



HAL
open science

Sur un dispositif d'étude des propriétés ferro-magnétiques d'un dépôt au cours de l'électrocristallisation

Guy Guesnier

► **To cite this version:**

Guy Guesnier. Sur un dispositif d'étude des propriétés ferro-magnétiques d'un dépôt au cours de l'électrocristallisation. Chimie. Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1965. Français. NNT : . tel-04737875

HAL Id: tel-04737875

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04737875v1>

Submitted on 15 Oct 2024

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 - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

T H E S E S

présentées

pour l'obtention du titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Guy GUESNIER

1ère thèse : "Sur un dispositif d'étude des propriétés
ferromagnétiques d'un dépôt au cours de
l'électrocristallisation".

2ème thèse : "Emploi des calculateurs numériques dans la
conduite automatique des Centrales Electriques".

Soutenues le 19.02.1965 devant la Commission d'Examen

Président : FREYMANN

Examineurs : (TALBOT
(EPILBOIN

I N T R O D U C T I O N

Les propriétés magnétiques d'un métal sont étroitement liées à certaines caractéristiques physiques de ce métal : pureté, homogénéité, contraintes internes. Aussi l'étude du cycle d'hystérésis d'un dépôt électrolytique ferromagnétique en fonction des conditions d'électrolyse peut-elle apporter d'utiles renseignements sur le mécanisme de l'électrocrystallisation.

Pour être pleinement efficace, cette étude devra être suffisamment rapide pour permettre un nombre élevé de mesures dans un laps de temps relativement bref ; il est en effet indispensable de pouvoir faire une série complète d'expériences sans avoir à tenir compte du vieillissement de la solution électrolytique.

L'objet de ce mémoire est la description d'un dispositif de tracé du cycle d'hystérésis d'un dépôt ferromagnétique au cours même de l'électrolyse. Outre la rapidité des mesures, ce montage offre l'avantage d'éviter toute manipulation de l'échantillon entre le début de l'électrolyse et la fin des mesures et permet de suivre l'évolution du cycle d'hystérésis avec l'épaisseur du dépôt.

Le métal étudié est déposé sur un fil de cuivre rectiligne baignant dans l'électrolyte et constituant la cathode de la cellule d'électrolyse ; un courant alternatif sinusoïdal d'intensité et de fréquence convenables parcourt le fil et il apparaît, entre les deux extrémités de celui-ci, une d.d.p. contenant un terme d'induction non sinusoïdal e_0 . Le cycle d'hystérésis est obtenu à partir de cette d.d.p.

convenablement traitée.

Un dispositif de même principe a déjà été utilisé récemment, mais son application se limitait alors à l'étude de matériaux à faible champ coercitif et forte rectangularité, du type Permalloy ; nous l'avons adapté au tracé du cycle d'hystérésis du nickel, cycle à coercitif élevé et faible rectangularité.

Le champ magnétique alternatif de mesure est alors limité, en amplitude, par l'échauffement de la cathode, échauffement créé par le courant alternatif. Une étude de l'influence de cette élévation de température sur les courbes courant-tension nous a permis de définir des conditions expérimentales compensant dans une certaine mesure, cette influence.

Nous avons mis au point une méthode de tracé ne nécessitant pas, comme le dispositif précédemment mentionné, la totale saturation du matériau étudié, saturation que l'échauffement nous a rarement permis d'atteindre. Le champ magnétique étant variable à l'intérieur du dépôt et fonction de l'épaisseur, nous avons déterminé quelles étaient les lois de variation d'une part de ce champ avec l'épaisseur, d'autre part de l'épaisseur avec la durée de l'électrolyse, que celle-ci soit effectuée à potentiel d'électrode ou à densité de courant constante. Dans ce dernier cas, nous avons fait suivre à l'intensité du courant d'électrolyse la même loi de variation que l'épaisseur.

Nous avons utilisé ce dispositif pour l'étude de l'influence, sur les caractéristiques magnétiques d'un dépôt de nickel, de deux types d'inhibiteurs organiques : les alcools acétyléniques et les sulfonates, et nous rapporterons ici les résultats obtenus avec le butyne-2 diol-1.4 et la saccharine. Nous avons pu montrer que ces deux corps modifiaient de façons

totallement opposées le cycle d'hystérésis, le premier l'aplatissant considérablement, le second accentuant au contraire sa rectangularité.

En comparant cette influence à celle d'un traitement thermique, nous avons pu montrer l'étroite corrélation existant entre les contraintes internes et l'allure du cycle d'hystérésis et, en particulier, l'induction magnétique et confirmer l'énorme influence des adjuvants organiques sur ces contraintes internes.

C H A P I T R E I

GENERALITES

L'électrocristallisation, ou phénomène par lequel un métal cristallise à partir de ses sels sous l'action d'un champ électrique, rencontre de nombreuses applications dans le domaine technique mais son mécanisme reste encore assez obscur.

Son processus est affecté par de nombreux paramètres [1] (les chiffres entre crochets renvoient aux références bibliographiques se trouvant à la fin du mémoire) auxquels sont étroitement liés, d'une part, un élément purement électrochimique, la tension d'électrode, d'autre part, les caractéristiques physiques des dépôts obtenus.

La tension d'électrode V_c , ou différence de potentiel électrode électrolyte, définit la nature de la réaction à l'électrode alors que la densité de courant δi_c en caractérise la vitesse. Aussi les courbes $(\delta i_c, V)$ ou, lorsque la superficie de l'électrode est connue, les courbes courant-tension, sont elles, pour l'électrochimiste, un puissant moyen d'étude de la cinétique des phénomènes à l'électrode. Ces courbes peuvent être tracées point par point ou de façon continue, la variable indépendante étant généralement soit la densité de courant (tracé galvanostatique) [2][3], soit la tension d'électrode (tracé potentiostatique) [4]. Ces deux méthodes de tracé ne sont pas toujours équivalentes, l'allure des courbes pouvant être différente suivant le choix de la variable indépendante ou de la vitesse de tracé ; il importe donc de bien préciser la méthode employée.

Les caractéristiques physiques, plus ou moins affectées par l'un ou plusieurs des paramètres précédents [1] sont extrêmement nombreuses ; citons par exemple ; la structure ou l'orientation cristalline [5] à [10], l'état de surface [11] à [16], la résistivité électrique [17], l'adhérence [18], les propriétés mécaniques (dureté, résistance à la traction, module d'Young) [17] à [19] (contraintes internes) [20] à [24], et principalement pour les ferromagnétiques, les propriétés magnétiques [25] à [29]. Ces dernières n'ont fait l'objet que de relativement peu d'études de la part des électrochimistes. Si nombre de chercheurs se sont attachés, par des méthodes électrolytiques, à obtenir des métaux de caractéristiques magnétiques données, peu ont cherché, grâce à des mesures magnétiques, à étudier le mécanisme de l'électrocristallisation.

Certaines propriétés magnétiques, tel le cycle d'hystérésis, peuvent pourtant être utiles dans l'étude de ce mécanisme. On sait en effet que certaines caractéristiques magnétiques d'un métal, telles que le champ coercitif, la perméabilité, les pertes par hystérésis, sont très sensibles aux variations de structure d'un métal ou aux contraintes auxquelles il est soumis. Toute influence des conditions d'électrolyse sur le dépôt électrolytique pourra donc se traduire par une modification du cycle d'hystérésis magnétique de ce dépôt.

Solénoïde ou bobines en position d'Helmutz, associés à un magnétomètre ou un intégrateur électronique constituent les dispositifs les plus fréquemment utilisés pour tracer les cycles d'hystérésis statiques ou dynamiques de matériaux ferromagnétiques de faibles dimensions [31][32]. Etant donné, d'une part la nécessité d'effectuer un grand

nombre de mesures afin de pouvoir évaluer avec suffisamment de précision l'influence, sur le cycle d'hystérésis, d'un paramètre quelconque, d'autre part, le vieillissement des solutions électrolytiques, vieillissement qui, à lui seul, peut entraîner une évolution du cycle d'hystérésis, il est indispensable de disposer d'une méthode de mesure rapide, donc de tracer le cycle d'hystérésis dynamique du dépôt. La rapidité de la mesure sera encore accrue si le tracé du cycle peut être réalisé immédiatement après électrolyse, sans qu'aucune manipulation de l'échantillon ne soit nécessaire ; cette mesure in situ offre de plus l'avantage d'étudier le dépôt dans les conditions mêmes où il a été obtenu, sans risque de chocs ou de déformations mécaniques susceptibles de modifier ses propriétés magnétiques.

Les méthodes usuelles de tracé dynamique du cycle d'hystérésis ne sont pas particulièrement adaptées à une telle mesure ; en effet, que le champ magnétique soit créé par un solénoïde ou par deux bobines plates en position d'Helmutz, ces méthodes nécessitent la présence, au voisinage immédiat de l'échantillon, d'une bobine de prélèvement. Pour éviter de perturber l'électrolyse il est nécessaire, pendant le dépôt, d'éloigner la bobine de l'échantillon. Il en résulte une perte de temps et une source de complexité dans le montage, complexité accrue par la présence de l'électrolyte.

Aussi avons nous été amenés à utiliser un dispositif ne nécessitant pas une telle bobine et dans lequel aucune manipulation n'est nécessaire entre le début de l'électrolyse et la mesure.

Le principe de ce dispositif, proposé pour la première fois, à notre connaissance, par H. NUSSBAUMER et C. Le MEHAUTE [33] pour l'étude de ferronickels à très faible

champ coercitif et cycle d'hystérésis rectangulaire, fera l'objet du prochain chapitre. Dans le troisième, nous aborderons l'étude du nickel, métal à champ coercitif relativement élevé et cycle d'hystérésis très aplati, et pour lequel a été conçu le dispositif décrit dans le chapitre quatre. Les conditions expérimentales seront étudiées dans les chapitres cinq et six. Enfin, dans le dernier chapitre, nous exposerons quelques uns des résultats que nous avons obtenus.

C H A P I T R E II

PRINCIPE DE MESURE

Le métal dont on désire connaître le cycle d'hystérésis est déposé électrolytiquement sur un fil de cuivre rectiligne parcouru par un courant alternatif sinusoïdal i d'amplitude constante. Ce courant crée, autour du fil, un champ magnétique circulaire h , de même fréquence que i et en phase avec lui. Ce champ engendre, dans le dépôt, un flux \emptyset , et les variations de \emptyset donnent naissance, dans le fil, à une force électromotrice d'induction $e_o = -k \frac{d\emptyset}{dt}$.

Si l'on peut séparer cette f.e.m. il suffit alors, après intégration, de l'appliquer sur la voie verticale d'un oscilloscope cathodique dont la voie horizontale est attaquée par une tension en phase avec le champ h , pour obtenir, sur l'écran, la courbe $k\emptyset = F_1(k_1 h)$ ou, si k et k' sont connus par étalonnage, $\emptyset = F(h)$.

Il est alors possible, en déterminant par exemple à partir de la loi de Faraday, l'épaisseur du dépôt à l'instant de la mesure, de tracer le cycle $M = f(h)$ (M étant l'aimantation du dépôt) et de connaître les trois valeurs caractéristiques :

- M_M aimantation maximum (égale à l'aimantation à saturation M_S si l'échantillon est entièrement saturé)
- M_R aimantation rémanente
- H_C champ coercitif.

Pour connaître e_o , il est nécessaire de mesurer la différence de potentiel v_1 entre les extrémités du fil, ou, puisque cette mesure est délicate du fait de la présence de

l'électrolyte, entre deux points A et B voisins de ces extrêmités

Cette ddp v_1 est égale à

$$v_1 = v_o + e$$

expression dans laquelle

$$v_o = R_o i + L_o \frac{di}{dt}$$

avec : R_o - résistance propre du dipôle AB,
 L_o self inductance propre du dipôle AB et e et e_o si l'impédance Z de la partie du circuit d'alimentation extérieure au dipôle AB est suffisamment élevée devant celle du dipôle pour que le courant délivré par e_o dans le circuit d'alimentation soit négligeable.

