors de la deuxième étape, la particule entourée de son cortège ionique est amenée au voisinage de l'électrode par convection forcée. Le mode de convection, purement mécanique, dépend de la localisation de l'électrode dans la solution de sa forme ainsi que de la vitesse de rotation et du système de maintien des particules en suspension.
- 3) La particule finit par atteindre l'électrode par diffusion.
- 4) Arrivée au contact de l'électrode, la particule entourée de son cortège ionique s'y adsorbe. La nature de cette adsorption n'est pas clairement définie. Les auteurs la considèrent comme "électrophysicochimique".
- 5) L'incorporation de la particule au dépôt métallique se fait par réduction des cations adsorbés à la particule. Si le potentiel et le temps de séjour sont assez élevés pour que soit réduit un nombre suffisant de cations adsorbés, alors la particule se fixe définitivement et peut être considérée comme incorporée par électrodéposition.

1.2.4.2. *Modèle mathématique*

Le modèle mathématique traite le cas le plus simple de codéposition. Trois hypothèses simplificatrices sont posées :

- le cation métallique est la seule espèce en solution adsorbée à la surface des particules. Chaque particule en possède un nombre identique à sa surface (les particules ont toutes la même taille).

- les particules ne s'agglomèrent pas et sont réparties uniformément dans la solution.

- il n'y a pas de phase organique ou solide autres que les particules en solution.

Buelens, Celis et al posent comme pourcentage massique de particules incorporées :

$$\alpha = \frac{G'PN}{G} \quad (1.14)$$

où : G' est la masse d'une particule

G est la masse totale du revêtement composite

P est la probabilité pour qu'une particule soit incorporée

N est le nombre de particules susceptible d'être incorporé

G' est calculé pour une particule sphérique de densité ρ . G est la somme du métal déposé calculée à partir de la loi de Faraday et la quantité de particules incorporées (G'PN).

I.2.4.2.1. Calcul de P :

On considère qu'une particule est couverte par K cations adsorbés et qu'il faut qu'au moins k d'entre eux soient réduits à l'interface pour qu'il y ait fixation définitive.

Buelens et al expriment la probabilité d'incorporation en régime laminaire P' à partir d'un loi binomiale :

$$P'_{(k,K,i)} = \sum_{z=k}^K C_z^K (1 - p(i))^{K-z} p(i)^z \quad (1.15)$$

$p(i)$ est la probabilité de réduction d'un ion. Ils admettent qu'elle est identique à celle d'un ion libre et ils l'expriment de façon assez confuse en fonction du courant et de l'épaisseur de la couche de diffusion des ions libres.

$$P(i) = \frac{i}{nFC_{ion} + \frac{i\delta^2}{2D_{ion}} + i} \quad (1.16)$$

Toutefois, comme on sait par expérience, que l'incorporation est sensible au régime hydrodynamique (un régime fortement turbulent nuit à une bonne incorporation), Buelens et al introduisent un facteur correcteur H tel que :

$$P'(k,K,i) = H \cdot P(k,K,i) \quad (1.17)$$

où : H = 1 en régime laminaire
 H = 0 en régime turbulent
 0 < H < 1 en régime transitoire

1.2.4.2.2. Calcul de N :

Pour évaluer le nombre de particules N qui atteignent l'interface, les auteurs supposent que les particules et les ions libres se déplacent de façon identique. Leur concentration interfaciale est alors simplement proportionnelle à leur concentration en volume.

$$N_{par} = N_{ion} \cdot \frac{C_{par}}{C_{ion}} \quad (1.18)$$

N_{ion} : nombre d'ions traversant la couche de diffusion par seconde et par unité de surface

C_{par} : nombre de particules dans la solution

C_{ion} : nombre d'ions dans la solution

C_{par} : nombre de particules traversant la couche de diffusion par seconde et par unité de surface.

Cette hypothèse ne tient plus lorsque le transport de masse limite la vitesse de dépôt (les ions libres et les particules n'ont plus alors la même mobilité). Les auteurs introduisent donc deux nouveaux paramètres :

- la densité de courant i_{tr} qui correspond à la transition entre le contrôle par transfert de charge et celui par transport de masse.

- un exposant λ ajustable qualifié de "coefficient d'interaction entre ions libres et ions adsorbés due à des modifications de densité de courant".

Buelens et al aboutissent finalement à la relation suivante :

$$N_{\text{par}} = N_{\text{ion}} \cdot \frac{C_{\text{par}}}{C_{\text{ion}}} \left(\frac{i_{\text{tr}}}{i} \right)^\lambda \quad (1.19)$$

En résumé, le pourcentage de particules incorporées est donc :

$$\alpha = \frac{W_p \cdot N_{\text{par}} \cdot P}{\Delta W_m + W_p \cdot N_{\text{par}} \cdot P} \quad (1.20)$$

1.2.4.3. Validation

Buelens et al [9] ont appliqué ce modèle à l'incorporation d'alumine dans un dépôt de cuivre et d'or.

Le tableau 1 résume les conditions expérimentales utilisées lors de l'incorporation d'alumine dans un dépôt de cuivre sur une électrode tournante. A partir de ces données, ils déterminent facilement W_p , ΔW_m ainsi que l'expression de N_{par} et $p(i)$. Le modèle est appliqué à deux cas limites. Tout d'abord aux faibles courants en régime laminaire, la réduction du cuivre est alors limitée par le transfert de charge :

$$\lambda = 0 \text{ et } H = 1$$

Une fois K déterminé par mesure de la quantité de particules adsorbées à la surface, la comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux permet d'ajuster k . Il y a alors proportionnalité entre la probabilité d'incorporation et le taux d'incorporation :

$$\lambda = 0,668 \cdot P_{(5\%,i)}$$

Aux courants plus élevés, i_{tr} correspond au courant où l'on observe le maximum d'alumine. k et K conservent la même valeur que pour les faibles courants et ils ajustent λ . Le rapport du nombre de particules au nombre d'ions arrivant à la surface varierait comme $(i_{\text{tr}}/i)^6$.

Le taux d'incorporation suit alors la relation suivante :

$$\alpha = 0,668 \left(\frac{2}{i} \right)^6 P_{(5\%,i)}$$

Codéposition de Cu-Al ₂ O ₃		
Composition de la solution	Particules : γ -Al ₂ O ₃	$\rho_d = 3,7\text{g/cm}^3$ $d = 0,05\mu\text{m}$ $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20\text{g/l}$
	Cations métalliques	specific surface area = $80\text{m}^2/\text{g}$ $d = 2,2 \text{ \AA}$ $C_{\text{Cu}^{2+}} = 30\text{g/l}$ $M = 63,5$ $n = 2$ quantité adsorbée sur 1g Al ₂ O ₃ : 0,2mg Cu ²⁺
Propriété de la solution	Viscosité cinématique	$\nu = 2 \text{ cst}$
	Coefficient de diffusion	$D = 0,147 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Réaction de réduction	Ions réduits	Cu ²⁺
	Densité de courant de transition	$i_{tr}^* = 2\text{A/dm}^2$
Couche d'ions adsorbés	Densité de courant limite de diffusion	$i_l = 10,03\text{A/dm}^2$
	Ions	Cu ²⁺ , H ⁺
Conditions d'électrolyse	Vitesse de rotation	$n = 400 \text{ rpm}$
	Régime hydrodynamique	laminaire
	Température	20°C
	Densité de courant	variable

Tableau 1 : Conditions expérimentales du système cuivre-alumine.

Ils trouvent une bonne adéquation entre résultats théoriques et expérimentaux. Lorsque les conditions hydrodynamiques dans lesquelles sont réalisées les expériences sont modifiées, par exemple dans le cas d'une électrode fixe et d'une agitation à plateau perforé, la comparaison entre résultats expérimentaux et résultats théoriques permet d'ajuster la valeur de H . Cependant, l'écart entre les valeurs augmentent avec la vitesse de rotation. Les auteurs attribuent cette différence au fait que les conditions hydrodynamiques dans cette dernière série d'expériences n'étaient pas uniformes. Ils procèdent de manière identique pour le dépôt d'or en introduisant deux courants transitoires. La Figure I.25 montre les courbes d'incorporation expérimentales et théoriques dans le cas du dépôt de cuivre-alumine.

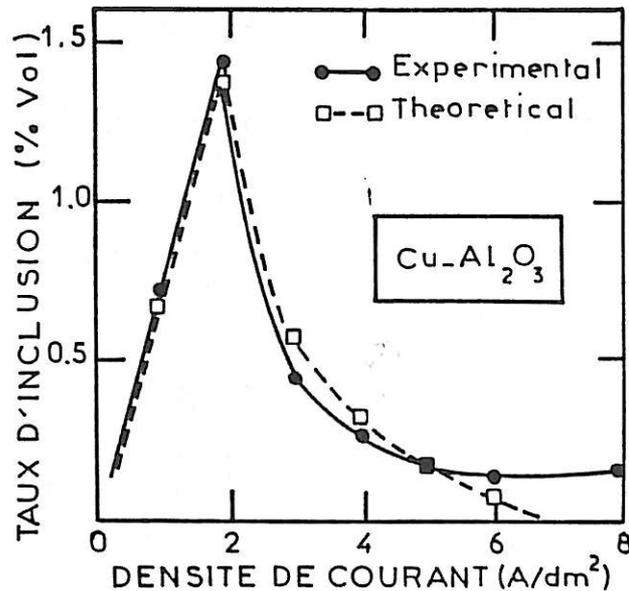


Figure 1.25. : Courbes $\alpha = f(\omega)$ expérimentales et théoriques d'un dépôt Cu-Al₂O₃ [9].

1.2.4.4. Commentaires

Le principal attrait de ce modèle est son caractère général. Les auteurs ont voulu faire un modèle adaptable à de nombreux systèmes expérimentaux (incorporation de particules solides mais aussi de fines particules métalliques) en tenant compte des idées désormais bien établies au vu des résultats expérimentaux à savoir l'existence de :

- une adsorption de cations sur les particules
- une adsorption des particules à la surface cathodique

Son hypothèse de base est très intéressante : le fait qu'une particule sera incorporée que si au moins un certain nombre de cations adsorbés sont réduits permet d'introduire implicitement une notion de temps de contact minimal entre la particule et l'électrode nécessaire à l'incorporation. Cependant, l'hypothèse selon laquelle le transport des particules est contrôlé par la diffusion (une fois que celle-ci a pénétré la couche de diffusion des cations métalliques) nous paraît limitée la portée du modèle. Le modèle n'a pour le moment été validé que pour des particules de 0,05 μ m de diamètre, où il n'est même pas besoin de système d'agitation autre que la rotation de l'électrode pour les maintenir en suspension. Une autre objection de fond, qui d'ailleurs porte sur tous les modèles existants, est que les cinétiques de réduction sont supposées être les mêmes pour les ions libres et les ions adsorbés.

D'autre part, en supposant que les flux de particules soient proportionnels aux flux de cations métalliques, Buelens est obligée d'introduire un certain nombre de paramètres ajustables dont la signification physique n'est pas toujours très claire et qu'il est impossible de relier à des phénomènes mesurables. La définition de λ (coefficient d'interaction entre ions libres et ions adsorbés dû à des modifications de densité de courant) nous paraît peu claire, la notion de densité de courant de transition également. La différence de mobilité entre les particules et les ions libres pourrait sans doute être formulée autrement que par l'expression $(i_{tr}/i)^\lambda$. i_{tr} et λ sont deux paramètres ajustables. De même, la modélisation des conditions hydrodynamiques est pour l'instant simplifiée. L'écart entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales augmente d'ailleurs au fur et à mesure que le nombre de Reynolds augmente. On peut penser que les conditions hydrodynamiques vont influencer sur le temps de séjour des particules et qu'il faudrait en tenir compte lors de l'élaboration d'un modèle.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II.1. MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

Une cellule d'électrolyse a été conçue spécialement pour faire cette étude. Le fluide à l'intérieur est animé d'un mouvement ascendant et déborde dans une enceinte concentrique. Le mouvement du liquide ainsi créé permet de maintenir les particules en suspension, tout en évitant des turbulences que provoque l'usage d'un agitateur magnétique. La circulation du liquide est assurée par une pompe centrifuge, la température du bain est maintenue à $50 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ par un dispositif de régulation thermique situé sur l'enceinte concentrique extérieure.

On utilise un montage potentiostatique conventionnel (Figure II.1). à trois électrodes :

- une électrode de travail (électrode tournante)
- une électrode de référence au calomel à double compartiment
- une électrode auxiliaire (contre-électrode) constituée d'une feuille de nickel ($0,5\text{dm}^2$)

La régulation potentiostatique qui permet d'obtenir des dépôts à potentiel contrôlé consiste à imposer à une tension constante E , constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. On contrôle sur un ampèremètre placé dans le circuit de la contre-électrode le courant I qui traverse la cellule de l'anode vers la cathode. L'électrode à disque tournant est constitué par la section droite d'un cylindre plongé verticalement dans l'électrolyte. Ce montage est très différent de celui utilisé en industrie où la cathode est fixe pour des raisons pratiques. L'utilisation de l'électrode tournante permet par contre de contrôler les conditions hydrodynamiques qui peuvent avoir un rôle plus ou moins déterminant dans la cinétique des processus se déroulant à l'électrode.

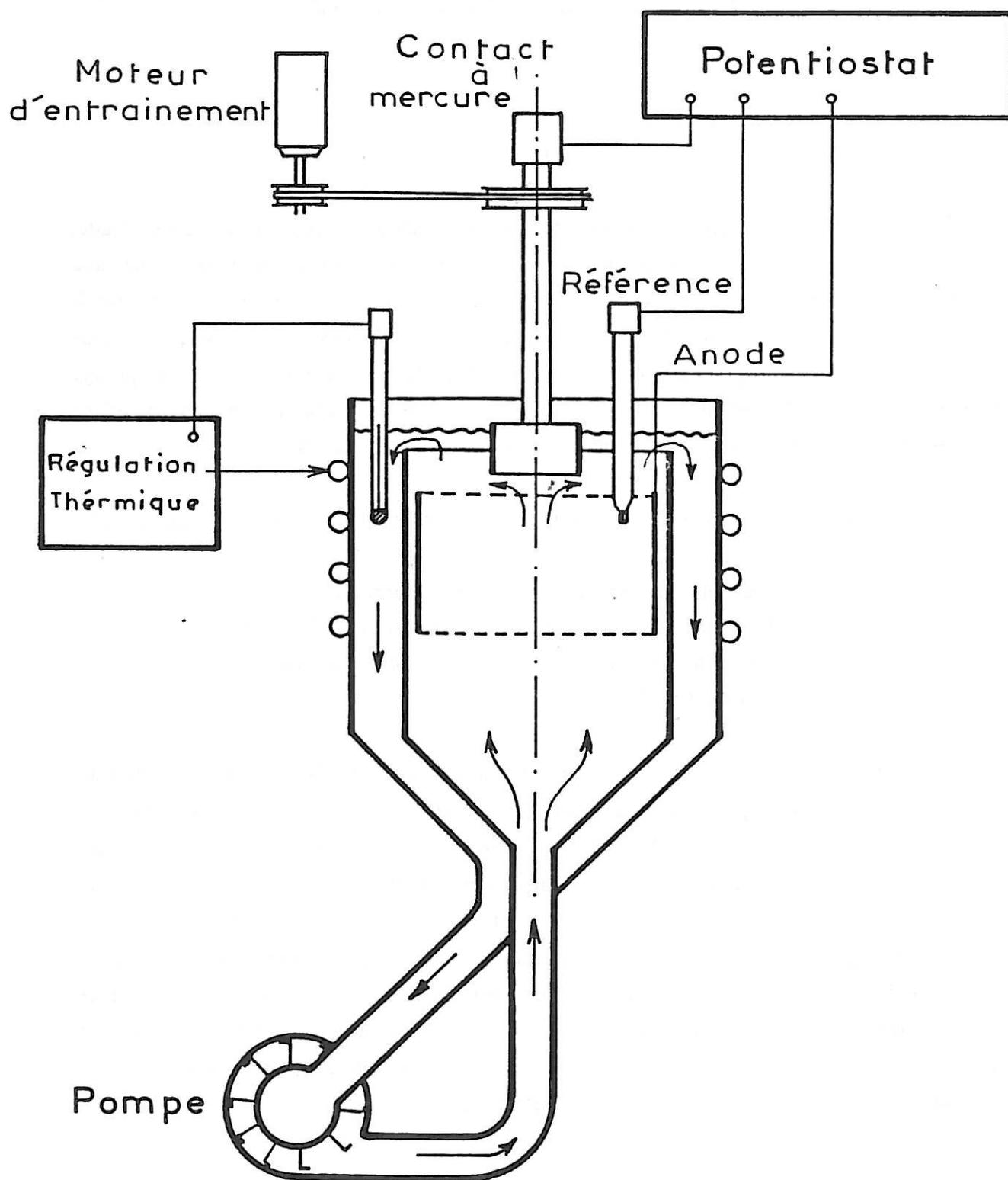


Figure II.1. : Montage et cellule d'électrolyse utilisés dans cette étude.

Les courbes de polarisation (I,E) dépendent, lorsque la cinétique réactionnelle est rapide, de la vitesse à laquelle la matière électroactive arrive à l'électrode et il convient, dans ce cas, de faire tourner cette électrode assez vite pour être à l'abri des influences du transport des cations.

Sur un palier de diffusion (concentration nulle de réactif à l'interface), le courant est purement diffusionnel et sa valeur est alors donnée par l'expression de Levich [35], dans le cas d'une électrode tournante :

$$I_d = 0,62 n A F c_{\infty} D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (2.1)$$

où

- n nombre d'électrons échangés
- A surface de l'électrode (cm^2)
- F constante de Faraday
- c_{∞} concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte
- D coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- ν viscosité cinématique ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- Ω vitesse de rotation de l'électrode

Nous avons utilisé cette propriété d'une espèce électroactive à cinétique réactionnelle rapide en présence d'une électrode tournante afin de vérifier la validité de notre montage. Il s'agit de savoir à partir de quand le mouvement ascendant provoqué par la pompe est négligeable devant la rotation de l'électrode.

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse contenant 10^{-2}M de ferri-cyanure de potassium, 10^{-2}M de ferrocyanure de potassium et 1M de KCl. La contre-électrode est en platine ainsi que l'électrode de travail (le diamètre de la surface active est de 5mm). Nous nous sommes placés à -300mV sur le palier de diffusion et nous avons fait varier la vitesse de rotation de l'électrode, en fixant le niveau de la pompe à 8 (10 étant sa valeur maximale). La courbe $I = f(\omega^{1/2})$ est donnée sur la figure II.2. L'intensité mesurée vérifie la loi de Levich à partir de 300 tours/mn ; c'est seulement à partir de cette vitesse de rotation que nous pouvons considérer que le mouvement du liquide au voisinage de l'électrode résulte uniquement de la rotation de l'électrode et non plus du mouvement ascendant imposé par la pompe.

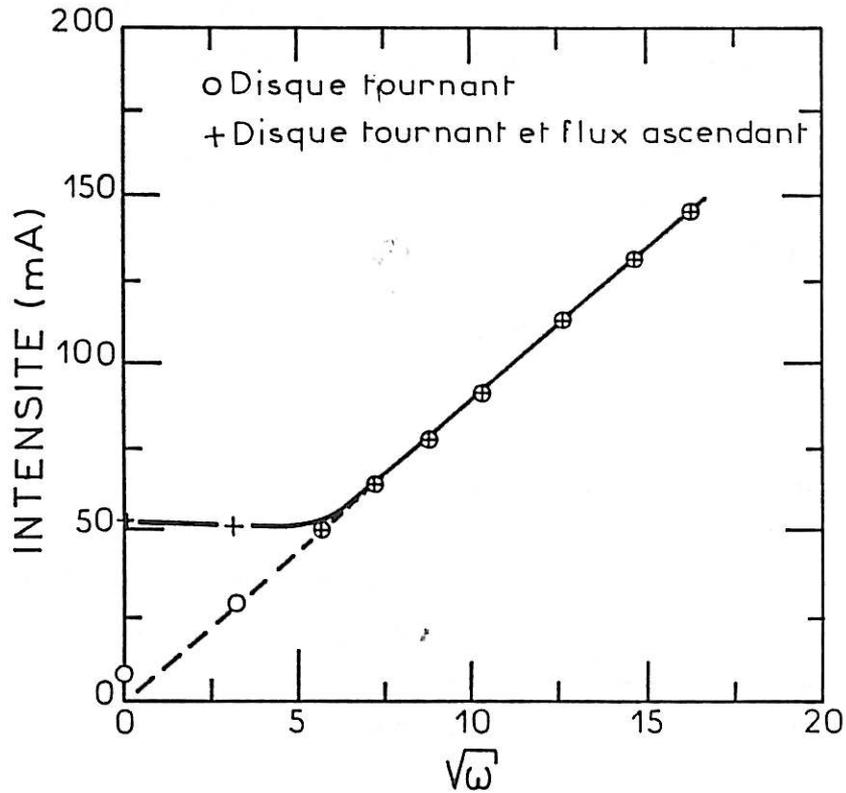


Figure II.2. : Courbes $I = f(\omega^{1/2})$.

Le mouvement du liquide est alors modélisable par la théorie de Levich :

$$V_r = r \omega F(\xi) ; V_\varphi = r \omega G(\xi) ; V_y = \sqrt{\nu \omega} H(\xi)$$

où
$$\xi = \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} y$$

Les fonctions F, G et H sont données en annexe II. Les fluctuations du courant aux faibles vitesses de rotation montrent que le mouvement ascendant imposé par la pompe n'est pas vraiment régulier.

Lors de la fabrication des dépôts, la cathode utilisée sera donc en laiton d'un diamètre de 20mm ou en titane d'un diamètre de 12mm. Ce dernier métal a été choisi pour permettre un décollement facile du dépôt en vue des analyses chimiques.

II.2. METHODES D'ANALYSE DE LA COMPOSITION

II.2.1. Analyse chimique

II.2.1.1 *Dosage de SiC*

La quantité totale de SiC dans le dépôt est mesurée chez P.S.A. par calcination du revêtement. La mesure de la quantité de CO₂ par spectrométrie infra-rouge permet de doser la quantité de carbone contenue dans le dépôt, mais elle ne fournit aucune indication fiable du nombre de particules (car leur taille varie), ni sur leur répartition superficielle. L'incertitude sur le taux d'incorporation est de l'ordre de 0,05% en poids.

II.2.1.2 *Dosage de CaF₂*

Le dosage du fluorure de calcium (CaF₂) dans les revêtements de nickel est réalisé au laboratoire d'analyse de P.S.A. Deux procédés peuvent être utilisés pour doser le calcium :

- l'adsorption atomique du calcium, s'appliquant à des concentrations de 0,1 à 1,5% en masse de CaF₂.
- la fluorescence X du calcium, applicable à une gamme plus large de valeur 0,1 à 5% en masse de CaF₂.

II.2.2. Etude de la morphologie et de la composition superficielle par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (Cambridge Stéréoscan 250) fournit des renseignements complémentaires sur la forme et la position des particules dans le revêtement. Cette technique qui permet d'effectuer des observations superficielles non destructives des dépôts avec une résolution de quelques centaines d'angströms et une profondeur de champ très importante peut être complétée par une analyse locale. Elle ne nécessite pas de préparations particulières, la seule précaution à prendre étant de masquer le gainage isolant des électrodes de travail par un capuchon métallique adapté afin d'éviter tout problème d'accumulation électrostatique.

L'image reconstituée sur un écran d'oscilloscope à partir des électrons secondaires produits par le faisceau électronique accéléré sous une tension de 5 à

quelques dizaines de kV et balayant l'échantillon donne une vision très fine du microrelief de la surface explorée (le flux d'électrons secondaire étant particulièrement sensible à la nature du matériau et à l'angle d'incidence). Nous pouvons ainsi étudier la morphologie des dépôts, et contrôler la répartition du carbure de silicium en surface.

Un dispositif de microanalyse X par dispersion d'énergie Tracor TN1710 permet une analyse locale qualitative et quantitative du revêtement. Un traitement numérique du spectre de rayonnement X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons permet à partir d'une comparaison entre ces données et celles d'une substance étalon de déterminer le pourcentage en masse des différents constituants du dépôt. Cependant, ces résultats quantitatifs ne sont véritablement valables que si les surfaces des dépôts étudiés sont semblables à la surface de la substance étalon. L'avantage de cette technique est que l'on peut analyser des surfaces larges ($\approx 0,5\text{cm}^2$) comme des zones très réduites ($\approx 1\mu\text{m}^2$), et donc d'étudier une distribution spatiale d'un élément.

Dans notre cas, nous avons étalonné le détecteur en corrélant l'analyse chimique au pourcentage de carbure en surface, déterminée à partir de l'aire des pics du nickel et du silicium ($P_{\text{Si}}/P_{\text{Ni}}$). La quantité de SiC est bien sûr constante à travers tout le volume (les échantillons utilisés pour cet étalonnage sont réalisés à petite vitesse de façon à avoir une répartition homogène sur tout le diamètre). La courbe d'étalonnage $\alpha = f(P_{\text{Si}}/P_{\text{Ni}})$ fournit un coefficient de proportionnalité K entre le pourcentage massique et le rapport des pics :

$$K = 14,5 \pm 3$$

La précision de cette évaluation n'est pas excellente puisque l'intensité de pic Si dépend pour chaque grain de sa forme et de son degré d'incrustation dans le métal. Mais l'on peut raisonnablement admettre que sur la surface il y a un moyennage des différentes positions possibles. C'est d'ailleurs pour cela que la surface d'analyse de chaque point a été choisie relativement grande ($100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$). Les résultats obtenus ($\alpha = f(r)$) confirmeront que cette méthode s'avère suffisante pour caractériser les variations de concentration de particules dans le dépôt.

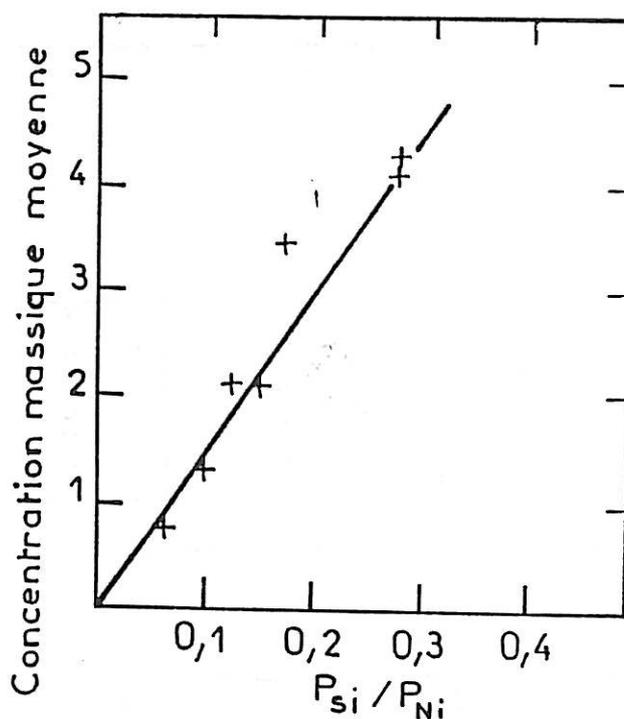


Figure II.3. : Etalonnage de l'analyse chimique avec l'analyse EDAX.

II.3. AUTRES METHODES D'INVESTIGATION

II.3.1. Mesure d'impédance électrochimique

La mise en évidence d'espèces adsorbées sur l'électrode est souvent réalisée par des méthodes transitoires telles que les impédances électrochimiques, électrohydrodynamiques ou la voltammétrie cyclique [36,37].

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé les impédances électrochimiques pour mesurer les perturbations provoquées par la présence de particules solides à la surface de l'électrode. Les impédances électrohydrodynamiques sont difficilement utilisables car elles apportent des informations sur des processus électrochimiques qui sont majoritairement contrôlés par le transport de matière ce qui n'est pas le cas du nickel.

Le principe de base de ces méthodes transitoires repose sur le fait que l'état stationnaire dépend d'un certain nombre de grandeurs (potentiel, vitesse de rotation, concentration...). Une perturbation d'une de ces grandeurs modifie l'état du système. La vitesse à laquelle le système tend vers un nouvel état stationnaire

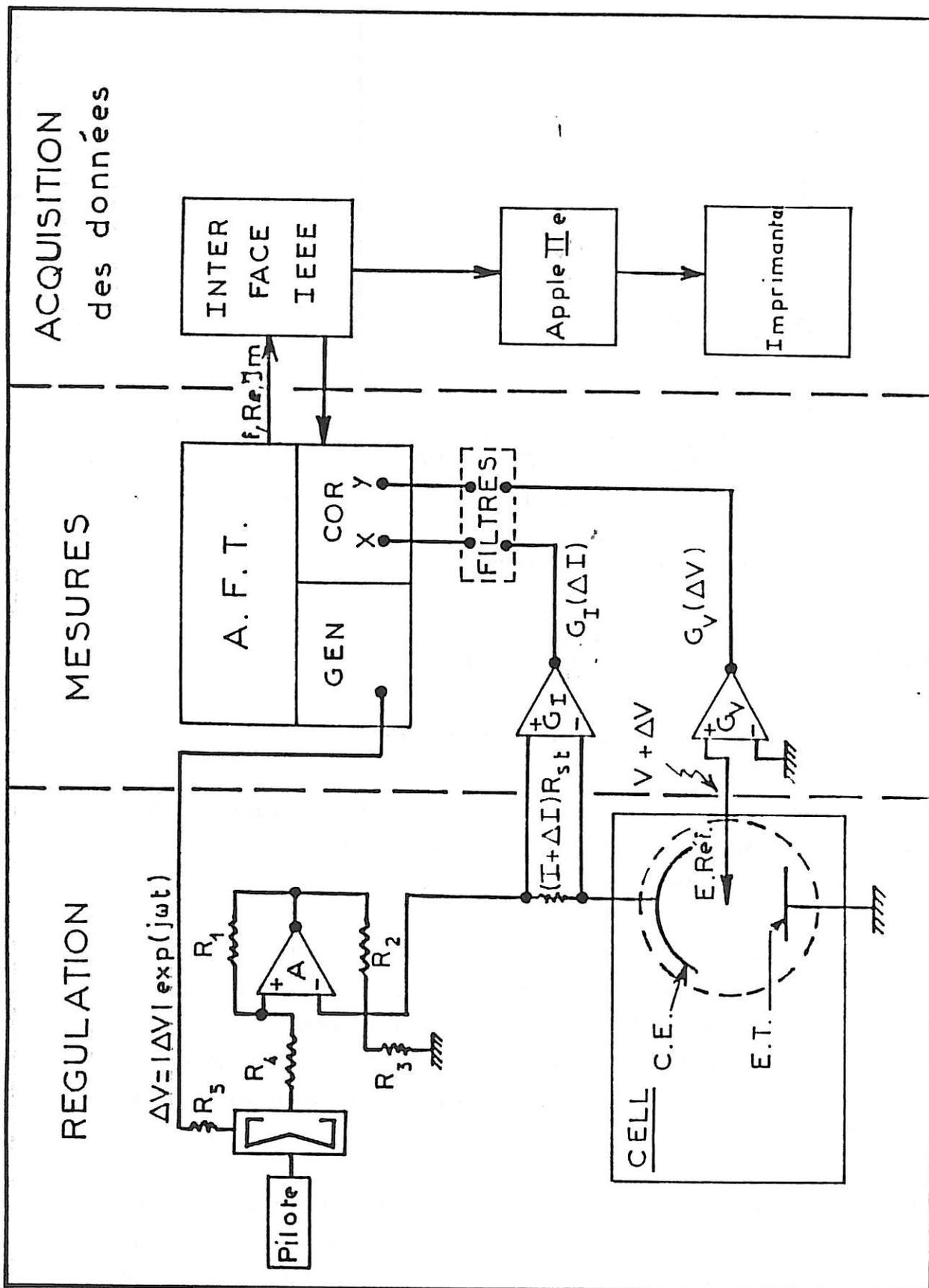


Figure II.4. : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance d'un système électrochimique polarisé en tension
(η_V et η_I sont les bruits parasites des voies de mesure).

dépend de ces paramètres caractéristiques tels que constantes de vitesses de réactions, coefficients de diffusion, concentration superficielle des espèces intervenant dans la réaction...

Donc, l'analyse d'un régime transitoire est à même d'apporter des informations sur tous les paramètres cinétiques qui se manifestent par des temps de relaxation propres à des concentrations typiques, paramètres qui ne sont pas accessibles par des méthodes stationnaires conventionnelles.

La mesure de l'impédance électrochimique par analyse harmonique repose sur l'utilisation d'un analyseur de fonction de transfert (Solartron 1174, gamme de fréquence 10^{-4} Hz, 1MHz). Le dispositif de mesure, dans le cas d'une régulation galvanostatique, est indiqué sur la figure II.4. Le générateur de signaux incorporé dans l'analyseur de fonction de transfert permet de délivrer un signal sinusoïdal ΔV_i de faible amplitude qui sera superposé à la tension pilote V_i . Le galvanostat transforme respectivement V_i et ΔV_i en courant $I_0 + \Delta I$. Le courant total imposé et la réponse en tension du système $V_0 + \Delta V \sin(2\pi f + \phi)$, avec ϕ le déphasage, sont amplifiés par deux amplificateurs de même gain G qui éliminent également les composantes continues de la polarisation (V_0, I_0). Les signaux ainsi obtenus sont injectés dans l'analyseur de fonction de transfert qui calcule par une technique de corrélation l'impédance complexe :

$$Z(f) = \frac{\Delta V e^{j\phi}}{\Delta i} \quad (2.2)$$

Au cours de ce travail, on représentera l'impédance dans le plan complexe avec la convention des électrochimistes ($\text{Re}(f), -\text{Im}(f)$) : une boucle capacitive figure ainsi dans le premier cadran.

En effet, dans le cas général, l'impédance d'une interface métal-électrolyte peut être représenté par une capacité de double couche C_d en parallèle avec une impédance dite faradaique $Z_f(\omega)$, cet ensemble se mettant en série avec la résistance d'électrolyte R_e .

L'impédance totale d'un tel circuit est alors de la forme :

$$Z(\omega) = R_e + (j\omega C_d + \frac{1}{Z_f})^{-1} \quad (2.3)$$

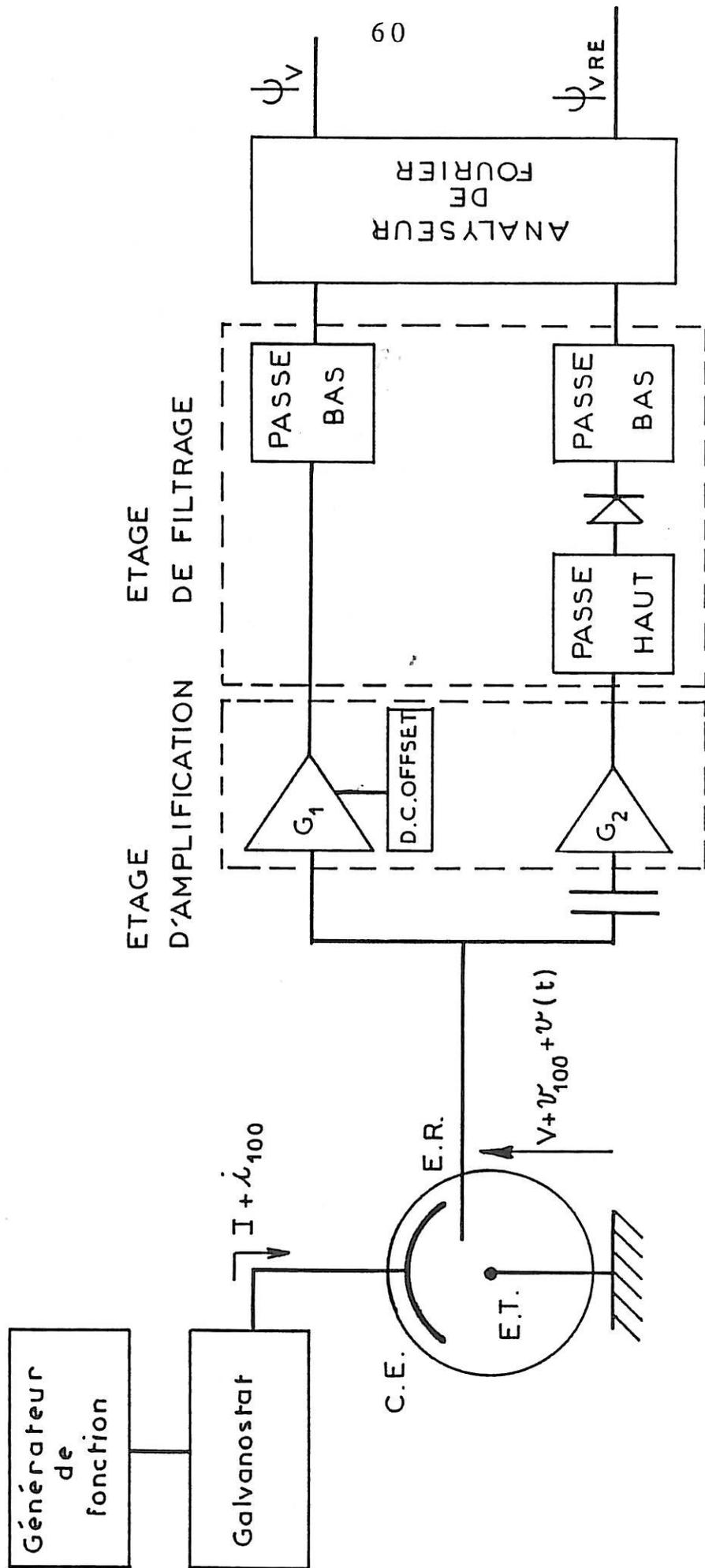


Figure II.5. : Dispositif de mesure de $dsp \psi_V$ et ψ_{VRE} pour un système électrochimique polarisé par un galvanostat résistif.

A très hautes fréquences, la valeur de l'impédance est confondue avec celle de la résistance d'électrolyte $Z(f) = R_e$. C'est de cette façon que nous avons obtenu la résistance d'électrolyte de notre montage.

II.3.2. Mesure de bruits électrochimiques

La mesure des fluctuations de grandeurs électrochimiques (potentiel d'électrode, résistance d'électrolyte) autour de leur état stationnaire est susceptible d'apporter des renseignements complémentaires sur le comportement dynamique d'une électrode soumise à un bombardement de particules en circulation. Mise au point récemment, la mesure des fluctuations de la résistance d'électrolyte a permis par exemple d'apporter des renseignements sur le temps de séjour de billes de verre près de l'électrode dans un lit à recirculation [38].

II.3.2.1. Principe

Le bruit électrochimique $\Delta v(t)$ représente les fluctuations de la tension $V(t) = V_0 + \Delta v(t)$ entre l'électrode de référence et l'électrode de travail lorsque le courant de polarisation $I(t)$ traversant la cellule est imposé par un galvanostat idéal ($I(t) = I_0$, c'est-à-dire sans fluctuations parasites du courant imposé) [39,40].

Simultanément à la mesure de $\Delta v(t)$, on mesure les fluctuations de la résistance d'électrolyte en superposant au courant continu un courant alternatif de fréquence 100kHz. La composante alternative du potentiel de l'électrode à 100kHz est amplifiée puis redressée par une diode et filtrée par un filtre passe-bas : le signal obtenu est proportionnel à la valeur instantanée de la résistance d'électrolyte.

En utilisant deux voies de mesure d'un analyseur de spectres, on peut simultanément mesurer les fluctuations $\Delta v(t)$ du potentiel de l'électrode, proportionnelles aux fluctuations de la résistance d'électrolyte $\Delta R_e(t)$.

$$\Delta v_{Re} = a \Delta R_e(t) \quad (2.4)$$

avec $a = 18\text{mV}/\text{ohm}$ ou $11\text{mV}/\text{ohm}$ suivant les cas

Les bruits électrochimiques $\Delta v(t)$ et $\Delta v_{Re}(t)$, à valeurs moyennes nulles, étant définis en un point de polarisation stationnaire (V_0, I_0) peuvent être

caractérisés par leurs densités spectrales de puissance (dsp), également appelées spectres et notées $\varphi_v(f)$ et $\varphi_{v_{Re}}(f)$, qui représentent la répartition en fréquence de la puissance de ces signaux.

Lorsque les fluctuations du potentiel proviennent des variations de la résistance d'électrolyte (liées à un écrantage de l'électrode au moment du choc des billes), on peut écrire :

$$\Delta v(t) = I_0 \Delta Re(t) \quad (2.5)$$

Les deux signaux V et V_{Re} auront pour dsp :

$$\varphi_v = I_0^2 \varphi_{Re}(f) \quad (2.6)$$

Or, le spectre de $\Delta Re(t)$ est obtenu à partir de celui de Δv_{Re} (relation 1) :

$$\varphi_{v_{Re}} = a^2 \varphi_{Re}(f) \quad (2.7)$$

$$\text{d'où } \varphi_v(f) = \varphi_{v_{Re}}(f) \cdot \frac{I_0^2}{a^2} \quad (2.8)$$

Les deux spectres sont alors superposables moyennant un facteur multiplicatif I_0^2/a^2 .