Ce circuit peut alors être schématisé selon la figure 1 dans laquelle :

E : source du courant alternatif i

R : résistance du fil recouvert de dépôt

L : self inductance du fil recouvert de dépôt

R' : résistance du dipôle AB excepté celle du fil

L' : self inductance du dipôle AB excepté celle du fil

e_o : f.e.m. d'induction

Z : impédance de la partie du circuit extérieur au dipôle AB

$$\text{avec } R_o = R + R'$$

$$L_o = L + L'$$

En supposant le circuit d'alimentation tel que l'on ait toujours $e \approx e_o$ il vient :

$$v_1 = v_o + e_o$$

ou, puisque le courant i est sinusoïdal donc de la forme $i = I\sqrt{2} \cos \omega t$,

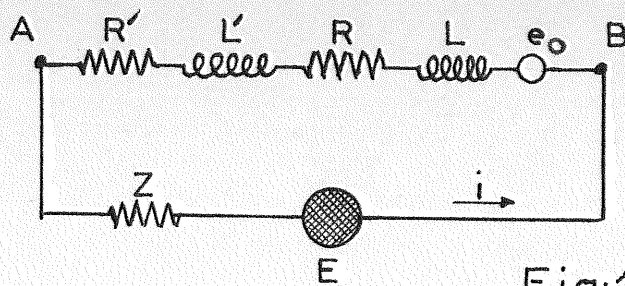
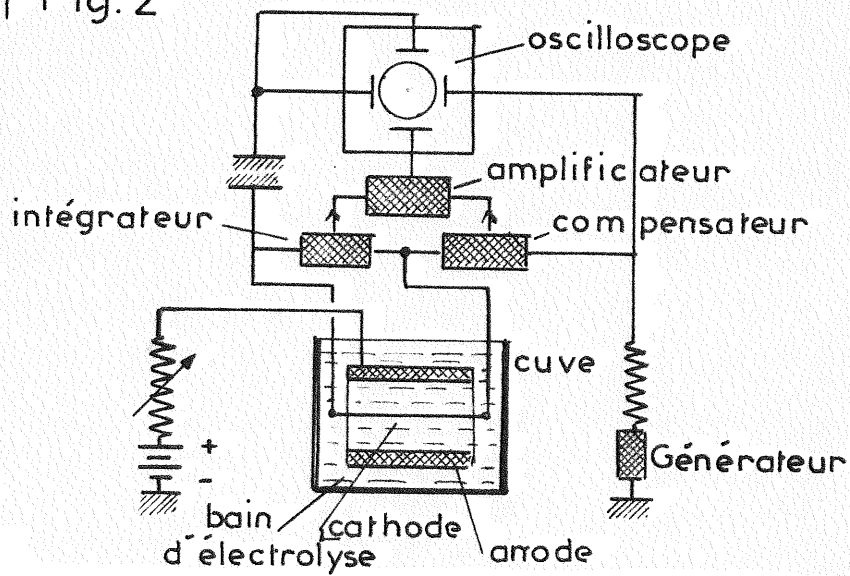


Fig:1

Fig:2



$$v_1 = R_o I \sqrt{2} \cos \omega t + L_o \omega I \sqrt{2} \sin \omega t + e_o$$

$$= V_o \sqrt{2} \cos(\omega t + \varphi_o) + e_o$$

avec $V_o = \sqrt{R_o^2 + L_o^2 \omega^2} I$ $\text{tg } \varphi_o = \frac{L_o \omega}{R_o}$

et il est donc indispensable, pour mesurer e_o , d'éliminer, par compensation, la tension $v_o = V_o \sqrt{2} \cos(\omega t + \varphi_o)$

Compensation de v_o

Avant d'en aborder l'étude de façon détaillée, nous allons reproduire l'exposé de H. NUSSBAUMER et C. Le MEHAUTE concernant le principe de leur dispositif :

....."On fait passer dans le fil un courant alternatif de fréquence 30 KHz. La tension qui apparaît entre ses deux extrémités attaque un intégrateur par l'intermédiaire de circuits de compensation. La tension de sortie du fil, après intégration, est envoyée sur les plaques verticales d'un oscilloscope. Les plaques horizontales sont attaquées par une tension proportionnelle au courant qui traverse le fil (fig.2)....La tension qui apparaît aux bornes du fil est donnée par l'équation :

$$e = 10^{-8} \times \frac{d\varnothing}{dt} + Ri + L \frac{di}{dt}$$

"L et R étant respectivement l'inductance et la résistance du fil. Cette tension est envoyée sur un circuit intégrateur par l'intermédiaire d'un transformateur à large bande. L'entrée de l'amplificateur est donc attaquée par une tension

$$V = k10^{-8} \times \varnothing(t) + Li + kR \int i dt$$

" Comme les plaques de l'oscilloscope doivent être attaquées par une tension proportionnelle à $\varnothing(t)$, il est nécessaire d'opposer à la tension V la tension

$$V_1 = kLi + kR \int i dt$$

" Pour obtenir ce résultat, on dispose de deux transformateurs de courant T_1 et T_2 qui délivrent une tension proportionnelle au courant traversant le fil. La tension de sortie du transformateur T_1 est opposée à celle du fil et, par suite, est intégrée par le circuit $R_1 C_1$. Cette tension permet donc de compenser la chute de tension résistive du fil. La tension de sortie du transformateur T_2 est opposée à V ; elle permet donc de compenser la chute de tension inductive du fil...."

Afin de déterminer les limites d'utilisation de cette méthode de mesure et son application à l'étude de l'électrocristallisation du nickel, nous avons étudié plus en détail le problème de la compensation de v_0 .

Si la tension v_0 restait constante tout au cours de l'électrolyse et égale à sa valeur avant celle-ci, il suffirait, pour obtenir e_0 , d'annuler, avant dépôt, la d.d.p. v_1 , alors égale à v_0 , en lui opposant une tension constante v'_0 telle que $v_0 - v'_0 = 0$ et ce, par exemple, grâce à la méthode précédente.

Malheureusement, R_0 et L_0 , donc v_0 , sont à priori, fonction de l'épaisseur du dépôt.

En effet, si R' et L' restent constants, R et L diminuent :

R est donné par :

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

avec R_1 résistance du fil de cuivre

R_2 résistance du dépôt

$$R_1 = \rho_1 \frac{l}{s_1} = \rho_1 \frac{l}{2\pi r_1^2} \quad \text{avec : } \rho_1 : \text{résistivité du cuivre}$$

l : longueur du fil de cuivre recouverte de dépôt

r_1 : rayon du fil de cuivre

$$R_2 = \rho_2 \frac{1}{s_2} = \rho_2 \frac{1}{\pi[(r_1 + \varepsilon)^2 - r_1^2]} = \rho_2 \frac{1}{\pi(2r_1 + \varepsilon)\varepsilon}$$

avec ρ_2 : résistivité du métal déposé

ε : épaisseur du dépôt à un instant t

d'où
$$R = \frac{\rho_1 \rho_2^2}{\pi[r_1^2 \rho_2 + (2r_1 + \varepsilon)\varepsilon \rho_1]}$$

expression qui diminue quand ε croît.

- L , beaucoup plus mal défini, peut être cependant déterminé approximativement par la formule classique :

$$L_{\mu H} = 0,002 l_{cm} \left[2,3 \log_{10} \frac{2l}{(r_1 + \varepsilon)} - 1 \right]$$

et est également une fonction inverse de ε .

Si l'on désigne par ΔR_0 la variation de R_0 en cours d'électrolyse, il est permis, suivant les valeurs relatives de R et R_0 , L et L_0 , d'envisager cinq cas :

1°)
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta R_0}{R_0} \lll 1 \\ \frac{\Delta L_0}{L_0} \lll 1 \end{array} \right.$$

2°)
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta R_0}{R_0} \lll 1 \\ \frac{\Delta L_0}{L_0} \ll 1 \end{array} \right.$$

3°)
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta R_0}{R_0} \ll 1 \\ \frac{\Delta L_0}{L_0} \lll 1 \end{array} \right.$$

4°)
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta R_0}{R_0} \ll 1 \\ \frac{\Delta L_0}{L_0} \ll 1 \end{array} \right.$$

et tels que

$$\frac{L_0 \omega}{R_0} = \operatorname{tg} \varphi_0 = \text{cte}$$

5°)
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta R_0}{R_0} \ll 1 \\ \frac{\Delta L_0}{L_0} \ll 1 \end{array} \right.$$

La condition $\frac{\Delta R_o}{R_o} \ll 1$, qui entraîne $R' > R$ est pratiquement irréalisable, comme nous le verrons ultérieurement ; les deux premiers cas sont donc éliminés. La troisième conduit à $L_o \omega$ constant durant l'électrolyse donc à $V_o \sqrt{2} \sin \varphi_o = \text{constante}$; seul $V_o \sqrt{2} \cos \varphi_o$ varie. Dans le quatrième cas, seul $V_o \sqrt{2}$ diminue ; enfin le cinquième est le cas général.

Pour comprendre l'intérêt que peuvent présenter les cas 3 et 4 il nous faut tout d'abord exposer quelles solutions il convient d'adopter pour assurer la compensation de v_o .

Nous avons vu que :

$$v_1 = v_o + e_o$$

e_o est périodique sans être sinusoïdal à cause de l'hystérésis du dépôt. Décomposons la en série de Fourier. Il vient :

$$e_o = \sum_{n=1}^n e_{a_n} \cos n\omega t + \sum_1^n e_{b_n} \sin n\omega t + \text{cte}$$

$$v_1 = V_o \sqrt{2} \cos \varphi_o \cos \omega t + V_o \sqrt{2} \sin \varphi_o \sin \omega t + \sum_1^n e_{a_n} \cos n\omega t + \sum_1^n e_{b_n} \sin n\omega t$$

à une constante près.

$$= (V_o \sqrt{2} \cos \varphi_o + e_{a_1}) \cos \omega t + (V_o \sqrt{2} \sin \varphi_o + e_{b_1}) \sin \omega t + \sum_2^n e_{a_n} \cos n\omega t + \sum_2^n e_{b_n} \sin n\omega t$$

Pour compenser v_o il faut opposer à v_1 soit une tension $v'_o = V'_o \sqrt{2} \cos (\omega t + \varphi'_o)$, réglable en amplitude et en phase, soit deux tensions $v'_1 = V'_1 \sqrt{2} \cos \omega t$ et $v'_2 = V'_2 \sqrt{2} \sin \omega t$ respectivement en phase et en quadrature avec l'intensité, réglables en amplitude.

La tension résultante est alors :

$$v_r = [V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 + e_a - \underset{\text{(ou } V_1 \sqrt{2})}{V'_0 \sqrt{2} \cos \varphi'_0}] \cos \omega t$$

$$+ [V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 + e_b - \underset{\text{(ou } V_2 \sqrt{2})}{V'_0 \sqrt{2} \sin \varphi'_0}] \sin \omega t$$

$$+ \sum_2^n e_{a_n} \cos n\omega t + \sum_2^n e_{b_n} \sin n\omega t$$

et pour que v_r soit identique à e_0 le réglage du signal de compensation doit être tel que l'on ait simultanément :

$$V_0 \cos \varphi_0 = V'_0 \cos \varphi'_0 \text{ (ou } V'_1)$$

$$V_0 \sin \varphi_0 = V'_0 \sin \varphi'_0 \text{ (ou } V'_2)$$

La mesure de $V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0$ et $V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0$ n'est pas possible en cours d'électrolyse. En effet, elle ne pourrait être faite qu'à une fréquence différente de celle du tracé du cycle, et avec un niveau du courant de mesure suffisamment faible pour que, à cette fréquence, la f.é.m d'induction soit alors négligeable, ce qui pose de délicats problèmes de filtrage et diminue la précision des mesures ; or, pour obtenir un réglage correct, $V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0$ et $V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0$ doivent être connus avec une grande précision, étant donné la faible valeur de e_0 . Par exemple, la tension v_0 apparaissant aux bornes d'un fil de résistance $0,3 \Omega$, parcouru par un courant de 4 Ampère Crête, a pour valeur 1,2 V Crête alors que la f.é.m induite due à un dépôt de nickel de 10μ recouvrant le fil est de l'ordre de 12 mV crête.

Pour que $v_r = v_0 + e_0 - v'_0$ soit égal à e_0 , à 10 % près, il est donc indispensable que la précision du réglage sur V'_0 soit meilleure que 1/100 et que le déphasage entre v_0 et v'_0 soit inférieur à $2^\circ 30'$.

Si l'on désire ajuster v'_0 d'après les valeurs mesurées de v_0 , ces dernières doivent donc être connues avec une précision extrême.

Une compensation basée sur une mesure précise de v_0 s'avérant donc particulièrement délicate il est pratiquement nécessaire de trouver des critères permettant un réglage correct de v'_0 avec uniquement l'aide de l'oscillographe.

Ces critères dépendront de l'allure du cycle d'hystérésis du matériau étudié.

Si l'on est certain, à priori, que le cycle que l'on va obtenir est celui d'un matériau totalement saturé, ce cycle d'hystérésis sera choisi comme critère.

C'est le cas des matériaux à faible champ coercitif et forte rectangularité (type Permalloy) et pour lesquels l'intensité maximum admissible dans le fil sans échauffement important est suffisante pour saturer totalement l'échantillon, tels que ceux étudiés par H. NUSSBAUMER et C. Le MEHAUTE.

La courbe $M = f(h)$ présente alors deux branches rectilignes horizontales, l'aimantation à saturation M_0 étant constante.

L'induction à saturation $B_s = M_s + \mu_0 H$ (nous avons dans nos formules, utilisé le système MKSA ; toutefois, le système CGS étant encore très employé dans la littérature, les résultats ont été aussi exprimés dans ce dernier système) est également constante si $M_s \gg \mu_0 H$, l'erreur étant au maximum de 1 % pour $M_s / \mu_0 H \gg 1,28$.

La courbe $\oint = F(h)$ présente donc également deux branches rectilignes horizontales et il devra en être de même, après compensation, de la courbe $\int v_r dt = F_0(h)$

Il y a deux conditions à remplir :

- 1) rendre les branches extrêmes du cycle linéaires
- 2) annuler leur pente

et l'on ne peut agir que sur deux paramètres :

$$\begin{array}{l} 1) v_0' \sqrt{V_2} \\ 2) \varphi_0' \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} 1) V_1' \\ 2) V_2' \end{array}$$

Il n'y a donc qu'une façon d'obtenir l'identité $F_0(h) \equiv F(h)$.

Dans le cas général où l'allure du cycle d'hystérésis est inconnue, il devient indispensable de réduire le nombre de paramètres.

Pour remplir cette condition, il suffit de choisir L' de telle sorte que φ_0 ou $V_0 \sin \varphi_0$ restent constants durant l'électrolyse, c'est-à-dire de se placer dans l'un des cas 3 ou 4 précédents. S'il est difficile d'avoir $\frac{L_0 \omega}{R_0} = \text{cte}$ durant tout le dépôt, il est par contre facile de rendre $L' \gg L$ car L est très petit ; il suffit d'introduire en série dans le circuit, entre les points A et B, quelques spires de fil. L_0 sera alors constante et si le courant i dans le circuit reste lui-même constant, $V_0 \sin \varphi_0 = \text{constante}$.

Seul $V_0 \cos \varphi_0$ variera durant l'électrolyse. La compensation devra donc être assurée par deux tensions v_1' et v_2' respectivement en phase et en quadrature avec i indépendantes l'une de l'autre, et réglables en amplitude.

La courbe $y = \int v_r dt = F_0(h)$ aura alors pour équations paramétriques :

a) avant dépôt et réglages (v_1' et v_2' quelconques)

$$\begin{cases} y = \int [V_0 \sqrt{V_2} \cos \varphi_0 - v_1' \sqrt{V_2}] \cos \omega t + [V_0 \sqrt{V_2} \sin \varphi_0 - v_2' \sqrt{V_2}] \sin \omega t \\ h = H \sqrt{V_2} \cos \omega t \end{cases}$$

soit, à une constante près :

$$\begin{cases} y = [V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 - V_1 \sqrt{2}] \sin \omega t + [V_2 \sqrt{2} - V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0] \cos \omega t \\ h = H \sqrt{2} \cos \omega t \end{cases}$$

b) Avant dépôt et après réglages $\begin{cases} V_1 \sqrt{2} = V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 \\ V_2 \sqrt{2} = V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 \end{cases}$

(2) $\begin{cases} y = 0 \\ h = H \sqrt{2} \cos \omega t \end{cases}$

c) au cours du dépôt $\begin{cases} V_1 \sqrt{2} \neq V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 \\ V_2 \sqrt{2} = V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 = \text{cte} \end{cases}$

(3) $\begin{cases} y = [V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 - V_1 \sqrt{2}] \sin \omega t + \int e_0 dt \\ h = H \sqrt{2} \cos \omega t \end{cases}$

Le système (3) est la superposition de la courbe $\int e_0 dt = F(h)$ et de l'ellipse d'axes oh et oy d'équation

$$\frac{h^2}{2H^2} + \frac{y_0^2}{2(V_0 \cos \varphi_0 - V_1)^2} = 1 \quad (4)$$

avec $y_0 = [V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 - V_1 \sqrt{2}] \sin \omega t$.

On pourrait envisager de maintenir également $V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0$ constant durant l'électrolyse, en rendant $R_1 > R_0$ et tel que $\frac{\Delta R}{R_0} \ll 1$ (cas N°1); mais R étant relativement élevé, cette condition conduirait, pour que $e \simeq e_0$, à augmenter également Z donc l'impédance globale du circuit et, pour une intensité donnée, la puissance du générateur. D'autre part, le niveau d'harmoniques aux bornes du dipôle AB, sensiblement proportionnel à R_0 , serait élevé et la

fraction subsistant après compensation risquerait d'être du même ordre que e_o .

Cette solution est donc à éliminer et le réglage de v_i en cours d'électrolyse devient nécessaire. Pour en lever l'incertitude, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1) la courbe $v_r = g_o(h)$, soit

$$v_r = [V_o \sqrt{2} \cos \psi_o - V_i \sqrt{2}] \cos \omega t + e_o = g_o(h)$$

est la superposition de $e_o = g_o(h)$ et de la droite de pente $[V_o \sqrt{2} \cos \psi_o - V_i \sqrt{2}]$

2) la courbe $\varnothing(h)$ passe par un extrémum au voisinage de $h = \pm H_M = \pm HV\sqrt{2}$

$$\text{Nous avons donc } \frac{d\varnothing}{dh}(h \approx \pm H_M) = 0$$

$$\text{Or } \frac{d\varnothing}{dh} = \frac{d\varnothing}{dt} \cdot \frac{dt}{dh}$$

$$\text{et par définition } \frac{d\varnothing}{dt} = -e_o = -g(h)$$

$$\text{donc } e_o \frac{dt}{dh}(h \approx \pm H_M) = 0$$

comme $\frac{dt}{dh}$ a une valeur finie pour $h \approx \pm H_M$, e_o est nul pour

ces valeurs.

Pour que v_r soit identique à e_o il suffit donc qu'il soit nul pour $h \approx \pm H_M$

$$\text{Nous avons bien alors } V_i = V_o \cos \psi_o$$

Nous voyons donc que si, dans le cas des matériaux à cycle rectangulaire, seule la courbe $F_o(h)$ suffit à assurer

un réglage correct, quelle que soit la méthode de compensation employée, et que, par conséquent, le dispositif proposé par H. NUSSBAUNER et C. Le BEHAUTE est, pour ce type de matériau, extrêmement valable, il est indispensable, dans le cas général, de prendre certaines précautions :

- compensation par deux tensions indépendantes v_1^i et v_2^i en quadrature, constance de la self L_0 pendant l'électrolyse, et d'avoir recours au tracé d'une seconde courbe $v_r = g_0(h)$

C H A P I T R E III

ETUDE DU NICKEL

Etant donné le nombre considérable de paramètres entrant en jeu au cours d'une électrolyse, il importe, lors de l'étude du mécanisme de l'électrocristallisation, de se limiter à des métaux purs. Or des trois métaux purs ferromagnétiques fer, nickel, cobalt, c'est le nickel qui s'obtient le plus facilement par électrolyse, les dépôts obtenus étant de haute pureté [17]. La solution électrolytique la plus employée est la solution de Watts contenant 300 g/l de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$), 35 g/l de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) et 40 g/l d'acide borique (H_3BO_3), la densité de courant étant généralement comprise entre 2 et 5 A/dm^2 ; la température de cet électrolyte est le plus souvent de 50°C , son pH de 4 à 5. La présence, dans cette solution électrolytique de très faibles quantités de certains composés organiques peut modifier profondément certaines caractéristiques du dépôt, telles son état de surface [16], ou l'importance de ses contraintes internes. Le rôle spécifique de ces corps et le mécanisme selon lequel ils agissent est encore très mal connu et nombre de chercheurs en ont entrepris l'étude.

C'est dans le cadre des recherches effectuées au laboratoire sur ce sujet, recherches portant principalement sur l'influence de deux séries de composés organiques, les alcools et les sulfonates, sur l'inhibition, le microprofil et la réflexion diffuse [34] [35], ^{que} nous avons choisi, pour nos études magnétiques, le nickel électrolytique.

L'induction à saturation du nickel massif est de l'ordre de 6 000 gauss et son champ coercitif de quelques oersteds, mais le nickel électrolytique, du fait qu'il n'a pas subi de traitement thermique présente un champ coercitif de l'ordre de 50 oersteds [29], soit 4 000 At/m ($1 \text{ At/m} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ œ}$) et qui peut atteindre 100 oersteds pour de faibles épaisseurs de dépôt, son induction à saturation étant identique à la précédente. Le cycle d'hystérésis n'étant pas, en général, rectangulaire, le champ magnétique nécessaire pour saturer l'échantillon doit souvent atteindre 400 oersteds, soit plus de 30 000 At/m. Deux facteurs principaux interviennent pour rendre pratiquement impossible l'obtention de tels champs avec un dispositif basé sur le principe précédemment décrit : la puissance thermique fournie au fil par effet Joule et le taux de distorsion du générateur de courant alternatif. Il est donc nécessaire, pour obtenir le cycle d'hystérésis de tracer également la courbe $v_r = g_o(h)$.

La puissance P fournie au fil par effet Joule est, par unité de longueur :

$$P = \frac{\rho}{2\pi r} I^2$$

avec ρ : résistivité du fil

r : rayon du fil

I : intensité efficace du courant.

Or le champ magnétique maximum H_M créé par un courant de valeur efficace I à la périphérie du fil de rayon r est

$$H_M = \frac{\sqrt{2} I}{2\pi r} \quad (\text{systeme M.K.S.A.})$$

donc

$$P = 2\pi r H_M^2$$

Pour un champ magnétique maximum donné à la périphérie du fil, la puissance P due à l'effet Joule est indépendante du rayon du fil.