L'interprétation des spectres mesurés $\varphi_v(f)$ et $\varphi_{v_{Re}}(f)$ doit s'effectuer en deux étapes :

- la première étape, qualitative, consiste à déterminer l'origine des fluctuations de potentiel observées, par exemple :

- fluctuations de la surface active de l'électrode, dues à un écrantage de celle-ci par les particules : ceci se traduit par des fluctuations de la résistance d'électrolyte $\Delta Re(t)$, et donc de la chute ohmique $I_0 \cdot \Delta Re(t)$, et des fluctuations de la surtension d'activation qui peuvent être prises en compte par les fluctuations de la résistance de charge ou de la résistance de polarisation.

- fluctuations de surtension de concentration si l'arrivée des particules provoquent des fluctuations de concentration d'espèces réagissantes près de l'électrode qui limitent les réactions électrochimiques.

- fluctuations de la température près de l'électrode.

- ...

Cette première étape consiste notamment à comparer les spectres $\varphi_v(f)$ et $\varphi_{v_{Re}}(f)$ pour savoir si la relation (2) est vérifiée : dans ce cas les fluctuations de potentiel proviennent uniquement des fluctuations de chute ohmique et peuvent être attribuées à des effets géométriques (variation de la surface active par écrantage) ou thermiques (variation de la conductivité de l'électrolyte au voisinage de l'électrode).

- la seconde étape consiste à modéliser l'apparition des événements élémentaires (choc particule-électrode) par un processus ponctuel de Poisson (lorsque ces événements sont indépendants) ou plus généralement par un processus de renouvellement, et de calculer les spectres théoriques $\varphi_v(f)$ et $\varphi_{v_{Re}}(f)$: pour cela il est bien sûr nécessaire de savoir modéliser le transitoire (v ou v_{Re}) provoqué par un événement élémentaire. A cette condition seulement, les spectres mesurés permettent d'obtenir des informations quantitatives concernant les chocs particule-électrode. Si tel n'est pas le cas seule l'analyse des enregistrements temporels des fluctuations $\Delta v(t)$ et $\Delta Re(t)$ permet d'obtenir des informations quantitatives (temps de séjour, ...) lorsque le bruit de fond ou le bruit dû au réseau (50 Hz et harmoniques) ne masquent pas les transitoires élémentaires.

II.3.2.2. *Mesure*

La technique de mesure de la dsp d'un signal repose sur l'utilisation de la transformée de Fourier. La chaîne de mesure de la dsp du bruit, conçue autour de l'analyseur de spectres Hewlett Packard 5451C est décrite en détail dans les thèses de F. Huet et A. Sahar [41,42].

La mesure de la dsp du bruit en tension $\Delta v(t)$ et des fluctuations $\Delta Re(t)$ de la résistance d'électrolyte s'effectue avec le montage de la figure II.5, où la cellule est polarisée en courant à l'aide d'un galvanostat. La bande de fréquences des spectres du bruit généré par les systèmes électrochimiques étudiés étant très large, la mesure des dsp est effectuée pour les fréquences allant de 5mHz à 50kHz (limite supérieure imposée par l'analyseur) en analysant successivement différentes bandes de fréquence. Pour avoir un large recouvrement entre ces bandes, on a choisi les fréquences maximum d'analyse successives suivantes : $F_{max} = 50kHz, 5kHz, 500Hz, 50Hz, 5Hz$.

Nos mesures ont été réalisées à partir de 10 ou 20 spectres élémentaires moyennés. Nous avons réalisé ces mesures dans notre cellule à circulation. L'électrode de référence est au calomel, la contre-électrode en nickel. La surface active de l'électrode de travail a été prise petite afin de minimiser le rapport taille de particules sur surface active de l'électrode : diamètre de la zone métallique : 1mm, diamètre extérieur : 20mm. Cette électrode est restée fixe afin de diminuer les sources de bruits extérieurs possibles. Nous avons travaillé successivement avec et sans régulation de la température.

II.3.3. Microscopie électronique en transmission

Pour étudier l'interface Ni-SiC ainsi que l'influence du carbure de silicium sur la structure des cristallites, nous utiliserons un microscope à transmission Jeol 100CXII dont la tension d'accélération est de 100kV et le pouvoir de résolution de 2Å. Son grandissement maximum est de 5.10^5 . Certaines micrographies seront réalisées au microscope à transmission Jeol 2000FX dont la tension d'accélération est de 200kV.

L'amincissement des échantillons, indispensable pour réaliser des observations de qualité, a été réalisé par la méthode habituelle de polissage électrolytique à double jet en milieu perchlorique. Cependant, avec cette technique, seule la matrice de nickel est amincie et l'observation en transmission du SiC ne sera possible que pour des grains très petits.

II.3.4. Diffractométrie de rayons X

Un diffractogramme classique type Debye-Scherrer obtenu à partir d'un spectrogoniomètre horizontal Phillips permet de faire un diagnostic de la texture d'un revêtement dès lors que les intensités intégrées des raies successives ne sont pas dans les rapports théoriques prévus des intensités diffractées d'une poudre statistiquement désorientée.

Lorsque les diverses intensités Z_{hkl} de diagramme ont été réduites, c'est-à-dire comparées aux intensités I°_{hkl} diffractées dans les mêmes conditions pour un étalon de référence parfaitement désorienté, on peut déterminer la direction $[uvw]$ d'orientation préférentielle correspondant à la raie de texture (uvw) . L'examen de la liste des intensités réduites permet d'obtenir également une

estimation de la fraction en volume des cristallites ne participant pas à l'orientation préférentielle.

Les revêtements électrolytiques de nickel possèdent en général une texture de type fibreux, c'est-à-dire avec une symétrie de révolution autour de la normale au plan de l'échantillon. Cette texture dépend fortement des conditions expérimentales, et en particulier des phénomènes d'adsorption. Nous nous intéresserons dans cette étude à la perturbation créée par l'introduction de particules solides dans le dépôt métallique sur sa texture de fibre.

CHAPITRE III

ELABORATION DE REVETEMENTS COMPOSITES Ni-SiC et Ni-CaF₂

Dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques physicochimiques de poudre de SiC de provenances différentes ainsi que la composition des revêtements Ni-SiC élaborés à partir de ces différentes poudres. Nous analyserons, à partir de l'étude physicochimique, les variations d'incorporation des poudres de SiC. Une deuxième partie sera consacrée à la détermination des constantes k_0 , v_0 et B (caractéristiques d'un couple métal-particules solides) du modèle de Gugliemi ainsi qu'à la structure du dépôt composite. La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration du revêtement Ni-CaF₂. Les résultats obtenus seront comparés aux résultats observés dans le cas du revêtement Ni-SiC.

III.1. ELABORATION DE REVETEMENTS Ni-SiC

Nous avons élaboré des revêtements Ni-SiC à partir de poudres de diverses origines. Nous présentons les caractéristiques physicochimiques de ces poudres analysées au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques à Toulouse, ainsi que leur taux d'incorporation. Nous disposons de trois fournisseurs :

- Lonza : nous disposons de poudres de surfaces spécifiques (5,10,15,25,32 m²/g) ;
- Wolters ;

Ces deux SiC ont été élaborés par le procédé Acheson

- Ibidem : nous disposons de deux poudres : 0,9 et 20,9m²/g (le procédé de fabrication n'est pas connu).

III.1.1. Analyse physicochimique des poudres de SiC

III.1.1.1 Aspect

L'aspect visuel de ces SiC diffère. Le SiC Lonza est beige tirant sur le jaune. Le SiC Wolters est gris bleuté. Le SiC Ibidem est plutôt gris verdâtre. Ces différences de couleur correspondent vraisemblablement à une épaisseur plus ou moins importante d'oxyde de silicium. On sait en effet que, suivant l'épaisseur de SiO₂, le matériau n'a pas la même couleur.

III.1.1.2 Composition chimique

Les analyses ont été effectuées par absorption atomique. Les trois produits sont impurs ; on note une présence importante de phosphore dans le SiC Lonza qu'on ne retrouve pas dans le SiC Wolters. Le SiC Wolters présente quant à lui une teneur en azote et en fer plus importante que le SiC Lonza. Le SiC Ibiden possède un faible taux d'impuretés (99% de SiC).

	O%	N%	S%	P%	B%	Al	Fe
Lonza	0,47	0,07	<0,1	0,7	0,20	0,20	0,95
Wolters	0,45	0,13	<0,1	0,1	0,25	0,05	0,57
Ibiden	-	-	-	-	-	0,02	0,04

III.1.1.3 Analyse radiocristallographique

L'étude cristallographique du carbure de silicium est complexe. Il peut en effet exister sous sept formes [43]:

- une forme cubique β
- deux formes hexagonales α II et α III
- quatre formes rhomboédriques α I, IV, V, VI

Les carbures de silicium sont rarement constitués d'une phase cristallographique pure.

-Le SiC Lonza est essentiellement constitué de la forme β avec une proportion assez faible de forme α III.

-Le SiC Wolters contient une proportion de phase α III supérieure au SiC Lonza et une deuxième forme hexagonale α II.

-Le SiC Ibiden est essentiellement constitué de la forme β ; d'ailleurs le fabricant affirme que son produit s'incorporerait plus facilement dans une matrice métallique du fait de sa structure cristallographique. La figure ci-dessous fournit le diagramme de diffraction de la poudre UF05 Lonza et β -Ibiden.

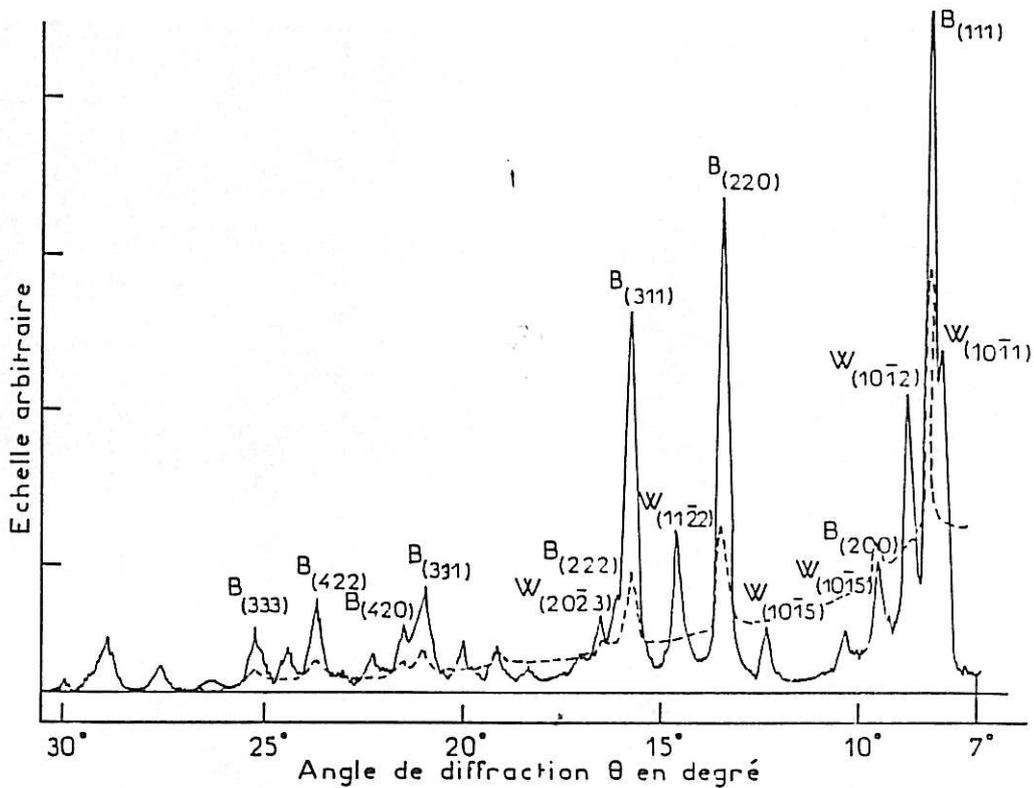


Figure III.1. : Diagrammes de diffraction de la poudre UF05 (—) et β -Ibiden (- - -)
(Source RX : Moka).

III.1.1.4 Morphologie

Les micrographies représentent l'aspect au microscope électronique à balayage de poudres de SiC Lonza UF05, Wolters et Ibiden (Planche 1).

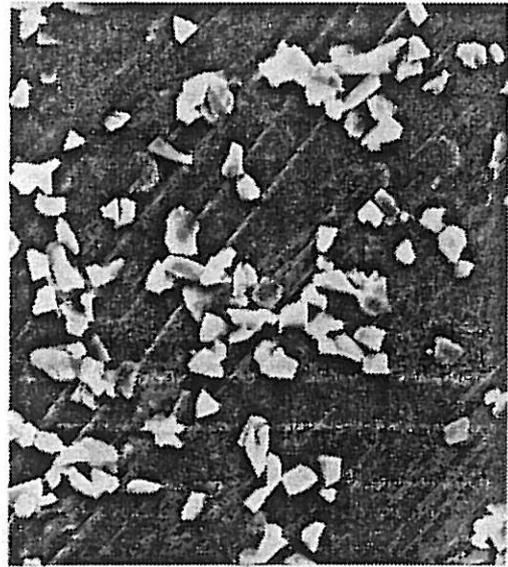
SiC Lonza : le SiC Lonza a une granulométrie très étalée de gros grains jusqu'à $10\mu\text{m}$ de diamètre côtoient des grains largement submicronique, le tout formant des agglomérats plus ou moins compacts.

SiC Wolters : la morphologie est beaucoup mieux définie. Les grains présentent une granulométrie s'étalant de 3 à $8\mu\text{m}$ de diamètre avec un forme de particules en plaquettes anguleuses limitées par des faces hexagonales parallèles (faces $\langle 111 \rangle$ cubique ou $\langle 0001 \rangle$ hexagonale).

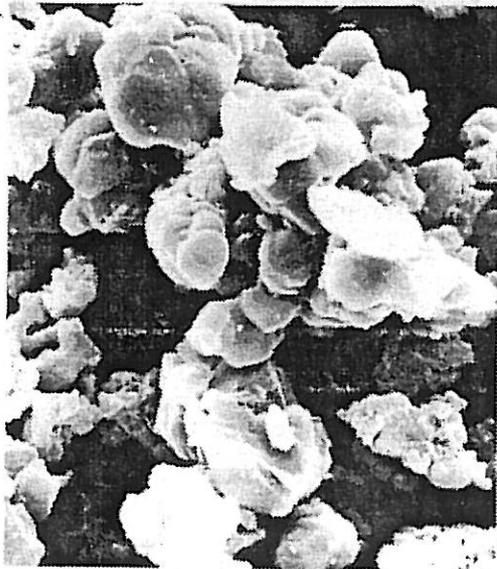
SiC Ibiden fin : la granulométrie de ce SiC est très fine. La plupart des grains sont largement submicroniques : ils forment des agglomérats plus ou moins compacts.



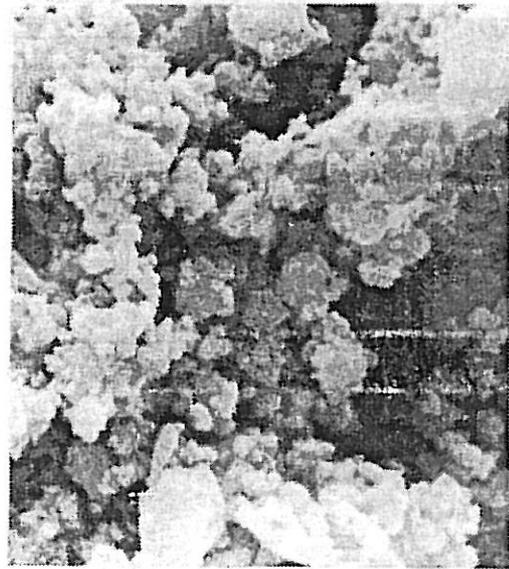
A



B



C



D

Planche 1 : Aspect des poudres de SiC.

A : Lonza UF05 ; G = 1550

B : Wolters ; G = 775

C : Ibidem standard ; G = 2400

D : Ibidem ultra fin ; G = 14000

SiC Ibiden standard : la taille des grains est assez élevée (12 μm). Leur forme est beaucoup moins anguleuse que le SiC Wolters.

Les formes arrondies du SiC Ibiden laissent supposer qu'il n'a pas subi de broyage.

III.1.1.5 Granulométrie

L'analyse de la granulométrie a été réalisée par mesure de diffusion de la lumière des particules (le faisceau lumineux utilisé est celui d'un laser). Les histogrammes des rayons de ces poudres (Fig.III.2) confirment les observations réalisées au M.E.B., à savoir que le SiC Wolters est beaucoup moins dispersé que le SiC Lonza. Les échantillons de SiC Ibiden dont nous disposons ont des granulométries très différentes du Lonza et du Wolters, soit très largement submicroniques, soit supérieur à 10 μm de diamètre.

III.1.1.6 Surface spécifique

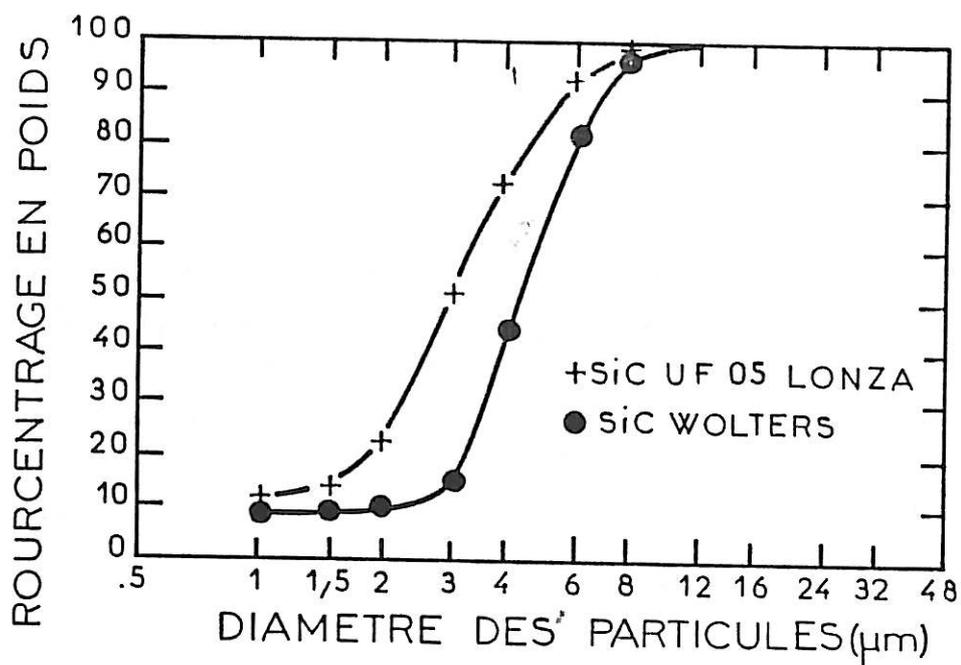
SiC Lonza UF05	4,57m ² /g
SiC Wolters	2,55m ² /g
SiC Ibiden UF	20,9m ² /g
SiC Ibiden	0,9m ² /g

L'analyse B.E.T. confirme que la poudre Lonza UF05 est plus fine que la poudre Wolters. Les surfaces spécifiques trouvées sont assez faibles. Ceci montre que la porosité de ces particules est faible, voire nulle. Les échantillons de SiC Ibiden sont soit très fins (20,9m²/g), soit très grossiers (0,9m²/g). Nous n'avons pas d'échantillon de SiC Ibiden de surface spécifique équivalente à celle du SiC Lonza ou du SiC Wolters.

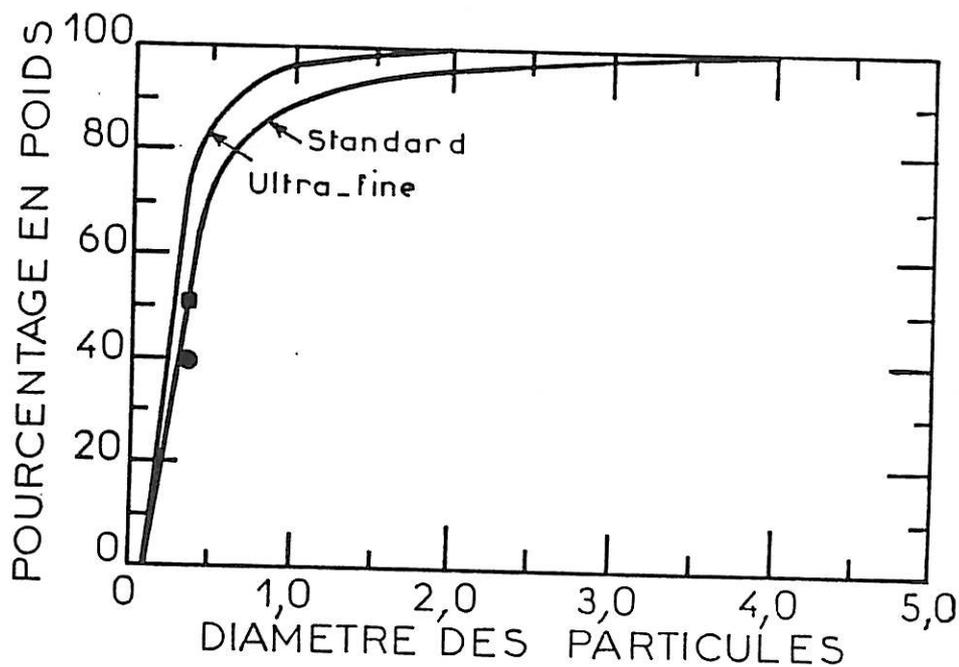
III.1.1.7 Charge de surface

Le potentiel zéta ξ de la particule a été déterminé à l'aide d'un anémomètre laser à effet doppler Malvern. Il calcule le potentiel zéta à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique en utilisant l'équation de Smoluchowski [44]:

$$\xi = \frac{\eta_0 U_e}{\epsilon} \quad (3.1)$$



a



b

Figure III.2. : Granulométrie des poudres de SiC utilisées dans ce travail.

a. SiC Lonza et Wolters

b. SiC Ibidem [45]

u_e mobilité électrophorétique de la particule

ϵ constante diélectrique du milieu

η_0 viscosité de la phase continue

Elle a été déterminée dans différentes solutions $10^{-2}M$. Nous avons présenté dans le tableau ci-dessous les valeurs de mobilité électrophorétique.

(unité $10^{-4}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)

mobilité électrophorétique	NiCl ₂	NiSO ₄	Na ₂ SO ₄
SiC Wolters	-1,7 ±0,4	-2,2 ±0,4	-2,4 ±0,4
SiC Ividen	-2,3 ±0,4	-2,2 ±0,4	-4,3 ±0,4
SiC Lonza	-1,3 ±0,4	-1,3 ±0,4	-1,7 ±0,4

Tous les SiC utilisés dans ce travail ont une charge négative en solution diluée à pH 7, quelle que soit leur structure cristalline. Cette charge est suffisamment importante pour éviter les problèmes de coagulation dans les solutions utilisées [46].

III.1.1.8. Analyse SIMS

L'analyse SIMS permet de suivre l'évolution de la composition depuis la surface par décapage ionique et analyse par spectrographie de masse. Les poudres de SiC ont dû être mélangées à une poudre métallique conductrice afin d'obtenir des échantillons conducteurs. Les profils de surface sont donnés Figure III.3.

III.1.1.8.1. Oxygène :

Pour ces trois SiC, la teneur de surface en oxygène est très largement supérieure à la teneur à cœur ; cependant, avant de tirer des conclusions trop hâtives, il faut se rappeler que toutes ces poudres possèdent des couches d'oxygène ou d'eau physisorbées sur la surface, celles-ci n'ayant pas subi de dégazage préalable. L'analyse surfacique de l'oxygène est très difficile et nécessiterait des précautions opératoires draconiennes.

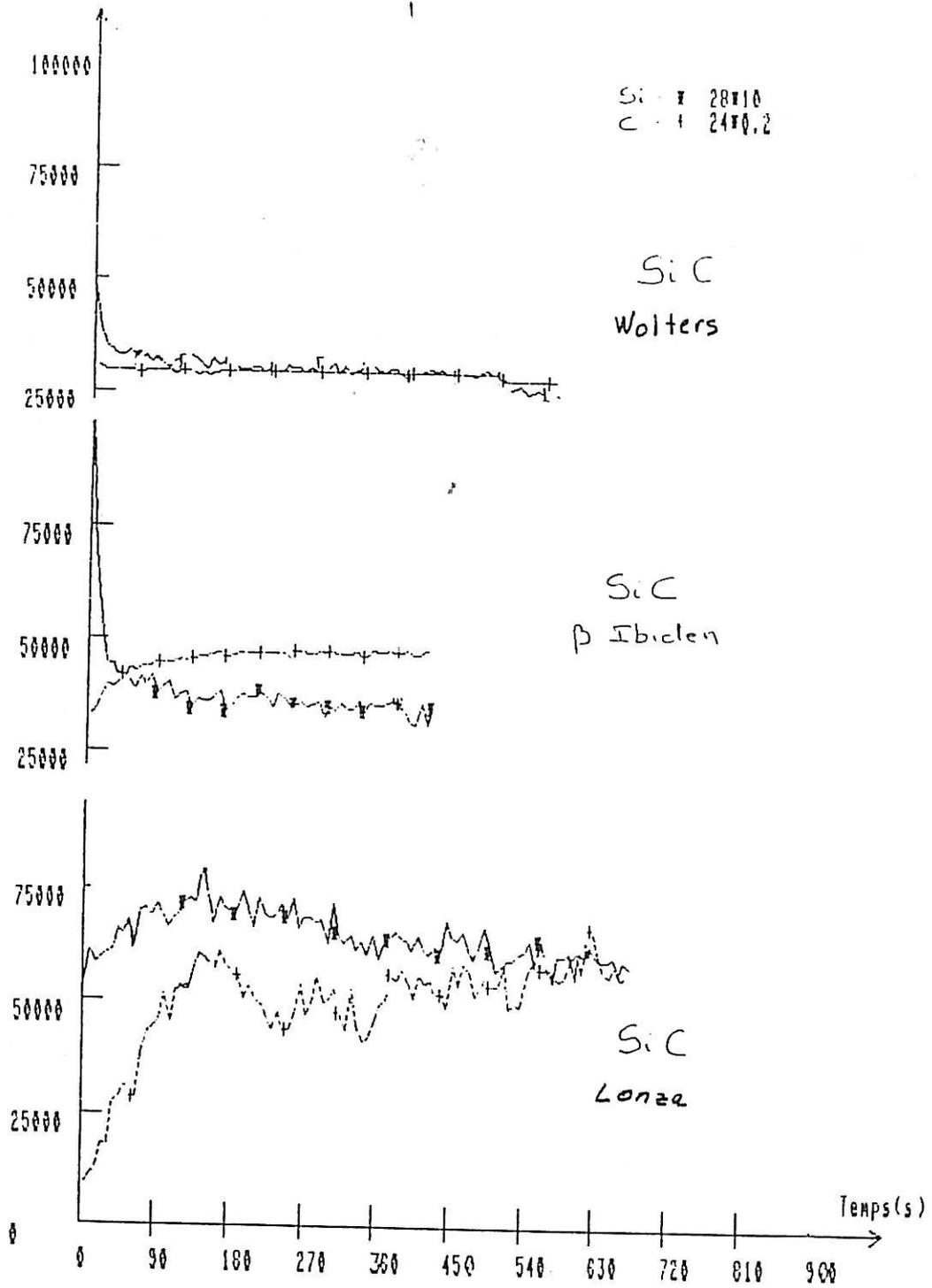


Figure III.3. : Spectres SIMS des poudres de SiC (Lonza, Wolters, Ibiden).

III.1.1.8.2. Carbone :

Les teneurs en carbone en surface de ces différents carbures varient : le SiC Lonza ne possède pas de carbone en surface et sa teneur augmente graduellement au fur et à mesure que l'on s'enfonce dans le matériau. Le SiC Wolters, par contre, a un taux de carbone constant qui ne varie pas avec la profondeur. Le SiC Ibiden possède en surface un taux de carbone légèrement plus petit qu'à coeur.

III.1.1.8.3. Silicium :

La poudre Lonza possède en surface et à coeur un taux de silicium qui semble identique. La poudre Wolters possède un taux de silicium en surface légèrement plus élevé qu'à coeur. Le SiC Ibiden possède lui un taux de silicium en surface nettement supérieur à celui à coeur.

III.1.1.8.4. Conclusion :

Les profils d'oxygène ne nous permettent pas seuls d'identifier la composition de la surface. Cependant il semblerait que l'absence de carbone en surface de la poudre Lonza et l'excès de silicium tendent à prouver que celui-ci n'est pas en surface sous forme de SiC, mais d'oxyde SiO ou SiO₂. Le SiC Wolters aurait une surface majoritairement constituée de SiC et le SiC Ibiden une surface composée à la fois de SiO et de SiC.

III.1.2. Effet de l'origine du SiC sur le taux d'incorporation

Nous avons réalisé une série de revêtements en gardant les conditions opératoires constantes, afin de tester à la fois le taux d'incorporation de ces poudres et la reproductibilité de notre fabrication.

Nous avons utilisé un bain de Watts contenant 20g/l de SiC. La densité de courant utilisée est de 10A/dm², voire 20A/dm² pour certaines mesures. La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à 500 tours/mn, la pompe au niveau 8.

Le tableau ci-dessous fournit les pourcentages en poids de SiC α moyens ainsi que les écarts type σ (% poids) contenus dans les revêtements :

10A/dm ²	α_{exp} (en % poids)	α_{exp} moyen	σ	
10A/dm ²	SiC Lonza UF 05	2,42-2,10-2,26-2,05-2,38	2,24	0,16
	SiC Wolters	0,47-0,41-0,91-0,66-0,32-0,17	0,56	0,30
	β Ibiden standard	0,79-0,36-0,57	0,57	0,21
	β Ibiden ultrafin	3,30-3,38	3,34	0,05
20A/dm ²	β Ibiden ultrafin	2,91-2,98-2,69-2,88	2,86	0,12

Nous remarquons que, suivant la poudre utilisée, les taux d'incorporation diffèrent. Les meilleurs taux d'incorporation sont obtenus par le SiC β Ibiden ultrafin (3%), suivi du SiC Lonza UF 05. Le SiC Wolters et le SiC Ibiden standard ont un faible taux d'incorporation, comparable à celui obtenu par Gugliemi (2% en volume soit \approx 0,8% en poids). On observe la faible reproductibilité des mesures obtenues par le SiC Wolters.

La figure III.4 résume les taux d'incorporation obtenus lorsque l'on modifie les conditions d'élaboration (densité de courant). Le SiC Lonza UF 05 est le carbure le plus sensible aux modifications de conditions d'élaboration. Nous nous intéresserons plus précisément à leur influence lors du chapitre V.

La planche 2 (page 85) montre des micrographies de la surface vues sous une incidence de 45° d'un dépôt Ni + SiC d'origine Lonza ($\alpha = 4,8\%$) (Photos A et B). On peut observer des grains de carbures à des degrés divers d'incorporation dans la matrice métallique. La distribution sur la surface est régulière et on ne constate aucune présence de paquets de grains qui auraient pu provenir d'une suspension mal dispersée. On remarque, dans le cas du carbure d'origine Lonza, que les particules qui ont une forme de plaquette hexagonale sont dressées perpendiculairement à la surface. Il semble donc que l'adhésion de la particule s'effectue préférentiellement par des faces cristallines autres que les plans de clivages (111) cubiques ou (0001) hexagonal. Ce phénomène met en évidence que la structure superficielle cristallographique ou chimique joue un rôle essentiel dans le processus d'incorporation. La morphologie de la surface d'un dépôt Ni- β SiC montre que le SiC- β ultrafin perturbe la croissance du nickel (Photo C) ; les particules, dont les formes arrondies ne permettent pas de déceler une éventuelle anisotropie, s'incorporent préférentiellement sur la protubérance du dépôt. Les mesures montrent à quel point il est difficile de comparer les taux d'incorporation de systèmes différents. En effet, on observe ici que suivant la provenance de la poudre les taux d'incorporation diffèrent assez fortement.

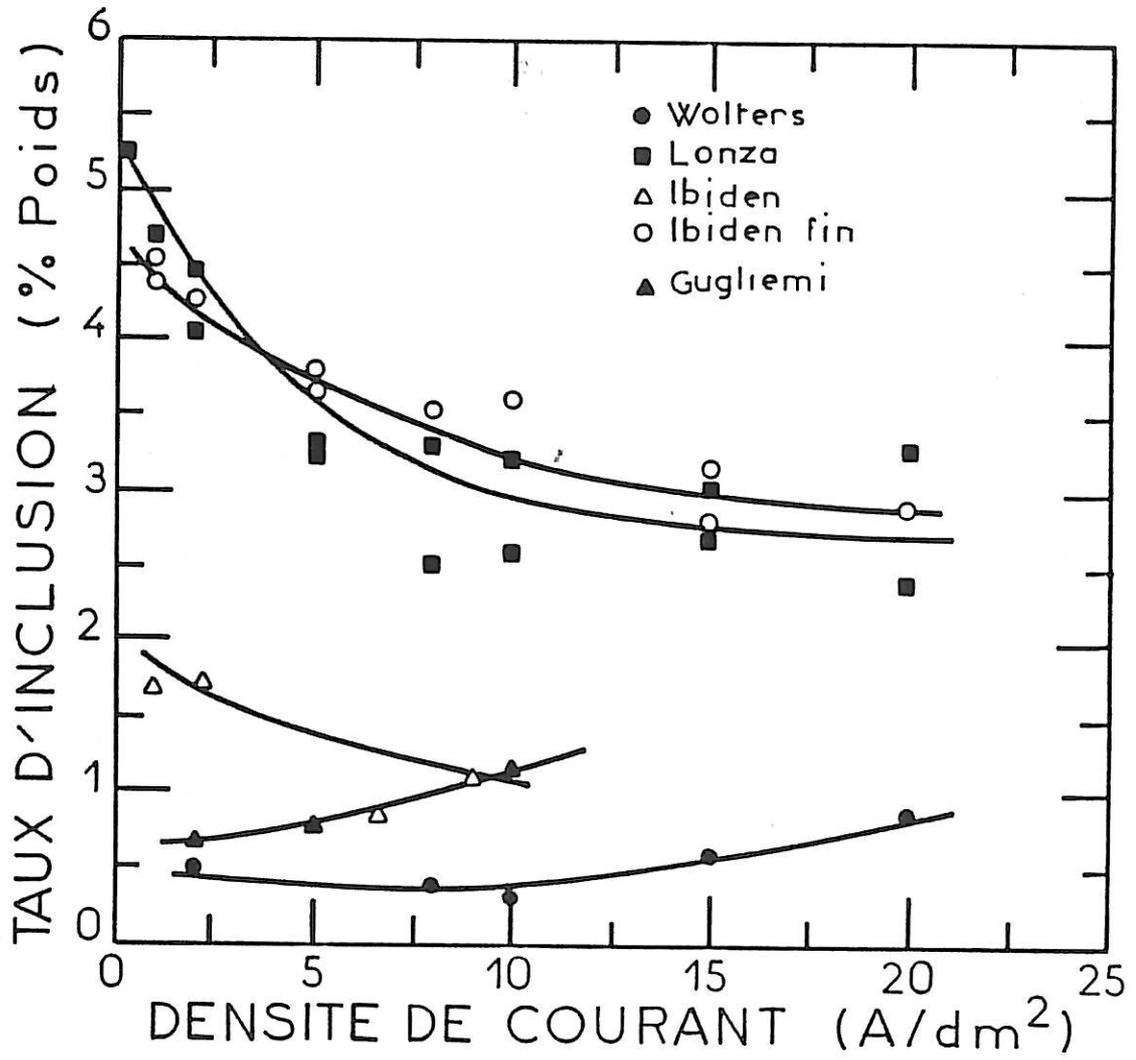


Figure III.4. : Taux d'incorporation des poudres de SiC suivant leur provenance (effet de la densité de courant).

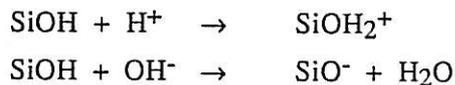
III.1.3. Discussion et conclusion

III.1.3.1. Discussion

L'analyse physicochimique réalisée précédemment montrent que ces poudres de SiC diffèrent en plusieurs points :

- Aspect et morphologie
- Impuretés
- Granulométrie
- Surface spécifique
- Composition chimique surfacique
- Structure cristalline

Compte tenu du nombre de paramètres qui varient entre ces différentes poudres, il est difficile de savoir pour l'instant quels sont les paramètres responsables des écarts entre les taux d'incorporation. Cela peut être pour les premiers facteurs : (i) les impuretés (le SiC Ibiden ultrafin a le taux d'impuretés le plus faible), (ii) la granulométrie (plus la surface spécifique augmente, plus le taux d'incorporation augmente), (iii) la composition chimique surfacique : il semble que le SiC Lonza ait une surface composée majoritairement de monoxyde ou dioxyde de silicium (la teinte jaunâtre observée sur les poudres est la couleur caractéristique du monoxyde de silicium). En effet, selon [46], les groupements superficiels du SiC sont essentiellement constitués de fonction silanol SiOH (les fonctions sont plus ou moins nombreuses suivant la composition chimique surfacique). L'adsorption de protons ou de groupements hydroxyles déterminera donc les charges superficielles de minéral suivant la prédominance de l'une ou l'autre de ces réactions :



On aura donc :

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{H}^-})$$

Le dosage potentiométrique de SiC Wolters montre qu'à $\text{pH} > 2$, en suspension dans une solution $0,5\text{M.l}^{-1}$ de KCl, les groupements OH^- présentent plus d'affinité

pour la surface que les protons, SiC est donc chargé négativement à partir de ce pH [28].

On peut imaginer que la présence d'oxygène en surface soit responsable de l'adsorption spécifique des ions nickel (II). Compte tenu de la composition superficielle des différents carbures, il est probable que la quantité d'ions adsorbés soit plus importante sur le SiC Lonza et le SiC Ibiden que sur le SiC Wolters.

iv) la structure : il semble que le carbure cubique (Ibiden) s'incorpore mieux mais nous ne sommes pas en mesure d'affirmer que ce soit réellement la structure cristalline qui soit responsable plutôt que la chimie de surface.

Pour l'instant, compte tenu du nombre de paramètres, nous ne pouvons pas conclure sur l'importance de paramètres tels que la structure, la charge de surface ou la granulométrie.

III.1.3.2. Conclusion

Cette étude préliminaire montre la difficulté de comparer des résultats concernant des échantillons de provenance différente. Le fait de changer de poudre de SiC modifie souvent plusieurs paramètres simultanément. Les recoupements sont peu aisés. Néanmoins, ces mesures montrent que les particules de diamètre important ne s'incorporent pas en électrode tournante. Le SiC Ibiden standard ne s'incorpore pas alors que la poudre ultrafine a des taux d'incorporation élevés. Cet écart de taux d'incorporation ne peut s'expliquer que par la granulométrie de la poudre, puisque c'est le seul paramètre modifié. De même, la différence de granulométrie peut expliquer en partie l'écart de résultats entre le SiC Wolters et le SiC Lonza. Malheureusement nous ne disposons pas d'échantillons de taille rigoureusement identique pour vérifier cette hypothèse. Le SiC Ibiden ultrafin a un taux d'incorporation remarquable. Cependant, nous vérifierons dans le chapitre V que ce n'est pas à cause de sa granulométrie particulièrement fine. Ceci est dû à une différence de nature de la surface des particules qui provoque une bonne adsorption de ce SiC sur la surface métallique. Désormais, tous nos travaux utiliseront du SiC Lonza. Cette étude a montré que la reproductibilité des résultats était convenable. De plus, nous pourrions moduler la granulométrie de la poudre. Dans le paragraphe suivant, nous allons vérifier la validité du modèle de Gugliemi pour le SiC Lonza UF05.

III.1.4. Validité du modèle de Gugliemi

Gugliemi a publié des courbes $\alpha = f(C)$ qui mettent clairement en évidence un effet de saturation du taux d'incorporation en fonction de la concentration dans le bain, comme il a été dit au paragraphe 1.2. Ces courbes sont à la base de son modèle de type Langmuir. La droite C/α en fonction de C permet de calculer le coefficient d'adsorption k . Les constantes v_0 et B caractéristiques du système peuvent être calculés à partir de la courbe $\alpha = f(i)$.