Ainsi, pour créer, autour d'un fil de cuivre de 1m de longueur et de résistivité $\rho = 1,76 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}^2/\text{m}$ un champ magnétique H_M de 30 000 AT/m, il faut, pour éviter un échauffement important du fil, dissiper une puissance de 100 W, soit 24 cal/sec. Ce champ H_M conduit à un rapport $\frac{I}{r} = 30\,000 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi = 1,33 \cdot 10^5$

La dissipation de cette puissance est évidemment liée à la surface de contact fluide métal ; plus la surface latérale du fil sera petite, plus il s'échauffera. Augmenter la surface latérale conduit, pour obtenir un champ magnétique donné, à augmenter le courant ; or on est assez rapidement limité au point de vue intensité car le courant doit être délivré par un amplificateur électronique travaillant en dessous de sa puissance nominale pour ne présenter qu'un faible taux de distorsion, les harmoniques étant difficiles à éliminer par compensation.

Nous avons utilisé un amplificateur d'une puissance nominale de 30 watts efficaces et d'impédance de sortie voisine de 4 ohms. Il peut donc délivrer une intensité de l'ordre de 3 Ampères efficaces. Pour créer un champ H_M de 30 000 AT/m au voisinage du fil, le rayon r de ce dernier devrait donc être de 2,25/100 de mm. On conçoit aisément qu'il serait alors impossible de dissiper les 100 W de l'effet Joule, le flux thermique par mètre carré étant alors d'environ $6 \cdot 10^5 \text{ Kcal.h}$

Il faut toutefois remarquer qu'il est beaucoup plus facile d'évacuer la chaleur lorsque le fil baigne dans l'électrolyte que lorsqu'il est dans l'air ; dans le second cas,

en effet, l'échange thermique a lieu uniquement par convection (le faible diamètre du fil rendant le rayonnement négligeable) tandis que dans le premier, c'est la conduction qui prédomine [36].

Nous avons fixé à $\frac{5}{100}$ de mm le rayon du fil de cuivre, et à 4 ampères crête, soit 2,82 ampères efficaces, l'intensité du courant alternatif. Le champ magnétique maximum H_M à la périphérie du fil est alors de l'ordre de 12 750At/m soit 160.oe. L'échantillon n'est donc pas, en général, totalement saturé. La puissance fournie par effet Joule est alors de 18 W/m. Le fil rougit encore à l'air libre mais dans l'électrolyte un équilibre thermique s'établit rapidement. Un thermocouple cuivre constantan, placé en contact avec le fil nous a indiqué, à l'air libre, 160°C, et, dans l'électrolyte, 6° de plus que la température de ce dernier. A quelques dixièmes de millimètres du fil cet écart de température avait pratiquement disparu.

Nous avons été conduit à étudier l'influence de cet effet thermique sur les conditions électrochimiques de dépôt. Nous donnerons ultérieurement les résultats de cette étude.

C H A P I T R E I V

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental que nous avons réalisé comporte deux circuits, celui de tracé du cycle d'hystérésis, ou circuit de lecture, et celui d'électrolyse, avec, comme partie commune, la cellule d'électrolyse.

Cellule d'électrolyse

La cellule d'électrolyse (fig.3) se présente sous la forme d'un parallélépipède rectangle en plexiglass, d'environ 1.500 cm^3 , dans lequel est disposé horizontalement un cylindre creux, en graphite pur (1) (35/80 Carbone Lorraine), de diamètre intérieur 80 mm, d'épaisseur 4 mm, de longueur 100 mm, jouant le rôle d'anode. Nous avons préféré utiliser une anode insoluble pour qu'elle soit toujours bien définie géométriquement. Ce cylindre est fendu selon sa génératrice supérieure sur toute sa longueur, et sur une largeur de 5 mm. Il est immobilisé par deux plaques en plexiglass (2 et 2') de 15 mm d'épaisseur dans lesquelles sont percées verticalement deux trous de 8,5 mm de diamètre.

Le fil de cuivre utilisé comme cathode est soudé aux extrémités de deux tiges de laiton de 4 mm de diamètre, noyées dans deux barreaux de Kcl F (Polychlorotrifluoroéthylène) (3) et (3') ; un vernis à l'acétate de cellulose isole les soudures et délimite une longueur utile de 100 mm. Les barreaux, de longueur 50 mm, sont maintenus parallèles et distants de 115 mm par une plaque de plexiglass (4) ; ils s'emboîtent dans l'anode, plaçant le fil de cuivre dans l'axe

du cylindre. Le circuit alternatif est relié à chacune des tiges de laiton, le circuit continu à l'une d'entre elles.

Plusieurs trous percés dans l'anode permettent le remplissage de la cellule et nous ont servis aux essais d'agitation. L'un de ces trous offre passage au capillaire (5) de l'électrode de référence, capillaire placé dans le plan médian du fil et dont l'extrémité aboutit à 10 mm de celui-ci. Enfin, un fil de platine en contact avec le carbone (6) sert d'arrivée au courant continu.

Circuit de lecture

Il permet le tracé, soit de la courbe $\varnothing = F(h)$, soit de $v_r = g_o(h)$

L'appareil de C. LE MEHAUTE et H. NUSSBAUMER [33] assurant une compensation séparée de $V_o V\sqrt{2} \cos\phi_o$ et $V_o V\sqrt{2} \sin\phi_o$, première condition exigée pour le tracé correct d'un cycle d'hystérésis non rectangulaire (chapitre I) nous en avons adopté le principe, en y ajoutant un dispositif de tracé de la courbe $v_r = g_o(h)$

Un générateur basse fréquence G (Philips GM 2317), attaque un amplificateur de puissance P (fig.4) à basse impédance de sortie. Celui-ci alimente, en série, le dipôle AB, une résistance pure R_A de 1Ω et les primaires de deux transformateurs T_2 et T_3 (Pots Ferroxeube). Un transformateur T_1 à large bande, de rapport de transformation égal à 1 a son primaire connecté aux bornes du dipôle. Le point commun à R_A et au dipôle AB est relié à la masse. La tension aux bornes de R_A , en phase avec le courant i donc le champ h , est appliquée à la voie horizontale d'un oscillographe cathodique utilisé en lissajous.