A titre de vérification et afin de calculer la valeur du coefficient d'adsorption, nous avons réalisé la même étude mais dans des conditions hydrodynamiques bien définies grâce à l'emploi d'une électrode à disque tournant. Nous avons travaillé à 700 tours/mn pour une densité de courant de $5A/dm^2$ pour des concentrations de SiC allant de 20 à 100g/l. Nous avons ensuite fait varier i en gardant la concentration dans le bain constante (20g/l). Les résultats $\alpha = f(C)$ sont montrés figure III.5. Nous observons comme prévu une augmentation de α lorsque nous augmentons C . On incorpore par exemple 2% en poids de SiC à 10g/l et 5,5% en poids de SiC à 100g/l. A 100g/l, nous n'avons pas encore atteint le taux d'incorporation maximum.

Comme nous l'avons dit précédemment, ces taux d'incorporation sont nettement plus élevés que ceux de Gugliemi. Le palier d'incorporation est atteint pour des concentrations beaucoup plus élevées de SiC dans le bain. Gugliemi atteint le niveau de saturation d'incorporation dès 50g/l.

Pour une concentration donnée (20g/l), nous avons étudié l'influence de la densité de courant de 0,5 à $20A/dm^2$. Les résultats $\alpha = f(i)$ sont montrés figure III.6. On observe une décroissance de α avec i . A $0,2A/dm^2$, le taux d'incorporation est de 5,4% en poids et à $20A/dm^2$, le taux d'incorporation est de 3% en poids. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Gugliemi qui a observé une augmentation du taux d'incorporation du SiC avec la densité de courant. Il semble compte tenu des taux d'incorporation obtenus chez P.S.A. (1,8% à 20g/l ; 3,1% à 50g/l ; 3,3% à 100g/l) sur une électrode fixe avec une agitation réalisée à l'aide d'un barreau aimanté que la différence soit majoritairement due à la provenance du SiC.

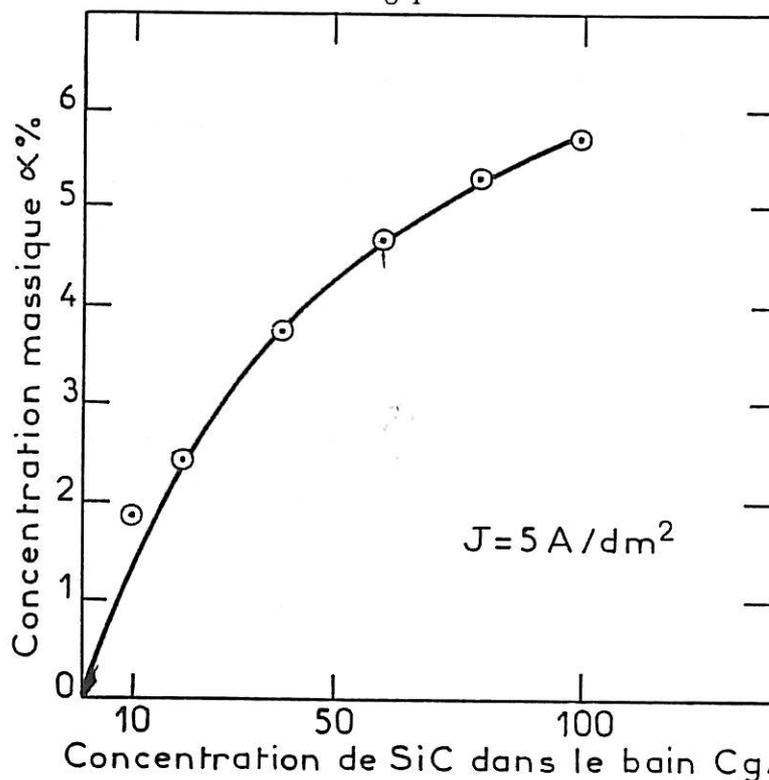


Figure III.5. : Influence de la concentration sur la composition du dépôt ($\omega = 700tr/mn$).

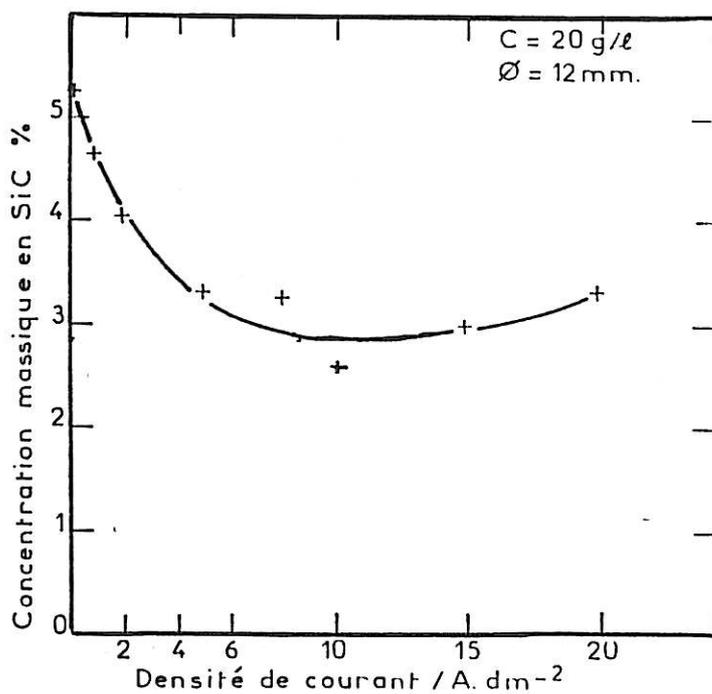


Figure III.6. : Influence de la densité de courant sur le taux d'incorporation ($C = 20 g/l, \omega = 700tr/mn$).

Nous avons analysé ces données expérimentales préliminaires en utilisant le modèle de Gugliemi, en particulier nous avons exprimé les résultats sous la forme $C/\alpha = f(C)$ (Figure III.7). Nous obtenons pour les courbes $C/\alpha = f(C)$ une droite ayant pour équation :

$$\frac{C_v}{\alpha_v} = 6,58 + 4,88 C_v \quad (3.2)$$

C_v est le pourcentage en volume de poudre dans la suspension ; α_v est le taux d'incorporation volumique en pourcentage dans le dépôt.

En utilisant le modèle de Gugliemi, nous pouvons calculer la valeur du coefficient k par extrapolation de la droite aux faibles concentrations. Il vient :

$$k = 0,74 \quad (3.3)$$

Cette constante d'adsorption est beaucoup plus faible que celle de Gugliemi. Il trouve un coefficient de 8,3 pour le SiC. Cela signifie que la concentration superficielle de particules faiblement adsorbées à l'électrode n'a pas encore atteint la saturation dans notre système.

Pour des particules de forme relativement régulière, la fraction volumique α a quasiment la même valeur que la fraction surfacique de particules incorporées et fixées θ . Il est alors possible connaissant k et θ de calculer σ , la fraction surfacique de particules faiblement adsorbées à partir de l'équation 2 :

$$\sigma = \frac{kC}{1 + kC} (1 - \theta) \quad (3.4)$$

Le tableau n° 2 fournit nos valeurs de σ et de θ . Le tableau n° 3 rappelle les résultats de Gugliemi.

C (%)	σ	θ
0,6	0,29	0,074
1,25	0,47	0,11
1,87	0,50	0,135
2,49	0,55	0,153
3,12	0,58	0,159

Tableau n°2

C (%)	σ	θ
0,31	0,70	0,021
0,93	0,86	0,023
1,56	0,90	0,028

Tableau n° 3

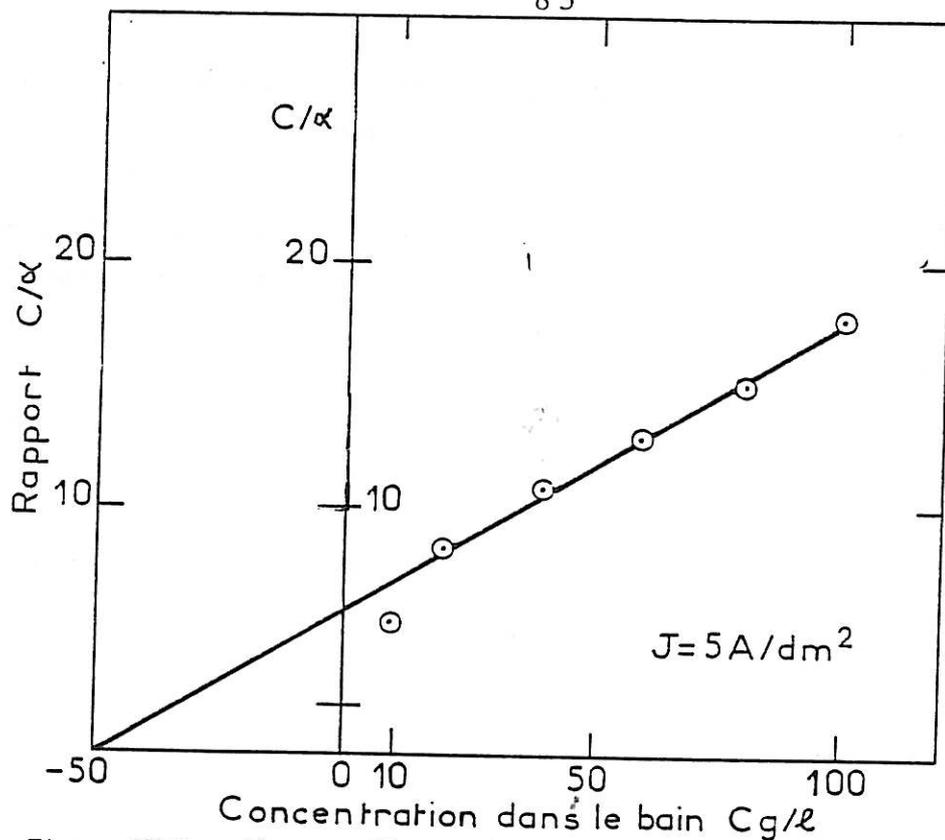


Figure III.7. : Rapport C/α en fonction de la concentration dans le bain
(Bain de sulfamate de nickel, $J = 5 \text{ A/dm}^2$, $\omega = 700 \text{ tr/mn}$).

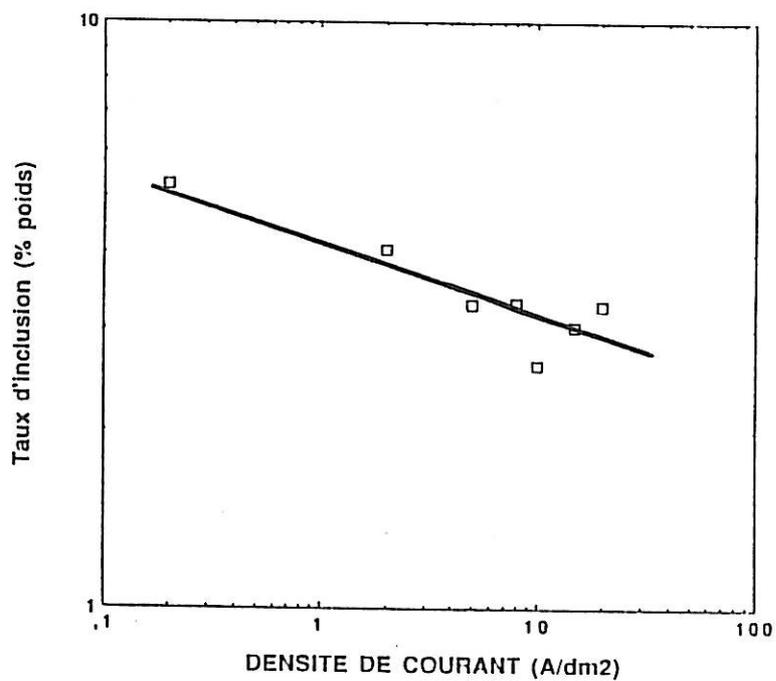


Figure III.8. : $\text{Log } \alpha = f(\text{Log } i)$

Le recouvrement maximal atteint est de 58% de la surface alors que Gugliemi obtient un recouvrement quasi complet de l'électrode (90%).

Par contre, la phase d'accrochage serait beaucoup plus efficace dans notre système que dans le sien. 27% de nos particules faiblement adsorbées sont effectivement incorporées alors qu'il ne trouve qu'un rapport de 3% entre sa fraction volumique faiblement adsorbée et sa fraction volumique fixée. Nous travaillons pourtant à la même densité de courant et avec le même type de solution (sulfamate de nickel).

Si l'on admet l'hypothèse de Gugliemi selon laquelle les particules sont fixées par décharge électrochimique des cations adsorbés, alors nous pouvons calculer le rapport B/A en utilisant le fait que :

$$i_0 e^{(A-B)\eta} = i_0^{B/A} i^{(1-B/A)} \quad (3.5)$$

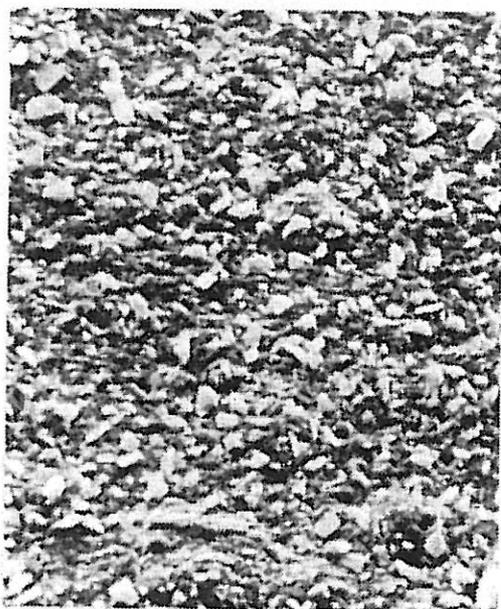
On obtient donc en remplaçant dans l'équation (1.12)

$$\alpha = \frac{n F d v_0 C}{W i_0^{B/A} \left(\frac{1}{k} + C \right)} i^{(B/A - 1)} \quad (3.6)$$

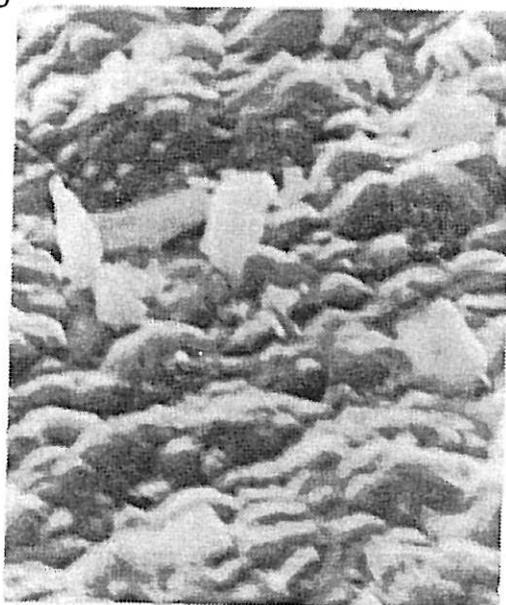
Il existe donc une relation linéaire entre $\log \alpha$ et $\log i$:

$$\log \alpha = \left[\log \frac{n F d v_0 C}{W i_0^{B/A}} + \log \left(\frac{C}{\frac{1}{k} + C} \right) \right] + (B/A - 1) \log i \quad (3.7)$$

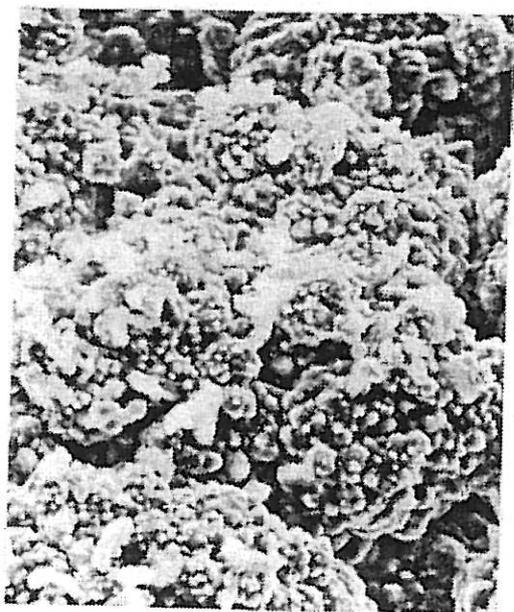
Nous avons présenté $\log \alpha = f(\log i)$ obtenu à partir de nos résultats expérimentaux sur la figure III.8. Nous obtenons un rapport $B/A = 0,871$, il est bien inférieur à 1, ce qui signifierait que les cations Ni adsorbés sur les particules seraient réduits plus lentement que les cations Ni solvatés. Gugliemi trouve un rapport supérieur à 1. Cette différence importante se traduit également par l'allure des courbes $\alpha = f(i)$: décroissantes dans notre cas, croissantes pour Gugliemi. La valeur de v_0 est plus élevée dans notre cas également, mais nos mesures ne permettent pas de la déterminer avec précision.



A



B



C



D

*Planche 2 : Dépôt Ni-SiC Lonza UF05, 5A1dm², 300 tours/mn, $\alpha = 4,83\%$
(A,B : G = 1250 ; C : G = 6500 ; D : G = 25000).*

III.1.5. Etude de la structure d'un dépôt Ni-SiC

L'introduction de particules de SiC a peu modifié la texture du dépôt dans le bain de sulfamate. A faible densité de courant, nous observons l'axe $\langle 110 \rangle$ et à densité plus élevée l'axe $\langle 100 \rangle$. Le changement de texture dépend toujours de la vitesse de rotation, il se situe à 5 A/dm^2 pour les faibles vitesses de rotation et à 10 A/dm^2 lorsque la vitesse est élevée [47]. Le fait que l'axe de la texture soit peu modifié semble montrer que la présence de particules perturbe peu la croissance du dépôt de nickel.

Nous avons également réalisé une étude de quelques dépôts au microscope électronique à transmission. Les grains de SiC de diamètre supérieur à $0,5 \mu\text{m}$ sont opaques aux électrons. Seules les particules de petites tailles sont facilement observables en transmission. Nous avons donc réalisé des dépôts à vitesse de rotation élevée (2000 tours/mn) où seules les particules de très petites tailles sont incorporées. Ces dépôts sont amincis par polissage électrolytique réalisé en milieu perchlorique concentré afin d'obtenir des lames minces observables au microscope. Seul le nickel a été poli, les particules se sont déchaussées, ou sont restées à l'intérieur du dépôt. Sur la micrographie D, nous observons une particule de nickel incluse dans un grain de nickel de texture $\langle 100 \rangle$ (Planche 2). Les contours d'extinction qui entourent le grain résultent de contraintes mécaniques dues à sa présence. L'incorporation de particules solides dans le dépôt métallique provoque une augmentation des contraintes internes dans le revêtement. L'incorporation de cette particule n'a apparemment pas provoqué la croissance de nouveaux grains, le dépôt de nickel a continué de croître tout autour de la particule. Compte tenu du processus d'amincissement qui provoque le déchaussement des particules et des caractéristiques propres à la technique utilisée, il n'est pour l'instant pas possible de savoir si les particules plus grandes s'incorporent de façon similaire. Les particules peuvent aussi se situer dans les joints de grain.

III.1.6. Conclusion

Dans une première approche, le modèle de Gugliemi permet de rendre compte de l'incorporation de SiC d'origine Lonza dans un dépôt de nickel effectuée sur une électrode à disque tournant, à partir d'un bain de sulfamate de nickel. Les résultats confirment l'hypothèse d'un processus d'adsorption des particules précédant l'étape d'incorporation. Toutefois nous avons constaté des différences

importantes du comportement du SiC entre nos expériences et celles de Gugliemi, provenant là encore de l'origine de SiC. Ces différences laissent entrevoir que le processus est beaucoup plus complexe que le modèle de Gugliemi le laisse supposer. Pour tenter d'obtenir des informations supplémentaires sur les particules adsorbées, cette étude fera l'objet du chapitre IV où nous avons utilisé plusieurs techniques d'analyse électrochimique.

III.2. ELABORATION DE REVETEMENTS COMPOSITES Ni-CaF₂

III.2.1. CaF₂

Le fluorure de calcium d'origine Merck est une poudre blanche d'aspect visuel assez floconneux. Elle se présente sous forme d'agglomérats relativement compacts où il est difficile de distinguer les particules individuelles. L'histogramme du diamètre des particules est donné figure III.9. Le diamètre moyen serait de 2 μm . Cependant, ce produit a une forte tendance à l'agglomération. Introduit dans l'eau, il sédimente très vite et laisse un surnageant trouble contenant une fraction fine ou non agglomérée de la poudre. Il est probable que la taille des particules mesurées par un anémomètre laser à effet doppler soit plutôt la taille moyenne des agrégats en solution.

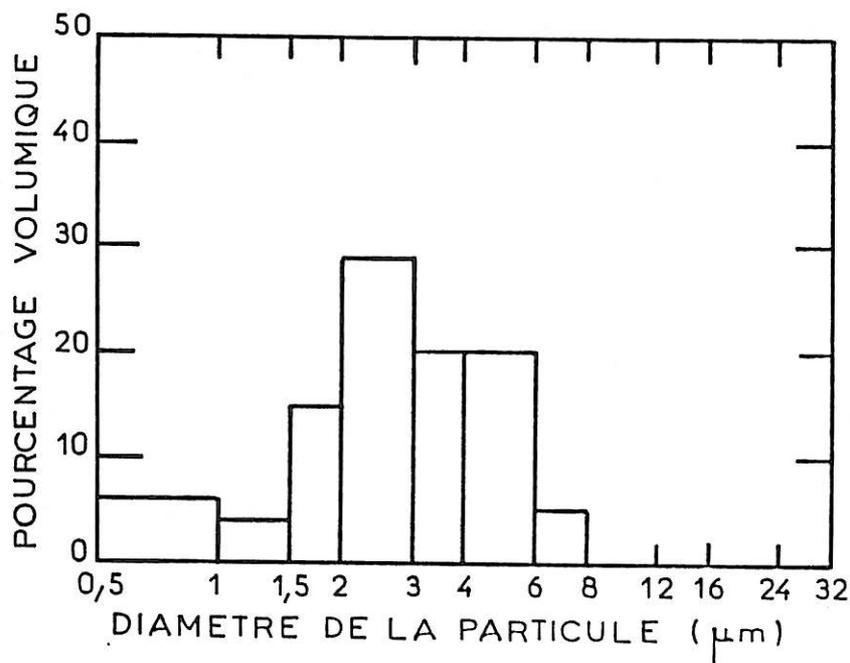


Figure III.9. : Histogramme de taille de CaF₂ (Pourcentage en volume en fonction du diamètre des particules).

La solubilité de ce produit est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$. En surface, la dissolution de CaF_2 n'est pas stoechiométrique ou, ce qui revient au même, l'affinité relative de F^- et Ca^{2+} pour la surface des particules et pour la solution n'est pas la même [47]. La mesure de potentiel électrocinétique de CaF_2 montre que les particules portent une forte charge résiduelle positive entre pH 3 et 9. Il y a donc en surface un excès d'ions Ca^{2+} . Sa mobilité électrophorétique de CaF_2 mesurée dans le milieu $\text{NaSO}_4 10^{-2} \text{ M}$ par un anémomètre laser à effet doppler Malvern est de $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.2.2. Fabrication de revêtements Ni- CaF_2

Nous avons réalisé une série de revêtements Ni- CaF_2 à partir d'un bain de Watts contenant 100g/l de CaF_2 . Les dépôts ont été examinés au microscope à balayage. La quantité de CaF_2 incluse a été estimée à partir du dispositif de microanalyse X. La méthode est identique à celle utilisée dans le cas du SiC. Nous comparons l'intensité du pic de calcium, par rapport au pic du nickel. Les observations au MEB montrent que les dépôts réalisés sur électrode tournante ne contiennent pratiquement pas de CaF_2 .

D'après le modèle de Gugliemi, cela peut signifier soit (i) qu'il n'y a pas de phase d'adsorption, soit (ii) qu'il n'y a pas de phase d'accrochage des particules au dépôt. Dans l'hypothèse où les forces de liaison seraient très faibles, les forces d'éjection centrifuges causées par la rotation de l'électrode pourraient suffire à inhiber toute codéposition. C'est pourquoi nous avons préparé une série de revêtements sur électrode fixe. Celle-ci est alors soumise au seul bombardement de particules provenant du flux ascendant de la suspension.

Pour une concentration de 100g/l de CaF_2 , nous avons fait varier la densité de courant de 1 à 20A/dm². Les taux d'incorporation obtenus à partir de la microanalyse X, α_r ont été reportés dans le tableau ci-dessous. (α_r est une mesure relative de la quantité de CaF_2 incorporée. C'est le rapport entre l'aire du pic du Ca et du pic de Ni du spectre de rayonnement X obtenu par le dispositif de microanalyse X (II.2.2)).

J (A/dm ²)	1	2	5	10	15	20
α_r	0,01	0,01	0,03	0,05	0,03	0,05

Taux d'incorporation relatifs du CaF_2 dans Ni.

Les taux d'incorporation observés sont légèrement plus importants que ceux obtenus sur électrode mobile (ce qui confirme a priori l'hypothèse d'une liaison faible). Le comportement en fonction de la densité de courant est ici très différent de celui du SiC. A faible densité de courant, l'incorporation de CaF_2 à la matrice de nickel est quasiment nulle. C'est seulement à partir de $5\text{A}/\text{dm}^2$ que le taux de CaF_2 incorporé à la matrice s'élève pour atteindre une valeur de 0,05, ce qui correspond à environ 1% en poids de CaF_2 dans le dépôt. Cette évolution du taux d'incorporation en fonction du courant pourrait résulter d'une activation de la force d'accrochage par le potentiel cathodique ou simplement par une augmentation de la probabilité d'un accrochage mécanique dans le cas où la vitesse de croissance du nickel est plus élevée.

Pour conclure l'incorporation de CaF_2 dans une matrice de nickel semble particulièrement difficile à réaliser. Ceci est principalement dû au comportement de la suspension qui a tendance à coaguler en solution. L'étude de la sédimentation montre deux fronts de sédimentation : le premier est quasiment instantané, le second est beaucoup plus lent. Dans le meilleur des cas, nous n'avons réussi à incorporer que 1% en poids de CaF_2 dans le dépôt. Il est probable cependant compte tenu des expériences précédentes réalisées à la fois sur électrode fixe et sur électrode mobile, qu'il n'y ait pas spontanément d'adsorption de CaF_2 sur l'électrode contrairement au cas de SiC. Le temps de résidence du CaF_2 à proximité de l'électrode est donc beaucoup plus court que celui de SiC.

III.3. CONCLUSION

Cette première étude a montré que l'aptitude du SiC à s'incorporer en électrode tournante à un dépôt métallique dépend fortement de la granulométrie et de la provenance de la poudre. Dans le cas du SiC, il semble que cette différence d'incorporation provienne de la composition de surface. Le modèle de Guglièmi s'applique bien à l'incorporation du SiC UF05 Lonza en électrode tournante dans un dépôt de nickel. D'après ce modèle la fraction de particules adsorbées serait de 0,3. La fraction de particules incorporées serait de 0,073. Nous allons tenter de caractériser cette concentration de particules adsorbées par des techniques électrochimiques dans le chapitre IV.

Les résultats obtenus avec une suspension de CaF_2 sont très différents de ceux obtenus avec une suspension de SiC. Le CaF_2 ne s'incorpore pas sur une

électrode mobile. Les meilleurs taux d'incorporation sont obtenus avec une électrode fixe aux densités de courant élevées. Cette différence est principalement au comportement de la suspension de CaF_2 , qui a tendance à coaguler en solution (les agglomérats ayant une taille trop importante pour s'incorporer en électrode tournante). Pour pouvoir comparer le processus d'incorporation de CaF_2 avec celui du SiC (aptitude à s'adsorber, aptitude à s'incorporer), il est nécessaire de ralentir la coagulation de CaF_2 .

CHAPITRE IV

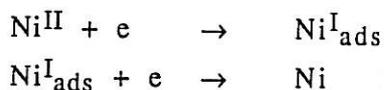
CARACTERISATION IN-SITU
DE LA COUCHE DE PARTICULES ADSORBÉES

IV.1. COURBE DE POLARISATION

Nous avons représenté sur la figure IV.1 la courbe de polarisation non corrigée $\log I = f(V)$ ainsi que $\log I = f(E)$ corrigée de la chute ohmique obtenue avec la solution de Watts. Jusqu'à une certaine valeur de la polarisation, la courbe courant-tension suit une loi de Tafel :

$$E = A + B \log I \quad (4.1)$$

Nous retrouvons la pente B de 0,1V/unité de logarithme signalé dans la littérature [48,49]. Au-delà de cette valeur, le courant augmente plus lentement en fonction du potentiel. Le transport par diffusion convective des ions nickel influence peu le tracé de la courbe courant-tension pour des vitesses de rotation de l'électrode entre 300 et 1500 tours/mn. La réduction des ions nickel est régie par une cinétique réactionnelle lente. Cette décharge peut être modélisée sommairement en deux étapes successives. Elle se fait par l'intermédiaire d'un anion Ni^I_{ads} plus ou moins solvaté tel que $NiOH_{ads}$ [49]:



Nous avons observé que, de façon assez surprenante puisque le modèle de Gugliemi laissait entrevoir des taux de recouvrement de 30 à 50%, l'ajout de SiC ne modifie pas de façon significative la courbe de polarisation pour des concentrations de 20 à 100g/l.

L'occultation de la surface par le SiC adsorbé et incorporé est donc insuffisante pour provoquer une baisse de courant significative quel que soit le potentiel appliqué. De même, le courant correspondant à la décharge des cations adsorbés sur la particule est négligeable devant celui correspondant aux cations de nickel libres.

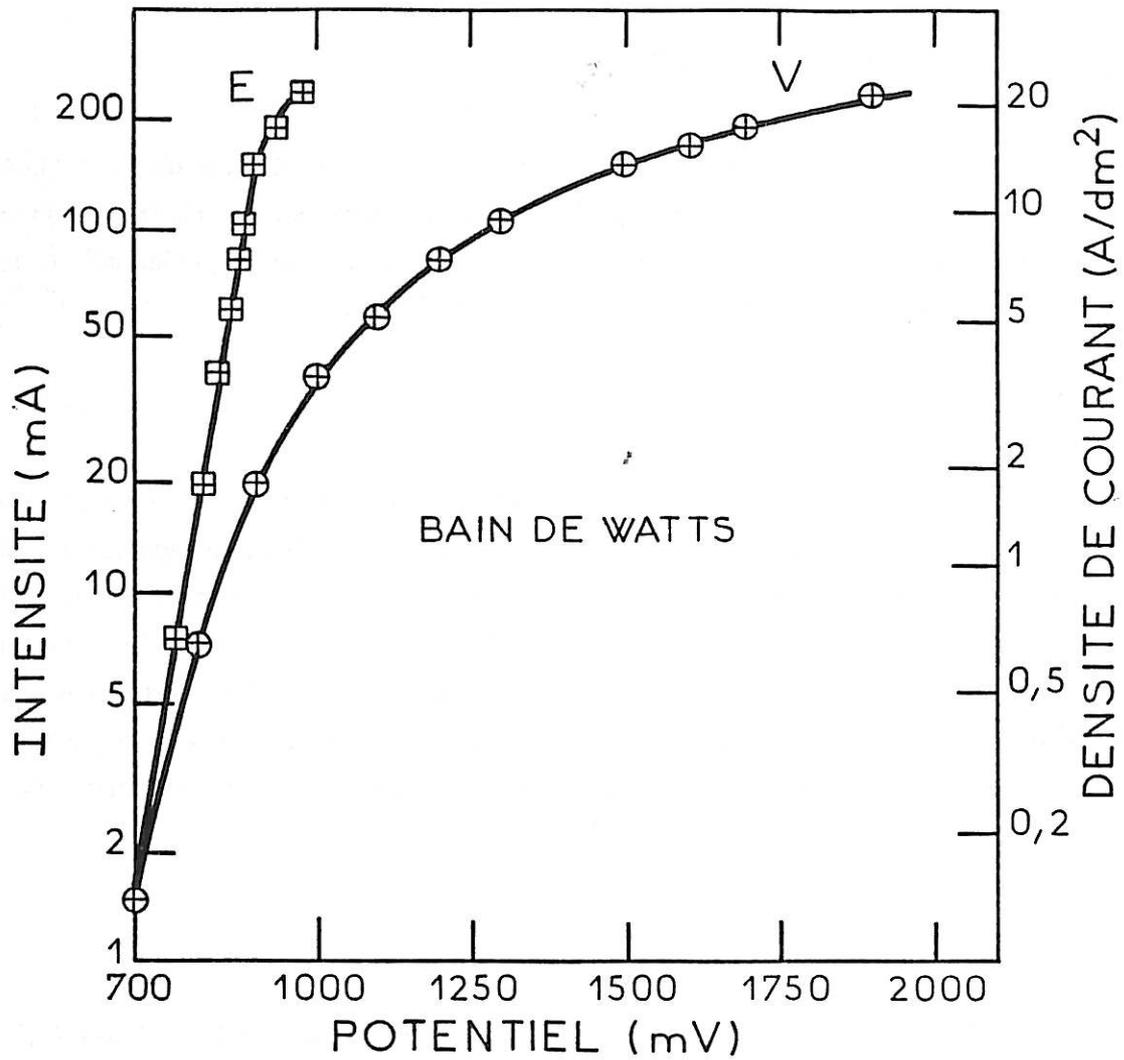


Figure IV.1 Courbes de polarisation (Bain de Watts) non corrigées de la chute ohmique V et corrigée de la chute ohmique E.
 (Surface de l'électrode $1,1\text{cm}^2$; $\omega=700\text{ tr:mn}$)
 (o : absence de particule, + : $C_{\text{SiC}} = 20\text{g/l}$).

IV.2. IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

Nous avons réalisé deux séries de mesure, une première en bain de sulfamate de nickel pour des concentrations de 20 et 40g/l en SiC, puis une seconde en bain de Watts classique pour des taux beaucoup plus élevés en particules. Nous avons utilisé une électrode de diamètre 20mm dans notre cuve à circulation. Nous avons superposé au courant continu un signal périodique de faible amplitude permettant de mesurer l'impédance complexe $Z = R - jG$. La vitesse de rotation de l'électrode a été maintenue à 500 tours/mn. Sur la figure IV.2, nous avons porté l'impédance dans le plan complexe de Nyquist ($Re(z), Im(z)$) obtenue avec la solution de sulfamate de nickel pour une densité de courant de $1A/dm^2$. Le potentiel était de 835mV.

Pour le bain de sulfamate sans particule, nous retrouvons un diagramme analogue à celui du bain de Watts, comportant une large boucle capacitive haute fréquence et une petite boucle inductive basse fréquence [66]. Un tel diagramme a été modélisé sur la base du schéma réactionnel décrit plus haut.

La valeur de la résistance d'électrolyte R_e est égale à la partie réelle de l'impédance à très haute fréquence :

$$R_e = 3,35 \pm 0,2 \Omega.cm^2$$

Le diamètre de la boucle capacitive fournit la valeur de la résistance de transfert de charge électronique R_t :

$$R_t = 5,6 \pm 0,2 \Omega.cm^2$$

A partir de cette valeur et de la fréquence f au sommet de la boucle capacitive haute fréquence, nous pouvons déduire la capacité de double couche calculée d'après la formule suivante :

$$C_d = \frac{1}{2\pi f_s R_t} \quad (4.2)$$

f_s mesurée sur le diagramme vaut 480Hz, la valeur de la capacité est donc de $C_d = 59\mu F.cm^{-2}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur de celle signalée dans la littérature pour le bain de Watts ($C_d = 70\mu F.cm^{-2}$) [48].

L'introduction de 20 ou 40g/l de SiC dans la cellule ne modifie pas de manière significative le diagramme d'impédance. Les valeurs de f_s , R_t et R_e ont été reportée dans le tableau ci-dessous :

C	f_s	R_t	R_e
0	480	$5,6 \pm 0,2$	$3,35 \pm 0,2$
20	550	$5,5 \pm 0,2$	$3,45 \pm 0,2$
40	500	$5,85 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$

Les quantités de SiC introduites n'étant peut-être pas suffisantes pour modifier les constantes du système, nous avons refait une deuxième série de mesure en introduisant des quantités plus élevées de SiC dans le bain : 250 et 500g/l. Ces mesures ont été réalisées dans un bain de Watts. La cellule utilisée est une cellule classique dans laquelle les particules ont été maintenues en suspension pour un barreau aimanté. L'électrode est un disque en titane de 12mm. La vitesse de rotation a été choisi légèrement plus élevée que dans la première série de mesure (800 tours/mn) afin de pouvoir négliger l'agitation due au barreau aimanté.

Pour le bain de Watts, nous retrouvons les résultats cités dans la littérature :

$$R_e = 3,7 \pm 0,2 \Omega.$$

$$R_t = 4,8 \pm 0,2 \Omega.$$

$$f_s = 397\text{Hz}$$

$$C_d = 74\mu\text{F.cm}^{-2}$$

La valeur de la capacité de double couche est quasiment celle de la littérature : $70\mu\text{F.cm}^{-2}$. L'introduction de SiC modifie à peine les diagrammes d'impédances. Ils sont superposables entre eux (Figure IV.3). On observe cependant une augmentation de la résistance d'électrolyte provenant de la grande quantité de particules faiblement conductrices dans le bain ainsi qu'un élargissement de la boucle inductive.

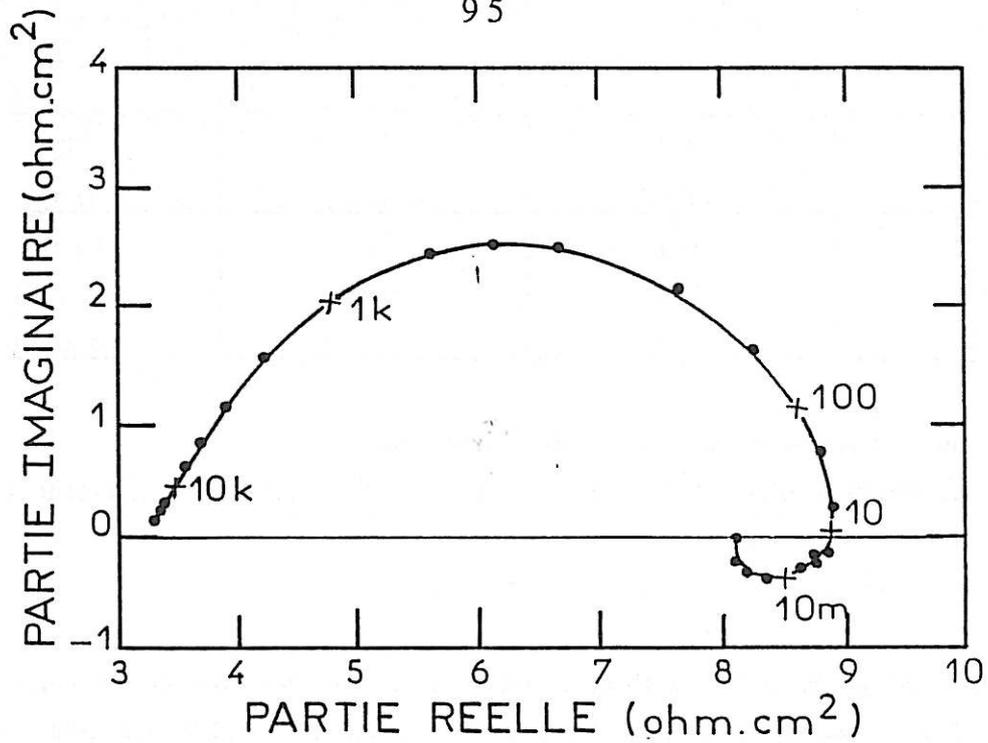


Figure IV.2 : Diagramme d'impédance d'un bain de sulfamate de nickel

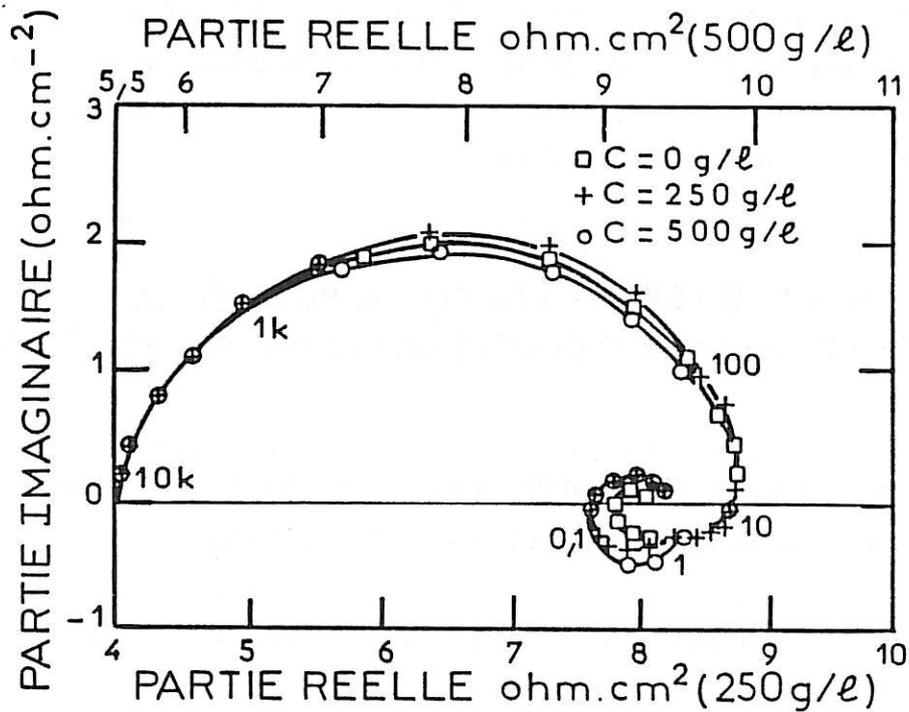


Figure IV.3: Diagramme d'impédance d'un bain de Watts contenant du carbure de silicium (0, 250 et 500g/l)

C SiC	f_s (Hz)	R_t (Ω .)	R_e (Ω .)
0	397	$4,8 \pm 0,1$	$4 \pm 0,1$
250	397	$4,9 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$
500	397	$4,9 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$

De ces mesures nous pouvons tirer trois conclusions :

1. La présence d'une forte concentration SiC augmente légèrement la chute ohmique.

2. Le processus de décharge des cations de nickel n'est pas affecté par la présence de SiC de façon observable.

3. La couche de SiC adsorbée, si elle existe, n'occulte qu'une infime partie de la double couche électrochimique. Sa présence n'est pas suffisante pour modifier la capacité de double couche, ni la résistance de transfert de charge.

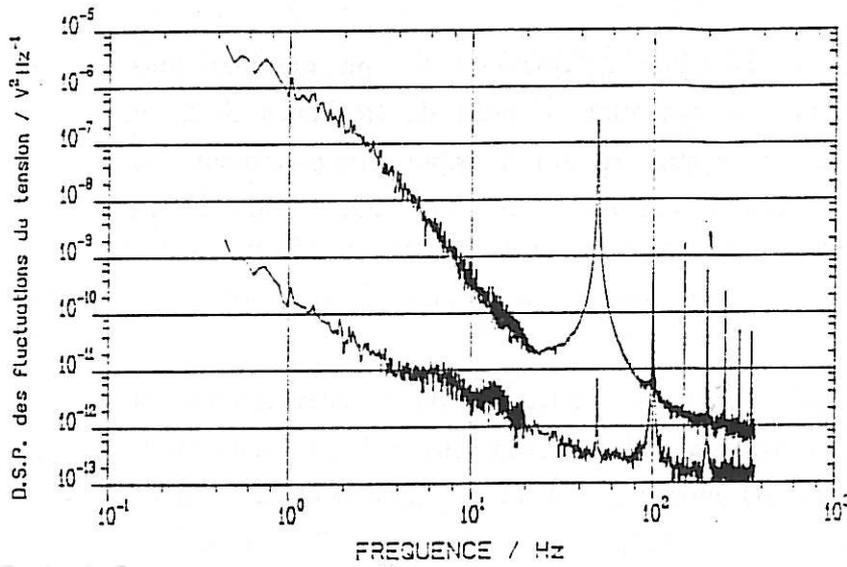
L'incorporation de particules solides étant vraisemblablement réalisée par l'intermédiaire de cations métalliques adsorbés, la cinétique de réduction des cations adsorbés n'est pas suffisamment différente de celle des cations libres pour être décelable par mesure d'impédance. Les perturbations provoquées par la présence de SiC à l'interface ne sont pas suffisamment importantes pour être décelables par cette technique d'analyse.

IV.3. ANALYSE DES FLUCTUATIONS DE POTENTIEL ET DE RESISTANCE D'ELECTROLYTE EN PRESENCE DE SiC

Nous avons tout d'abord cherché les conditions optimales de mesure des fluctuations de résistance d'électrolyte ψ_{Re} et des fluctuations de potentiels ψ_v . Nous avons ensuite étudié l'effet des particules de SiC sur ψ_{Re} .

IV.3.1. Mise au point des conditions expérimentales

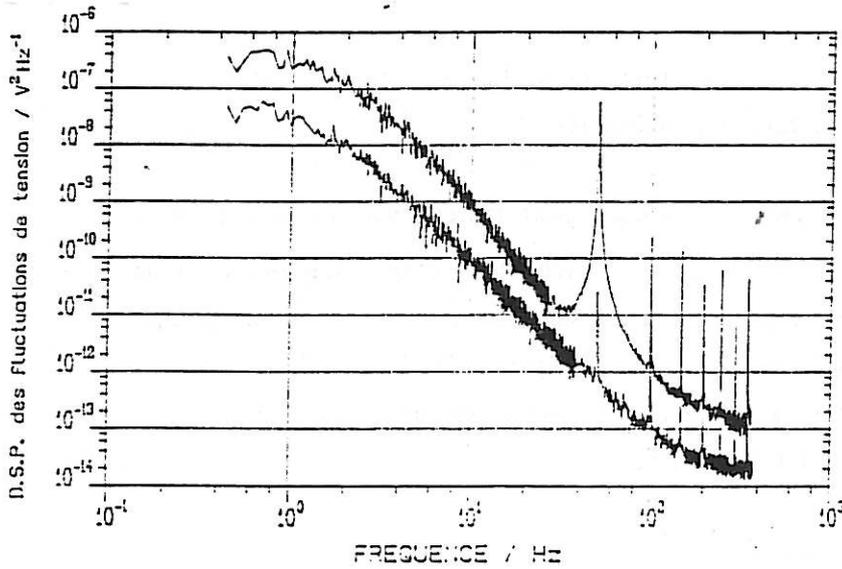
Avant toute analyse de fluctuations, il est nécessaire de réduire au minimum les sources de bruits indésirables. Dans notre cas, le traitement subi par les



Figures IV.4 : Sans agitation

$T = 50^{\circ}C$ $V = 917mv$

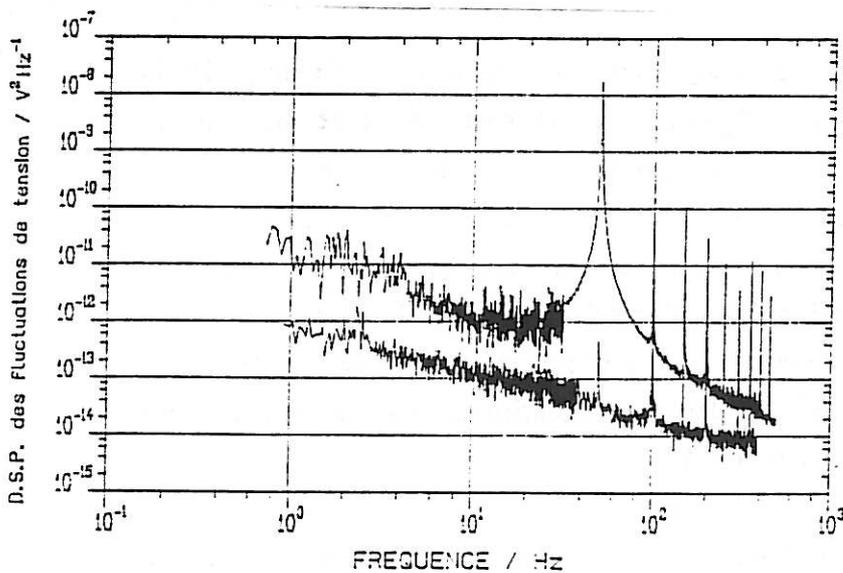
$I = 0,8mA$, soit $J = 10 A/dm^2$



Figures IV.5 : Avec agitation

$T = 50^{\circ}C$ $V = 920mv$

$I = 0,8mA$, soit $J = 10 A/dm^2$



Figures IV.6: Avec agitation

$T = 20^{\circ}C$ $V = 986mv$

$I = 0,2mA$, soit $J = 2,5 A/dm^2$

Figures IV.4, IV.5 et IV.6 : D.s.p. des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte d'un bain de Watts .

signaux représentant le potentiel et la résistance d'électrolyte n'a pu éliminer tous les bruits parasites. Il reste sur le signal du potentiel un bruit de fréquence 50Hz et harmoniques qui provient du réseau électrique et qui masque complètement les fluctuations de potentiel dues aux chocs particule-électrode. Par ailleurs, les plateaux en haute fréquence ($f > 500\text{Hz}$) observés sur les spectres $\psi_V(f)$ et $\psi_{R_e}(f)$ proviennent du bruit de fond parasite de l'instrumentation électronique utilisée.

Nous avons travaillé, au départ, sans particule pour comprendre et minimiser les bruits parasites d'origine électrochimique. L'enregistrement temporel des fluctuations $\Delta v(t)$ et $\Delta v_{R_e}(t)$ montre un bruit de fond continu : aucun transitoire de potentiel et de résistance d'électrolyte lié à des événements élémentaires d'origine électrochimique n'est discernable. Pour caractériser ces fluctuations, il est donc nécessaire de travailler dans le domaine fréquence en réalisant des mesures de densité spectrale de puissance.

Les densités spectrales de puissance ψ_V et ψ_{R_e} sont tracées sur les figures 4, 5 et 6. Les mesures ont été réalisées à 50°C (le thermostat étant débranché pour minimiser les parasites à 50Hz) pour une densité de courant de 10A/dm², la pompe étant soit à l'arrêt (Figure IV.4), soit au niveau 8 (Figures IV.5 et IV.6). La dsp tracée sur la figure 9 a été mesurée à température ambiante pour une densité de courant de 2,5A/dm², la pompe étant au niveau 8.

IV.3.1.1. Comparaison des spectres ψ_{R_e}

La comparaison des spectres de ψ_{R_e} met en évidence l'influence de la température. En effet, les spectres ψ_{R_e} (Figures 4 et 5) sont très différents suivant que la pompe propulse le liquide ou non. L'augmentation du niveau de la dsp aux moyennes fréquences lorsque le liquide est mobile est due aux fluctuations de la conductivité de la solution, résultant des variations de température. Puisqu'il n'est pas possible de supprimer la circulation de l'électrolyte, il est donc nécessaire de travailler à température ambiante dans notre cellule pour étudier l'effet des particules de SiC. La figure 6 montre que dans ces conditions nous minimisons les fluctuations de température, et donc celles de R_e .

Nous avons également observé lors de ces expériences une dérive de la valeur numérique de R_e due à la croissance du dépôt. Elle est très sensible à cause du faible diamètre de l'électrode : l'augmentation de la surface active de l'électrode provoque une diminution de R_e . Pour s'affranchir d'éventuelles fluctuations de R_e

dues aux fluctuations de la surface active de l'électrode lors de la poussée du dépôt, on travaillera à courant nul pour étudier l'influence des particules de SiC (il n'y aura donc pas d'électrocristallisation du nickel).

IV.3.1.2. Comparaison des spectres ψ_v

Tous ces spectres ψ_v présentent un pic très important à une fréquence de 50Hz et à ses harmoniques. Ce bruit provient du réseau électrique par l'intermédiaire de la pompe à circulation et de la régulation thermique. On comprend pourquoi les fluctuations de potentiel dues au chocs particule-électrode sont complètement masquées par le bruit du réseau dans les enregistrements temporels du potentiel.

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

1. Les spectres de ψ_v ne sont pas superposables aux spectres de ψ_{R_e} corrigés par le facteur I_0^2/a^2 (nous trouvons entre les niveaux de ψ_v et ψ_{R_e} sur le plateau un rapport 1000). Cela signifie que les fluctuations de potentiel $\Delta v(t)$ ne proviennent pas des fluctuations de chute ohmique $I \cdot \Delta R_e(t)$. Ces fluctuations de potentiel ne peuvent pas être provoquées par des fluctuations de température puisque le spectre de ψ_v réalisé à température ambiante (Figure 9) est sensiblement identique.

2. Nous retrouvons une différence importante entre les spectres ψ_v réalisés avec et sans pompe : l'agitation du liquide près de l'électrode joue donc un rôle très important.

De ces remarques, on peut penser que les fluctuations de potentiel proviennent de la réaction secondaire du dégagement de H_2 qui consomme des ions H^+ et augmente le pH dans le film près de l'électrode. Sans agitation du liquide, il peut même y avoir précipitation d'hydroxyde de Ni (si le pH dépasse une valeur de 5,5), qui va bloquer localement l'électrode. L'agitation du liquide en perturbant le film à la surface de l'électrode provoque des variations de pH. Ces variations vont entraîner des fluctuations de potentiel. Par contre, lorsque le liquide n'est pas agité, il n'y a pas de fluctuations de pH et donc les fluctuations de potentiel Δv sont moins importantes. Cependant, à $10A/dm^2$ et $2,5A/dm^2$, il peut y avoir une dérive du pH qui explique la dérive de la mesure des fluctuations de potentiel. Quand le courant d'électrocristallisation diminue, le courant

d'hydrogène augmente provoquant alors des fluctuations de pH et de potentiel plus importantes : on peut noter cet effet en comparant le niveau des spectres ψ_v sur les figures IV.4 et IV.6.

Pour conclure, il semble que les spectres de potentiel soient peu exploitables pour étudier l'effet des chocs particule-électrode à cause du phénomène de dégagement d'hydrogène qui provoque un bruit de fond déjà important. Nous allons donc étudier uniquement l'effet des particules sur les spectres de fluctuations de résistance d'électrolyte. Les mesures seront réalisées à température ambiante pour éliminer les fluctuations de conductivité provoquées par les fluctuations de température et à courant nul pour éviter les fluctuations de surface dues à la croissance du dépôt.

IV.4. INFLUENCE DES PARTICULES SUR LES FLUCTUATIONS DE R_e

IV.4.1 Résultats

L'introduction de particules dans la solution a provoqué dans un premier temps des transitoires de $\Delta v_{R_e}(t)$ visibles dans le domaine temporel (Figure IV.7) qui disparaissent ensuite. On observe alors des variations brutales de Δv_{R_e} de 0,4mV d'amplitude correspondant à une variation de ΔR_e de 22m Ω ($\Delta v_{R_e} = a_b \cdot \Delta R_e$ avec $a_b = 18\text{mV}/\Omega$). Ces perturbations ont des formes diverses. On y distingue 1 ou 2 pics. Ces transitoires ont sensiblement la même forme que les transitoires observés lors d'un choc d'une bille de verre de 300 μm sur un collecteur de zinc [38]. Elles correspondent donc, selon toute vraisemblance, à des agrégats de particules qui atteignent la surface de l'électrode et écrantent ainsi une partie de sa surface active.

Après la dispersion des agrégats, on ne voit plus de transitoire de ΔR_e lié aux chocs particule-électrode. En effet, les particules étant petites et nombreuses, les effets dus aux chocs sont moyennés et donnent un signal s'apparentant à un bruit de fond. Seule une analyse spectrale des fluctuations peut donc fournir des renseignements sur la présence des particules à proximité de l'électrode.

La figure IV.8 présente les dsp de ψ_{R_e} pour des concentrations de particules allant de 0 à 60g/l. On observe que la présence de particules modifie le spectre ψ_{R_e} .

Le niveau de la dsp aux moyennes fréquences est plus élevé en présence de particules. Lorsqu'on passe de 20 à 60g/l, le niveau du spectre $\psi_{v_{Re}}$ aux basses fréquences ne varie pratiquement pas. Nous avons mesuré parallèlement à ces spectres la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte. L'introduction des 20g/l de particules a provoqué une augmentation de 14mV de v_{Re} , c'est-à-dire une augmentation de $R_e = 1,27\Omega$ ($v_{Re} = a_b \cdot R_e$ avec $a_b = 11mV/\Omega$), la résistance d'électrolyte étant de 92,5 Ω dans le bain de Watts sans particules. Cela correspond à une augmentation de 1,3%. Le passage à 40 puis 60g/l n'a pas modifié la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte.

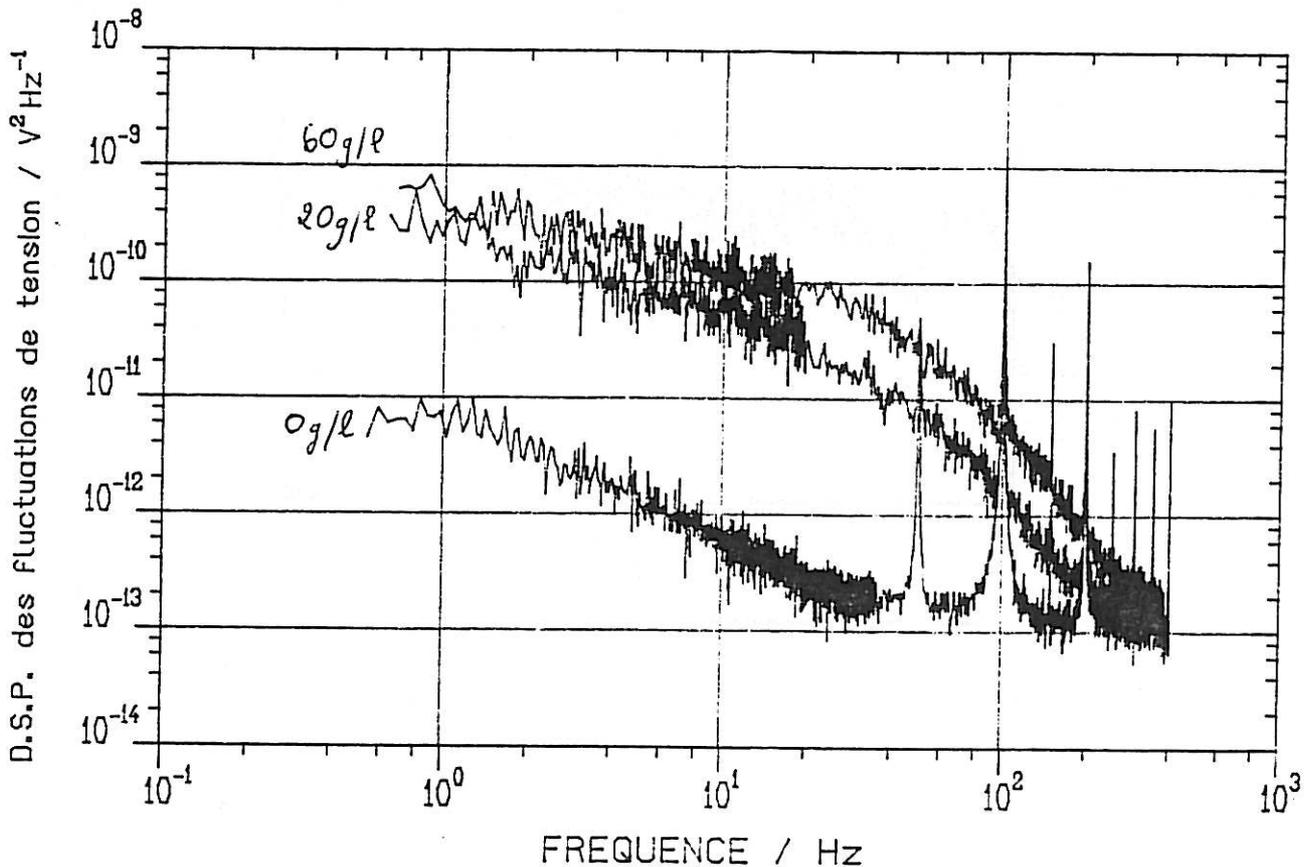


Figure IV.8. : D.s.p. de ψ_{Re} pour différentes concentrations de SiC (0, 20, 60g/l).

IV.4.2 Interprétation

La fréquence de coupure des spectres pour 20 et 60g/l (fréquence à partir de laquelle le niveau du spectre décroît) en présence de particules se situe vers 20Hz, cela correspond à une constante de temps de 8ms. Mais il est difficile de relier celle-ci à un temps de séjour de la bille sur l'électrode car ce spectre traduit peut-être des effets collectifs des billes sur l'électrode.

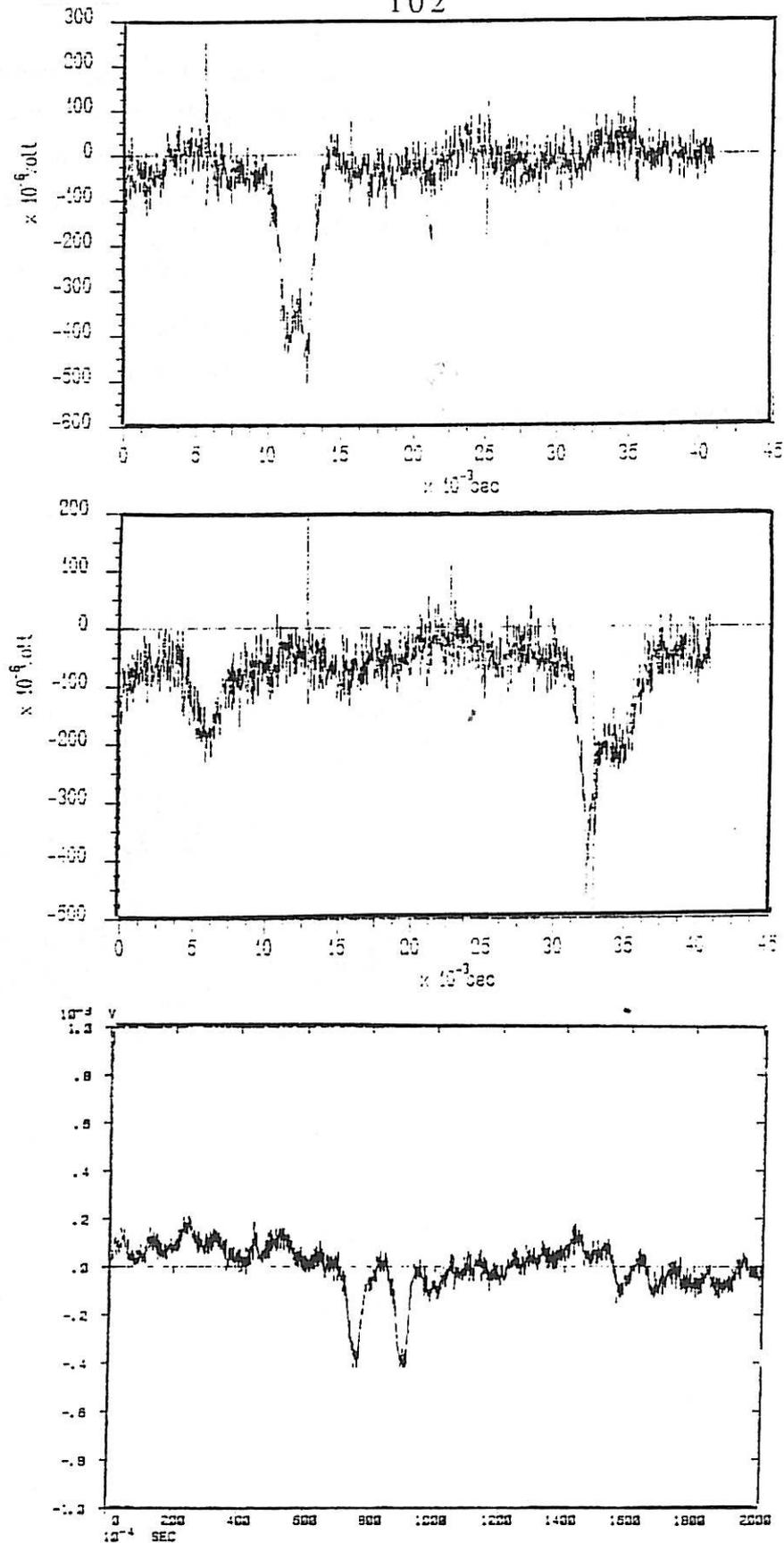


Figure IV.7. : Exemples d'enregistrements temporels des fluctuations de la résistance d'électrolyte juste après avoir introduit la poudre de SiC.

La faible sensibilité de R_e et ψ_{Re} à l'augmentation de concentration de particules en solution peut s'expliquer par l'existence d'un seuil de concentration en SiC à proximité de l'électrode. Le triplement de la concentration en SiC dans le bain n'entraînerait pas le triplement de la concentration en SiC à proximité de l'électrode. En effet, bien que nous soyons dans une suspension diluée (20g/l correspond à 0,6% en volume, 60g/l à 1,9%), la distance entre les particules est faible. La répartition des particules étant homogène, on peut considérer que les particules forment dans la solution un réseau cubique. Chaque cube élémentaire de côté d_1 contient l'équivalent d'une particule de rayon a . La fraction volumique des particules en suspension ϕ est égale au rapport entre le volume de la particule supposée sphérique et le volume du cube :

$$\frac{4\pi a^3}{3d_1^3} = \phi \quad (4.3)$$

A fraction volumique constante, la distance d_1 est donc proportionnelle au rayon de la particule :

$$d_1 = 1,61 \frac{a}{\sqrt{\phi}} \quad (4.4)$$

La distance entre deux particules est donc $d_0 = d_1 - 2a$. Le tableau ci-dessous fournit la distance entre deux particules pour des particules de SiC de $2\mu\text{m}$.

C (g/l)	ϕ	d_1	d_0
20	0,006	18	14
40	0,0124	13,8	9,8
60	0,019	12	8

On peut imaginer que dans les conditions où nous avons travaillé (maintien des particules en suspension par un flux de liquide ascendant, la vitesse d'éjection des particules près de l'électrode étant faible) la concentration en particules à proximité de l'électrode est certainement plus importante qu'au sein de l'électrolyte et qu'elle a déjà quasiment atteint un seuil de saturation dans les gammes de concentration utilisées ($> 20\text{g/l}$). Bien que l'électrode soit quasiment couverte de particules, l'effet sur la résistance d'électrolyte moyenne est peu important (1,3%) car la valeur de la résistance d'électrolyte dépend principalement de la résistivité de l'électrolyte dans une zone d'une épaisseur de 2 à 3 fois le diamètre de l'électrode, soit ici 2 à 3mm.

Pour poursuivre ces études, approfondir ces résultats et confirmer cette interprétation, il faut travailler avec des micro-électrodes (10 à 100 μ m) pour que les effets des particules soient moins moyennés. Il sera alors possible de voir apparaître des transitoires de R_e sur les enregistrements temporels. Ils permettront de quantifier le pourcentage de billes bloquées sur l'électrode et le temps de séjour de celles qui s'échappent.

IV.5. INFLUENCE DES SUSPENSIONS SUR LE TRANSPORT DE MATIERE DES ESPECES IONIQUES

IV.5.1. Introduction

Pour certains couples métal-céramique, des expérimentateurs [14] ont observé une augmentation de l'intensité à potentiel constant en présence de particules non conductrices. Cette augmentation est attribuée à la convection locale provoquée par la rotation des particules entraînant du liquide dans leur mouvement. Elle dépend de plusieurs paramètres tels que la taille des particules, la vitesse de cisaillement et la fraction de particules solides en suspension ϕ . Plusieurs théories ont été proposées [50,51,52] : le flux de matière en présence d'une suspension de particules peut s'écrire sous la forme générale :

$$J = J_0 (1 + f(\text{Pe})) \quad (4.5)$$

où $f(\text{Pe})$ est une fonction de Peclet et J_0 le flux de matière en l'absence de particules. Nous avons pris comme nombre de Peclet l'expression donnée par Tobias [50] dans le cas d'une électrode tournante :

$$\text{Pe} = \frac{2a\omega}{(D^2\nu)^{1/3}} \quad (4.6)$$

a rayon de la particule

Nous avons réalisé une série d'expériences afin d'étudier la contribution aux transports convectifs de nos suspensions de SiC et CaF₂. Après avoir rappelé les conditions expérimentales, nous présentons nos résultats expérimentaux ; ils seront suivis d'une discussion et d'une conclusion.

IV.5.2. Conditions expérimentales

La cellule est cylindrique, son volume intérieur est de 300 ml. Les particules solides sont maintenues en suspension par un agitateur à barreau magnétique. L'expérience a été réalisée avec du SiC Lonza (diamètre $4\mu\text{m}$) et du CaF_2 (diamètre $2\mu\text{m}$). Le montage est potentiostatique, l'électrode de travail est un disque de platine de 5mm de diamètre, l'anode est une grille de platine. Le bain contient $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6)$ et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN}_6)$ 10^{-2}M . L'électrolyte support est du KCl 1M. Le pH est fixé à 4,5 par ajout d'acide sulfurique concentré. L'expérience a été réalisée à température ambiante.

IV.5.3. Résultats expérimentaux

IV.5.3.1. SiC

IV.5.3.1.1. Résultats :

Les premières expériences ont été réalisées à une concentration de 65g/l, soit $\phi = 0,02$ en volume. Comme dans le cas du bain de Watts, la présence de 2% de SiC en solution ne modifie pas la courbe de polarisation. Nous avons tracé figure IV.9 le courant limite de diffusion cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation $\sqrt{\omega}$ avec et sans particules. Les deux courbes se superposent relativement bien. La contribution des particules au transport convectif des ions est négligeable à ces faibles concentrations (figure IV.9).

Nous avons ensuite réalisé la même expérience avec une électrode présentant quelques aspérités. L'électrode a été dépolie au papier de polissage de grade 600. On observe alors une diminution du courant limite de diffusion (figure IV.9). La courbe présente une légère courbure concave caractéristique d'un blocage de la surface par les particules. Cela correspond à une diminution de la surface active de l'électrode bien supérieure à 30% (il n'y a pas de relation immédiate entre la pente de la droite et la surface active de l'électrode).

Ces mesures montrent que la rugosité de la surface permet sans doute, par des effets géométriques, le piégeage des particules sur la surface de l'électrode.

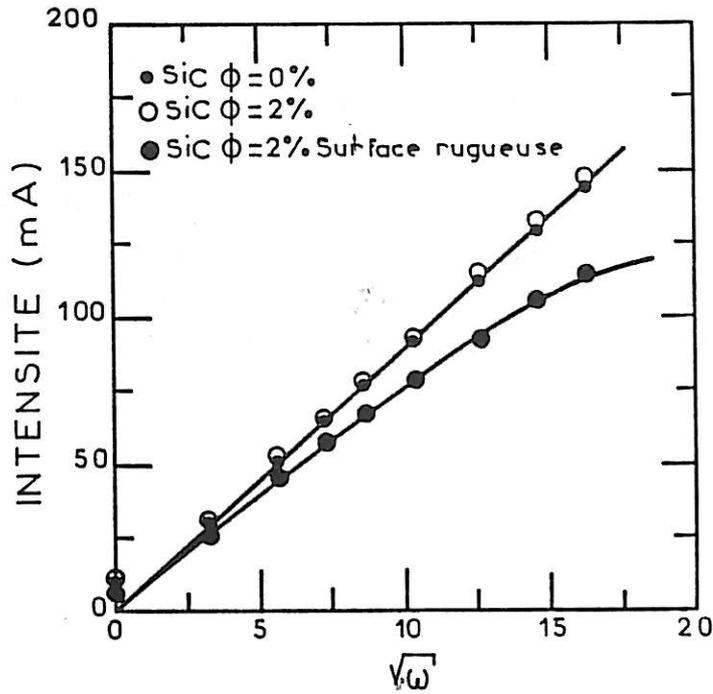


Figure IV.9. : Courbe $I = f(\omega^{1/2})$ en suspension diluée de SiC UF05 Lonza.

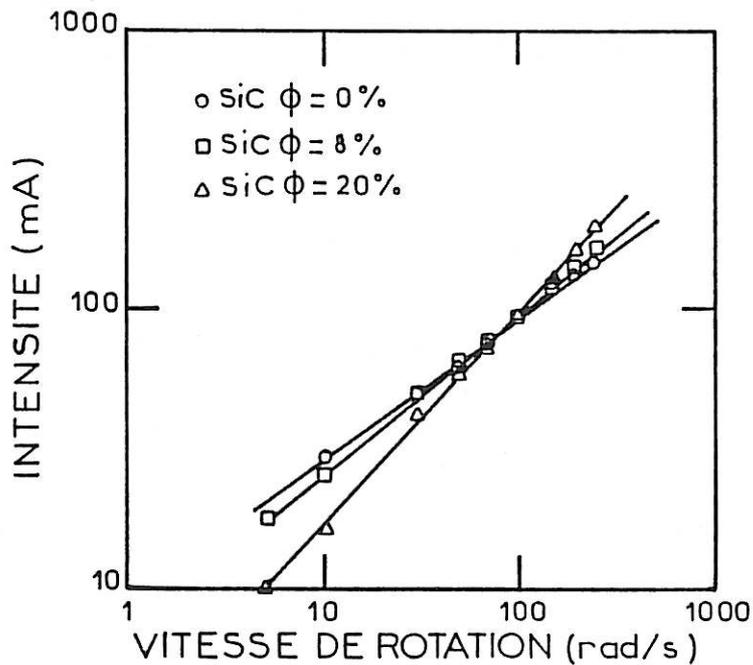


Figure IV.10. : Courbe $\text{Log } I = f(\text{Log } \omega)$ en suspension concentrée de SiC UF05 Lonza.

Lorsque l'on augmente la concentration de particules dans le bain jusqu'à des teneurs de 20% en volume, la courbe $I = f(\omega^{1/2})$ est modifiée de deux manières (Figure IV.10) :

1) Aux faibles vitesses de cisaillement, on observe une diminution du courant qui est d'autant plus importante que la concentration en particules dans le bain est élevée.

2) A partir de 100 rad/s (soit 1000 tr/mn), on observe une augmentation du courant qui varie également avec la concentration dans le bain. Plus la concentration en particules est importante, plus l'augmentation du courant est élevée.

3) En coordonnées logarithmique, on a une relation linéaire entre $\text{Log } i$ et $\text{Log } \omega$.

Ces mesures semblent conformes aux différents résultats obtenus dans la littérature [50,51,52,53]. La diminution aux faibles cisaillements a eu plusieurs interprétations : adsorption de particules à la surface de l'électrode et gêne à la diffusion. Etant donné que cette diminution n'est pas visible dans le cas de la réduction des ions nickel, il est probable que la diminution du courant soit due à une entrave de la diffusion des espèces ioniques. Le courant de diffusion est alors inférieur au courant de diffusion en l'absence de particules. Lorsqu'il n'y a pas d'effets hydrodynamiques, la dépendance de courant en fonction de ω devrait être en $\sqrt{\omega}$. Pour calculer la valeur de l'expression du coefficient de diffusion, il est nécessaire de faire intervenir un coefficient de tortuosité. Prager montre que dans ce cas la diffusion effective D_{eff} pourrait être reliée au coefficient de diffusion D d'une espèce ionique en l'absence de particules par la relation [54]:

$$K = \frac{D_{\text{eff}}}{D} = 1 - \frac{3}{a} \phi + \frac{1}{2} \phi^2 \quad (4.7)$$

En négligeant la modification de la viscosité du fluide et les effets hydrodynamiques, nous avons calculé le courant de diffusion prévu à 100 tours/mn. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

ϕ	$\frac{D_{\text{eff}}}{D}$	$I_{\text{théo}}$	I_{exp}
0	1	29,5	29,5
0,08	0,88	27	22
0,2	0,72	23,7	17

Outre le fait qu'il est difficile de considérer séparément les effets de la fraction volumique et les effets hydrodynamiques, la différence entre nos valeurs expérimentales et les valeurs prévues par la théorie de Prager peut être due à une différence de morphologie de la poudre utilisée.

L'augmentation du courant de diffusion par rapport à I_0 aux fortes vitesses de rotation est due à la convection provoquée par les particules. En effet, le cisaillement à la surface de l'électrode induit une rotation de la particule ω_p :

$$\omega_p = \frac{\dot{\gamma}}{2} \quad (4.8)$$

où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement. Dans son mouvement, la sphère entraîne une certaine quantité de fluide. Le flux de matière comprend donc un terme convectif, en présence de particules solides. Le coefficient de diffusion apparent a donc pour expression :

$$D_{app} = KD + KDeff = D(K + \alpha KPe^\beta) \quad (4.9)$$

Nous sommes en milieu peu visqueux et à quantité de particules élevée en solution, on peut donc pour faciliter le traitement mathématique en électrode tournante négliger K devant αPe^β .

$$D_{app} = \alpha KD Pe^\beta \quad (4.10)$$

En prenant comme expression de D_{app} la formule (4.10), Tobias [50] aboutit à l'expression de i en présence de particules solides en électrode tournante :

$$\frac{i}{I_0} = \left(\frac{v^*}{v}\right)^{-1/6} \left(\frac{\alpha Pe_R^\beta}{\beta/3 + 1}\right)^{2/3} \quad (4.11)$$

avec $Pe_R = \frac{2aR\omega}{(D^2v)^{1/3}}$

Dans le modèle de Tobias, les coefficients β et α ont été calculés à partir des résultats expérimentaux. Ils aboutissent à une dépendance de β et α en fonction de ϕ :

$$\alpha = e^{-5,86\phi} \quad (4.12)$$

$$\beta = 1,59 \phi \quad (4.13)$$

Nous avons tracé les courbes $\text{Log} I$ en fonction de $\text{Log} \omega$. La pente de la droite a donc pour expression $(\frac{2}{3} \beta + 0,5)$.

Les valeurs de β théoriques et β expérimentaux sont données dans le tableau ci-dessous :

ϕ	$\beta_{\text{théo}}$	β_{exp}
0,08	0,13	0,12
0,2	0,32	0,37

Le modèle de Tobias d'origine semi-expérimentale permet une assez bonne modélisation du comportement hydrodynamique du SiC en présence d'une électrode tournante. Sur deux valeurs, on retrouve l'existence d'une vitesse critique ω_{cri} , quasiment indépendante de ϕ , à partir de laquelle la contribution du transport convectif est visible, observée par certains auteurs. La constance du rapport $(\omega_{\text{cri}} \cdot a \cdot r)$ avec ϕ observé par Sonneveld pourrait provenir du fait que la fraction volumique ϕ intervient principalement sous forme d'exposant dans le coefficient de diffusion apparent en électrode tournante. Cette relation prévoit pour des particules de $3 \mu\text{m}$ une vitesse critique de 700 tours/mn. Nous obtenons expérimentalement une valeur assez proche.

Ceci montre que le comportement des plaquettes de SiC en électrode tournante est donc très peu différent de celui de petites billes de verre.

IV.5.3.2. CaF_2

IV.5.3.2.1. Résultats :

Les courbes $I = f(\omega^{1/2})$ sont présentées figure IV.11. Les mesures ont été réalisées dans une solution de ferri-ferrocyanure de potassium contenant 50 et 100 g/l de CaF_2 en solution, soit $\phi = 1,5$ et 3% en volume. Elles diffèrent des résultats obtenus avec le SiC en plusieurs points :

- 1) A partir de 1,5% en volume, on observe déjà une forte augmentation du courant limite de diffusion à partir de 300 tours/mn.
- 2) La vitesse de rotation critique est très faible puisqu'elle est de 100 tours/mn.
- 3) Les courbes $I = f(\omega^{0,5})$ sont des droites de pente $11,9 \text{ mA} \cdot \text{s}^{-1/2}$ et $13,22 \text{ mA} \cdot \text{s}^{-1/2}$.

4) L'augmentation du courant limite de diffusion est beaucoup plus important que dans le cas d'une suspension de SiC.

De tels résultats ont déjà été observés dans le cas de particules de verre de $57\mu\text{m}$ et de polyméthylméthacrylate (PMMA) de $100\mu\text{m}$ [50]. Il est donc vraisemblable que les particules de fluorure de calcium soient agrégées (des particules de $2\mu\text{m}$ de CaF_2 auraient dû se comporter comme des particules de SiC). Les mesures de vitesses de sédimentation de CaF_2 confirment d'ailleurs la coagulation de la suspension.

Le mécanisme de transport convectif est alors différent du transport convectif réalisé par des particules de petites tailles. L'interprétation actuelle se réfère à l'existence d'une couche de fluide sans particule à proximité de l'électrode [55,56]. L'épaisseur de cette couche serait de l'ordre du diamètre moyen des agrégats [56] de telle sorte que les grandes particules soient toujours à l'extérieur de la couche de diffusion. La présence de ces particules à l'extérieur de cette couche marginale provoque une augmentation de la vitesse de cisaillement et une diminution l'épaisseur de la couche de diffusion, ce qui augmente le transport de matière à l'électrode.