Fig: 3

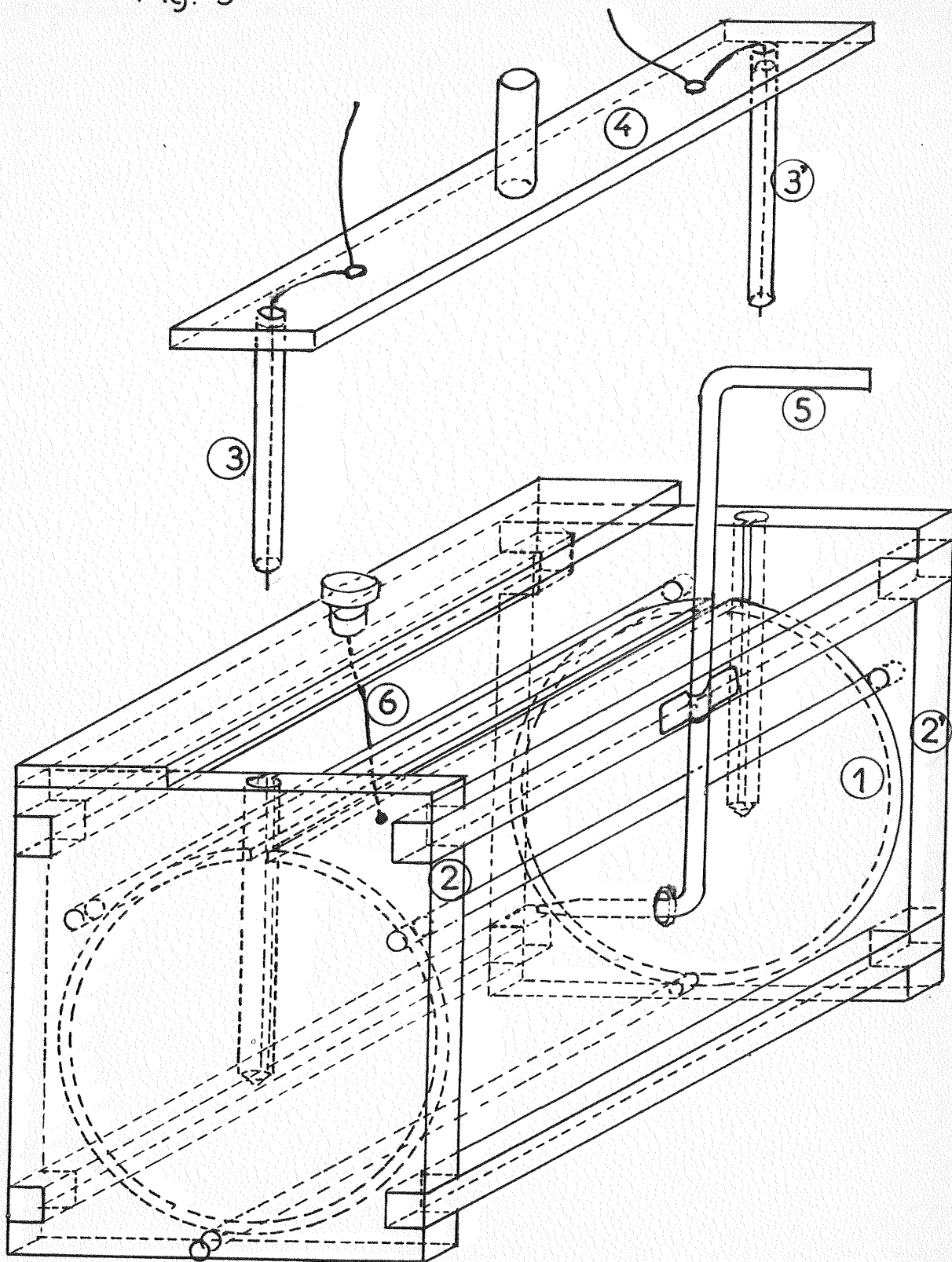


Fig:4

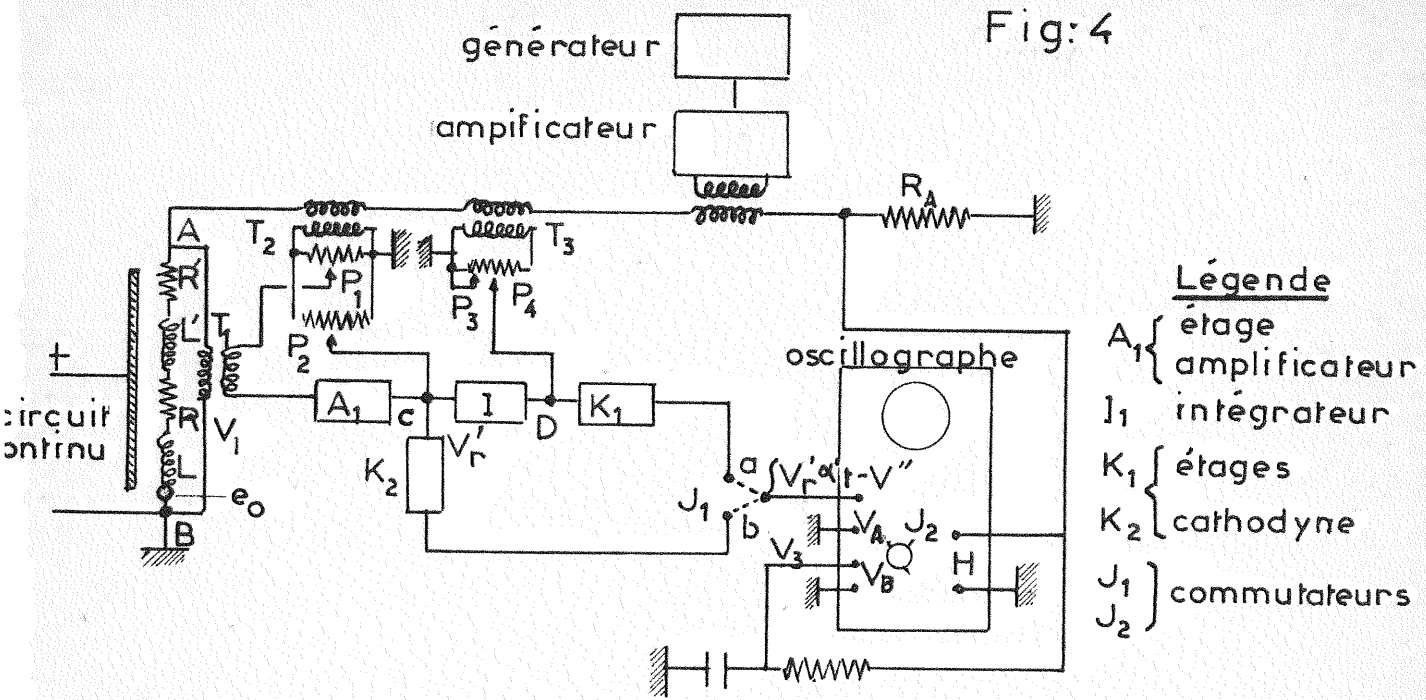
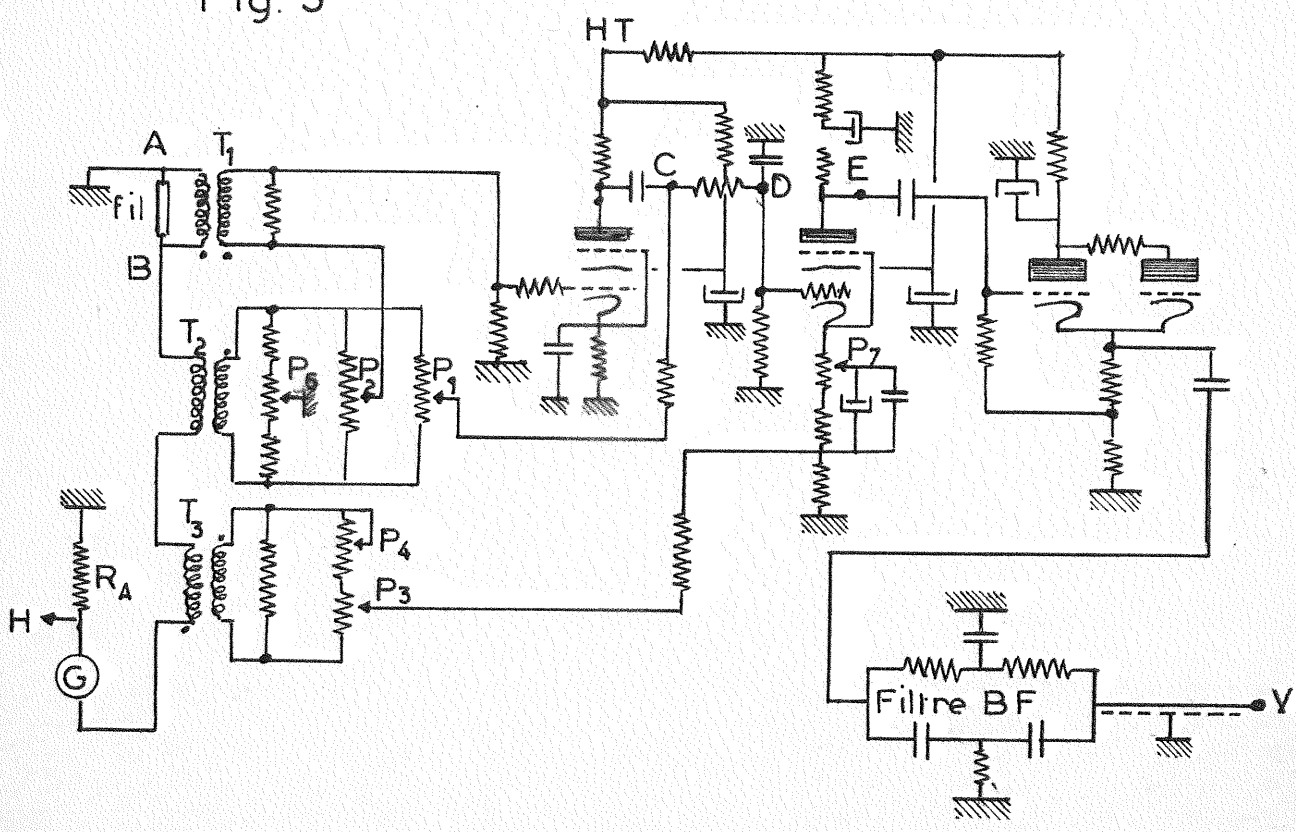


Fig:5



Courbe Ø = F(h)

Une fraction v_1' de la tension de sortie de T_2 , en phase avec i , et réglable en amplitude à l'aide des potentiomètres P_1 et P_2 est opposée à celle de T_1 (l'opération est effectuée en deux fois pour permettre un réglage fin. La tension résultante est intégrée puis on lui ajoute une fraction v_1'' de la tension de sortie de T_3 , également en phase avec i et d'amplitude variable grâce aux potentiomètres P_3 et P_4 (fig.5)

En reprenant les notations du chapitre I, nous avons :

$$v_1 = V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 \cos \omega t + V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 \sin \omega t + e_0$$

Après opposition de v_1' (point C du schéma de la fig.5)

$$v_r' = v_1 - v_1' = [V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 - V_1' \sqrt{2}] \cos \omega t + V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 \sin \omega t + e_0$$

Après intégration (Point D du schéma de la fig.5)

$$\int v_r' dt = [V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 - V_1' \sqrt{2}] \sin \omega t - V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 \cos \omega t + \int e_0 dt$$

Après addition de v_1'' (point E du schéma de la fig.5)

$$\int v_r' dt + v_1'' = [V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 - V_1' \sqrt{2}] \sin \omega t - [V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 - V_1'' \sqrt{2}] \cos \omega t + \int e_0 dt$$

Ainsi v_1' permet de composer $V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0$

v_1'' " " " $V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0$

Tout se passe comme si la compensation était assurée par deux tensions v_1' et v_1'' respectivement en phase et en quadrature avec i et ce montage présente l'avantage de ne nécessiter qu'une seule intégration.

La tension résultante $\int v_r' dt + v_1''$ est appliquée à la voie verticale de l'oscillographe cathodique (Tektronix 536)

Quelques spires de fil, introduites dans le dipôle AB nous ont permis de rendre pratiquement constante la réactance de ce dipôle.

$V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0$ reste alors constant pendant toute l'électrolyse et v_1'' est ajusté une fois pour toutes avant celle-ci de façon que $v_1'' - V_0 \sin \varphi_0 \cos \omega t$ soit identiquement nul.

Quant au réglage de v_1' , il est assuré grâce à la courbe $e_0 = g(h)$

Courbe $e_0 = g(h)$

Pour observer la courbe $e_0 = g(h)$, nous employons un oscillographe utilisé en Lissajous et muni sur sa voie verticale d'un tiroir double trace permettant l'addition algébrique des signaux qui lui ^{sont} appliqués (Tektronix type CA) (Un dispositif de commutation permet de tracer, avec le même appareil, la courbe précédente).

Sur l'une des voies du tiroir, nous avons injecté le signal prélevé en C sur le dispositif de compensation (fig.5) soit :

$$\begin{aligned} v_r' &= v_1 - v_1' \\ &= [V_0 \sqrt{2} \cos \varphi_0 - V_1' \sqrt{2}] \cos \omega t + V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 \sin \omega t + c_0 \end{aligned}$$

sur l'autre voie une tension v_2'' en quadrature avec i .

Ces deux tensions sont soustraites par l'oscillographe et l'amplitude de v_2'' est ajustée avant électrolyse de sorte que $(V_0 \sqrt{2} \sin \varphi_0 \sin \omega t - v_2'')$ soit identiquement nul.

La voie horizontale de l'oscillographe est attaquée par une tension prise aux bornes de R_A et, durant l'électrolyse, nous agissons sur v_1' de façon que la courbe $v_r = v_r' - v_r'' = g_0(h)$ passe par zéro pour $h = \pm H_M$.

Circuit d'électrolyse

Nous avons effectué des tracés potentiostatiques continus de courbes courant-tension, et des électrolyses à densité de courant constante. Dans les deux cas, nous avons utilisé le même potentiostat (Tacussel A.S.A. 2B) et la cellule d'électrolyse précédemment décrite.

Le montage de tracé potentiostatique est schématisé fig.6. La borne négative du potentiostat est directement reliée à l'une des extrémités du fil étudié tandis que sa borne positive est connectée à l'anode par l'intermédiaire d'une résistance R_c de 1Ω et d'une self L_c de 11 Henrys destinée à bloquer le courant alternatif.

La borne électrode de commande est reliée à une électrode de référence au calomel saturée en KCl, la liaison électrode de référence cellule étant réalisée par la chaîne : Solution saturée en KCl - Pont agar-agar - KCl - électrolyte - Pont liquide d'électrolyte - cellule.

Un enregistreur XY (Luxytracé Sefram) a sa voie horizontale, à haute impédance d'entrée, connectée entre électrode de référence et cathode, et sa voie verticale reliée aux bornes de la résistance R_c de 1Ω .

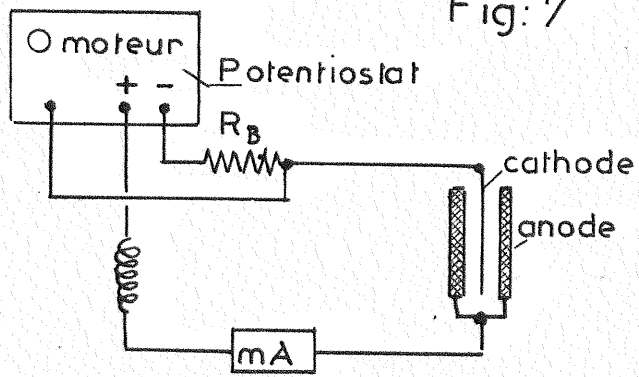
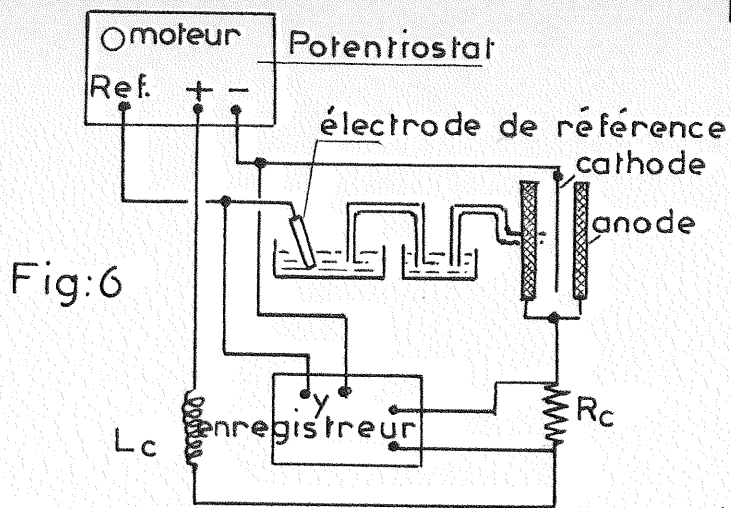
Un moteur à faible vitesse de rotation entraîne le potentiomètre de réglage de la tension de commande du potentiostat.

Le montage galvanostatique, schématisé fig.7 diffère du précédent par les points suivants :

- Le circuit électrode de référence et l'enregistreur sont supprimés
- La borne négative du potentiostat est reliée à la cathode par l'intermédiaire d'une résistance ajustable R_B et la borne de commande est connectée à la cathode. Le potentiostat impose

ainsi la tension aux bornes d'une résistance fixe, donc le courant dans la cellule.

- La résistance R_c , de 1Ω , est remplacée par un milliampère-mètre.