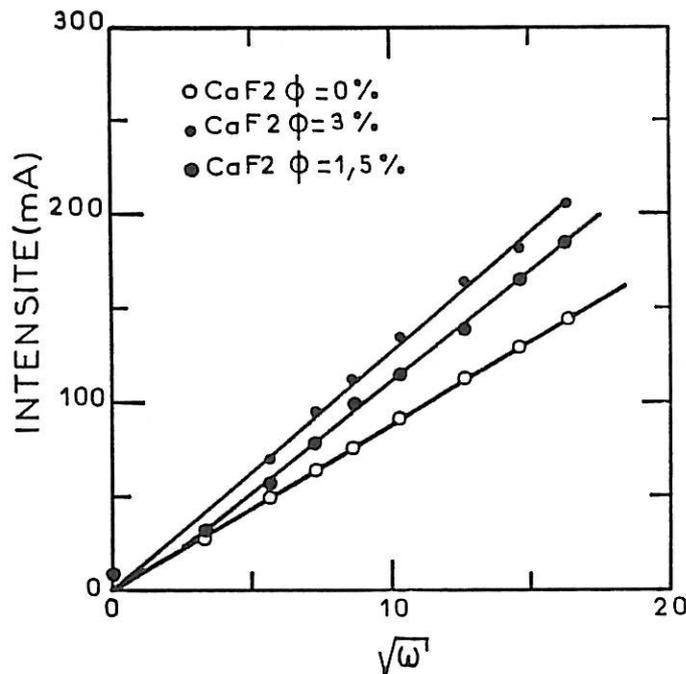


Figure IV.11 : Courbes $I = f(\omega^{1/2})$ d'une suspension de CaF_2 .

IV.5.3.3. Conclusion

Ces mesures confirment que les comportements hydrodynamiques d'une suspension de SiC et de CaF₂ sont totalement différents.

Le SiC est présent en solution sous forme désagrégée. Il peut pénétrer la couche de diffusion et atteindre la surface de l'électrode. La moindre rugosité de la surface va maintenir les particules sur l'électrode, on observe alors une courbe $I = f(\sqrt{\omega})$ caractéristique d'un blocage d'électrode. En quantité importante, il modifiera le courant limite diffusionnel, soit en le diminuant par effet d'écran, soit en l'augmentant lorsqu'il contribue au transport convectif.

Le CaF₂ est par contre présent en solution sous forme d'aggrégats de diamètre supérieur à 50 μ m qui ne peuvent pas atteindre la surface de l'électrode. Il se crée à la surface de l'électrode tournante une couche de liquide sans particule. Une telle interprétation explique le fait, que nous n'ayons jamais réussi à incorporer du CaF₂ dans la matrice métallique lorsque l'électrode était mobile. Pour pouvoir incorporer du CaF₂, il faut soit travailler avec une électrode fixe, ou mieux utiliser un produit permettant de ralentir la coagulation.

IV.6. CONCLUSION

Bien que la modélisation des résultats expérimentaux à l'aide du modèle de Gugliemi postule une concentration superficielle de particules adsorbées à l'électrode de 30%, les différentes techniques électrochimiques utilisées dans ce travail n'ont pas permis de détecter une présence de particules aussi importante à proximité de l'électrode. Ceci est en partie dû au fait que les particules perturbent peu la croissance du dépôt de nickel et que les effets des particules sont moyennés dans le temps et dans l'espace. Seules les mesures de bruits électrochimiques ont permis de visualiser la présence de particules à la surface de l'électrode. Cependant, pour mettre en évidence le temps de séjour d'une particule à l'électrode, il sera nécessaire d'approfondir ces résultats en travaillant avec des microélectrodes, afin que les effets des particules soient mieux individualisées. Il sera alors possible de voir apparaître des transitions de R_E sur les enregistrements temporels. Ils permettront de quantifier le pourcentage de billes bloquées sur l'électrode et le temps de séjour de celles qui s'échappent.

CHAPITRE V

INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

L'influence des conditions hydrodynamiques ayant été relativement peu étudiée, nous nous sommes donc consacrés à en faire une analyse plus approfondie. Nous vérifions la validité du modèle de Gugliemi pour différentes vitesses de rotation. Une étude détaillée de l'influence de la vitesse de rotation, du diamètre de la particule ainsi que de la stabilité de la suspension, a été menée ensuite.

V.1. VALIDATION DU MODELE DE GUGLIEMI POUR DIFFERENTES VITESSES DE ROTATION

Nous avons travaillé à une densité de courant de $5A/dm^2$ avec une cathode d'un diamètre de 12mm. La concentration de particules dans le bain varie de 10 à 100g/l.

Les courbes $\alpha = f(C)$ sont tracées figure V.1 pour trois vitesses de rotation : 300, 700, 1500 tours/mn. On observe que le taux d'incorporation diffère suivant la vitesse de rotation. A 100g/l, on incorpore 4% en poids de SiC dans le dépôt à 200 et 1500 tours/mn et 5,5% à 700 tours/mn. Les meilleurs taux d'incorporation sont obtenus à 700 tours/mn pour cette gamme de concentration.

Nous avons représenté ces mêmes données, comme dans le chapitre III, sous la forme $C/\alpha = f(C)$. Nous obtenons trois droites qui, prises individuellement, sont conformes aux modèles de Gugliemi et dont les équations sont :

$$\begin{array}{ll} 200 \text{ tours/mn} & \frac{C_v}{\alpha_v} = 12,044 + 4 C_v \\ 700 \text{ tours/mn} & \frac{C_v}{\alpha_v} = 6,58 + 4,89 C_v \\ 1500 \text{ tours/mn} & \frac{C_v}{\alpha_v} = 16,4 + 3,37 C_v \end{array}$$

α_v : fraction volumique

C_v : concentration volumique en %

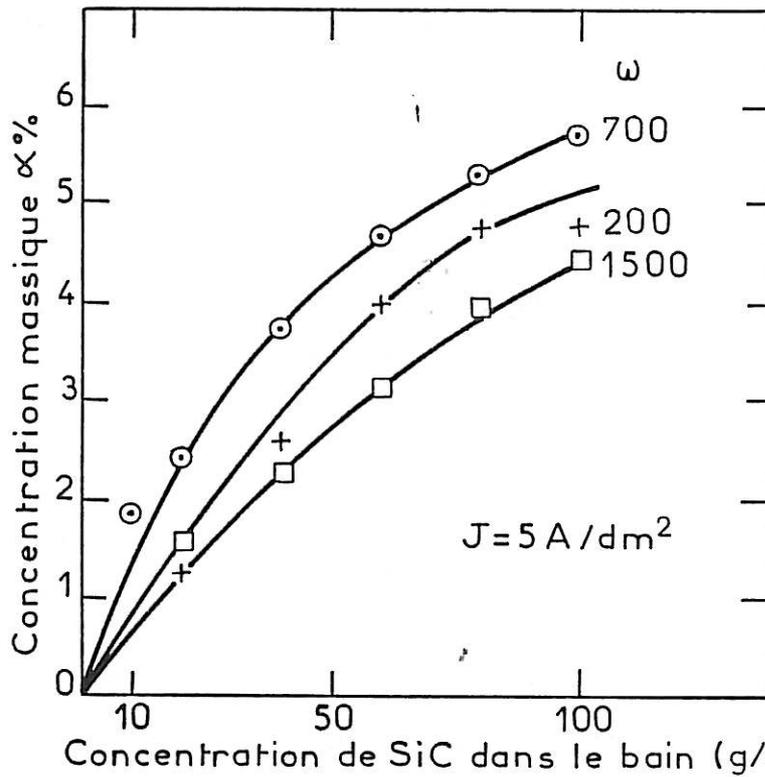


Figure V.1. : Influence de la concentration sur le taux d'incorporation pour différentes valeurs de rotation.

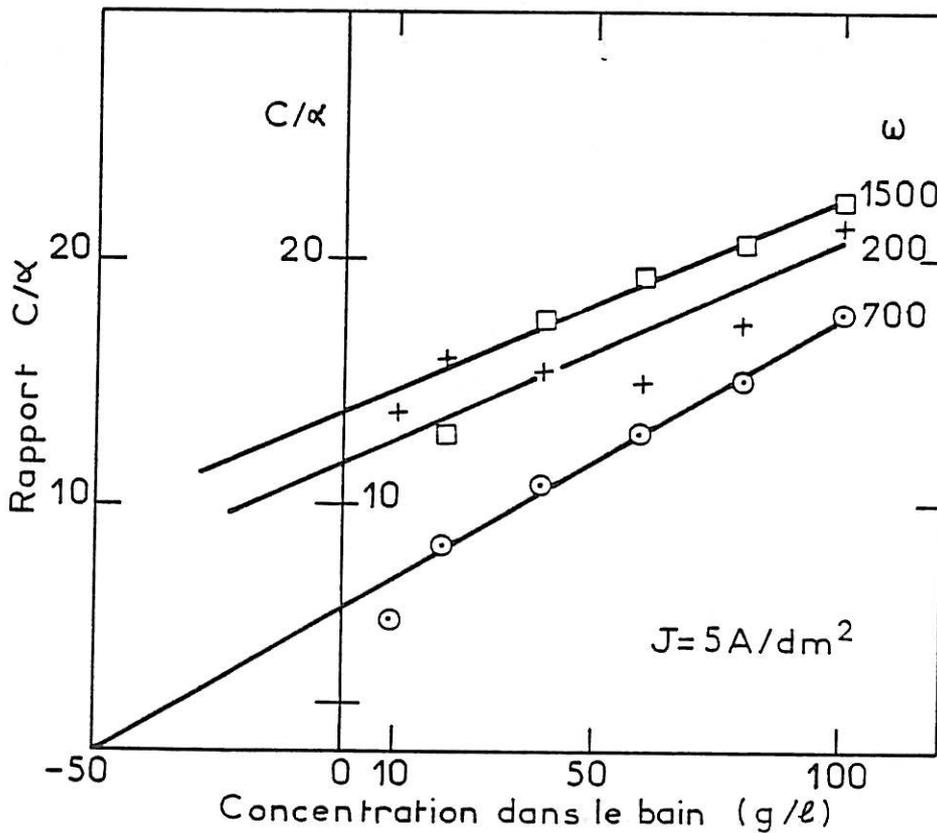


Figure V.2. : Courbe $C/\alpha = f(C)$ pour trois vitesses de rotation différentes.

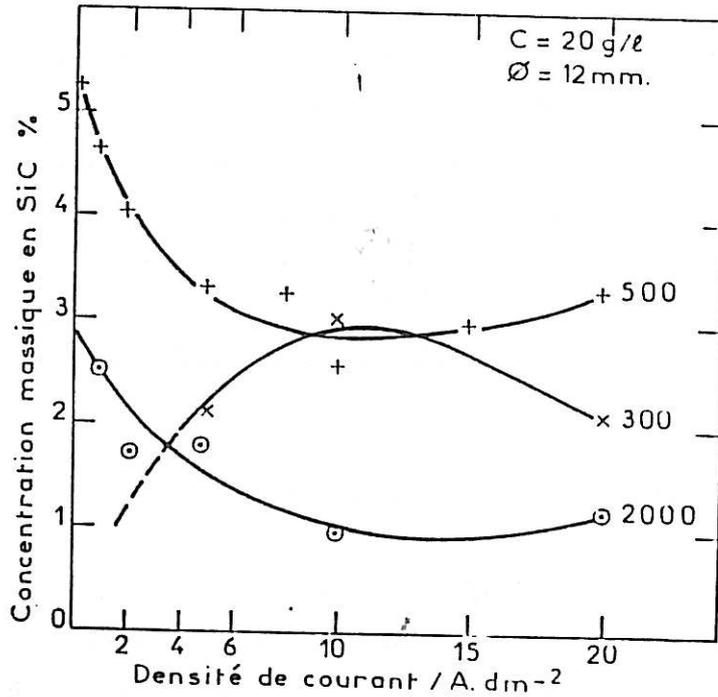


Figure V.3. : Influence de la densité de courant sur le taux d'incorporation (cellule à circulation).

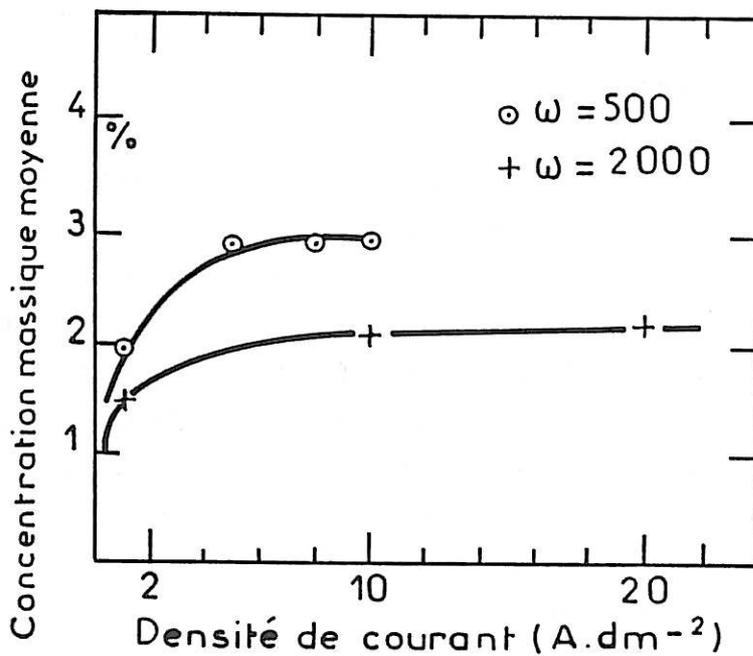


Figure V.4. : Influence de la densité de courant sur le taux d'incorporation (agitation par barreau aimanté).

Le coefficient k peut être déduit de ces trois courbes à partir de la valeur de l'intersection entre ces courbes et l'axe des abscisses.

Les valeurs des coefficients d'adsorption ainsi que les taux d'incorporation maximum sont fournis dans le tableau ci-dessous :

ω	k	α_{\max}
300	0,332	0,25
700	0,74	0,20
1500	0,2	0,29

Ces mesures montrent que le coefficient d'adsorption tel qu'il est défini par Gugliemi dépend très fortement de l'hydrodynamique.

De même, nous avons tracé la courbe $\alpha = f(i)$ à concentration de carbure de silicium constante (20g/l) pour 3 vitesses^s de rotation différentes (300, 700 et 1500 tours/mn) (Figure V.3). Il ressort de cette figure que non seulement les variations $\alpha = f(i)$ ne sont pas monotones mais aussi que l'allure de ces courbes dépend de la vitesse de rotation. Ainsi à faible vitesse de rotation la courbe passe par un maximum de 3% en poids vers $10A/dm^2$. Par contre, aux vitesses plus élevées, α est une fonction décroissante dans tout l'intervalle exploré ($0,5 \rightarrow 20A/dm^2$) et les valeurs de α obtenues sont globalement plus importantes que dans le cas d'une vitesse de rotation faible.

La complexité de l'effet des conditions hydrodynamiques sur la relation $\alpha = f(i)$ se retrouve également lorsque l'on change de technique de mise en suspension des particules (Figure V.4). Dans un nombre limité d'expériences, les particules ont été mises en suspension dans une cellule électrolytique par un simple agitateur magnétique. Dans ce cas, en utilisant des vitesses de rotation de 500 et 2000 tours/mn, les courbes représentatives des variations de $\alpha = f(i)$ ont quasiment la même allure que dans la situation précédente lorsque l'on utilisait une faible vitesse de rotation (300 tours/mn). Le maximum de α pour 500 tours/mn est de 3% et pour 2000 tours/mn il est de 2%. On retrouve les ordres de grandeurs obtenus dans la cellule à circulation.

Là encore, nous avons tenté de traiter nos données sur la base du modèle de Gugliemi. Nous avons déjà vérifié, dans le chapitre III, qu'il existait effectivement une relation linéaire entre $\log \alpha$ et $\log i$. La valeur de B/A (0,8) indiquait à

500tr/mn qu'une augmentation du potentiel dans la direction cathodique privilégie le dépôt de nickel par rapport à l'incorporation de particules. Par contre, pour $\omega = 300$ tours/mn et $\omega = 1500$ tours/mn, la linéarité de la relation $\log \alpha = f(\log i)$ est loin d'être évidente et la détermination d'un rapport B/A précis n'est guère possible (Figure V.5). B/A diminue lorsque ω augmente, il est supérieure à 1 à 300tr/mn et inférieure à 1 pour 500 et 2000tr/mn.

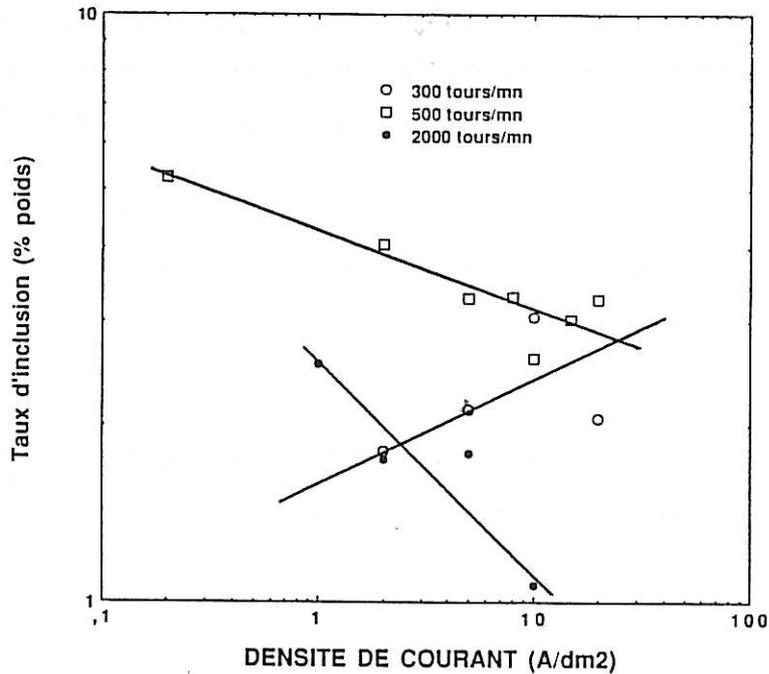


Figure V.5 : Influence de la densité de courant sur le taux d'inclusion en coordonnées logarithmiques.

Le fait que le rapport B/A dépende de la vitesse de rotation mérite réflexion. En effet, dans le modèle de Gugliemi, la linéarité $\log \alpha = f(\log i)$ résulte de l'hypothèse qu'au cours de l'étape finale du processus (après l'étape d'adsorption) la fixation des particules est assurée par la décharge électrochimique des cations Ni^{2+} adsorbés à la surface des particules, phénomène qui devrait être indépendant des conditions hydrodynamiques.

En résumé, les deux séries d'expériences que nous venons d'exposer mettent en évidence que les variations de taux d'incorporation, soit en fonction du courant d'électrolyse, soit en fonction de la concentration dans le bain, sont fortement dépendantes de la vitesse de rotation de l'électrode, contrairement à ce que pouvait laisser supposer le modèle de Gugliemi.

Nous avons donc étudié plus précisément le rôle de la vitesse de rotation sur le taux d'incorporation du SiC Lonza dans le paragraphe suivant.

V.2. ETUDE DETAILLEE DE L'EFFET DE LA VITESSE DE ROTATION SUR LE TAUX D'INCORPORATION

Dans cette étude, nous avons mesuré le taux d'incorporation global du SiC pour des vitesses de rotation allant de 100 tours/mn à 1500 tours/mn. La densité de courant est fixée à $5A/dm^2$ et la concentration de particules est relativement faible (40g/l). La pompe est maintenue au niveau 6. Nous avons utilisé des électrodes de 20mm de diamètre pour avoir plus de latitude ensuite dans l'étude du taux d'incorporation local en fonction du rayon $\alpha_L = f(r)$. Le taux d'incorporation local a été mesuré suivant la méthode expérimentale décrite dans le chapitre II.

V.2.1. $\alpha = f(\omega)$

La majeure partie de notre étude concerne le régime laminaire, cependant nous avons également étudié l'influence d'une turbulence.

V.2.1.1. Régime laminaire :

Entre 300 et 2000tr/mn nous sommes en régime laminaire à proximité de l'électrode tournante.

Nous avons tracé figure V.6 la courbe α en fonction de ω pour une concentration de 20g/l. Cette courbe confirme les premiers résultats du précédent paragraphe, c'est-à-dire le caractère non monotone des variations de α en fonction de la vitesse de rotation. Nous pouvons distinguer deux domaines : (i) aux faibles vitesses de rotation, le taux d'incorporation augmente avec la vitesse de rotation, puis (ii) il diminue en fonction de ω . La vitesse de rotation où le taux d'incorporation est maximum se situe à 700 tours/mn.

L'augmentation de α aux faibles vitesses est probablement liée au fait que le flux de liquide entraîné par la rotation de l'électrode augmente avec la vitesse de celle-ci. A proximité de l'électrode, le flux de liquide supposé homogène est relié à la vitesse de rotation par l'expression simplifiée :

$$V_y = 0,51 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y^2$$

Cependant, cette évolution n'est respectée que pour les faibles vitesses de rotation puisqu'à partir de 700 tours/mn, α diminue quand ω continue de croître. Les fortes vitesses de rotation sont donc néfastes à une bonne incorporation de particules. Nous pouvons imaginer cette fois-ci que la décroissance de α aux fortes vitesses de rotation est liée au fait que la vitesse tangentielle du fluide augmente avec la vitesse de rotation. A proximité de l'électrode, la vitesse tangentielle a pour expression simplifiée :

$$V_T(r) = 0,8 r \eta \omega^{3/2} y$$

La force agissant sur la particule fixée sur la surface est une force de Stokes modifiée ayant pour expression d'après Visser [57]:

$$F_S = 10,2 \Pi y a V_T(a)$$

La force due à l'accélération centrifuge agissant sur la particule pouvant être négligée, la force tendant à éjecter la particule a donc pour expression :

$$F_S = 25,6 \omega^{3/2} \gamma^{-1/2} r_E a^2 y$$

Cependant, un tel modèle basé sur les valeurs de vecteurs vitesses tangentiels et normaux à proximité de l'électrode ne permet pas de traduire tout à fait les effets de la vitesse de rotation. En effet, l'augmentation et la décroissance de α en fonction de ω ne sont pas proportionnelles à $\omega^{3/2}$ mais à ω comme le montre la figure V.7 ($\log \alpha = f(\log \omega)$).

Afin d'obtenir des renseignements complémentaires sur l'influence de ω sur α en régime laminaire, nous avons réalisé une étude de taux d'incorporation local le long du rayon.

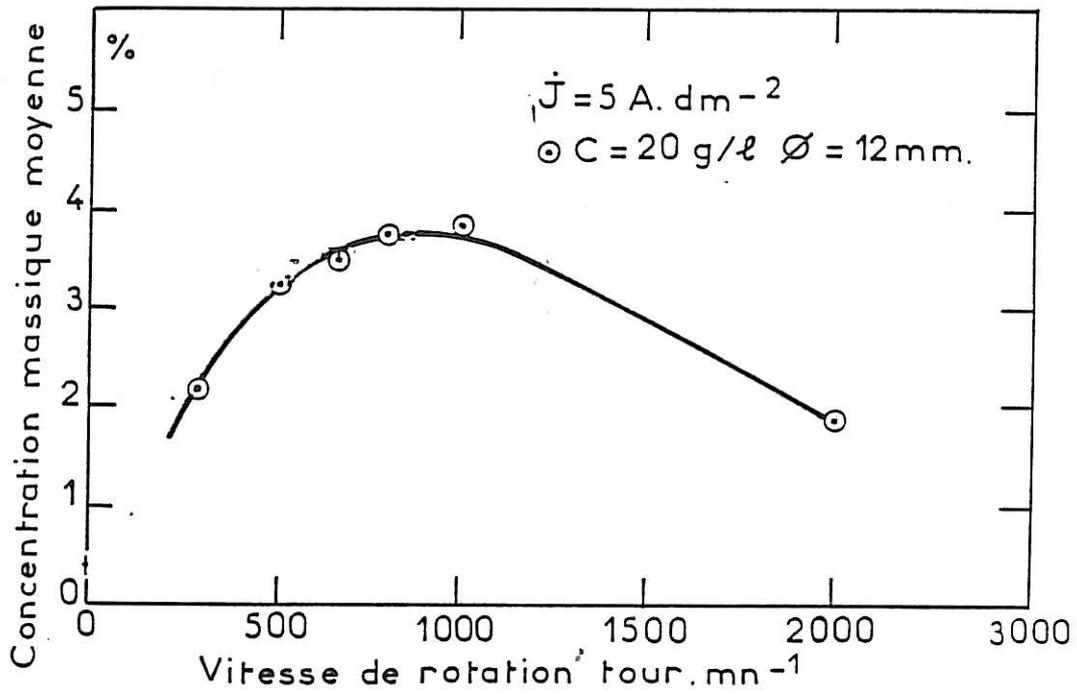


Figure V.6. : Influence de la vitesse de rotation sur le taux d'incorporation.

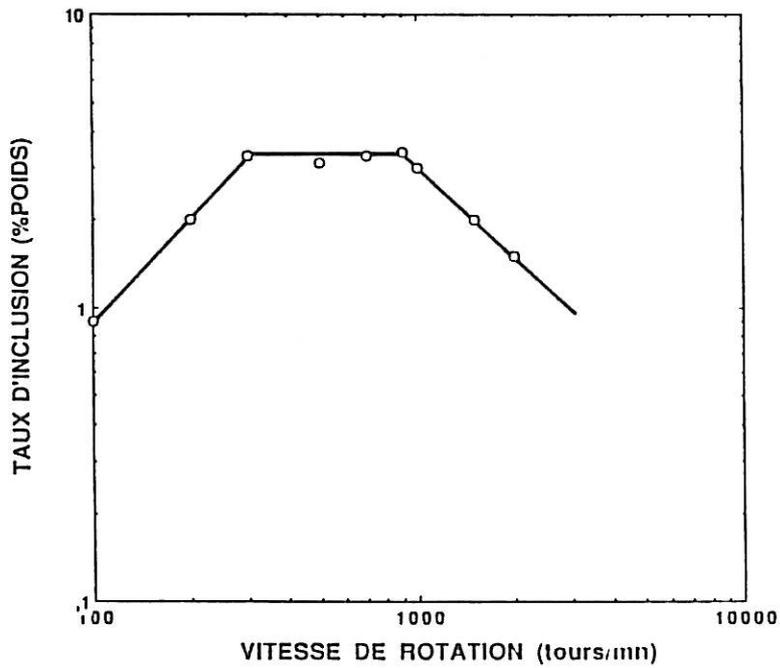


Figure V.7. : Influence de la vitesse de rotation sur le taux d'incorporation (coordonnées logarithmiques).

V.2.1.2. Régime turbulent

Nous n'avons pratiquement pas étudié l'incorporation de particules dans des conditions turbulentes, celles-ci étant rarement atteintes lors d'un dépôt en électrode tournante. Nous avons simplement étudié l'influence locale d'une turbulence accidentelle. Pour déclencher localement une turbulence dans l'écoulement pariétal, nous avons créé un obstacle constitué par un petit fil cylindrique émergeant verticalement d'une fraction de millimètres hors de la surface de l'électrode. Ces obstacles vont créer une traînée turbulente en forme de spirale logarithmique (Planche 3). En raison de la présence des rouleaux de turbulence, les particules vont donc se trouver entraînées en certains endroits par un mouvement du liquide caractérisé par un vecteur vitesse normal à la paroi, positif ou négatif. Sur la micrographie SEM, les faibles variations de contraste correspondent à la variation de concentration locale en carbure. On peut donc voir une augmentation de α derrière l'obstacle et une zone de déplétion à l'intérieur du vortex. Ceci démontre parfaitement l'effet positif de la vitesse normale sur le taux d'incorporation. De même, l'extension de la variation de concentration en SiC suivant une traînée logarithmique illustre également la contribution de l'écoulement tangentiel. Ce phénomène que nous avons déclenché artificiellement peut parfaitement se produire dans la pratique, par exemple en présence de bulles gazeuses adhérentes à la surface. Cette expérience illustre bien que le taux d'incorporation est sous l'influence contradictoire des composantes normale et tangentielle de la vitesse du fluide.

V.2.2. Répartition radiale de SiC

Les taux d'incorporation locale en fonction de r , la distance au centre de l'électrode, pour différentes vitesses de rotation (300, 500, 700 et 1500tr/mn) ont été tracés dans le cas du carbure de silicium Lonza UF10. Les taux d'incorporation surfaciques ont été déterminés par analyse de dispersion X en plusieurs petites zones du dépôt le long d'un même rayon de 10mm.

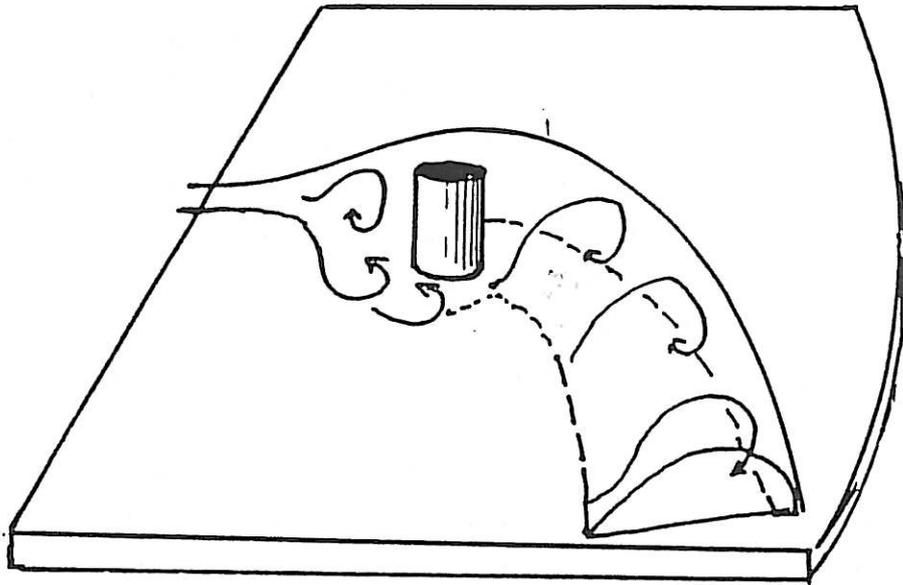
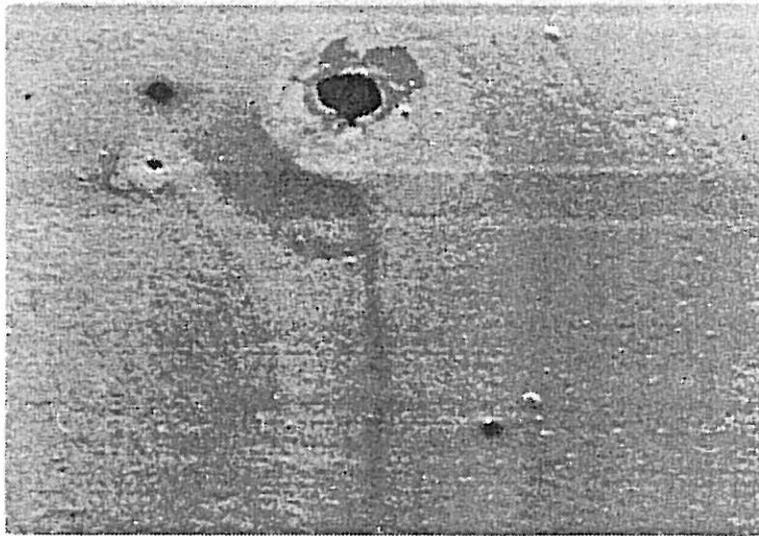
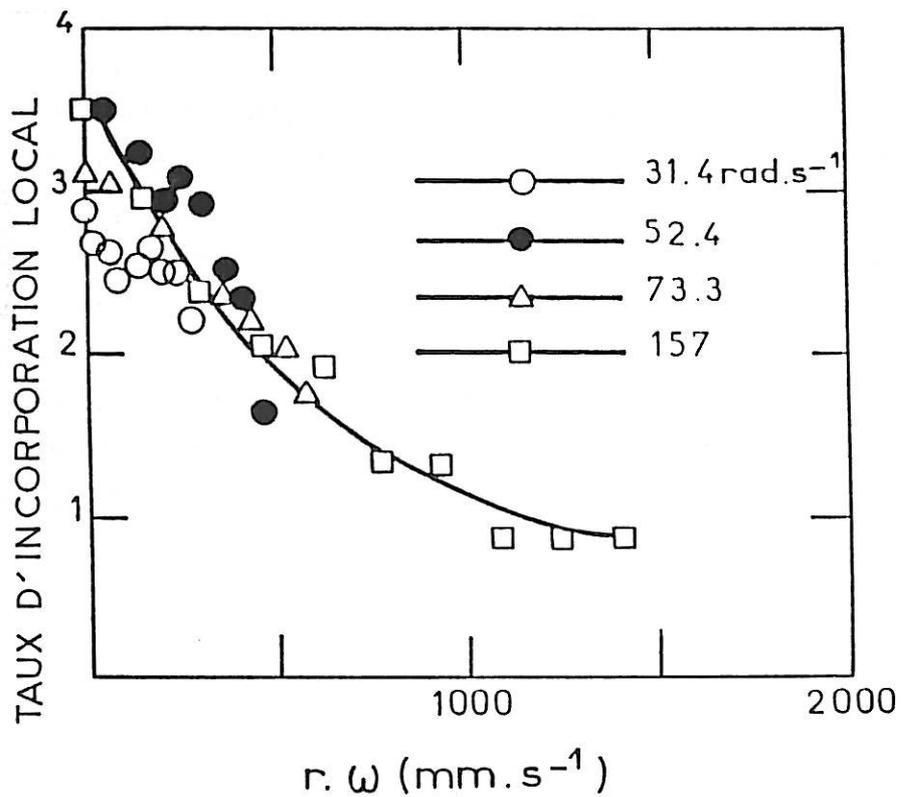
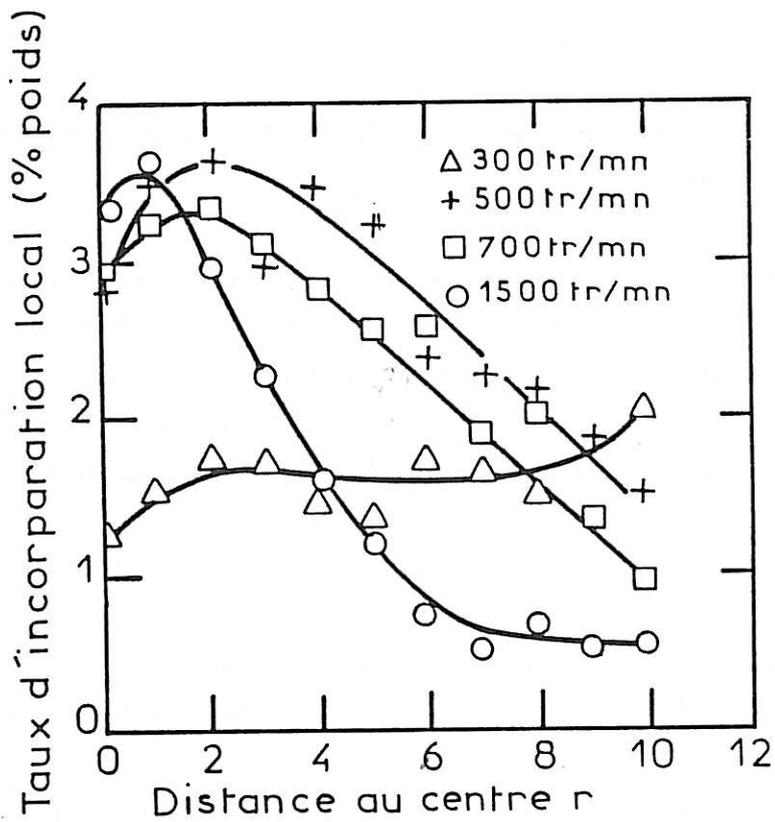


Schéma montrant les turbulences créées par un petit fil quand l'électrode tourne.



Micrographie réalisée au MEB d'un dépôt Ni-SiC comportant un petit fil ($G = 27$).



V.2.2.1. Influence de la vitesse de rotation

Sur la figure V.8, nous pouvons séparer les courbes $\alpha_L = f(r)$ en deux catégories suivant la valeur de ω .

1. $\omega > 400\text{tr/mn}$ ($\alpha = f(\omega)$ est une fonction constante ou décroissante de ω)
Les courbes $\alpha_L = f(r)$ sont des fonctions décroissantes de r .

Cette décroissance est nette à 1500 tours/mn puisque le taux d'incorporation diminue de 70% entre le centre et la périphérie du dépôt. A 700 tours/mn, l'effet est moindre puisqu'il passe de 2,7% à 1,7% mais il est néanmoins non négligeable.

Le taux d'incorporation au centre $\alpha_L(0)$ est quasiment indépendant de ω .

2. $\omega < 400\text{tr/mn}$ (α_M est une fonction croissante de ω)
 α_L est indépendant de r . La quantité de SiC est pratiquement homogène le long du rayon.

Le taux d'incorporation au centre est plus faible que pour des vitesses de rotation supérieures.

La valeur de la vitesse de rotation séparant les deux comportements sera appelée vitesse de rotation critique ω_c . Elle correspond au premier maximum dans la courbe $\alpha = f(\omega)$. Cette vitesse dépend du rayon R de l'électrode puisqu'elle correspond à peu près à la valeur de la vitesse à partir de laquelle le phénomène d'éjection est visible sur l'électrode. Nous retrouvons dans ces courbes le fait que lorsque $\omega > \omega_c$ le phénomène d'éjection est inversement proportionnel à ω (Figure V.9). Le coefficient de proportionnalité entre α et $r\omega$ est de $2,4 \cdot 10^{-4}$ pour $r\omega$ compris entre 0 et 1200cm.s^{-1} . Il y a donc deux régimes d'incorporation : (i) à faible vitesse ω le taux d'incorporation est limité par le flux d'arrivée des particules donc v_y est le paramètre dominant ; (ii) à vitesse élevée, au centre de l'électrode, α_L atteint un palier. Lorsque l'on s'éloigne du centre, la concentration décroît avec le produit $r\omega$, la circulation de liquide à proximité de l'électrode affecte donc le processus d'incorporation.

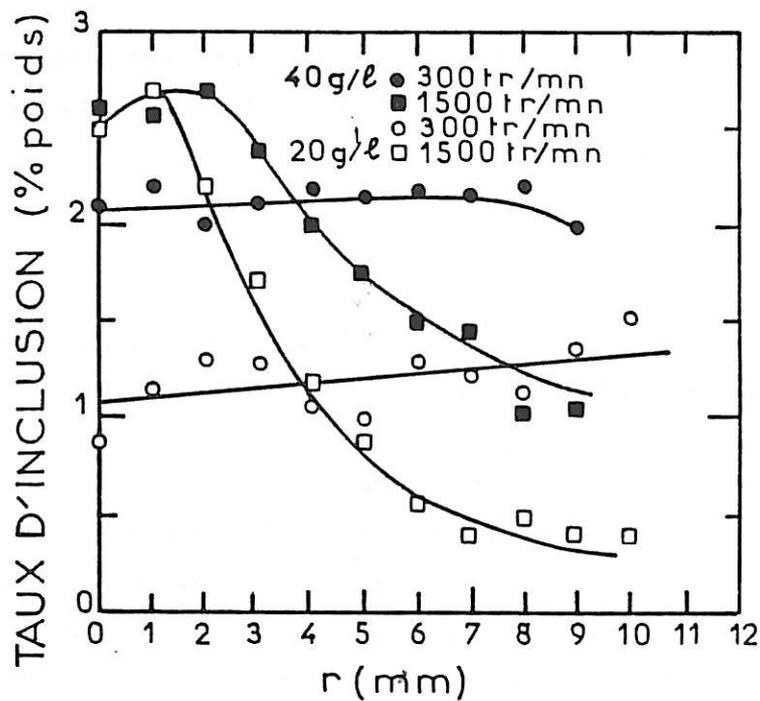


Figure V.10. : Influence de la concentration sur la répartition radiale.

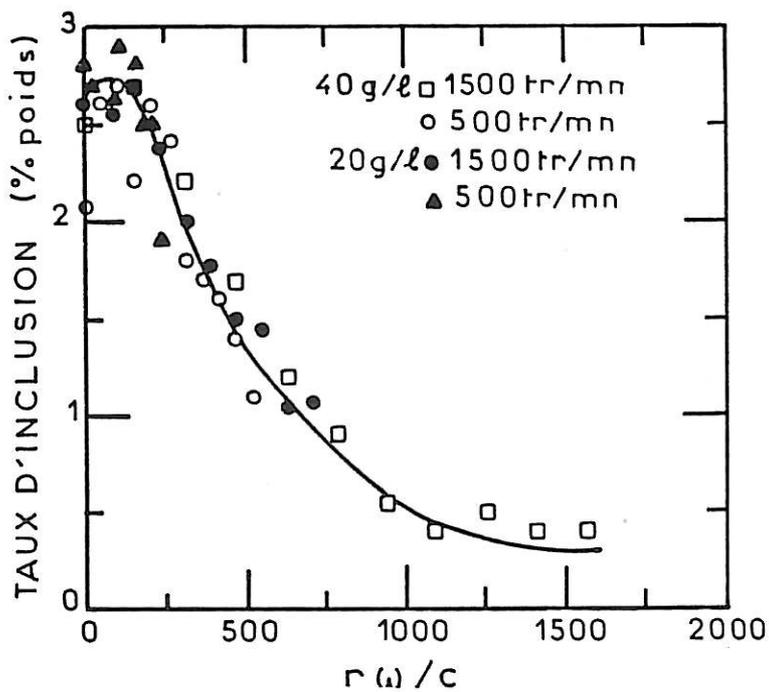


Figure V.11. : Courbe $\alpha = f(r\omega/C)$ pour UF10.