C H A P I T R E V

EFFET THERMIQUE

Nous avons vu précédemment que le passage du courant alternatif dans le fil pendant l'électrolyse provoquait un effet thermique non négligeable ; aussi avons nous été conduits à étudier l'influence, d'une part, de la température de l'électrolyte sur sa conductibilité et sur les courbes courant-tension, d'autre part de l'effet thermique dû au courant alternatif, sur les courbes courant-tension, pour différentes températures globales de la solution.

L'électrolyte employé dans cette étude est une solution de Watts, de pH 4,5 ne contenant aucun agent d'addition. La fréquence du courant alternatif est de 20 KHz.

A - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE L'ELECTROLYTE

a) Sur sa conductibilité

Nous avons mesuré la conductibilité de l'électrolyte au pont, à l'aide d'une cellule de conductibilité Philips, à 1 000 Hz, entre 25° et 50°C.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous et représentés graphiquement sur la fig. [8],

$\theta^{\circ}\text{C}$	25	30	35	40	45	50
$\lambda \text{ Mho} \frac{\text{m}}{\text{m}^2}$	4,4	4,8	5,2	5,6	6	6,4

La loi de variation $\lambda = f(\theta)$, dans l'intervalle de température considéré est :

$$\lambda \text{ Mho } \frac{\text{m}^2}{\text{m}} = 2,4(1 + 3,33 \cdot 10^{-2} \theta)$$

b) Sur les courbes courant-tension

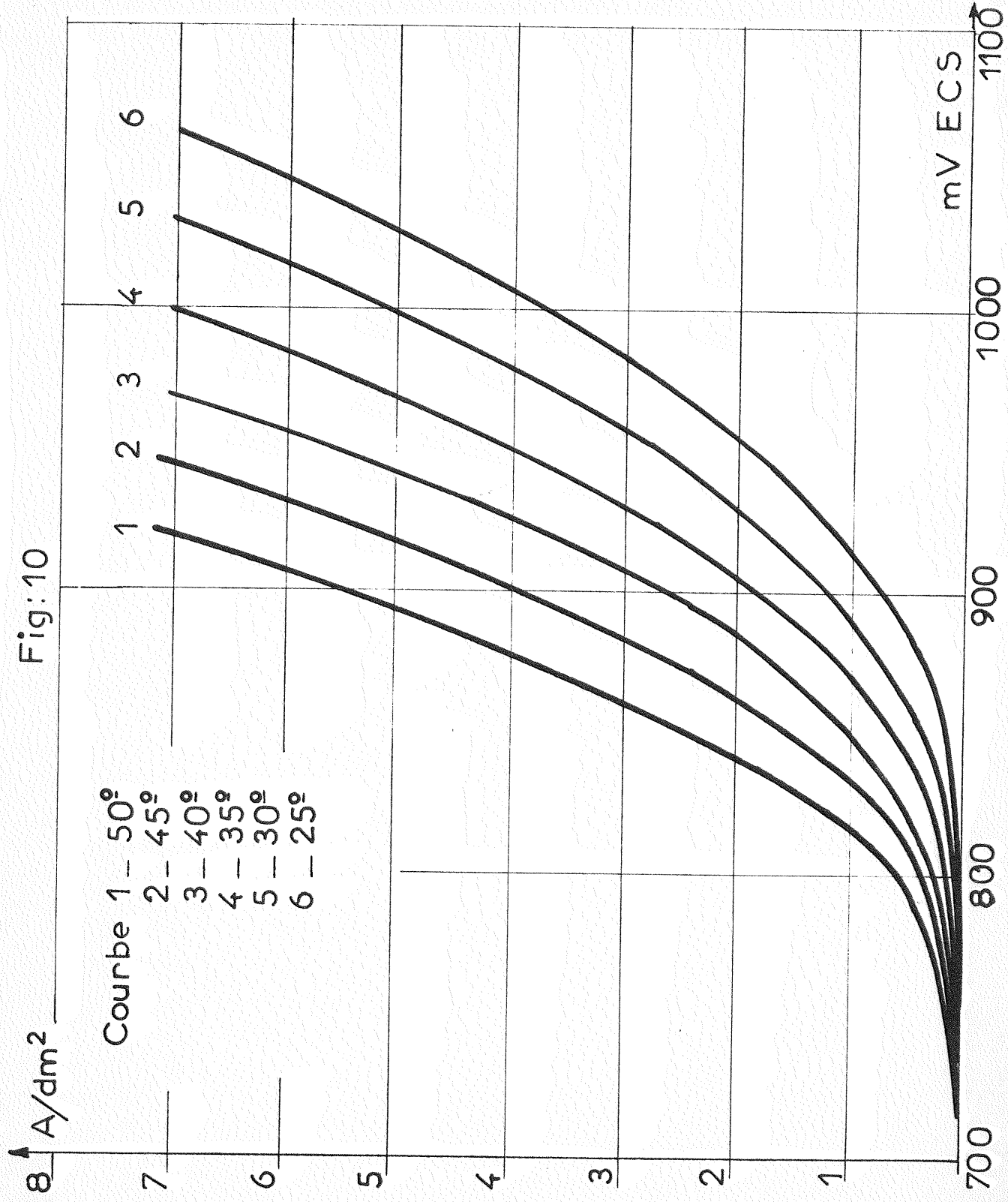
Nous avons pour tracer les courbes (I,V) employé une méthode potentiostatique dans laquelle la tension d'électrode, variable indépendante, est une fonction linéaire du temps.

Cette méthode présente un double intérêt. D'une part, étant potentiostatique, elle permet de commencer le tracé de la courbe dans une zone où la densité de courant est très faible et varie peu avec le potentiel, zone où les tracés galvanostatiques sont très imprécis. Il est donc possible de déceler l'apparition du processus d'électrocristallisation.

D'autre part, la courbe courant-tension étant tracée de façon continue, on évite une évolution importante de l'état de surface du dépôt, évolution qui risque de se produire dans un tracé point par point où l'expérimentateur doit, pour chaque mesure, attendre l'établissement d'un régime stationnaire. La vitesse de tracé pouvant modifier l'allure des courbes, nous avons, à la suite d'études effectuées au laboratoire, choisi une vitesse constante de 250 mV/mn, telle que chaque point de la courbe corresponde pratiquement à un état stationnaire (fig.9).

Nous avons utilisé la cellule d'électrolyse décrite dans le chapitre précédent. Le fil constituant la cathode est un fil de cuivre "recuit raboté" de provenance Thomson Houston de 5/100 mm de rayon, 100 mm de longueur utile.

Fig: 10



Le montage est celui de la figure 7 (le circuit de tracé du cycle étant déconnecté de la cathode).

Les fils n'ont subi au préalable aucun traitement d'état de surface, quelques essais effectués avec des fils polis électrolytiquement n'ayant apporté aucune différence notable. Les enregistrements reproduits dans les pages suivantes correspondent au tracé "aller" de la courbe, c'est-à-dire à celui obtenu pour des valeurs croissantes (en valeur absolue) de la tension cathodique. Les deux premiers tracés ne sont pas enregistrés car seuls les suivants sont reproductibles (à 2 ou 3 mV près) :

Nous avons opéré sans agitation ; des essais effectués soit avec agitateur à palette, soit avec circulation d'électrolyte nous ont en effet donné des dépôts d'épaisseur irrégulière et plus ou moins brûlés (la forme de la cathode doit être la cause de ce phénomène).

La sonde de l'électrode de référence aboutit à 1 cm du fil, en son milieu. Une étude sur la position de cette sonde par rapport au fil nous a montré que, lorsque l'on déplace son extrémité parallèlement au fil, la variation du potentiel entre les extrémités de ce dernier et son milieu, mesurée lors d'un dépôt à densité de courant constante, n'excède pas quelques millivolts.

La fig.10 représente les courbes courant-tension obtenues pour des températures d'électrolyte de 25 - 30 - 35 - 40 - 45 et 50°C (à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près)

Nous avons tracé fig.11 la variation de la tension cathodique V_c correspondant à des densités de courant de 2 - 3 - 4 - 5 et 6 A/dm² en fonction de la température de l'électrolyte.

On constate que ce potentiel varie linéairement avec la température dans le domaine étudié.

La pente de ces droites est négative et dépend de la densité de courant (5 mV/degé pour 3 A/dm²). Toutes ces droites convergent vers un même point correspondant à $\theta = \theta_0 = 170^\circ\text{C}$ et l'on peut écrire la relation V_c δi_c et θ sous la forme $V_c = A[B(\delta i_c)^{1/2} + 1][\theta - \theta_0]$

Les résultats sont comparables à ceux obtenus par TURNER [36]. Ce dernier a étudié l'influence de la température de l'électrolyte sur le potentiel cathodique d'un dépôt de nickel, la densité de courant étant comprise entre 0,4 A/dm² et 10 A/dm², la température entre 20°C et 90°C. Il a utilisé comme électrolyte une solution de Watts et la densité de courant était maintenue constante pour chaque mesure.

Il a trouvé une relation linéaire entre la tension cathodique et la température, les droites obtenues pour chaque densité de courant convergent vers un point correspondant à 165°C et 0 Volt (par rapport à l'électrode à hydrogène).

B - INFLUENCE DU COURANT ALTERNATIF

Montage et conditions expérimentales sont identiques à ceux de l'étude précédente. (Le circuit de lecture est connecté à la cathode).

L'électrolyte étant successivement porté à 25 - 30 - 35 - 40 - 45 et 50°, nous avons, pour chacune de ces valeurs, tracé la courbe $I_c = f(V)$, le fil étant parcouru par un courant alternatif de 0 - 1 - 2 - 3 - 4 et 5 A crête (précision du réglage 2 %)

Nous voyons fig.12 que le courant alternatif décale de façon considérable les courbes $I_c - f(V)$.

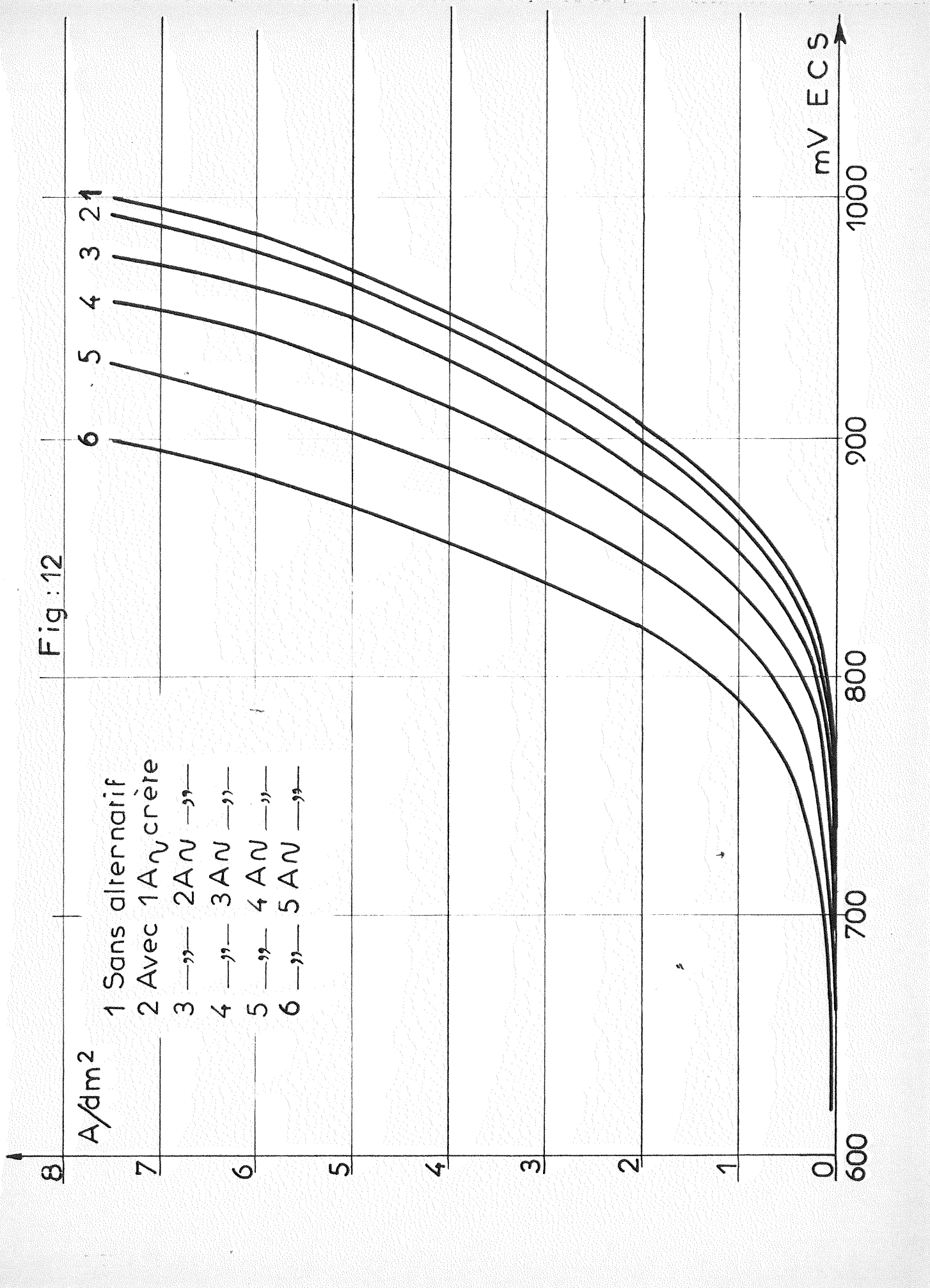
Sur la fig. 13 sont portées les courbes $I_{alt.}^2 = f(V)$ pour $i_c = 3 \text{ A/dm}^2$ et pour différentes températures.

Fig:12

- 1 Sans alternatif
- 2 Avec 1AN crère
- 3 —" 2AN —"
- 4 —" 3AN —"
- 5 —" 4AN —"
- 6 —" 5AN —"

A/dm²

mV ECS



Ce sont des droites de pente voisine.

Le potentiel cathodique pour une densité de courant donnée varie linéairement avec la puissance produite, par effet Joule, par le courant alternatif de lecture.

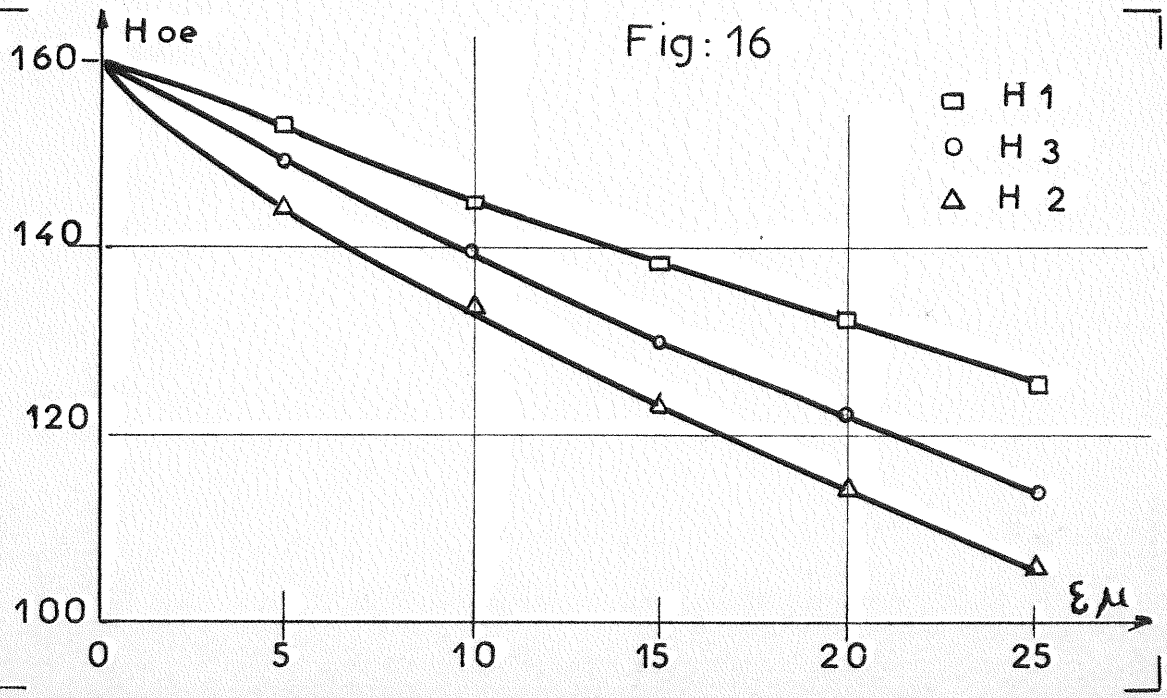
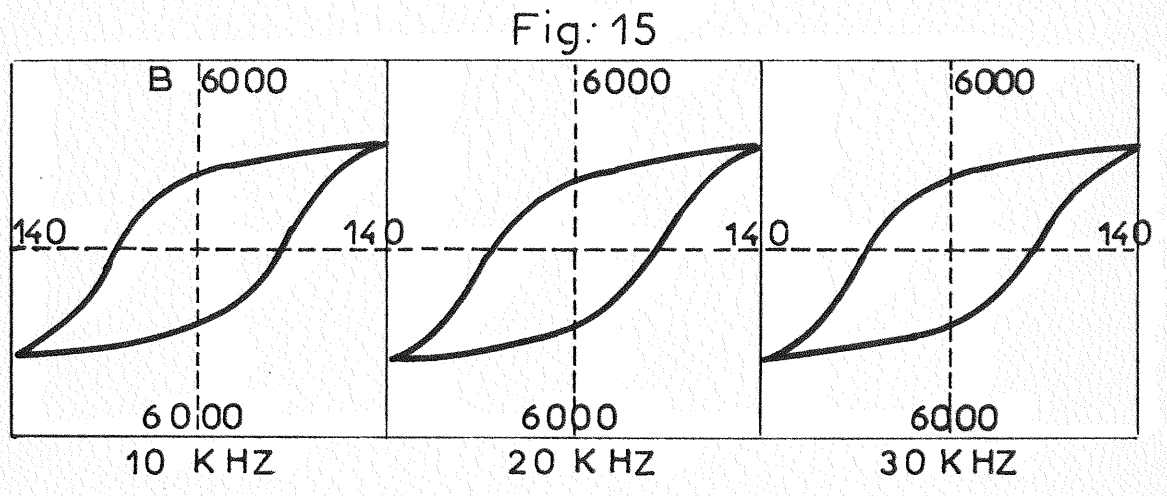
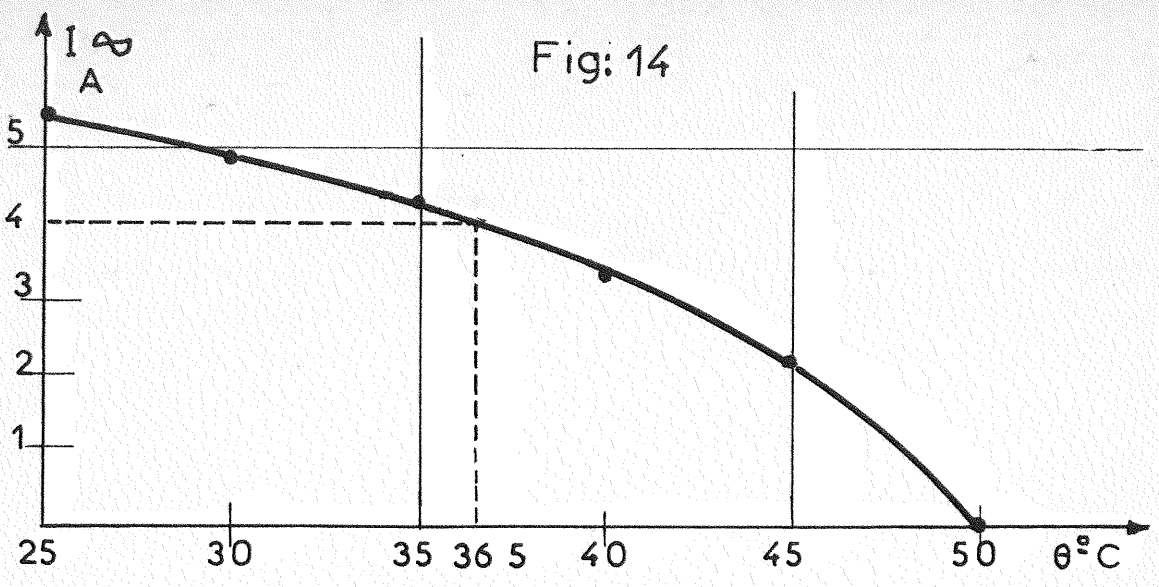
Le passage du courant alternatif dans le fil de cuivre a donc, sur les courbes (I,V), un effet analogue à une augmentation de la température θ de l'électrolyte.

Pour une température θ donnée, et en absence de courant alternatif, il correspond à une densité de courant i_c une tension d'électrode V_c . Si l'on envoie, dans le fil, un courant alternatif I_a d'amplitude constante, il sera nécessaire, pour avoir de nouveau la correspondance $I_c - V_c$ de diminuer la température θ de l'électrolyte.

Afin de déterminer, pour la densité de courant de 3 A/dm^2 , la valeur θ_0 conduisant, pour une intensité alternative de 4 A crête, au même potentiel $V_{c_0} = 862 \text{ mV/ECS}$ qu'une température de 50°C et une intensité alternative nulle, nous avons tracé la courbe $I = f(\theta)$, telle que la correspondance $3 \text{ A/dm}^2 - 862 \text{ en V}$ y soit toujours valable. Il en résulte que, lorsque I_a (fig.14) est de 4 A crête, la température globale de l'électrolyte doit être de $36,5^\circ\text{C}$.

Cette étude n'a pas eu pour but la détermination de la température du fil, problème complexe d'échange thermique, mais simplement le choix de conditions expérimentales telles que, du point de vue électrochimique, il y ait corrélation entre les expériences faites en absence et en présence de courant alternatif.

Toutefois pour avoir, dans le calcul de la résistivité du fil de cuivre et du dépôt, un ordre de grandeur de leur température, nous avons supposé cette dernière égale à 50°C .



C H A P I T R E VI

VERIFICATIONS EXPERIMENTALES - ETALONNAGES

Nous allons maintenant exposer quelles sont nos conditions expérimentales, comment nous avons vérifié le bon fonctionnement de notre montage et assuré son étalonnage, tant en maxwells qu'en orstedes, et quelle méthode nous avons employée pour maintenir constante durant l'électrolyse, la densité de courant.

Choix des conditions expérimentales

Rappelons que :

- le fil a un rayon initial de 5/100 de mm et une longueur utile de 100 mm,
- l'intensité alternative est maintenue constante durant toute l'électrolyse, et égale à 4 A crête.

Nous avons choisi une fréquence f_0 de mesure égale à 20 KHz. La valeur de e_0 , sensiblement proportionnelle à f_0 , est alors élevée, tandis qu'il est possible d'atténuer fortement le bruit basse fréquence dû à l'intégrateur et que la constante de temps de ce dernier ne constitue pas un affaiblissement trop important.

A cette fréquence, l'effet de peau dans le cuivre est encore négligeable, l'épaisseur de peau $\delta_p = \frac{\sqrt{P}}{\sqrt{\pi \mu f_0}}$ étant alors d'environ 1,5 mm, valeur nettement supérieure au rayon du fil.