V.2.2.2. Influence de la concentration

Nous avons vérifié l'existence d'un palier de concentration au centre de l'électrode en modifiant la concentration en particules dans la solution. Les mesures de concentration surfacique locale ont été faites à 20g/l. Nous avons doublé la concentration. Les résultats obtenus sont tracés figure V.10. On retrouve les deux régimes d'incorporation.

1. $\omega < \omega_c$ α croît avec C de façon linéaire : en tout point le long du rayon, α_L à 40g/l est le double de α_L à 20g/l .
2. $\omega > \omega_c$ La concentration au centre ne varie pas. Elle est toujours de 0,25. α_L décroît avec r moins sensiblement qu'à 20g/l. La décroissance est en effet d'autant plus importante que la concentration en particules dans le bain est faible. A 1500 tours/mn, le taux d'incorporation surfacique diminue de 70% pour 20g/l contre 40% pour 40g/l. Sur les bords, à 1500 tours/mn, on retrouve une relation de proportionnalité entre α et C.

Ces mesures en fonction de la concentration confirme l'idée de saturation émise par Gugliemi, puisque nous observons un palier d'incorporation au centre de l'électrode pour les vitesses de rotation supérieures à ω_c . D'autre part, lorsque on trace α en fonction de la variable réduite $r\omega/c$, on une courbe unique $\alpha = f(r\omega/c)$ (Figure V.11).

V.2.2.3. Influence de la densité de courant

Nous avons étudié l'influence de la densité de courant sur la répartition radiale du SiC. Les mesures ont été faites à 40 g/l à 20A/dm². Nous les avons comparé à la répartition radiale du SiC obtenue à 10A/dm² (Figure V.12).

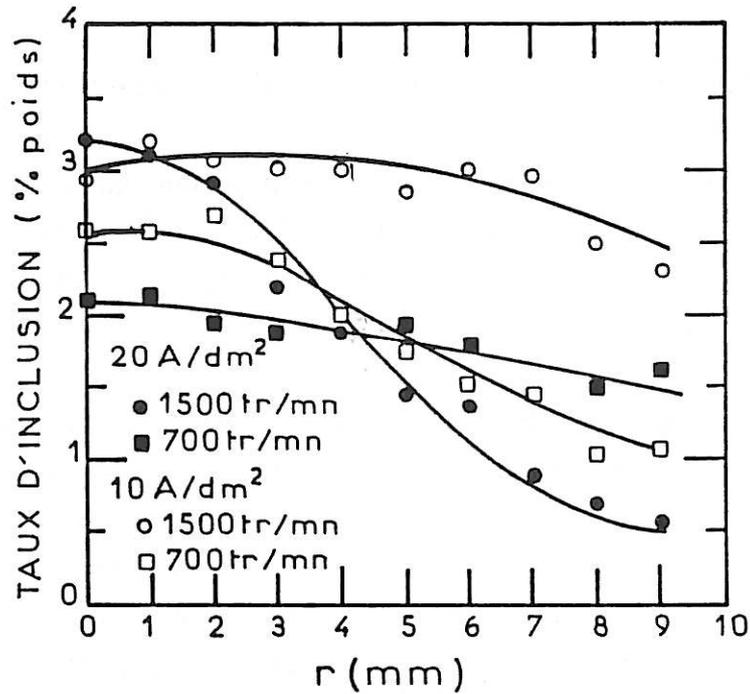


Figure V.12. : Influence de la densité de courant sur la répartition radiale de SiC.

Nos résultats montrent plusieurs éléments :

- le recouvrement de la surface est moins important qu'à 10A/dm², pour quasiment toutes les vitesses de rotation étudiées. Nous retrouvons un recouvrement sensiblement équivalent à 1500 tours/mn.
- la concentration au centre de l'électrode varie avec la vitesse de rotation. Elle est proportionnelle à $\omega^{0,5}$.
- la décroissance en fonction du rayon semble être plus importante qu'à 10A/dm².

Ces mesures confirment que la polarisation de l'électrode (et également le courant appliqué) a une influence importante sur le taux d'incorporation. Elles montrent que le recouvrement de la surface est d'autant moins élevé que la densité de courant appliquée est forte. Suivant le flux d'apport des particules et de départ des particules, cette influence est plus ou moins importante. Elle est surtout visible aux faibles vitesses de rotation (500, 700 tours/mn). On retrouve au centre de l'électrode à 1500tr/mn le même taux d'incorporation à 10 et 20A/dm².

V.3. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

V.3.1. Introduction : Caractérisation des suspensions

La comparaison entre des niveaux d'incorporation de particules de nature chimique différente est souvent limitée par le fait que leur granulométrie diffère. Il est alors difficile de conclure quant à l'importance de la composition chimique de la surface de la particule.

L'idée qui vient naturellement à l'esprit est que les particules seront d'autant plus facilement incorporées qu'elles sont petites, et que la liaison entre particules et dépôt résulte d'une décharge de cations métalliques adsorbés ou d'un piégeage mécanique. De plus, les petites particules sont moins soumises à l'effet d'éjection par la circulation du liquide le long de la paroi et les grosses ont tendance à sédimenter. Suite à ce raisonnement, on s'attend donc à un effet négatif du diamètre des particules sur le taux d'incorporation. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, les résultats expérimentaux sont très contradictoires à ce sujet. Nous avons donc décidé d'examiner plus en détail la relation $\alpha(a)$.

Afin d'étudier l'influence de la granulométrie, nous disposons d'échantillons de SiC préparés d'après le fournisseur Lonza selon le même processus de fabrication. Ils sont classés par lot de surface spécifique différente. Le tableau ci-dessous fournit la composition chimique de ces différents lots, ainsi qu'une idée du diamètre des particules. Le diamètre des particules submicronique ne peut pas être déterminé par une méthode basée sur la diffusion de la lumière. L'observation de ces échantillons au balayage permet d'évaluer le diamètre de ces particules. On remarque que suivant la surface spécifique, la composition chimique globale des particules diffère. Ceci est "normal" compte tenu de l'augmentation de surface par rapport au poids des particules. Certaines impuretés se trouvent en effet exclusivement en surface (SiO_2), d'autres au coeur de matériaux (Fe).

Nous avons étudié dans un premier temps le taux d'incorporation moyen en fonction du diamètre de la particule. Le taux d'incorporation local le long du rayon a été ensuite mesuré en fonction de a et de ω . La troisième partie de cette étude est consacrée à l'influence de la granulométrie sur la courbe $\alpha = f(i)$.

Désignation		UF05	UF10	UF15	UF45
Surface spécifique BET en m ² /g		5,0	10,0	15,6	45,0
Granulométrie (μm) (diamètre de la particule) (Sedigraph)	X ₉₀	4,4	3,0	1,8	
	X ₅₀	2,8	1,8	0,8	
	X ₂₀	1,7	0,7	0,3	
Analyse chimique	O ₂	0,54	0,84	1,32	3,50
	Fe ₂ O ₃	0,05	0,05	0,05	0,05
	Al ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03	0,03
	C libre	0,11	0,15	0,20	0,58
	Si mét.	0,06	0,08	0,10	0,22

Analyse physicochimique des poudres Lonza.

V.3.2. Influence de la granulométrie sur le taux d'incorporation $\alpha = f(a)$

Nous avons réalisé des dépôts de SiC en utilisant des poudres de surface spécifique 5, 10, 15 et 32m²/g. La concentration en SiC dans le bain est restée constante (20g/l). La densité de courant utilisée a été de 10A/dm² et la vitesse de rotation imposée de 500 tours/mn (Figure V.13).

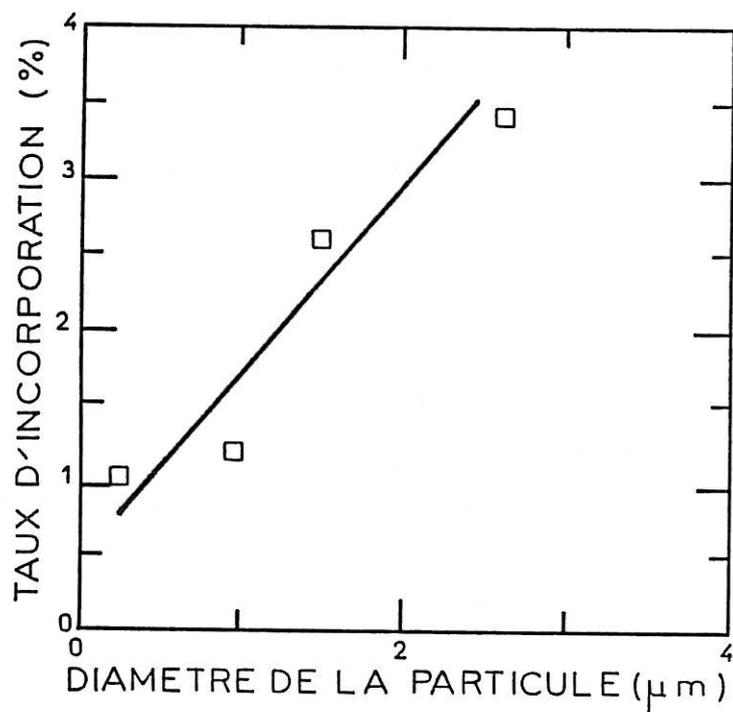


Figure V.13. : Influence de la granulométrie sur le taux d'incorporation.

On observe que dans la majeure partie du domaine expérimental exploré, et contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le taux d'incorporation en carbure est une fonction croissante du diamètre moyen des particules. C'est seulement pour des particules très grosses ($2a > 10\mu\text{m}$) que α se remet à décroître en fonction de a mais de toute évidence il s'agit là d'un effet de sédimentation (difficulté à maintenir la poudre en suspension), voire d'un effet important d'éjection, comme l'attestent les observations en microscopie électronique à balayage, où les grosses particules sont moins fréquentes au bord de l'électrode qu'en son centre. Le faible taux d'incorporation du SiC Ibidem $12\mu\text{m}$ est de toute évidence dû à ces deux phénomènes.

L'effet positif de a pourrait être dû au fait que d'après Narayan, plus la particule est grosse, plus la quantité de SiC incorporé sera grande à recouvrement équivalent de surface, mais sur la base de nos résultats en électrode tournante présentés dans le paragraphe suivant, nous pensons que l'inertie de la particule joue un rôle essentiel dans le processus d'approche de la surface. En effet, lorsque l'on considère uniquement la force de gravitation et la force de Stokes, les particules peuvent rarement atteindre la surface dans le cas d'une électrode tournante dirigée vers le bas, compte tenu de la vitesse du fluide à proximité de l'électrode. Afin d'approfondir l'influence des forces d'éjection, nous avons fait une étude du taux d'incorporation en fonction de la distance au centre r pour différentes granulométries à différentes vitesses de rotation.

V.3.3. Répartition radiale de SiC en fonction de a

Les taux d'incorporation locaux le long du rayon ont été tracés figure V.14 pour quatre granulométries (5, 10, 15, $32\text{m}^2/\text{g}$). Le taux d'incorporation a été mesuré pour différentes vitesses de rotation.

On retrouve le fait que plus la granulométrie est fine, plus l'incorporation est faible, comme il ressort de la comparaison des figures V.14.1, V.14.2, V.14.3. rassemblant les courbes $\alpha_L = f(r)$ réalisées à ces différentes granulométries. On peut observer que pour des distances au centre (r) supérieures à 5mm, les taux d'incorporation sont sensiblement équivalents pour ces différentes granulométries.

Sur chaque figure, nous retrouvons les deux régimes d'incorporation (sauf pour UF32, pour qui la vitesse critique ω_c se situe au delà de 1500tr/mn), c'est-à-dire :

1. $\omega < \omega_c$ α_L varie peu en fonction de r
2. $\omega > \omega_c$ α_L diminue lorsque r augmente
(la décroissance est fonction du produit $r\omega$)

Pour les particules de taille colloïdale UF32, nous sommes toujours en-deçà de la valeur de rotation critique, cela explique en partie les faibles taux d'incorporation observés. Bien que les variations $\alpha_L(32)$ semblent assez erratiques, elles semblent, d'après la figure V.15.2, être également fonction du paramètre réduit $r\omega$. Il est intéressant de noter que, contrairement à la plupart des autres courbes, ce n'est pas au centre que sont obtenus les meilleurs taux d'incorporation, mais lorsque le produit $r\omega$ est de l'ordre de $500\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

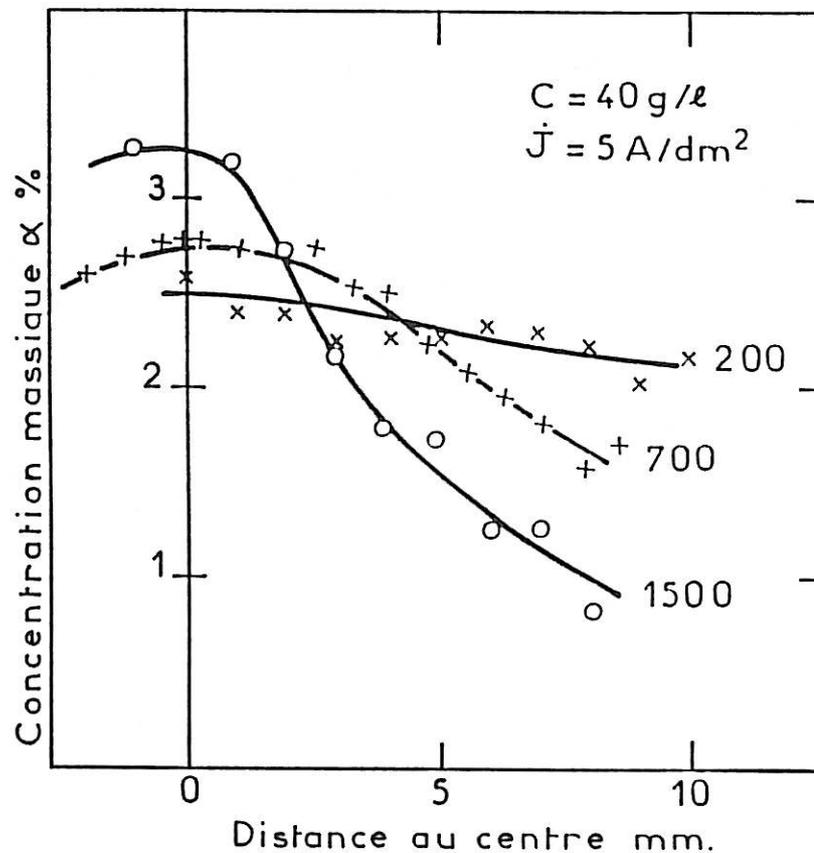


Figure V.14.1: Répartition radiale du SiC UF05.

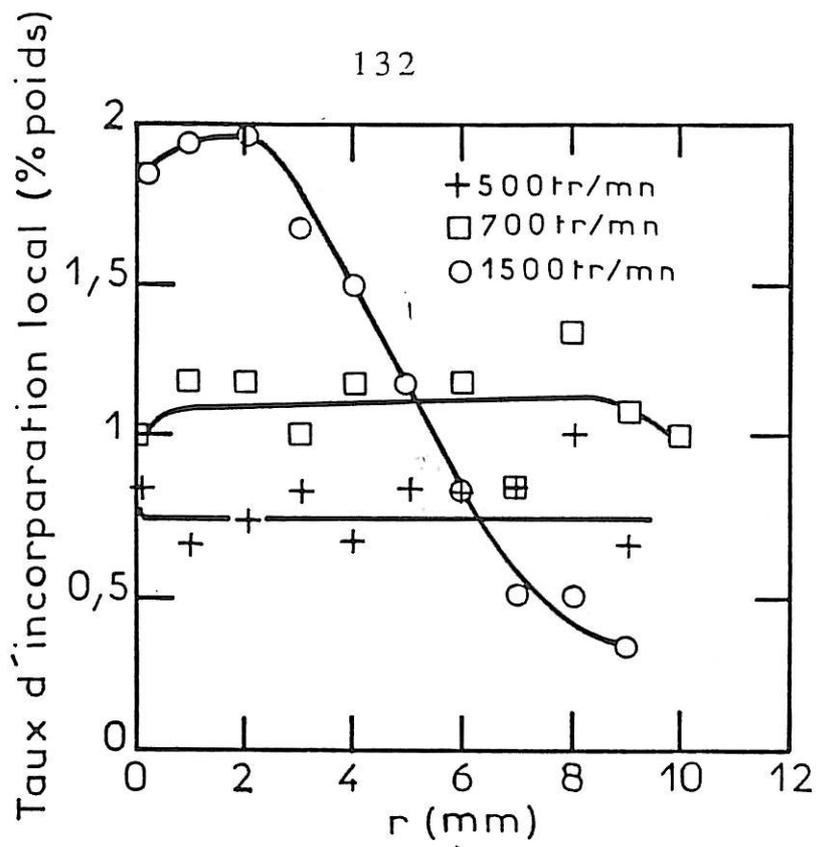


Figure V.14.2 : Répartition radiale du SiC UF15.

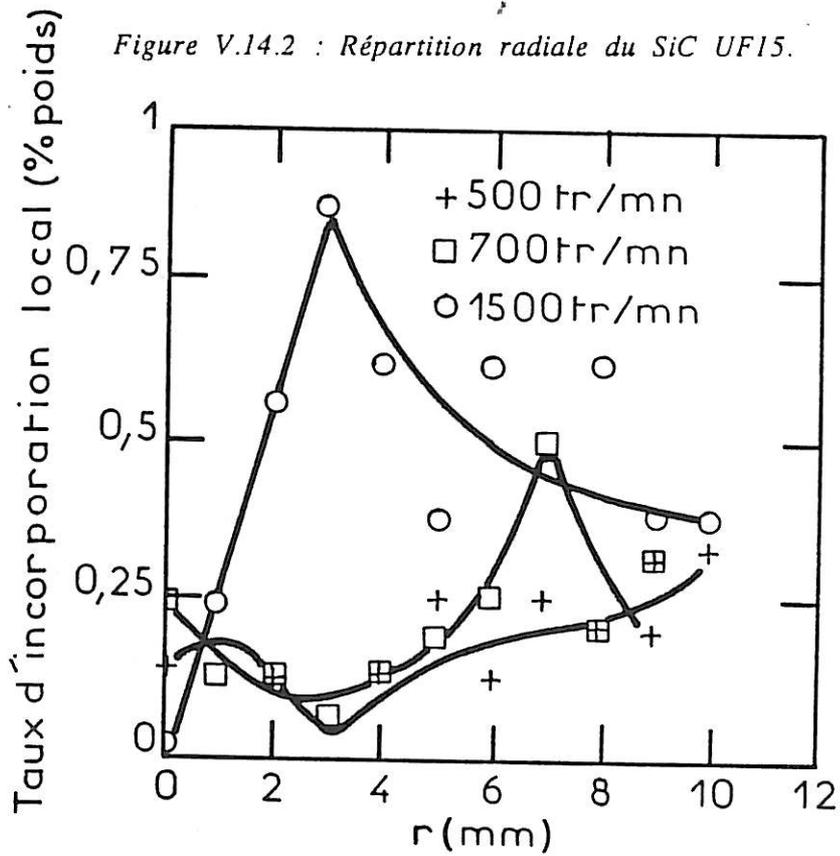


Figure V.14.3 : Répartition radiale du SiC UF32.

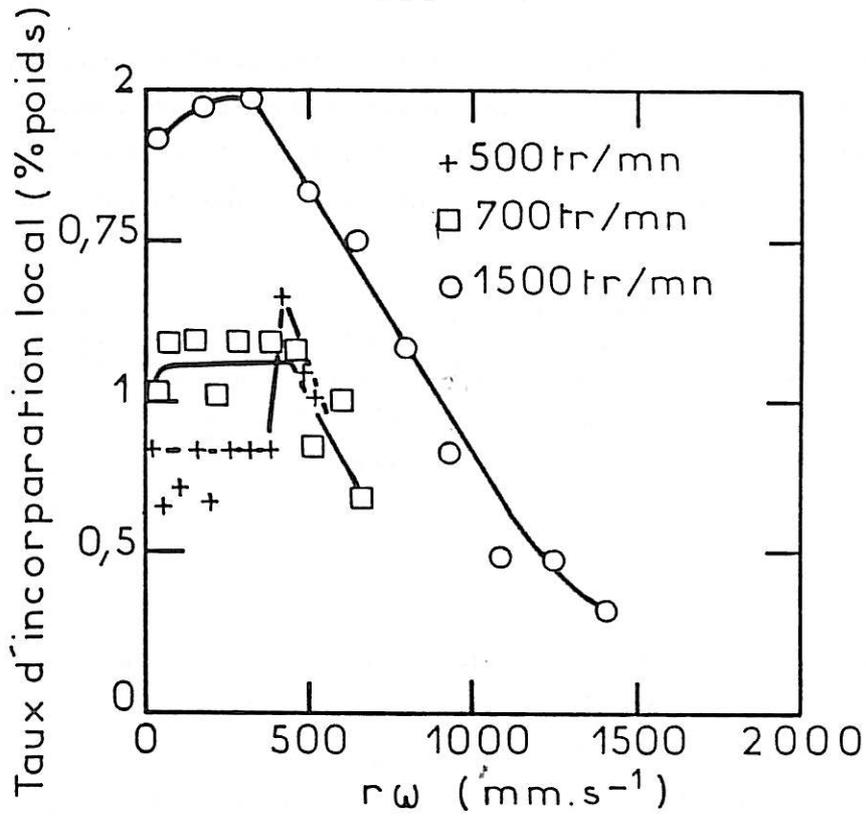


Figure V.15.1: Répartition radiale du SiC UF15 en fonction de $r\omega$.

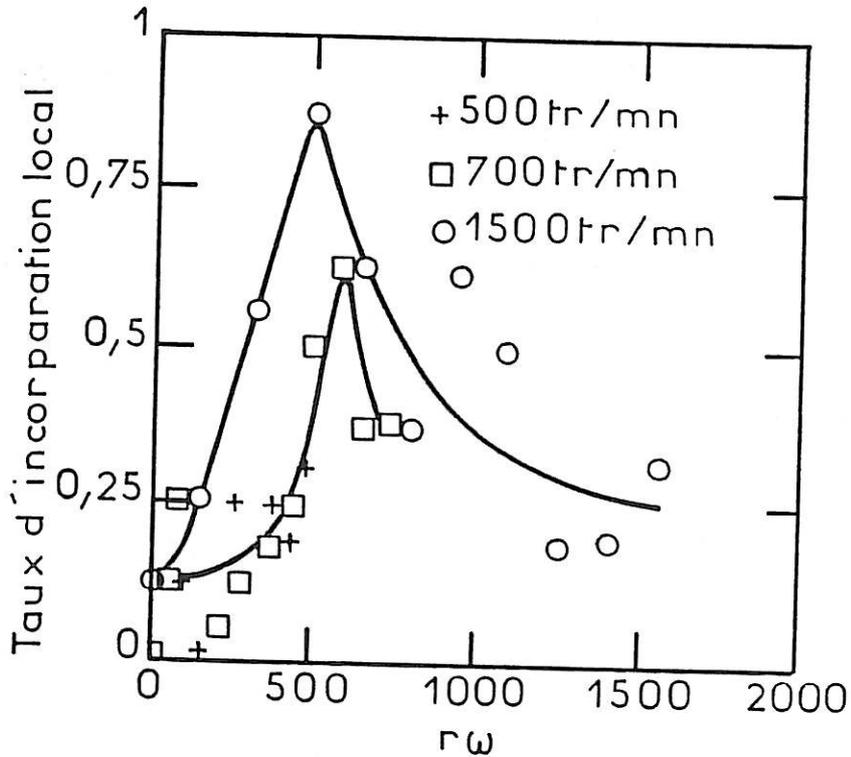


Figure V.15.2: Répartition radiale du SiC UF32 en fonction de $r\omega$.

Chaque granulométrie vérifie la relation trouvée dans le paragraphe V.2.2., à savoir que pour les vitesses de rotation élevées, le passage en coordonnées $(\alpha, r\omega)$ fournit une courbe unique, dont les variations dépendent de a . Nous avons calculé à partir de ces courbes les pentes des décroissances : les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous :

SiC	$2a$ (μm)	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta(r\omega)}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta(r\omega) 2a}$
UF05	2,8	$-3,32 \cdot 10^{-4}$	$-1,2 \cdot 10^{-4}$
UF10	1,8	$-2,4 \cdot 10^{-4}$	$-1,3 \cdot 10^{-4}$
UF15	0,8	$-1,2 \cdot 10^{-4}$	$-1,5 \cdot 10^{-4}$
UF32	0,1	$+1,4 \cdot 10^{-4}$	$+14 \cdot 10^{-4}$

On remarque que le rapport $\Delta\alpha/\Delta(r\omega)2a$ est indépendant de a pour les particules non colloïdales. On observe également sur ces figures que la vitesse critique dépend de la taille des particules : ω_c est d'environ 300 tours/mn pour UF05, 400 tours/mn pour UF10, il est compris entre 700 et 1500 tours/mn pour UF15 et supérieur à 1500 tours/mn pour UF32. ω_c augmente lorsque le diamètre de la particule augmente. En première approximation, ω_c et a semblent corrélés par une relation de type $\omega_c \cdot 2a = C^{\text{ste}}$, comme dans le cas du paragraphe IV : dans notre cas, en prenant la valeur de ω_c la plus précise, c'est-à-dire 400 tours/mn pour UF10 :

$$\omega_c \cdot 2a = 720$$

En appliquant cette relation, nous devrions trouver $\omega_c = 257$ tours/mn pour UF05, 400 pour UF10, 900 pour UF15 et 7000 pour UF32. L'ordre de grandeur de ces valeurs est correct mais notre détermination de ω_c n'est pas suffisamment précise pour vérifier la validité d'une telle relation (d'origine purement expérimentale d'ailleurs).

V.3.4. Influence de la granulométrie sur la courbe $\alpha = f(i)$

Les taux d'incorporation moyen en fonction de la densité de courant ont été tracés pour ces quatre granulométries (Figure V.17). La vitesse de rotation a été fixée à 500 tours/mn, le diamètre de l'électrode étant de 20mm. On observe deux comportements différents suivant la granulométrie de la poudre de SiC.

1. Particule dont le diamètre moyen est supérieur au micron :

En-deçà de 5A/dm^2 , on observe une diminution d'incorporation quand la densité de courant augmente. Au-delà de 5A/dm^2 et jusqu'à 20A/dm^2 , le taux d'incorporation reste pratiquement constant.

2. Particule dont le diamètre moyen est inférieur au micron :

Le taux d'incorporation est quasiment indépendant de la densité de courant, même aux faibles valeurs de ω . On retrouve bien sûr le fait que plus les particules ont une taille importante, meilleure est l'incorporation.

Cependant, il est nécessaire de rappeler ici que l'influence de la densité de courant sur le processus d'incorporation dépend de la vitesse de rotation de l'électrode : la courbe $\alpha = f(i)$ réalisée à 300 tours/mn du SiC UF05 ressemble plus à celle du SiC UF15 réalisée à 500 tours/mn qu'à celle réalisée à 1500 tours/mn avec la même poudre UF05.

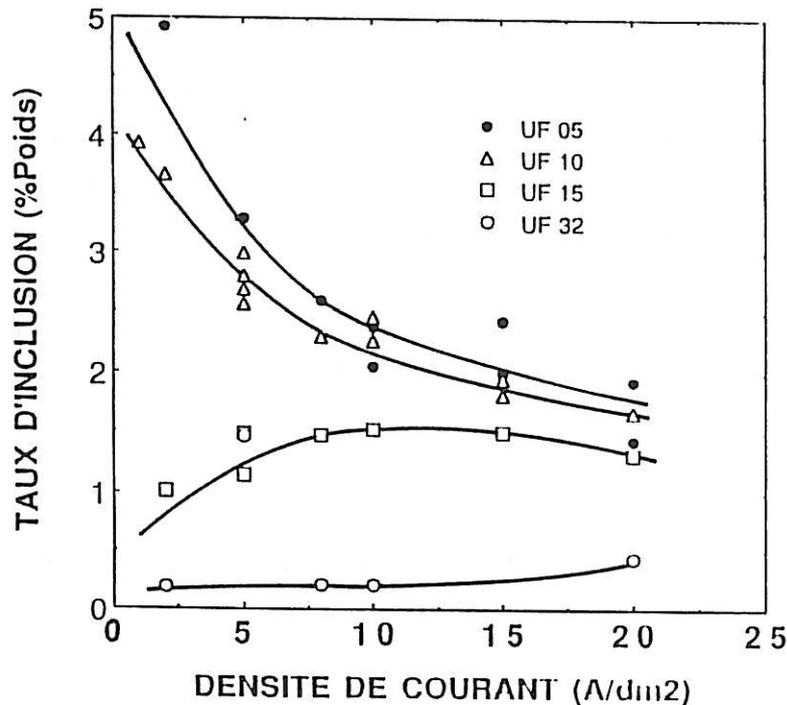


Figure V.17. : Influence de la granulométrie sur la relation $\alpha = f(i)$ $\omega=500\text{tr/mn}$.

En effet, à 500 tours/mn, nous nous trouvons au-dessus de la vitesse critique de rotation ω_c , pour les particules dont le diamètre moyen est supérieur au micron. La concentration en particules au centre de l'électrode a atteint sa valeur limite. Par contre, nous nous trouvons en-deçà de ω_c pour les particules de SiC UF15 et UF32, ainsi que pour le SiC UF05 lorsque la vitesse de rotation de l'électrode est de 300 tours/mn.

Cette série d'expériences confirme le fait que l'influence de la densité de courant (et donc aussi de la polarisation de la cathode) sur le taux d'incorporation varie suivant les conditions d'apport des particules à la surface de l'électrode. Il est donc probable que nous devrions retrouver une courbe continuellement décroissante avec le SiC UF15 pour une vitesse de rotation de 1500 tours/mn.

V.4. INFLUENCE D'UN ADDITIF RHEOFLUIDIFIANT : ELECTRODEPOSITION DE Ni-SiC EN PRESENCE DE GOMME XANTHANE

Les travaux de Foissy [28] ont mis en évidence que des additifs macromoléculaires rhéoactifs pouvaient avoir un effet bénéfique sur la codéposition métal/particule. Deux types de phénomènes peuvent être mis en cause : d'une part une stabilisation en volume de la suspension, d'autre part une action au niveau de l'interface électrolytique.

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord caractérisé les solutions de Rhodopol, puis étudié l'influence de cet additif sur l'électrocristallisation de nickel. Le dernier paragraphe est consacré à l'effet du Rhodopol sur l'incorporation.

V.4.1. Mise en solution et caractérisation des solutions de Rhodopol

V.4.1.1. Introduction

La gomme Xanthane utilisée lors de notre étude est commercialisée par Rhône Poulenc sous le nom de Rhodopol. C'est un polysaccharide obtenu par fermentation. C'est un polymère qui s'hydrate rapidement puis se solubilise à

température ambiante. Le développement complet de la viscosité exige une quantité minimale d'eau et une dispersion uniforme du produit dans l'eau. Il est donc nécessaire de préparer dans un premier temps une solution concentrée (1 à 2% en masse) de Rhodopol. On disperse rapidement le polymère en poudre dans l'eau en rotation rapide avant que ne commence l'hydratation. On réduit la vitesse de rotation au fur et à mesure que la viscosité se développe afin d'éviter l'introduction de bulles dans la solution. Cette solution concentrée est ensuite diluée [58].

Ce polymère comporte des fonctions carboxyliques qui rendent la molécule anionique à partir d'un pH=3. Il a une masse moléculaire élevée $M_p = 2.10^6$ g [58].

V.4.1.2. Viscosité d'une solution de Rhodopol

Une solution aqueuse de ce polymère a un comportement non-newtonien qui se caractérise par une viscosité qui dépend de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ de façon complexe, modélisable par une loi de type Sisko [59] :

$$\tau = \mu_0 \dot{\gamma} + b \dot{\gamma}^n$$

τ	tension de cisaillement	n	indice de fluidité
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement	μ_0	viscosité de cisaillement nul
b	consistance de la solution		

La solution a donc un comportement de type Ostwald aux cisaillements élevés mais elle a un comportement newtonien à un faible cisaillement avec une viscosité μ_0 qui dépend de la concentration de polymère en solution. Nous avons vérifié à partir de mesures viscosimétriques le comportement pseudoplastique de solutions aqueuses de ce polymère. La figure V.18 montre la variation de viscosité apparente μ_{app} en fonction de $\dot{\gamma}$ pour une solution contenant 0,5 g/l de Rhodopol. Jusqu'à une vitesse de cisaillement de $\dot{\gamma}_s = 10.s^{-1}$ ($\dot{\gamma}_s$ est appelé seuil d'écoulement), la solution a un comportement newtonien. La viscosité de cette solution est alors de 10 cp.

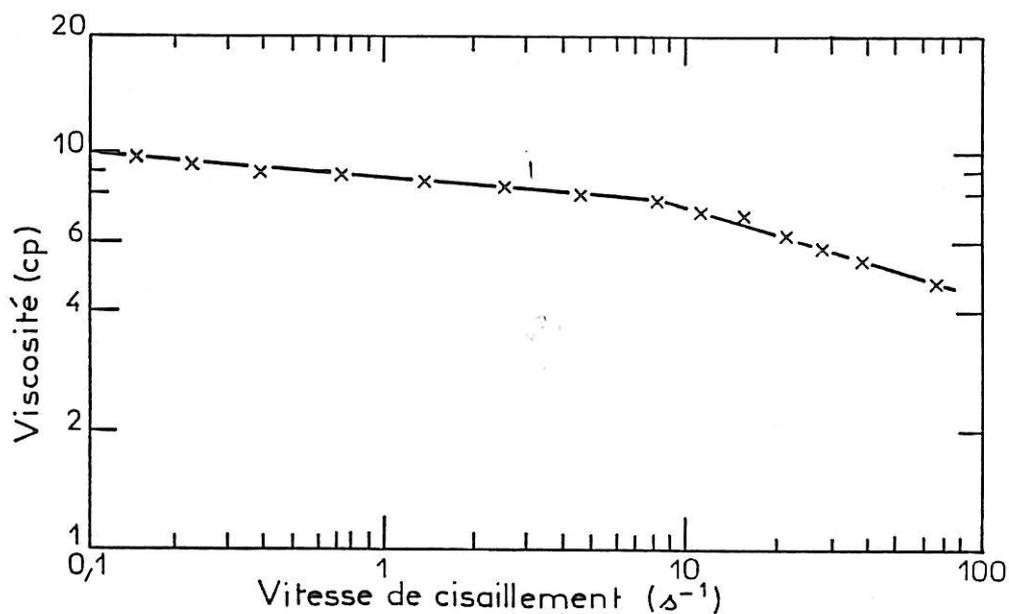


Figure V.18. : Variation de μ_{app} en fonction de $\dot{\gamma}$ pour une solution contenant 0,5 g/l de Rhodopol.

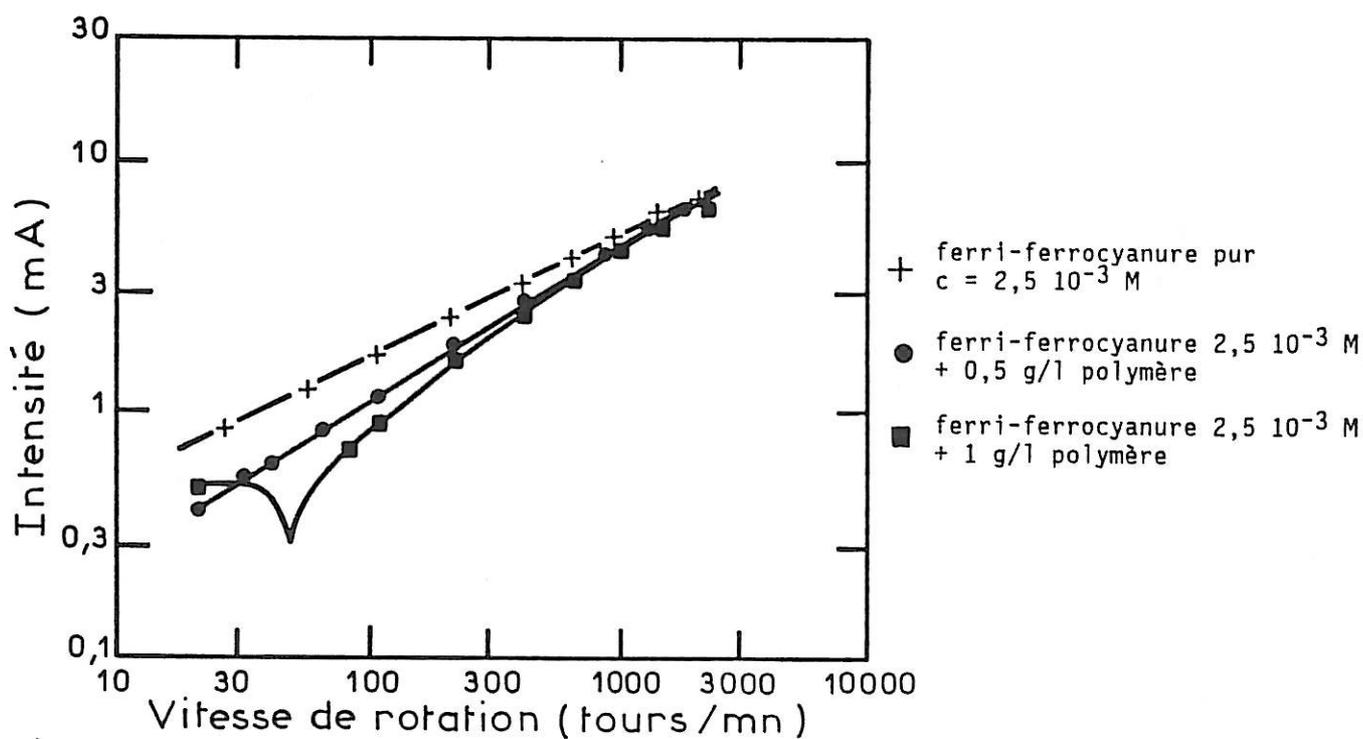


Figure V.19. : Courbe $I = f(\omega^{0,5})$ pour une solution contenant 0,5 et 1 g/l de Rhodopol.

Pour des vitesses de cisaillement supérieures à $\dot{\gamma}_s$, le comportement est pseudoplastique de type Ostwald. Dans une solution NiSO_4 , 1M contenant 0,5 g/l de Rhodopol, on trouve :

$$\tau = 12,5 \dot{\gamma}^{0,77}$$

Le seuil d'écoulement $\dot{\gamma}_s$ particulièrement élevé de Rhodopol lui permet de stabiliser les suspensions. Il permet donc de diminuer l'agitation nécessaire pour maintenir la suspension homogène. Nous avons comparé la vitesse de sédimentation d'une solution ordinaire et d'un bain de Watts contenant 1g/l de Rhodopol. L'effet est spectaculaire : la vitesse de sédimentation du SiC en présence de Rhodopol est quasiment nulle.

V.4.1.3. Comportement du fluide en électrode tournante

Sachant que l'écoulement à proximité de l'électrode est modifié par le caractère viscoélastique des solutions de hauts polymères [60], nous avons étudié en premier lieu son comportement dans une solution de ferricyanure et ferrocyanure de potassium $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (l'électrolyte support étant du KCl 1M contenant 0,5 puis 1g/l de Rhodopol). La cathode est un barreau de platine de diamètre 5mm, l'anode une grille de platine. Nous nous sommes placés sur le palier de diffusion cathodique. Nous avons tracé sur la figure V.19 la valeur du courant de diffusion en fonction de la vitesse de rotation en coordonnées logarithmiques. On observe effectivement pour une solution contenant 1g/l de Rhodopol à une vitesse de rotation de 50 tours/mn que la courbe passe par un point de rebroussement de très faible valeur. L'intensité est alors minimale. A cette vitesse, la présence d'écoulements toroïdaux provoque une immobilisation de la couche hydrodynamique. La vitesse de 50 tours/mn est la vitesse de transition entre l'écoulement centripète du liquide à proximité de l'électrode (aux très faibles vitesses de rotation) et l'écoulement centrifuge habituel.

Ce point de rebroussement dépend du diamètre extérieur de l'électrode. Il n'est visible que lorsque le diamètre à l'électrode est faible. Un diamètre d'électrode de 12 ou 20mm est trop important pour provoquer de telles perturbations de l'écoulement. Nos expériences faites avec des diamètres de 12 ou 20mm seront donc toujours réalisées en présence d'un écoulement centrifuge.

V.4.1.4. Vieillessement d'une solution de Rhodopol

Cependant, il est important de noter que ce polymère se dégrade rapidement sous l'effet de bactéries (24 heures) en l'absence d'agent de conservation. La pompe centrifuge faisant circuler l'électrolyte et le maintien de la solution en température (50°C) accélèrent le vieillissement de la solution. La dégradation du Rhodopol se caractérise alors par une diminution de la viscosité et donc dans notre cas d'une augmentation notable de la vitesse de sédimentation.

V.4.2. Electrocrystallisation du Nickel-Rhodopol

Sachant que l'électrocrystallisation du nickel est très sensible à la présence d'additifs organiques, il nous a paru indispensable de vérifier l'effet du Rhodopol sur l'électrocrystallisation du nickel.

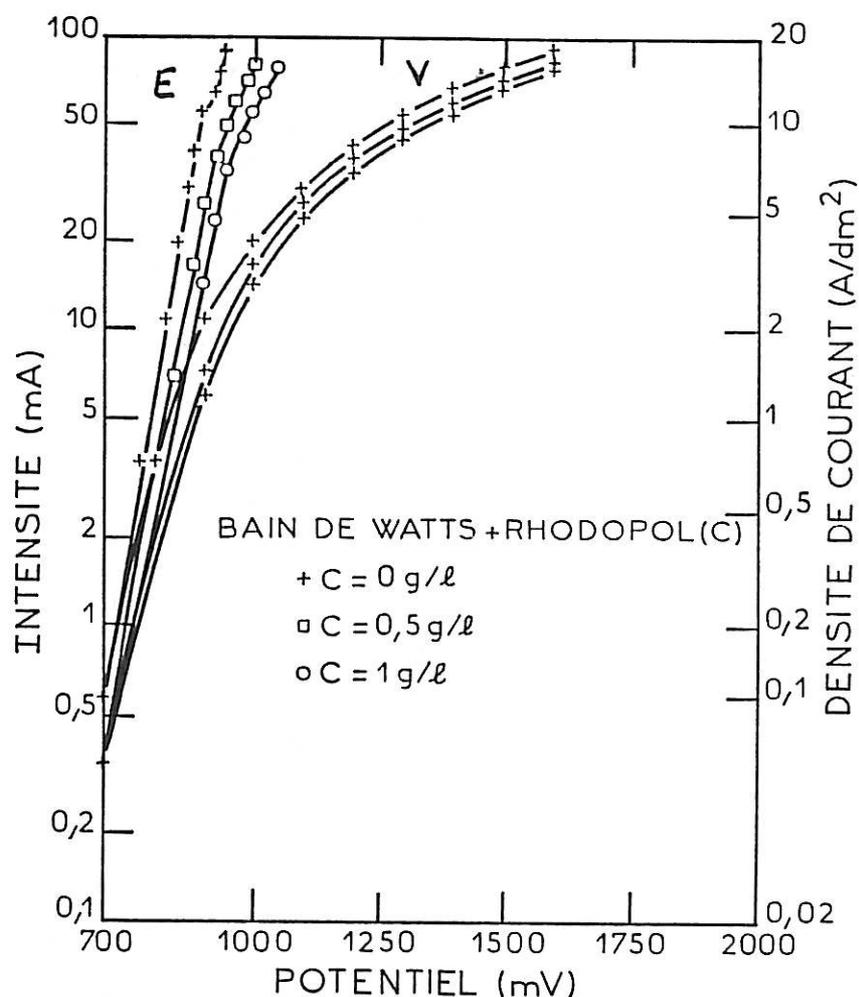


Figure V.20. : Courbes de polarisation d'une solution de Watts contenant 0,5g/l et 1g/l de Rhodopol (avec et sans correction de chute ohmique).

Nous avons tracé figure V.20 les courbes de polarisation d'une solution de Watts contenant 0,5g/l et 1g/l de Rhodopol pour différentes vitesses de rotation. On observe un décalage de 50mV entre la courbe de polarisation contenant 0 et 0,5g/l de Rhodopol. Le Rhodopol provoque une diminution du courant à potentiel donné. La vitesse de rotation de l'électrode a peu d'influence sur la courbe de polarisation.

Nous avons réalisé un dépôt à $5A/dm^2$ et 500 tours/mn afin de doser la quantité de Rhodopol s'incorporant dans le dépôt. Le dosage du carbone montre que le Rhodopol s'incorpore au dépôt : on observe un pourcentage en poids de 0,5% de carbone dans la matrice de nickel.

Le Rhodopol modifie également la texture du revêtement de nickel : en sa présence, le nickel aura pour toutes les densités de courant une texture de $\langle 110 \rangle$, caractéristique des inhibiteurs de seconde espèce comme par exemple le (butyne 2 diol 4) qui s'adsorbe fortement sur la surface du nickel et en modifie la cinétique de dépôt. Ce type de produit est utilisé pour obtenir des revêtements de nickel brillant.

Un dépôt de nickel réalisé en présence de Rhodopol sur électrode tournante a un aspect brillant. L'observation de la surface au SEM montre que le Rhodopol "lisse" le revêtement (Planche 4). La photo révèle en outre la présence de craquelures résultant de tensions internes provoquées par l'incorporation de produits organiques. L'augmentation de la vitesse de rotation provoque des sillons spiralés résultant des rouleaux de turbulence provoqués par une bulle d'hydrogène. Le phénomène annexe de lissage du dépôt peut avoir un effet négatif sur l'incorporation. En effet, on peut penser qu'une surface parfaitement lisse retienne moins longtemps la particule en contact. En outre, le fait que les dépôts contiennent beaucoup de contraintes internes peut nuire aux propriétés mécaniques d'ensemble que l'on est en droit d'attendre d'un revêtement composite anti-usure.

Pour conclure, il semble que le Rhodopol ait un effet globalement négatif (inhibition et fragilisation du dépôt) sur la qualité des dépôts de nickel.

V.4.3. Effet du Rhodopol sur le taux d'incorporation du SiC dans la matrice de nickel

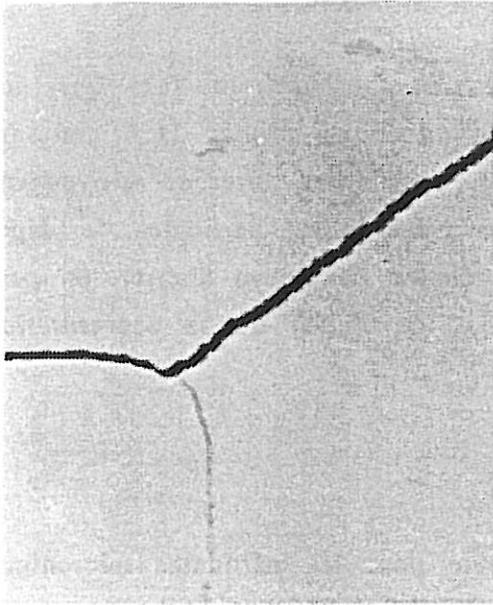
Au cours de ce travail, après la mise au point des conditions expérimentales, nous avons successivement étudié la composition et la structure du dépôt ainsi que la répartition des particules sur le dépôt en modulant la vitesse de rotation et la granulométrie. Nous avons ensuite observé l'influence de la densité de courant sur le taux d'incorporation. Les dépôts Ni-SiC ont été élaborés à partir d'un bain de Watts contenant 1g/l de Rhodopol et 20g/l de SiC Lonza UF05. Ils ont été réalisés à une densité de courant de 10A/dm² et une vitesse de rotation de 500 tours/mn.

5.4.3.1. Mise au point des conditions expérimentales

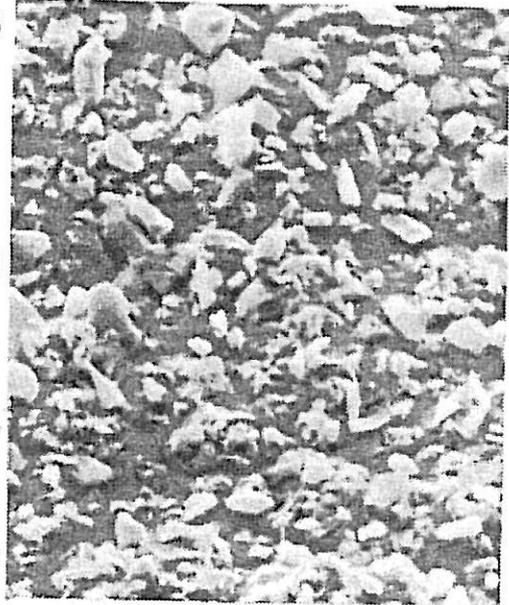
La présence de particules dans le dépôt augmente les contraintes internes à l'intérieur du revêtement. Il est alors pratiquement impossible d'obtenir un dépôt plan non craquelé dans les conditions habituelles de dépôt, c'est-à-dire sur une électrode de titane ou de laiton finement polie. Nous avons dû, afin d'obtenir des dépôts plans, faciliter l'accrochage mécanique du dépôt à son support de laiton en augmentant la rugosité de la surface avec du papier de polissage 600 gr. Cependant, dans ces conditions, il est alors impossible de détacher le dépôt de son support pour doser son contenu en particules. Nous avons donc dû scier l'électrode de laiton à proximité du dépôt, puis dissoudre la pastille de laiton dans de l'acide sulfurique concentré. Le dépôt peut ensuite être dosé.

5.4.3.2. Composition et structure des dépôts de Ni-SiC Rhodopol

La présence de ce polymère dans le bain provoque une augmentation spectaculaire du taux d'incorporation. α passe pour une densité de 10A/dm² de 3 à 6% en poids de SiC dans le dépôt pour une concentration de 20g/l dans le bain. La surface est alors quasiment recouverte par du SiC, comme le montre la planche 4. La comparaison avec les revêtements Ni-SiC sans additif montre que le Rhodopol permet l'incorporation d'une plus large gamme de taille de SiC. Certaines particules ont un diamètre de 10 μ m, ce que nous rencontrons rarement dans les dépôts habituels. Nous retrouvons également le fait que la plupart des particules en forme de plaquettes s'incorporent au dépôt par leur tranche et non pas leurs faces planes hexagonales. Les micrographies B et C montrent que le Rhodopol a un effet brillant même en présence de particules.



A



B



C



D

Planche 4 : Dépôt Ni-SiC - Rhodopol.

A : Ni - Rhodopol ; G = 1250

B : Ni-SiC - Rhodopol ; G = 1450

C : Ni-SiC - Rhodopol ; G = 1250

D : Ni-SiC - Rhodopol ; G = 10⁵

L'observation au microscope à transmission confirme le fait que les particules et la matrice de nickel forment une liaison intime. Des contours d'extinction révèlent la présence de nombreuses contraintes internes provoquées par la particule (Micrographie D, Planche 4). En présence de particules, le dépôt possède une faible texture $\langle 110 \rangle$. Sur le diffractogramme de Debye Sherrer, on peut également distinguer les pics de diffraction du SiC en raison de sa concentration importante.

5.4.3.3. Répartition radiale du SiC

La répartition radiale du SiC étant différente pour les particules micronique et submicronique en bain de Watts pur, nous avons étudié également les deux cas en présence de Rhodopol.

a) Particules microniques :

La distribution en fonction du rayon est beaucoup plus accentuée que dans le cas d'un bain de Watts sans additifs. La figure V.21 montre la répartition radiale du SiC Lonza UF10 pour différentes vitesses de rotation, en présence de Rhodopol. A titre de comparaison, nous avons fait figurer une courbe obtenue en l'absence de Rhodopol.

L'observation de cette figure permet de faire quelques remarques :

- La répartition du SiC Lonza du dépôt est inhomogène : les taux d'incorporation au centre sont nettement supérieurs à ceux obtenus en bains de Watts pur. On passe d'un rapport de surface relatif de 0,3 à 1.

- Par contre, sur les bords, les taux d'incorporation sont plus faibles que ceux obtenus en bain de Watts pur.

- Quelle que soit la vitesse de rotation, le taux d'incorporation décroît lorsque r augmente. Cette décroissance en fonction de r est particulièrement brusque puisque au centre le rapport surfacique est de 1, et à partir d'une distance r_{crit} , le rapport surfacique est quasiment nul, montrant qu'il n'y a plus de SiC incorporé. C'est donc le régime de type $\omega > \omega_c$ qui prédomine.

- Lorsque l'on augmente la vitesse de rotation, le taux d'incorporation au centre de l'électrode croît régulièrement sans jamais atteindre une limite de saturation, comme cela avait été observé en absence d'additif. Si l'on représente graphiquement la relation $\log \alpha$ mesuré au centre en fonction de $\log \omega$ on trouve une droite de pente 0,46. Il est donc raisonnable d'admettre que le taux d'incorporation au centre varie comme $\sqrt{\omega}$.

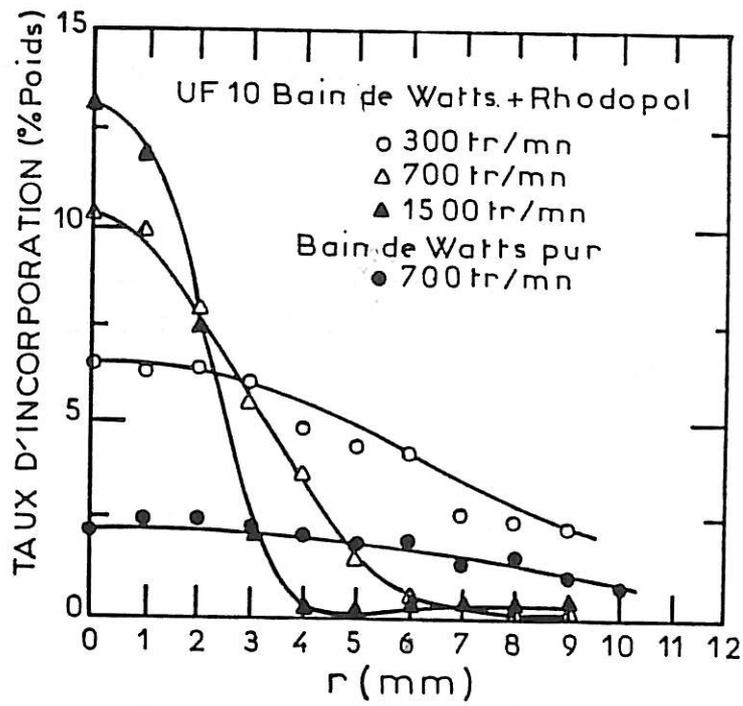


Figure V.21. : Répartition de SiC UF10 en présence de Rhodopol.

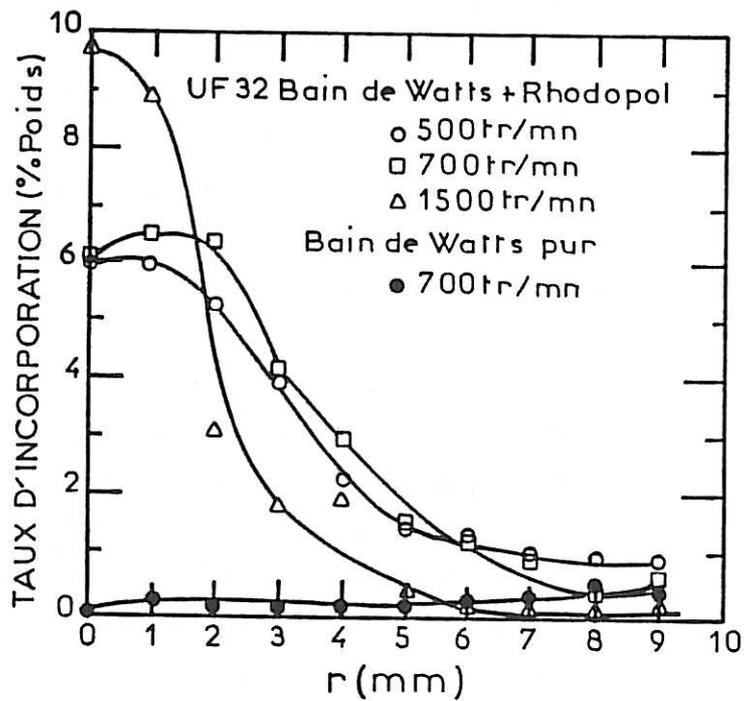


Figure V.22 : Répartition de SiC UF32 en présence de Rhodopol.

Le tableau suivant donne les valeurs de r_{crit} mesuré au microscope à balayage en fonction de ω . Nous avons également fait figurer le produit $r_{crit} \omega$. On constate que r_{crit} est une fonction décroissante de ω et que le produit $r_{crit} \omega$ est pratiquement constant (la décroissance $\alpha=f(r)$ étant assimilée à une droite, r_{crit} a été évalué en extrapolant à $\alpha=0$) :

$$r_{crit} \omega = 4500 \text{ (mm tr/mn)}$$

ω	r_{crit}	$r_{crit} \omega$
300	sup. à 10 (12)	3600
500	9,5	4750
700	5,8	4060
1500	3,2	4800

Détermination du produit $r_{crit} \omega$.

On remarque que la décroissance pour 300 et 500 est proportionnelle à ω . Le coefficient de proportionnalité est 0,002. De même pour 700 et 1800 la décroissance est proportionnelle à 0,003 ω .

b) Particules submicroniques :

Dans le paragraphe V.3.3., nous avons montré que les très petites particules en raison de l'absence de l'effet inertiel ont une faible probabilité d'atteindre l'électrode et d'être incorporées. Il nous a paru intéressant d'étudier si la présence du Rhodopol était susceptible de modifier cette situation. Nous avons donc repris une série d'expériences similaires à ce qui vient d'être décrit mais en utilisant cette fois-ci du carbure Lonza UF32 qui a un comportement colloïdal. D'une façon générale, nous avons observé que les résultats avec UF32 sont similaires à ceux obtenus plus haut ($\alpha = f(\omega)$ au centre et au bord) avec des taux d'incorporation un peu plus faibles qu'avec le UF10. Comme précédemment, α décroît avec r , quel que soit ω (Figure V.22). La courbe représentative de α en fonction de la variation réduite $r\omega$ est encore une droite de pente 0,002 (U.A./cm.s⁻¹) (ce qui signifie que la décroissance est proportionnelle à ω) et la courbe représentative $\log \alpha$ au centre en fonction de $\log \omega$ est également une droite de pente 0,46. En utilisant une électrode de diamètre 20mm, on ne peut détecter un rayon critique que pour $\omega = 1500$ tours/mn.

ω	$r_{crit}\omega$	r_{crit}
1500	7500	5
700	7800	10,7
500	7800	15

Calcul des rayons critiques.

Si, comme plus haut, on pose $r_{crit}\omega = C^{ste}$, on évalue la constante à 7500. Il est donc normal de ne pas détecter de r_{crit} aux vitesses de 500 et 700 tours/mn puisqu'il se situe au delà de 10mm. Il est intéressant de remarquer également que la valeur de r_{crit} dépend de la taille de la particule à 1500tr/mn. Elle est de 3,2 pour UF10 et de 5 pour UF32. Ceci peut provenir du fait que la force d'éjection exercée sur une particule de diamètre élevé est plus importante que celle exercée sur une particule colloïdale.

V.4.3.4. Influence de la vitesse de rotation sur le taux d'incorporation de SiC

Nous avons réalisé une série de dépôts en faisant varier la densité de courant de 1 à 15A/dm². La vitesse de rotation est de 500 tours/mn, le diamètre de l'électrode est de 20mm. La concentration dans le bain est de 20g/l en SiC UF10. Les résultats sont tracés figure V.23.

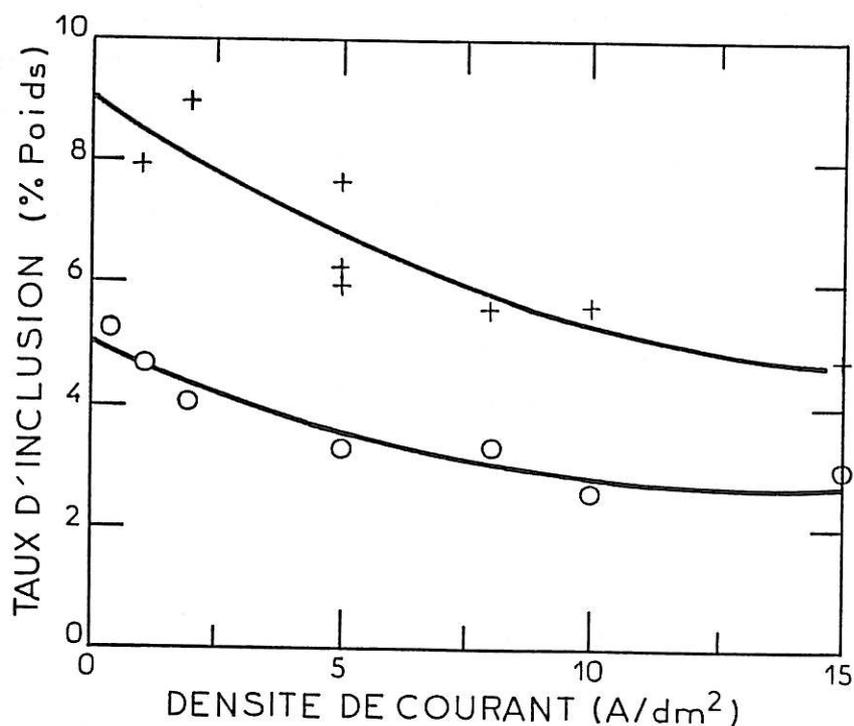


Figure V.23. : Influence du Rhodopol sur la courbe $\alpha = f(i)$.

On retrouve le fait que le Rhodopol provoque une amélioration sensible du taux d'incorporation du SiC, mais surtout on constate que l'amélioration du taux d'incorporation a lieu pour toute la plage de courant étudié. L'influence de la densité de courant est caractéristique d'une vitesse de rotation supérieure à ω_c : les taux d'incorporation diminuent progressivement de 9 à 3% en poids pour des densités de courant de 1 à 15A/dm². Il n'est pas très étonnant de retrouver une influence de i analogue à celle observée sans Rhodopol, puisque les courbes $\alpha = f(r)$ présentent toutes une décroissance caractéristique des vitesses de rotation supérieure à ω_c .

V.4.3.5. Conclusion

L'effet du Rhodopol, lorsque le cisaillement à la surface de l'électrode est faible, est spectaculaire. Il permet un accroissement considérable du taux d'incorporation dans la matrice métallique. Cet effet bénéfique disparaît aux forts cisaillements lorsque la viscosité du fluide redevient comparable à celle de l'eau. Ces expériences montrent que l'efficacité du Rhodopol est globalement due à un accroissement de la viscosité du fluide : la suspension est alors stabilisée. Les particules en restant plus longtemps à proximité de la surface ont plus de chance d'être incorporées au métal.

Son effet devient globalement négatif lorsque le cisaillement à la surface de l'électrode est important. Son rôle sur la viscosité de la solution étant devenu négligeable, le fait qu'il réduise les aspérités du revêtement contribue alors à diminuer le taux d'incorporation. De plus, le Rhodopol augmente sensiblement les contraintes internes dans le dépôt, ce qui nuit aux propriétés mécaniques du revêtement.

Ces expériences montrent qu'en modifiant uniquement le comportement de la suspension, il est possible d'accroître de manière sensible le taux d'incorporation des particules dans le dépôt.

V.5. DISCUSSION

Gugliemi a montré que le processus d'incorporation de particules solides dans un dépôt métallique pouvait se modéliser par une phase d'adsorption, assimilable à un processus de Langmuir et une phase de fixation résultant de la décharge électrochimique des cations adsorbés. Cette décharge est modélisée en

première approximation par une relation de Tafel caractérisée par un coefficient d'activité B.

Au cours de ce travail, en utilisant une électrode à disque tournant, nous avons montré qu'il était nécessaire de modifier ce modèle afin de traduire les effets provoqués par une perturbation des conditions hydrodynamiques. En effet, nos résultats mettent parfaitement en évidence que la dépendance de α en fonction du courant était tributaire du flux d'approche des particules : en d'autres termes, le coefficient d'adsorption k et le coefficient d'activité B dépendent de ω , ce qui n'avait jamais été montré auparavant.

Compte tenu de ces remarques, la description du processus qui amène une particule en suspension au sein du liquide jusqu'à son incorporation nécessite d'être divisée en plus de deux étapes. Nous serons donc amenés à distinguer dans ce qui suit trois étapes :

- 1) une phase d'approche
- 2) une phase d'adsorption
- 3) une phase de fixation

Nous avons résumé nos résultats expérimentaux en considérant successivement ces trois étapes.

V.5.1. Phase d'approche : le rôle moteur de l'inertie

La plupart des interprétations des travaux antérieurs font abstraction du rôle des conditions hydrodynamiques sinon pour rappeler qu'il est nécessaire de bien agiter le bain pour contrecarrer la tendance à la sédimentation et homogénéiser le mélange.

L'équipe de Louvain (Buelens, Celis et Roos) ont, les premiers, montré l'importance de la rotation du disque, et donc du transport de matière sur le taux d'incorporation des particules solides dans le métal (élaboration de composites Cu-Al₂O₃ et Au-Al₂O₃). Le flux d'approche des particules (de très petite taille 0,01 μ m) est décrit comme étant contrôlé par un processus convecto-diffusif au voisinage de l'interface électrode-électrolyte.

L'analyse comparative des expériences où nous avons mesuré les taux d'incorporation en fonction de la vitesse de rotation et du diamètre des particules

de SiC en suspension permet de compléter leurs résultats en mettant en évidence deux processus d'approche suivant la masse des particules :

- un processus convecto-diffusif
- un processus convecto-inertiel

Dans notre configuration de cellule où la surface active de l'électrode est tournée vers le bas, le rôle de la masse est négatif, puisqu'il tend, sans flux ascendant, à éloigner la particule de l'électrode.

Supposons, en toute première approximation, que pour que la particule ait un mouvement ascendant (dirigé vers l'électrode) il faut que la vitesse de sédimentation soit inférieure à la vitesse normale du liquide. A proximité de l'électrode, la vitesse normale du liquide tend vers zéro, c'est une fonction parabolique de la distance y :

$$V_y = 0,51 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y^2$$

La vitesse de sédimentation a pour expression (Annexe 1) :

$$V_S = \frac{2}{9} \frac{a^2}{\nu} g \frac{\Delta\rho}{\rho}$$

La distance z_m , où la particule aura une vitesse normale nulle par une égalisation de la vitesse de sédimentation et de la vitesse axiale du liquide est donnée par :

$$y_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{a}{\nu^{1/4} \omega^{3/4}} \left(\frac{\Delta\rho g}{\rho} \right)^{1/2}$$

La distance minimale d'approche y_m est donc proportionnelle au rayon de la particule a . Pour une particule de SiC ayant un rayon de $2,5\mu\text{m}$, $z_m = 3,5\mu\text{m}$ pour une vitesse de $\omega = 314 \text{ rad.s}^{-1}$. La particule s'approchera d'autant plus facilement de la surface que sa taille sera petite. Elle devrait donc avoir une plus grande probabilité d'incorporation.

Cependant, expérimentalement, nous avons observé l'inverse : les taux d'incorporation les plus importants sont obtenus avec les plus grosses particules ($\alpha = 3\%$ pour UF05 et $0,5\%$ pour SiC UF32). De plus, la distribution radiale montre

que le comportement des particules colloïdales et celui des particules microniques sont totalement différents.

Pour les particules microniques, les meilleurs taux d'incorporation sont obtenus au centre de l'électrode (α_c variant plus ou moins avec ω), alors que pour les très petites particules, le taux d'incorporation au centre de l'électrode est très faible.

Dans le cas des particules microniques, nous pouvons négliger la diffusion compte tenu du volume de la particule. L'inertie de la particule est alors suffisamment importante pour permettre à la particule de traverser la couche de diffusion et d'atteindre la surface de l'électrode malgré la faible convection et la gravitation. Lorsque l'inertie de la particule lui permet d'atteindre la surface de l'électrode, il y a alors un bon recouvrement de l'électrode. D'après nos résultats de α en fonction de ω , il ressort que ce recouvrement est fonction de la vitesse d'approche des particules. Celle-ci dépend de la vitesse de rotation de l'électrode suivant une expression de la forme :

$$V_p = l_0 \Delta\rho a^3 \omega^p$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les particules et le liquide.

Dans le cas des particules de très faible taille, l'inertie n'est pas suffisamment importante pour leur permettre de quitter les lignes de fluide et de pénétrer la couche de diffusion : il n'y a quasiment pas de processus convectivo-inertiel. Seule la diffusion est susceptible de permettre à certaines particules d'atteindre la surface de l'électrode. Cependant, le coefficient de diffusion de ces particules étant très faible, peu de particules atteindront la surface de l'électrode. Il n'y a quasiment pas au centre de particules de SiC incorporées. Dans l'ensemble, les taux d'incorporation sont très faibles. Le taux d'incorporation du SiC UF32 est inférieur à 3% en volume comme dans le cas de l'alumine colloïdale de l'équipe de Louvain.

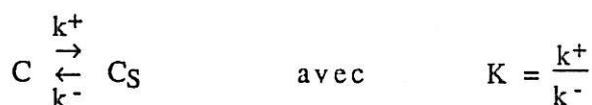
Le processus d'approche des particules sous l'effet de leur inertie est bien évidemment tributaire de la distribution spatiale du vecteur vitesse. Notre étude sur l'influence d'une roue de turbulence l'illustre parfaitement : c'est lorsque le vecteur vitesse des particules microniques est quasiment normal à la surface que les meilleurs taux d'incorporation sont obtenus.

Nos expériences ont montré le rôle prépondérant de la masse de la particule et de son vecteur vitesse dans le processus d'incorporation. De l'intensité de ce flux d'approche dépend en grande partie la quantité de particules "adsorbées" à l'électrode.

V.5.2. Phase d'adsorption

D'après nos courbes de polarisation et nos mesures d'impédance, il semble que la double couche soit très faiblement occultée par les particules, puisque nous n'avons pas observé de variations des principaux paramètres caractéristiques de l'interface et de la réduction électrochimique (capacité de double couche, résistance de transfert de charge).

Pourtant à courant constant et dans des conditions hydrodynamiques fixes, nos expériences confirment relativement bien les hypothèses de Gugliemi, à savoir que les variations de α en fonction de C peuvent s'interpréter sur la base d'un processus d'adsorption de type Langmuir entre les particules libres et les particules adsorbées. Les taux de recouvrement de l'électrode sont de l'ordre de 30%. En toute rigueur, le modèle de Langmuir est valide pour un équilibre thermodynamique entre une phase diluée homogène en volume et une phase bidimensionnelle de molécules n'interagissant pas entre elles : le taux de recouvrement résulte simplement de la compétition entre un processus d'adsorption relatif à la surface libre et un processus de désorption à partir de la surface occupée, tel que :



où
$$C_s = \frac{KC}{1 + KC}$$

Le fait que, dans notre cas, la constante K dépende fortement de la rotation de l'électrode indique clairement que l'équilibre entre l'arrivée des particules au contact de la surface et leur départ résulte pour l'essentiel d'effets hydrodynamiques. Si donc les conditions hydrodynamiques sont fixées, les variations de α en fonction de la concentration volumique C vont suivre une relation mathématique qui a la forme de l'équation de Langmuir sans que nous puissions affirmer qu'il s'agisse réellement d'un processus d'adsorption. En effet, en négligeant la diffusion et l'adsorption dans le processus de contact des

particules, on pourra exprimer que le flux d'arrivée est proportionnel à la vitesse des particules. k^+ est donc relié à ω par une relation de type :

$$k^+ = k_0 \Delta\rho a^3 \omega^p$$

Le flux de départ dépend alors de la vitesse de sédimentation et de la vitesse tangentielle du liquide à proximité de l'électrode (on considère la consommation de particules par incorporation dans le dépôt comme négligeable) :

$$k^- = \frac{2}{g} \frac{a^2}{\nu} \frac{\Delta\rho}{\rho} g + 0,8 U_0 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} ar$$

Le coefficient d'équilibre a donc pour expression aux faibles vitesses de rotation :

$$K(r, \omega) = \frac{k_0 \Delta\rho a^3 \omega^p}{\frac{2}{g} \frac{a^2}{\nu} \frac{\Delta\rho}{\rho} g} = K(\omega)$$

Expérimentalement, une indépendance de α_L vis-à-vis de r ainsi qu'une croissance de α_L avec ω a été observée sur les courbes $\alpha_L = f(\omega)$ aux faibles vitesses de rotation. La détermination de l'exposant p est délicate car il n'y a pas de relation simple entre la vitesse du liquide et la vitesse des particules à proximité de l'électrode. En outre, la présence même de particules est susceptible de modifier le comportement hydrodynamique du liquide à la surface de l'électrode. Suivant le type de mesure de α , nos résultats expérimentaux fournissent deux valeurs différentes de p : (i) aux faibles vitesses de rotation, la pente de la courbe du taux d'inclusion globale $\log \alpha = f(\log \omega)$ fournit $p = 1$, alors que (ii) les mesures locales de $\alpha_{LC} = f(\omega)$ varient en $\omega^{0,5}$ donc $p = 0,5$ (α_L à $20A/dm^2$ et α_L en présence de Rhodopol). Les taux d'incorporation centraux, obtenus sur une large gamme de vitesse de rotation, fournissent sans doute une valeur plus fiable de l'exposant, car nous avons vu qu'aux faibles vitesses de rotation (100-300 tours/mn) l'influence du flux ascendant amené par la pompe n'est plus négligeable devant ω .

Aux fortes vitesses de rotation, l'éjection est devenue le processus majeur de départ des particules. Nous pouvons donc négliger la vitesse de sédimentation :

$$K(r, \omega) = \frac{k_0 \Delta\rho a^2}{0,8 U_0 \nu^{-1/2} r\omega}$$

Si les variations en fonction de r et de ω dépendent essentiellement de celle de $K(r,\omega)$, alors α_L doit pouvoir s'exprimer en fonction de la variable $r\omega$. C'est bien ce que nous constatons sur la plupart de nos courbes expérimentales. Cependant, nous ne retrouvons pas dans cette approche le fait que la décroissance de α_L est fonction de la variable $r\omega$ observée dans le paragraphe V.3.3. Ceci peut s'expliquer par le fait que la phase de fixation dépend également de la taille des particules.

La vitesse de transition entre les deux régimes d'incorporation n'a été déterminée avec précision que pour UF05 et UF10, elle est dans ces deux cas de l'ordre de 300 tours/mn : il se confirme donc que l'équilibre est pour l'essentiel d'origine dynamique. Le flux incident de particules résulte principalement d'un phénomène inertiel et le flux de départ est contrôlé pour l'essentiel par la force de Stokes. Le tout prend la forme mathématique de l'équation de Langmuir. Il est des plus probable néanmoins qu'un réel processus d'adsorption ait lieu, mais les deux processus ayant le même type d'expression mathématique, il est difficile d'en faire la part respective. Certains indices nous permettent cependant de confirmer un effet d'adsorption. Par exemple, les fortes différences de taux d'incorporation suivant la provenance des particules et le positionnement de certaines plaquettes de carbure perpendiculairement au dépôt résultent probablement de charge de surface existant à la surface des particules.

Malheureusement, les mesures de taux d'incorporation sont insuffisantes pour caractériser le phénomène d'adsorption, étant donné qu'il est difficile de séparer les contributions relatives des différents phénomènes (convection, adsorption, fixation) dans le résultat global.

V.5.3. Phase de fixation

Phase ultime du processus, c'est la seule étape dans laquelle un processus électrochimique intervient. En effet, la fixation de la particule au dépôt se fait grâce à la croissance du dépôt de part et d'autre de la particule, ou comme le suppose la plupart des expérimentateurs de nos jours par réduction des cations métalliques adsorbés sur les particules (les mesures de potentiel zeta du SiC en présence de NiSO_4 confirme effectivement l'adsorption de cations de nickel sur les particules).

Gugliemi a supposé que la cinétique de ces cations adsorbés suivait une relation de Tafel du même type que celle régissant la décharge des cations libres. Elle fait intervenir un courant d'échange v_0 et un coefficient B propre à la particule en solution. Quoique de façon très sommaire puisqu'elle n'est utilisable que pour le dépôt régi par une cinétique réactionnelle lente et en-deçà d'une certaine densité de courant (il faut en effet que la cinétique de réduction suive la relation de Tafel), elle décrit pourtant bien la compétition entre la vitesse de décharge des cations libres et adsorbés. Nous avons dans ce travail évalué la valeur du coefficient B par rapport à A pour le SiC Lonza. Nos résultats expérimentaux $\alpha = f(i)$ vérifient que de manière assez approximative la relation (1.15), la valeur de B/A n'est pas très précise. On remarque que B/A est beaucoup plus faible dans nos mesures que dans celles de Gugliemi. B/A est proche de 1, ce qui signifie que la réduction de cations adsorbés est, dans notre cas, très peu différente de la réduction des cations solvatés. De plus, nous avons montré que le rapport B/A dépend de la rotation de l'électrode, ce qui signifie que les conditions hydrodynamiques modifient également l'étape de fixation.

L'hypothèse émise par Buelens est très séduisante. Celle-ci suppose qu'une particule sera incorporée si, et seulement si, parmi les cations adsorbés, un nombre minimum de cations métalliques adsorbés sont réduits. Une autre façon de représenter ce phénomène est de considérer un temps de fixation t_f . En effet, si la vitesse de décharge des cations adsorbés est représenté par un courant i , la quantité de charge critique Q_0 sera réduite au bout d'un temps t_f donné par :

$$t_f = \frac{Q_0}{i}$$

(Q_0 dépend de la taille de la particule)

Soit t_s le temps de séjour de la particule libre au contact de la surface de l'électrode, la probabilité d'incorporation dépend à la fois du temps de séjour de la particule et du temps nécessaire à la fixation t_f . Le temps de séjour de la particule t_s dépend bien sûr d'une éventuelle adsorption physicochimique entre la particule et le métal, mais surtout dans nos conditions expérimentales (les mesures $\alpha_L = f(\omega)$ le montrent) des conditions hydrodynamiques au voisinage de la paroi. De même, la rugosité de la surface peut augmenter t_s dans la mesure où les aspérités sont susceptibles d'arrêter la trajectoire des particules à la surface de l'électrode.

Le traitement quantitatif de telles hypothèses est malheureusement aujourd'hui difficile compte tenu de la complexité du comportement des

suspensions non colloïdales en électrode tournante, t_s étant difficile à évaluer en électrode tournante.

Cependant, une telle approche serait susceptible d'expliquer la dépendance de $\alpha = f(i)$ avec ω (puisque t_s dépend de ω), les résultats de Lee et Wan sur l'existence d'une valeur optimale de la vitesse du fluide pour incorporer le maximum de particules dans le dépôt, ainsi que les résultats de Metzger sur la dépendance de $\alpha = f(i)$ avec la taille des particules .

De même, l'effet du Rhodopol pourra être interprété à partir de son action sur le temps de séjour des particules à l'électrode ; ainsi nous avons montré qu'au centre de l'électrode t_s est fortement accru par l'annulation du processus de sédimentation. Inversement à la périphérie de l'électrode, la réduction de la viscosité par le cisaillement du liquide autorise à nouveau la sédimentation et annule l'effet bénéfique du Rhodopol. En outre, le Rhodopol, en réduisant fortement l'amplitude de la rugosité du dépôt de nickel, doit contribuer à diminuer le temps de séjour des particules au contact de la surface et faciliter le phénomène d'éjection à la périphérie du dépôt.

CONCLUSION

Notre travail consacré au mécanisme d'incorporation de particules solides dans un dépôt métallique à été divisé en trois parties.

Notre première étude a porté sur l'aptitude de diverses variétés de poudres de SiC à se déposer avec du nickel sur une électrode à disque tournant. Nos résultats expérimentaux montrent que la rotation du disque provoque une ségrégation des tailles des particules. Les particules supérieures à $10\ \mu\text{m}$ de diamètre ne peuvent pas s'incorporer à la matrice de nickel à cause de la sédimentation de la suspension. De plus, suivant la provenance du SiC, les taux d'incorporation peuvent être très différents. Cependant, il est difficile d'identifier de façon certaine la raison première de ces variations étant donné le nombre de paramètres modifiés lorsque l'on change de poudre (méthode de fabrication et de broyage, composition chimique, structure, granulométrie, charge de surface...). Nous avons également élaboré quelques revêtements Ni-CaF₂. Les résultats sont très peu comparables à ceux du Ni-SiC. Les taux d'incorporation sont très faibles. Les meilleurs taux d'incorporation ont été obtenus avec une électrode immobile et à forte densité de courant. Le fait que le CaF₂ ne s'incorpore pas sur une électrode mobile est dû non seulement à la faible adsorption du CaF₂ sur l'électrode mais surtout à la coagulation de la suspension.

La modélisation des résultats expérimentaux obtenus avec le SiC UF05 ayant mis en évidence un taux de recouvrement en particules adsorbées à l'électrode d'au moins 30%, la deuxième partie de notre travail a consisté à tenter de caractériser par des méthodes électrochimiques le recouvrement de la surface active. Cependant, à notre grande surprise, nous n'avons pas observé de variations des principales caractéristiques électrochimiques (courbe de polarisation, diagramme d'impédance). Seule la résistance d'électrolyte R_E , compte tenu de la présence de particules non conductrices en solution, augmente. Les mesures de bruit ont permis de confirmer l'augmentation de R_E et de mettre en évidence ses fluctuations. Ces mesures montrent la présence de particules en mouvement à la surface de l'électrode. Lorsque l'on passe de 20 à 60 g/l de particules, nous n'avons pas observé d'augmentation de R_E , ni même de ΔR_E ce qui pourrait provenir d'une saturation au centre de l'électrode. Cependant, pour confirmer cette interprétation, il sera nécessaire dans l'avenir de travailler avec des

microélectrodes afin d'observer l'impact d'une particule sur la surface active de l'électrode et de mesurer son temps de séjour.

La troisième et dernière partie de ce travail a été consacrée à l'influence des conditions hydrodynamiques sur le processus d'incorporation à partir de l'analyse globale et de l'analyse locale du revêtement composite sur une électrode à disque tournant. Les variations de taux d'incorporation en fonction de la concentration en particules dans le bain, de la vitesse de rotation et de la distance au centre, mettent en évidence que la concentration superficielle de particules au voisinage immédiat de l'électrode (avant la fixation) résulte d'un équilibre dynamique entre un flux d'arrivée convecto-inertiel et un flux de départ régi par la sédimentation et la force de Stokes. Nous avons également montré que dans ce processus la taille des particules joue un rôle important, en effet les particules très fines, bien que peu soumises à la sédimentation, s'incorporent difficilement, car la phase finale d'approche est uniquement diffusive. En électrode tournante, seul un processus convecto-inertiel fournit un flux suffisamment important de particules sur la surface pour permettre l'incorporation de particules en quantité intéressante. Ce processus n'a lieu que pour les particules microniques. Nous avons vérifié que l'étape de fixation des particules résultant de la décharge des cations adsorbés sur les particules était fortement dépendante du potentiel (et donc du courant mesuré). Dans cette étape également les phénomènes hydrodynamiques doivent être pris en compte. Cela nous a amené à proposer une interprétation basée sur le rapport entre le temps de séjour de la particule et le temps nécessaire à la fixation de celle-ci. L'utilisation d'un additif rhéoactif comme le Rhodopol accroît considérablement les taux d'incorporation au centre de l'électrode. L'augmentation de la viscosité contribue à modifier à la fois le processus d'approche (les particules atteignent la surface plus facilement) et le temps de séjour (il est supérieur car la sédimentation est plus faible), il en résulte une augmentation globale du taux d'incorporation.

L'extrême complexité du système faisant intervenir la physique des suspensions, l'hydrodynamique d'un milieu diphasique ainsi que les interactions solide/solide et solide/liquide, rend à l'heure actuelle relativement illusoire l'élaboration du modèle quantitatif permettant de prédire de façon certaine le taux d'incorporation en fonction des différents paramètres étudiés (nature de l'écoulement, granulométrie, viscosité) à partir des seules mesures de taux d'incorporation.

Pour acquérir une connaissance plus fondamentale sur les divers phénomènes mis en cause, il sera nécessaire dans l'avenir d'engager des recherches plus spécifiques sur chacun d'eux. Ainsi, les quelques premières explorations que nous avons menées en mesurant le bruit électrochimique induit par les particules permettent de penser que cette méthode pourra, après adaptation, fournir des données très précieuses sur la cinétique d'impact et sur le temps de séjour des particules sur une électrode polarisée. Les récents développements de la microbalance à quartz vibrant fonctionnant au sein d'un électrolyte devraient également permettre de mesurer les forces d'adsorption mises en jeu. Certaines des difficultés rencontrées durant cette étude provenaient d'une dispersion des caractéristiques physicochimiques et dimensionnelles des particules de carbure. Là encore, il faudra disposer de particules parfaitement contrôlées en qualité et en dimension. D'après des travaux très récents, il semble que des microcapsules parfaitement sphériques formées d'une gouttelette de liquide enveloppée dans une membrane de polymère pourrait constituer la particule idéale pour ce genre d'étude.

En révélant l'extrême sensibilité du taux d'incorporation local au régime hydrodynamique au voisinage immédiat de la surface, nos travaux mettent en évidence qu'il est nécessaire dans une installation industrielle de contrôler avec le plus grand soin la circulation de la suspension à proximité de la pièce à revêtir. Dans chaque cas concret, une étude très soignée dans ce domaine devrait permettre un meilleur taux d'incorporation, une bonne homogénéité du composite, tout en faisant des économies sur la quantité de particules mises en suspension.

ANNEXE I

QUELQUES ELEMENTS DE PHYSIQUE DES SUSPENSIONS

INTRODUCTION

Parmi les milieux dispersés composés d'une phase continue liquide (la matrice) et d'une phase discontinue solide répartie sous forme d'éléments de volume distincts, on distingue 3 catégories de dispersions : les suspensions colloïdales (ou colloïdes), les suspensions non colloïdales (ou suspensions) et les boues. Le terme employé dépend de la dimension de la phase dispersée et du rapport entre le volume dispersé et le volume total de la dispersion. Le tableau ci-dessous résume les trois cas.

Nom donné à la dispersion	Dimension des éléments dispersés	Rapport du volume de la phase dispersée au volume total de la dispersion
Suspensions colloïdales	Taille moyenne des particules $< 1\mu\text{m}$	< 1
Suspensions non colloïdales	Taille moyenne des particules $> 1\mu\text{m}$	< 1
Boue		de l'ordre de 1

La définition de l'IUPAC d'un colloïde est plus précise.

"The term *colloidal* refers to a state of subdivision implying that the molecules or polymolecular particles dispersed in a medium have at least in one direction a dimension roughly between one nanometer and one micrometer or that in a system discontinuities are found at distances of that order. It is not necessary for all three dimensions to be in the colloidal range : fibers in which only two dimensions are in this range and thin films in which one dimension is in this range, may also be classified as colloidal. Nor it is necessary for the units of a colloidal system to be discrete : continuous network structures, the basic units of which are of colloidal dimensions, also fall in this class (e.g. porous solids, gels and foams)".

Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons des particules dont la taille variera de $0,02\mu\text{m}$ à $5\mu\text{m}$. Nous travaillerons donc soit avec des colloïdes soit avec des suspensions.

Le comportement physicochimique des suspensions et des colloïdes présente de nombreuses similitudes. Il va dépendre de différentes forces :

- forces hydrodynamiques (influence mutuelle entre particules par l'intermédiaire du fluide)
- forces dues au mouvement brownien (négligeable pour les suspensions)
- forces de pesanteur
- forces électrostatiques
- forces de Van der Waals
- forces stériques

Nous éviterons autant que possible les réactions chimiques entre les constituants, ainsi que la dissolution partielle de la phase solide dans la phase liquide.

Compte tenu de la taille et de la densité des particules solides utilisées dans cette étude, nous n'aurons jamais de répartition homogène stable (thermodynamiquement et cinétiquement) de la phase solide dans la phase liquide. Nous aurons donc deux types de déstabilisation : la sédimentation et la coagulation ou floculation.

Nous présentons ici successivement quelques éléments sur la sédimentation, la floculation et la rhéologie des suspensions.

I. LA SEDIMENTATION

Elle est due au champ de pesanteur qui va entraîner les particules vers le bas et former un sédiment en fonction de la différence de masse volumique ρ entre la phase continue et la phase dispersée.

Le déplacement d'une sphère dans un fluide incompressible au repos a été résolu à la fin du siècle dernier par Stokes. Il trouva une expression de la force \vec{F} exercée sur le fluide par une sphère de rayon a en mouvement lent à une vitesse \vec{u}_0 :

$$\vec{F} = 6\pi\eta_0 a \vec{u}_0$$

η_0 est la viscosité du fluide. Une sphère en sédimentation est soumise à la force de la pesanteur, la poussée d'Archimède et la force de Stokes ; les trois forces s'équilibrent, la sphère sédimente alors à une vitesse constante \vec{u}_0 :

$$u_0 = \frac{2}{9} \frac{((\rho_p - \rho_f) a^2 g)}{\eta}$$

a rayon, η_0 viscosité, g intensité de la pesanteur et ρ_p et ρ_f respectivement la densité des particules et celle du fluide.

Le calcul de la vitesse de sédimentation d'un grand nombre de particules dans un fluide est plus complexe. Il faut tenir compte des interactions hydrodynamiques (interactions à longue portée entre les particules). Il a été résolu par Batchelor en 1972 dans le cas de solutions diluées. Dans le cas d'une dispersion statistiquement homogène de particules identiques sphériques, rigides et de rayon a , suspendues dans un fluide newtonien au repos de viscosité η_0 (les forces d'inertie des particules et du fluide sont supposées négligeables), Batchelor montre que l'expression exacte de la vitesse de sédimentation est au premier ordre en ϕ soit :

$$\bar{u} = u_0 (1 - 6,55\phi)$$

où ϕ est la fraction volumique de particules et u_0 la vitesse de Stokes.

Le résultat se traduit par une diminution de la vitesse de sédimentation des particules avec la concentration.

Pour les solutions polydispersées, Batchelor (1982) a montré que la vitesse moyenne d'une espèce i dans une suspension composée de N espèces de particules est :

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i^0 \left(1 + \sum_{\beta=1}^N S_{\alpha\beta} \phi_\beta \right)$$

$\alpha = 1, 2, \dots, N$. ϕ_β est la concentration de l'espèce β . $S_{\alpha\beta}$ sont les coefficients de sédimentation. Ils dépendent de λ , ($\lambda = \frac{a_\beta}{a_\alpha}$), $\Delta = \frac{2r}{a_\alpha + a_\beta}$, $\gamma = \frac{\rho_\beta - \rho_f}{\rho_\alpha - \rho_f}$

Calculons la vitesse de sédimentation d'une de nos suspensions supposée monodispersée :

$$\begin{aligned} \rho_p &= 3,21 & a &= 2\mu\text{m} & \eta &= 1,3 \text{ cp} & \rho_f &= 1 & \phi &= 0,006 \\ u_0 &= 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s} & \bar{u} &= 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s} \end{aligned}$$

Ces résultats montrent la nécessité d'une agitation vigoureuse pour maintenir une solution homogène à l'intérieur de la cellule [61].

II. LA COAGULATION

Elle caractérise la tendance qu'ont parfois les particules à s'agréger indépendamment de l'effet de la pesanteur. Elle est due à des interactions entre particules.

La théorie DLVO, analyse thermodynamique de la coagulation ou floculation, étudie la variation d'enthalpie libre d'interaction ΔG_i entre les particules en fonction de leur distance h (l'additivité des énergies d'interaction binaire est supposée). ΔG_i contient les contributions de tous les types d'interaction existant dans les suspensions colloïdales : interaction de London, électrostatiques et stériques.

Dans le cas où il n'y a pas de polymère adsorbé et où l'agent tensioactif, s'il existe, est nonionique, il ne reste comme contribution à ΔG_i que le potentiel de London V_L et le potentiel électrostatique V_E . Le potentiel de London V_L calculé à partir des forces de London (c'est-à-dire d'une partie des forces de Van der Waals) contient comme paramètre important la constante de Hamaker caractéristique des deux phases en présence ($A_{12(3)}$). La théorie macroscopique de Lifshits donne comme expression du potentiel :

$$V_L = \frac{-A_{12(3)}}{12\pi h^2}$$

$$\text{avec } A_{12(3)} = \frac{3\hbar}{4} \int_0^\infty \frac{(\epsilon_3 - \epsilon_1)(\epsilon_3 - \epsilon_2)}{(\epsilon_3 + \epsilon_1)(\epsilon_3 + \epsilon_2)} d\xi$$

ϵ est la permittivité électrique des phases en présence, ξ la fréquence imaginaire, h la distance et h la constante de Planck.

Le potentiel électrostatique V_E est calculé à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann et une des expressions analytiques obtenues dans le cas d'une phase continue aqueuse s'écrit :

$$V_E = \frac{64\pi \eta_0 Z k_B T}{\kappa^2} \frac{(a + d)}{(h + (2d + a))} \left(\tanh \frac{Z e \psi_d}{\eta k_B T} \right)^2 \exp(-\kappa (h - 2d))$$

η_0 est la concentration de l'électrolyte exprimée en nombre de molécules par unité de volume ; Z la valence des ions ; d l'épaisseur de la couche de Stern ; h la distance interparticulaire et ψ_d le potentiel électrique à la limite extérieure de cette couche. κ a pour expression :

$$\kappa = \left[\frac{8\pi e^2 \eta_0 Z^2}{\epsilon k_B T} \right]^{1/2} = \left[\frac{8\pi e^2 N_a c Z^2}{1000\epsilon k_B T} \right]^{1/2}$$

ϵ est la constante diélectrique de la phase continue ; e la charge de l'électron, N_a le nombre d'Avogadro, c la normalité des ions exprimée en ion gramme par litre. κ^{-1} est la constante de Debye. Quand la phase continue aqueuse contient des ions i de provenances différentes (agent tensioactif, électrolyte dissous), κ prend une forme plus générale :

$$\kappa = \left[\frac{8\pi e^2 N_a I}{1000\epsilon k_B T} \right]^{1/2}$$

où I est la force ionique du milieu

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 c_i$$

Si la phase continue aqueuse contient un électrolyte monovalent décimormal, la longueur de Debye κ^{-1} , qui représente l'épaisseur de la couche diffuse, est de 1nm ; elle est de 10nm si la solution est millinormale. Une valeur approchée de ψ_d peut être déterminée expérimentalement. Des expériences d'électrocinétique (électrophorèse) permettent de déterminer le potentiel électrique ξ à la limite du volume hydrodynamique occupé par les particules. Dans leurs mouvements, celles-ci entraînent quelques couches moléculaires de phase

continue et le potentiel ξ est plus ou moins grand que ψ_d , suivant les cas. Les deux potentiels sont souvent confondus par simplification. Le potentiel ξ est mesurable à l'aide d'appareils commerciaux, comme nous le verrons plus loin. V_E dépend donc de la charge superficielle des particules, la concentration et la valence des ions présents dans la phase continue.

Le potentiel de London est attractif et le potentiel électrostatique est répulsif, les courbes représentant les variations de $V_t = V_L + V_E$ en fonction de h peuvent être très variées suivant les valeurs de ψ_d et K (Figure A.1).

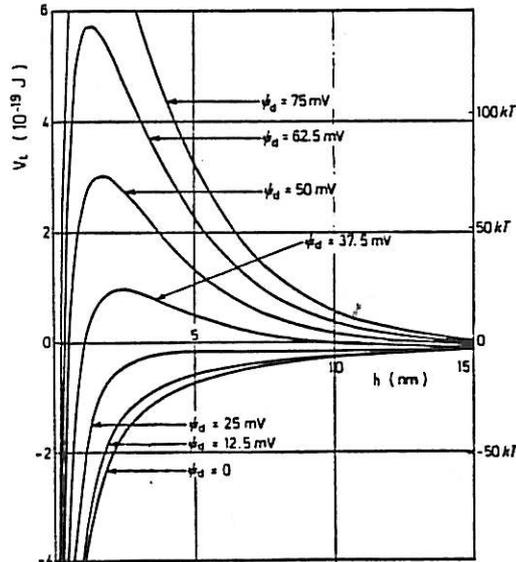


Figure A.1 : Influence du potentiel de surface ψ_d sur le potentiel d'interaction total ψ_t ($a=100\text{nm}$; $T=298\text{K}$; $z=1$; $A_{11}=2.10^{-19}\text{J}$; $\epsilon=78,5$; $\kappa=3.10^{-8}\text{m}^{-1}$).

Quand la répulsion électrostatique est grande ($\psi_d > 50\text{mV}$), le potentiel total V_t est toujours positif et augmente régulièrement quand les particules se rapprochent. L'effet global est une répulsion. A très courte distance, le potentiel total augmente rapidement et devient positif : cette remontée est due à des répulsions entre les molécules qui constituent les deux films interfaciaux, qu'il y ait ou non solvation des têtes polaires des molécules tensioactives ou adsorption d'un polymère. Quand le potentiel électrostatique V_e diminue, soit parce que le potentiel électrique ψ_d , et donc la charge superficielle des particules est plus faible, soit qu'un électrolyte est dissous dans la phase continue, un minimum peut apparaître sur la courbe $V_t = f(h)$ de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les particules vont donc avoir tendance à se rapprocher à une distance correspondant à ce minimum pour se trouver dans une position thermodynamiquement plus stable : il y a aggrégation de deux particules, puis de trois, etc... d'où floculation dans le cas de goutelettes ou coagulation dans le cas de

particules. Ce minimum étant toujours de l'ordre de $k_B T$, l'énergie thermique des particules est suffisante à température ordinaire, pour qu'elles sortent spontanément de ce puits par simple agitation. La coagulation est alors réversible. Cet état d'agrégation n'est que métastable, l'état stable correspondant toujours au premier minimum ($h = 0$). Quand la hauteur du col de potentiel à franchir se situe entre une dizaine de $k_B T$ et $k_B T$, la probabilité pour que les particules se retrouvent au premier minimum n'est plus nulle, il y a coagulation lente et irréversible (la barrière à la séparation est trop élevée).

Enfin, quand le potentiel électrostatique est faible, le potentiel total V_t diminue régulièrement quand les particules se rapprochent. Rien ne s'oppose à cette agrégation : il y a floculation rapide et irréversible.

Les deux régimes de coagulation, lent et rapide, sont séparés par un régime critique, où le potentiel total au col séparant les deux minima est nul (Figure A.1). Les conditions mathématiques caractérisant ce comportement particulier ($V_t(h_c) = 0$) ; $(dV_t/dh)_{h=h_c} = 0$) permettent de calculer la concentration critique de floculation (CCF) ou coagulation (CCC) d'électrolyte qu'il est nécessaire d'ajouter à la solution pour obtenir la coagulation :

$$C_C = \frac{3,125 \cdot 10^{-38}}{A_{11(2)}^2 Z^2} \left(\frac{e \phi_d}{kT} \right)^4$$

C_C est particulièrement sensible à ϕ_d et inversement proportionnel à Z^{-6} (les ions de valence élevée ont tendance à s'adsorber fortement dans la couche de Stern, diminuant ϕ_d).

Influence des contraintes stériques

Dans le cas d'un polymère adsorbé, il faut ajouter une enthalpie libre de réduction de volume (ΔG_{RV}) et de mélange (ΔG_m) à la théorie précédente. L'influence des forces stériques va dépendre de l'épaisseur δ de la couche de polymère adsorbé. Pour les couches possédant peu de ramifications, de taille supérieure au domaine d'influence de Y_L et Y_E , la stabilité sera exclusivement gouvernée par $\Delta G_m + \Delta G_{RV}$ [62].

III. RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS

La relation d'Einstein fournit une première approximation de la viscosité η_{eff} d'une solution diluée de sphères solides dans un fluide porteur de viscosité η_0 :

$$\eta_{\text{eff}} = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \phi\right)$$

ϕ est la fraction volumique de particule solide en solution. La relation est valable jusqu'à $\phi \leq 0,02$.

La linéarité de la relation d'Einstein traduit le fait qu'à ces concentrations évanescences, les particules contribuent indépendamment les unes des autres à la dissipation d'énergie par viscosité.

Entre $\phi = 0,02$ et $\phi = 0,1$, Batchelor en introduisant les interactions de paires a calculé le terme en ϕ^2 :

$$\eta_{\text{eff}} = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \phi + 6,2 \phi^2\right)$$

Andersen et Tobias ont obtenu une expression empirique de la viscosité effective de suspension de billes de verre de $5\mu\text{m}$ de diamètre pour $0 \leq \phi \leq 0,4$, les coefficients ont été ajustés par la méthode des moindres carrés :

$$\eta_{\text{eff}} = \eta_0 (1 + 5,4132 \phi - 24,6141 \phi^2 + 169,825 \phi^3)$$

Ils ont montré également que cette viscosité effective était indépendante de la vitesse de cisaillement. En d'autres termes, les suspensions de particules microniques comprises entre $0 \leq \phi \leq 0,4$ se comportent comme des fluides newtoniens de viscosité η_{eff} . Il est probable que cette expression valable pour des sphères homogènes n'est pas parfaitement valide pour des particules polyédriques telles que dans le cas des poudres de SiC [63].

ANNEXE II

ÉCOULEMENT D'UN LIQUIDE NEWTONIEN A PROXIMITÉ D'UN DISQUE TOURNANT.

La connaissance de l'écoulement s'obtient à partir des équations de conservation de la matière (ou équation de continuité) et de conservation de la quantité de mouvement (équation du mouvement ou de Navier-Stokes).

Avec une électrode à disque-tournant, il est possible d'obtenir la solution "exacte" des équations de Navier-Stokes et de continuité. On utilise, comme l'a montré V. Kerman, la variable sans dimension :

$$\xi = y \left(\frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2}$$

Les composantes de la vitesse absolue en coordonnées cylindriques V_r , V_ϕ et V_y peuvent s'exprimer à l'aide de fonctions adimensionnelles $F(\xi)$, $G(\xi)$ et $H(\xi)$ définies comme suit :

$$V_r = r\omega F(\xi)$$

$$V_\phi = r\omega G(\xi)$$

$$V_y = (\nu\omega)^{1/2} H(\xi)$$

Les équations de Navier-Stokes et de continuité prennent alors la forme simplifiée :

$$F^2 - G^2 + F'H = F''$$

$$2FG + G'H = G''$$

$$2F + H' = 0$$

avec les conditions aux limites :

$$F = 0 \quad G = 1 \quad H = 0 \quad \text{pour } \xi = 0$$

$$F \rightarrow 0 \quad G \rightarrow 0 \quad H \rightarrow -\alpha \quad \text{pour } \xi \rightarrow \infty$$

Le système ci-dessus a pu être résolu en représentant dans la couche de diffusion les fonctions F, G, H par des développements asymptotiques en exponentielles (Figure A.2).

$$F = A e^{-\alpha\xi} - \frac{(A^2 + B^2)}{2\alpha^2} e^{-2\alpha\xi} + \frac{A(A^2 + B^2)}{4\alpha^4} e^{-3\alpha\xi} + \dots$$

$$G = B e^{-\alpha\xi} - \frac{B(A^2 + B^2)}{12\alpha^4} e^{-3\alpha\xi} + \dots$$

$$H = -\alpha + \frac{2A}{\alpha} e^{-\alpha\xi} - \frac{(A^2 + B^2)}{2\alpha^3} e^{-2\alpha\xi} + \frac{A(A^2 + B^2)}{6\alpha^5} e^{-3\alpha\xi} + \dots$$

avec $A = 0,934$ $B = 1,208$ $\alpha = 0,89$

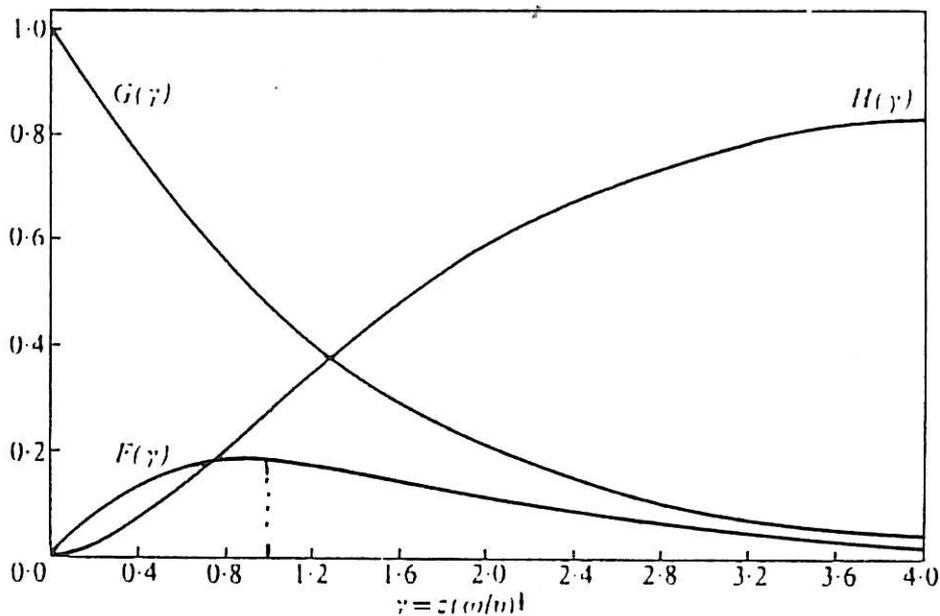


Figure A.2 : Allure des fonctions F, G, et H en fonction $\xi = y \left(\frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2}$.

Près de la paroi (lorsque $\xi \ll 1$), nous pouvons utiliser des développements limités en puissance de ξ de fonctions F, G, H.

$$F = a \xi - 1/2 \xi^2 - 1/3 b \xi^3 + \dots$$

$$G = 1 + b \xi + 1/3 \xi^3 + \dots$$

$$H = -a \xi^2 + 1/3 \xi^3 + \dots$$

avec $a = 0.51$ $b = -0.62$ et $\alpha = 0.89$

En première approximation, l'expression¹ de la vitesse absolue en fonction de puissance de y est donc :

Quand $y \ll \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$ alors

$$V_r = -0.51 \omega^{3/2} \eta y^2$$

$$V_\phi = r\omega$$

$$V_y = -0.52 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y^2$$

A proximité de la paroi, la vitesse relative parallèle au disque est donc

$$V_T = 0.8 \omega^{3/2} \eta r y \text{ et la vitesse normale } V_y = -0.52 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y^2 .$$

Au sein de la solution, la vitesse limite du liquide V_0 est normale au disque et a pour expression selon l'axe y [35] :

$$V_0 = -0.89 (\omega \nu)^{1/2}$$

REFERENCES

PREFACE

- [1] N. FUNIKAWA, A. OIDO, Y. FUKUMOTO, C. IWABURA
40th ISE Meeting, Extended Abstract, Kyoto Japan,
September 17-22, 1301 (1989).
- [2] H. HAYASHI, I. KAWAHARA, I. TARI
40th ISE Meeting, Extended Abstract, Kyoto Japan,
September 17-22, 1299 (1989).
- [3] R. NARAJAN, B.H. NARAYANA, *Rev. Coatings Corrosion*, 4, 113 (1981).
- [4] J. ZAHAVI, J. HAZAN, *Plating and Surface Finishing*, 70 (2) (1983).
- [5] Document Motoren und Turbinen Union MTU norme MTV403 (Octobre 1983).
"Protection contre l'usure des pièces soumises à des températures élevées
par des revêtements avec des particules dispersées".
- [6] M. BUSSON, M. PERINAUD
Colloque Innovations Technologiques dans le Traitement de Surface,
Paris, 9 décembre 1981.
- [7] D.J. KENTON
Inter J. Powder Metallurgy and Powder Technology, 19, 186 (1983).
- [8] M. GUGLIEMI, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (8), 1009-1012 (1972).
- [9] C. BUELENS, Thèse, Katholieke Universiteit te Leuven (1984).

CHAPITRE I

- [10] G.F. BIDMEAD, G.R. DAVIES, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 56, 97-106 (1978).
- [12] W. METZGER, T.H. FLORIAN, *Metaloberfläche*, 34 (7), 67-72 (1980).
- [13] T.W. TOMASZEWSKI, L.L. TOMASZEWSKI, H. BROWN
Plating, 56, 1234-1239 (1969).
- [14] G.C. PINI, J. WEBER
Proceedings 9th World Congress on Metal Finishing, Amsterdam (1976).
- [15] T. HAYASHI, N. MAEDA, N. FURUKAWA, *Metal Finishing*, Amsterdam (1976).
- [16] F.K. SAUTTER, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (6), 557-560 (1963).
- [17] J.P. CELIS, J.R. ROOS, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (10) (1977).

- [18] T. SADOWSKA-MAZUR, M. WARWICK, R. WATKER
Trans. Inst. Metal Finishing, 64, 142-148 (1986).
- [19] E.S. CHEN, G.R. LAKSHMINARAYANAN, F.K. SAUTTER
Met. Trans., 2 (4) 937-942 (1971).
- [20] J. FOSTER, B. CAMERON, Trans. Inst. Metal Finishing, 54, 178 (1976).
- [21] T.W. ANDERSEN, C.H. PITT, L.S. LIVINGSTON
J. Appl. Electrochem., 13, 429-438 (1983).
- [22] D.W. SNAITH, P.D. GROVES, Trans. Inst. Metal Finishing, 51, 27-32 (1973).
- [23] A.M.J. KARIAPPER, J. FOSTER
Trans. Inst. Metal Finishing, Vol.52, 87-91 (1974).
- [24] C.C. LEE, C.C. WAN, J. Electrochem. Soc., 135, 9131 (1988).
- [25] W. METZGER, H.H. TOMBRINK, Proceedings of Interfinish., 67-72 (1972).
- [26] P.W. MARTIN, R.V. WILLIAMS, Proceedings Interfinish., 182-188 (1964).
- [27] R. NARAJAN, B.H. NARAYANA, J. Electrochem. Soc., 128 (8) 1704-1708 (1981).
- [28] M. FOISSY, Rapport P.S.A. (1987).
- [29] C. BUELENS, J.P. CELIS, J.R. ROOS, J. Appl. Electrochem., 13, 541-548 (1983).
- [30] C. WHITE, J. FOSTER, Trans. Inst. Metal Finishing, 59, 8 (1981).
- [31] M.E. GRAZEN, Brevet US P.O. n° 3, 168, 457 (1965).
- [32] N. MASUKO, K. MUSHIAKE
Journal of the Met. Finishing Soc. of Japan, 128 (10) (1977).
- [33] M. RUIMI, Mémoire C.N.A.M. : Contribution à la mise au point d'un revêtement électrolytique d'alliage Nickel-Cobalt avec ou sans addition de particules céramiques.
- [34] R.S. SAIFULLIN, R.G. KHALILOVA, J. Appl. Chemistry of USSR, 43 (6) (1970).

CHAPITRE II

- [35] V.G. LEVICH, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, N.J. (1962).
- [36] C. GABRIELLI
Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis. Monographie éditée par Solartron Schlumberger (1980).
- [37] R. WIART, Application des Mesures d'Impédance à l'étude du Mécanisme de l'Electrocristallisation des métaux et alliages.
3e Forum sur les Impédances Electrochimiques, Montrouge (1988).
Texte intégral dans le Volume Spécial pp.3-34.

- [38] C. GABRIELLI, F. HUET, R. WIART, J. ZOPPAS-FERREIRA
4e Forum sur les Impédances Electrochimiques,
Montrouge, 22 Novembre 1990, p.123.
- [39] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, *Electrochim. Acta*, 31, 1025 (1987).
- [40] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, *Electrochim. Acta*, à paraître.
- [41] F. HUET, Thèse d'Etat, Paris (1984).
- [42] M. SAHAR, Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 (1988).

CHAPITRE III

- [43] P.T. SHAFFER, *Acta Crystallogr.*, B25, 477 (1969).
- [44] M. VON SMOLUCHOWSKI, *Handbuch der Electricität und des Magnetismus*,
Vol.2, Barth, Leipzig (1921).
- [45] Notice Technique Ibidem CO. Ltd, B_004.500, (1 avril 1987).
- [46] K. MEGURO, T. USHIDA, T. HIRAOKA, K. ESUMI,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 89-94, (1987).
- [47] N. DESBOIS, D.E.A. Chimie Physique, Université de Franche-Comté (1988).

CHAPITRE IV

- [48] R. WIART, Thèse d'Etat, Paris (1968).
- [49] I. EPELBOIN, M. JOUSSELIN, R. WIART, *J. Electroanal. Chem.*, 119, 61-71 (1981).
- [50] P.K. ANDERSEN, R.H. MULLER, C.W. TOBIAS
J. Electrochem. Soc., 136 (2), 390 (1989).
- [51] A. CAPRANI, A. AMBARI, C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET,
M.M. de FICQUELMONT-LOIZOS, M. NAKACHE,
Proc. IX Int. Congress on Rheology, Mexico (1984).
- [52] P.J. SONNEVELD, W. VISSCHER, E. BARENDRECHT
J. Appl. Electrochem., 12, 563 (1990).
- [53] M. DE FICQUELMONT-LOIZOS, L. TAMISIER, A. CAPRANI
J. Electrochem. Soc., 135 (3), 626-642 (1988).
- [54] S. PRAGER, *Physica*, 29, 129 (1963).
- [55] R.A. MASHELKAR A. DUTTA, *Chem. Eng. Sci.*, 37, 969 (1982).
- [56] R.W. WATKINS, C.R. ROBERTSON, A. ACRIVOS
Int. J. Heat Mass Transfer, 19, 693 (1976).

CHAPITRE V

- [57] J. VISSER, Rept. Progr. Chem., 53, 714 (1968).
- [58] Documentation Commerciale Rhône Poulenc "Rhodopol : Gomme Xanthane qualité industrielle".
- [59] T. Jr. ALFREY, E.F. GUINEC
"Rheology" Einrich, Academic Press, T.I. p.38 (1956).
- [60] B. TRIBOLLET, Thèse d'Etat, Paris VI (1978).

ANNEXE 1

- [61] G.K. BATCHELOR
"An introduction to fluid dynamics", Cambridge University Press (1967).
- [62] Cours de P. BOTHOREL, "Introduction à l'étude des émulsions",
Centre de Recherche Paul Pascal (CNRS), 33405 Talence Cedex.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
PREFACE	1
CHAPITRE I : TRAVAUX ANTERIEURS	7
Preliminaire	7
I.1. Resultats anterieurs	7
I.1.1. Phase dispersée	9
I.1.1.1. Concentration en particules dans le bain	9
I.1.1.2. Granulométrie des particules solides	10
I.1.1.3. Conductivité	11
I.1.1.4. La charge de la particule	12
I.1.2. Phase continue	15
I.1.2.1. pH	16
I.1.2.2. Effet des anions	18
I.1.2.3. Effet d'additifs	18
I.1.3. Conditions d'élaboration des revêtements composites	22
I.1.3.1. Influence de la densité de courant	22
I.1.3.2. Influence de la température	26
I.1.3.3. Influence des conditions d'agitation	27
I.1.4. Bilan des travaux antérieurs	31
I.2. Principaux modèles	32
I.2.1. Modèle de Saifulin et Kahlilova (1968)	32
I.2.2. Modèle de Gugliemi (1971)	33
I.2.2.1. Présentation	33
I.2.2.2. Validation	35
I.2.2.3. Commentaires	38
I.2.3. Modèle de Foster et Kariapper	39
I.2.3.1. Présentation	39
I.2.3.2. Validation et commentaires	41
I.2.4. Modèle de Buelens, Celis et Roos (1983)	42
I.2.4.1. Introduction	42
I.2.4.2. Modèle mathématique	43
I.2.4.2.1. Calcul de P	44
I.2.4.2.2. Calcul de N	45
I.2.4.3. Validation	46
I.2.4.4. Commentaires	48

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	51
II.1. Montage électrochimique	51
II.2. Méthodes d'analyse de la composition	55
II.2.1. Analyse chimique	55
II.2.1.1. Dosage de SiC	55
II.2.1.2. Dosage de CaF ₂	55
II.2.2. Etude de la morphologie et de la composition superficielle par microscopie électronique à balayage	55
II.3. Autres méthodes d'investigation	57
II.3.1. Mesure d'impédance électrochimique	57
II.3.2. Mesure de bruits électrochimiques	61
II.3.2.1. Principe	61
II.3.2.2. Mesure	63
II.3.3. Microscopie électronique en transmission	64
II.3.4. Diffraction de rayons X	64
CHAPITRE III : ELABORATION DE REVETEMENTS COMPOSITES Ni-SiC et Ni-CaF₂	67
III.1. Elaboration de revêtements Ni-SiC	67
III.1.1. Analyse physicochimique des poudres de SiC	67
III.1.1.1. Aspect	67
III.1.1.2. Composition chimique	68
III.1.1.3. Analyse radiocristallographique	68
III.1.1.4. Morphologie	69
III.1.1.5. Granulométrie	71
III.1.1.6. Surface spécifique	71
III.1.1.7. Charge de surface	71
III.1.1.8. Analyse SIMS	73
III.1.1.8.1. Oxygène	73
III.1.1.8.2. Carbone	75
III.1.1.8.3. Silicium	75
III.1.1.8.4. Conclusion	75
III.1.2. Effet de l'origine du SiC sur le taux d'incorporation	75
III.1.3. Discussion et conclusion	78
III.1.3.1. Discussion	78
III.1.3.2. Conclusion	79
III.1.4. Validité du modèle de Gugliemi	80
III.1.5. Etude de la structure d'un dépôt Ni-SiC	86
III.1.6. Conclusion	86
III.2. Elaboration de revêtements composites Ni-CaF ₂	87
III.2.1. CaF ₂	87
III.2.2. Fabrication de revêtements Ni-CaF ₂	88
III.3. Conclusion	89

CHAPITRE IV : CARACTERISATION IN-SITU DE LA COUCHE DE PARTICULES ADSORBÉES	91
IV.1. Courbe de polarisation	91
IV.2. Impédance électrochimique	93
IV.3. Analyse des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte en présence de SiC	96
IV.3.1. Mise au point des conditions expérimentales	96
IV.3.1.1. Comparaison des spectres ψ_{Re}	98
IV.3.1.2. Comparaison des spectres ψ_V	99
IV.4. Influence des particules sur les fluctuations de R_e	100
IV.4.1. Résultats	100
IV.4.2. Interprétation	101
IV.5. Influence des suspensions sur le transport de matière des espèces ioniques	104
IV.5.1. Introduction	104
IV.5.2. Conditions expérimentales	105
IV.5.3. Résultats expérimentaux	105
IV.5.3.1. SiC	105
IV.5.3.1.1. Résultats	105
IV.5.3.2. CaF ₂	109
IV.5.3.2.1. Résultats	109
IV.5.3.3. Conclusion	111
IV.6. Conclusion	111
 CHAPITRE V : INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES	 113
V.1. Validation du modèle de Gugliemi pour différentes vitesses de rotation	113
V.2. Etude détaillée de l'effet de la vitesse de rotation sur le taux d'incorporation	118
V.2.1. $\alpha = f(\omega)$	118
V.2.1.1. Régime laminaire	118
V.2.1.2. Régime turbulent	121
V.2.2. Répartition radiale de SiC	121
V.2.2.1. Influence de la vitesse de rotation	124
V.2.2.2. Influence de la concentration	126
V.2.2.3. Influence de la densité de courant	126
V.3. Influence de la granulométrie	128
V.3.1. Introduction : Caractérisation des suspensions	128
V.3.2. Influence de la granulométrie sur le taux d'incorporation $\alpha = f(a)$	129
V.3.3. Répartition radiale de SiC en fonction de a	130
V.3.4. Influence de la granulométrie sur la courbe $\alpha = f(l)$	134

V.4.	Influence d'un additif rhéofluidifiant : Electrodeposition de Ni-SiC en présence de gomme xanthane	136
V.4.1.	Mise en solution et caractérisation des solutions de Rhodopol	136
V.4.1.1.	Introduction	136
V.4.1.2.	Viscosité d'une solution de Rhodopol	137
V.4.1.3.	Comportement du fluide en électrode tournante	139
V.4.1.4.	Vieillessement d'une solution de Rhodopol	140
V.4.2.	Electrocristallisation du Nickel-Rhodopol	140
V.4.3.	Effet du Rhodopol sur le taux d'incorporation du SiC dans la matrice de nickel	142
V.4.3.1.	Mise au point des conditions expérimentales	142
V.4.3.2.	Composition et structure des dépôts de Ni-SiC Rhodopol	142
V.4.3.3.	Répartition radiale du SiC	144
	a) Particules microniques	144
	b) Particules submicroniques	146
V.4.3.4.	Influence de la vitesse de rotation sur le taux d'incorporation de SiC	147
V.4.3.5.	Conclusion	148
V.5.	Discussion	148
V.5.1.	Phase d'approche : le rôle moteur de l'inertie	149
V.5.2.	Phase d'adsorption	152
V.5.3.	Phase de fixation	154
CONCLUSION		157
ANNEXE I : QUELQUES ELEMENTS DE PHYSIQUE DES SUSPENSIONS		161
	Introduction	161
	I. La sédimentation	162
	II. La coagulation	164
	III. Rhéologie des suspensions	168
ANNEXE II : ECOULEMENT D'UN LIQUIDE NEWTONIEN A PROXIMITE D'UN DISQUE TOURNANT		169
REFERENCES		173
SOMMAIRE		177