Pour pouvoir évaluer l'importance des pertes par

courant de Foucault dans le dépôt, nous avons fait varier la fréquence de mesure entre 10 KHz et 30 KHz. Les résultats reproduits fig.15 nous montrent que les cycles obtenus sont pratiquement identiques; toutefois, la gamme de fréquences explorée, assez étroite, ne nous permet pas d'affirmer que ces pertes sont négligeables. Aussi, tous les résultats expérimentaux reproduits dans le prochain chapitre ne sont-ils valables que pour les présentes conditions expérimentales et en particulier pour la fréquence de mesure que nous avons choisie!

Vérifications expérimentales

Nous avons procédé à deux vérifications : la première pour nous assurer que la self inductance L_0 du dipôle AB restait constante durant toute l'électrolyse, la seconde que le mode de réglage de v_1 au moyen de la courbe $v_r = g_0(h)$ était valable.

a) Constante de la self L_0

Nous avons déposé sur le fil de cuivre non pas du nickel mais du zinc, métal amagnétique de résistivité assez voisine de celle du nickel ($\rho = 5,7 \Omega \text{m}^2/\text{m}$). Nous avons utilisé une solution composée de :

(136 g/l de ZnCl_2
(20 g/l de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(234 g/l de NaCl

la densité de courant étant de $3\text{A}/\text{dm}^2$ et la température de l'électrolyte de 20°C .

Nous avons alors constaté que, après un réglage initial, avant électrolyse, tel que :

$$y = \int (\bar{v}_0 \bar{v}_1) + v_1 \bar{v}_1 = 0 \quad (\text{à une constante additive près,}$$

la courbe obtenue durant le dépôt représentait bien une ellipse d'axes oh et oy , ellipse que nous pouvions toujours transformer en une droite horizontale en agissant uniquement sur v_1 !

Une confirmation de l'invariance de L_0 nous a également été apportée par le fait suivant : si l'on soumet le fil recouvert d'un dépôt de nickel à un traitement thermique, en le sortant puis en le replongeant dans l'électrolyte sans couper le courant alternatif de mesure, le cycle d'hystérésis devient rectangulaire, et la pleine saturation est atteinte.

Si la self inductance du dipôle AB n'a pas varié durant l'électrolyse, l'ellipse (4) chap. II, page 17, est toujours d'axes o_x et o_y , et un réglage de v_1 seul doit permettre de la réduire à une droite horizontale donc d'obtenir sur l'écran de l'oscilloscope, deux branches à saturation également horizontales.

Dans le cas contraire, l'ellipse ne sera plus d'axes o_x et o_y et il sera nécessaire d'agir sur v_1 pour obtenir un cycle d'hystérésis correct.

Lorsque nous avons réalisé cette expérience, nous n'avons pas eu besoin d'effectuer ce dernier réglage.

b) Réglage de v_1

Pour vérifier la validité de la méthode de réglage de v_1 , nous avons remplacé le fil recouvert de dépôt par un fil de fort diamètre (12/10 de mm) sur lequel nous avons enfilé un tore ferrite à cycle d'hystérésis non rectangulaire (Ferrinox type T₅ de Cofelec)

Dans ces conditions la compensation de v_0 est indépendante du niveau du courant alternatif, R_0 et L_0 restant constants.

Après nous être assurés que, lorsque le tore est entièrement saturé, la courbe $g_0(h)$ passe par zéro pour $h \simeq \pm H_M$ nous avons vérifié que, quelle que soit l'intensité alternative

c'est-à-dire l'aimantation du matériau, cette condition est toujours remplie, sans aucune modification du réglage des tensions v_1 et v_1'' .

Etalonnage

I) en Maxwell

Nous avons étalonné en maxwells la voie verticale de l'oscilloscope en remplaçant le dépôt de nickel par un tore ferrite, à cycle rectangulaire et de caractéristiques connues (type M_2 de Cofelec), enfilé sur un fil de cuivre. Nous avons ainsi trouvé une sensibilité de 0,2 Maxwell par mV.

II) En Ampère Tours

L'étalonnage en ampère tours est plus délicat que le précédent car le champ magnétique est fonction de l'épaisseur du dépôt, donc de la durée de l'électrolyse et de la manière dont elle est effectuée.

1) Loi de variation du champ magnétique avec

l'épaisseur du dépôt.

soit i : le courant instantané dans le circuit en Ampère
 r_1 : le rayon du fil de cuivre en mètre
 ε : l'épaisseur du dépôt à un instant t en m
 ρ_1 : la résistivité du cuivre en $\Omega m^2/m$
 ρ_2 : la résistivité du dépôt en $\Omega m^2/m$
 i_1 : le courant instantané dans le cuivre en A
 i_2 : le courant instantané dans le dépôt en A
 l : la longueur du fil recouvert de dépôt en m
 R_1 : la résistance du fil de cuivre en Ω
 R_2 : la résistance du dépôt en Ω
 h : la valeur instantanée du champ en AT/m

A l'intérieur d'un conducteur rectiligne cylindrique de rayon r_1 et de longueur infinie parcouru par un courant i , le champ magnétique h à la distance $r < r_1$ est tel que :

$$2\pi r h = \pi r_1^2 \sigma$$

σ étant la densité de courant dans le conducteur

$$\sigma = \frac{i}{\pi r_1^2} \quad \text{donc} \quad h = \frac{i}{2\pi r_1^2} r$$

Le rayon r_1 du fil étant petit devant sa longueur, et le dépôt n'ayant pas lieu sur toute la partie rectiligne, nous pouvons négliger les effets d'extrémités.

Donc,

$$\text{Pour } 0 \leq r \leq r_1$$

$$\text{nous avons } h = \frac{r i_1}{2\pi r_1^2} \quad (\text{champ magnétique dans le cuivre})$$

$$\text{Pour } r_1 \leq r \leq r_1 + \varepsilon$$

$$h = h_1 + h_2 \quad \text{avec}$$

$$h_1 = \frac{i_1}{2\pi r}$$

$$h_2 = \frac{i_2}{\pi [(r_1 + \varepsilon)^2 - r_1^2]} \cdot \frac{\pi (r^2 - r_1^2)}{2\pi r} = \frac{i_2}{2\pi r} \frac{r^2 - r_1^2}{\varepsilon(2r_1 + \varepsilon)}$$

$$i_1 = \frac{i R_2}{R_1 + R_2}$$

$$i_2 = \frac{i R_1}{R_1 + R_2}$$

$$\text{avec } R_1 = \frac{\rho_1 l}{\pi r_1^2}$$

$$R_2 = \frac{\rho_2 l}{\pi [(r_1 + \varepsilon)^2 - r_1^2]}$$

$$\text{donc } i_1 = \frac{\rho_2 r_1^2}{\rho_1 \varepsilon (\varepsilon + 2r_1) + \rho_2 r_1^2} i$$

$$i_2 = \frac{\rho_1 \varepsilon (\varepsilon + 2r_1)}{\rho_1 \varepsilon (\varepsilon + 2r_1) + \rho_2 r_1^2} i$$

et $h = h_1 + h_2$

$$h = \frac{i}{2\pi r} = \frac{r_1^2 (\rho_2 - \rho_1) + \rho_1 r^2}{\rho_1 \varepsilon (\varepsilon + 2r_1) + \rho_2 r_1^2}$$

ou, en posant $r = r_1 + x$ avec $x \leq \varepsilon$

$$h = \frac{i}{2\pi(r_1+x)} \cdot \frac{\rho_1 x(x+2r_1) + \rho_2 r_1^2}{\rho_1 \varepsilon (\varepsilon + 2r_1) + \rho_2 r_1^2}$$

La valeur crête H_M de ce champ magnétique est donnée par :

$$H_M = \frac{I_M}{2\pi(r_1+x)} \frac{\rho_1 x(x+2r_1) + \rho_2 r_1^2}{\rho_1 \varepsilon (\varepsilon + 2r_1) + \rho_2 r_1^2}$$

I_M étant le courant crête dans le circuit.

Enfin la valeur moyenne H_0 du champ maximum H_M à l'intérieur d'un dépôt d'épaisseur ε est donnée par :

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \frac{1}{\xi} \int_0^{\xi} H_M dx \\
 &= \frac{I_M}{2\pi \epsilon [\rho_1 \epsilon (\xi + 2r_1) + \rho_2 r_1^2]} \int_0^{\xi} \frac{\rho_1 x(x+2r_1) + \rho_2 r_1^2}{r_1 = x} dx \\
 H_0 &= I_M \frac{\left[\frac{\rho_1 (\xi + 2r_1)^2}{2} + r_1^2 (\rho_2 - \rho_1) \text{Log} \frac{r_1 + \xi}{r_1} \right]}{2\pi \epsilon [\rho_1 \epsilon (\xi + 2r_1) + \rho_2 r_1^2]}
 \end{aligned}$$

Valeurs numériques.

Nous avons :

$$I_M = 4A$$

$$r_1 = 5 \cdot 10^{-5} m$$

$$\rho_1 = 1,95 \Omega m^2/m$$

$$\rho_2 = 8,7 \Omega m^2/m$$

} pour une température du fil et du dépôt de 50°C

donc :

$$\frac{H_M}{A/m} = \frac{1,272 \cdot 10^5}{10+2x} \cdot \frac{217 + 1,95x(10+x)}{217 + 1,95\xi(10+\xi)}$$

$$\frac{H_0}{A/m} = \frac{0,638 \cdot 10^5 [1,95\xi(5+\frac{\xi}{2}) + 169 \log(1+\frac{\xi}{5})]}{\xi [217 + 1,95\xi(10+\xi)]}$$

[x et ξ sont exprimés en centièmes de millimètre ($10^{-5}m$)]

Le tableau suivant nous donne, en fonction de ξ , les valeurs de

$$H_1 \frac{A}{m} = \frac{I_M}{2\pi r_1} \frac{\rho_2 r_1^2}{\rho_1 \epsilon (\xi + 2r_1) + \rho_2 r_1^2} \quad (x=0)$$

$$H_2 \frac{A}{m} = \frac{I_M}{2\pi (r_1 + \xi)} \quad (x=\xi)$$

et H_0 A/m

Nous avons également porté les valeurs en Oersted, de ces trois paramètres ($1 \text{ AT/m} = 4 \pi 10^{-3} \text{ oe}$)

ξ en μ	0	5	10	15	20	25
H_1 AT/m	$12,72 \cdot 10^3$	$12,2 \cdot 10^3$	$11,54 \cdot 10^3$	$11,00 \cdot 10^3$	$10,50 \cdot 10^3$	$9,96 \cdot 10^3$
H_1 oe	160	153	145	138	132	125
H_2 AT/m	$12,72 \cdot 10^3$	$11,58 \cdot 10^3$	$10,60 \cdot 10^3$	$9,80 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^3$	$8,50 \cdot 10^3$
H_2 oe	160	145	133	123	114	106,5
H AT/m	$12,72 \cdot 10^3$	$11,90 \cdot 10^3$	$11,10 \cdot 10^3$	$10,35 \cdot 10^3$	$9,70 \cdot 10^3$	$9,10 \cdot 10^3$
H oe	160	149	139,5	129,5	122	114,0

Ces résultats sont représentés graphiquement fig.16. Nous nous sommes le plus souvent limité à une épaisseur ξ de 1/100 de mm (10μ). Le champ magnétique à l'intérieur du dépôt varie alors de $\frac{147 - 133}{139,5} = 8,7 \%$, sa valeur moyenne étant égale à 139,5 oe (ou 11.100 A/m)

2) Loi de variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps.

Une fois déterminée la loi de variation du champ

magnétique en fonction de l'épaisseur, il importe, pour faire des mesures en cours d'électrolyse, de connaître la relation liant cette épaisseur à la durée de l'électrolyse. Cette relation dépend des conditions d'électrolyse.

Le poids P_0 de métal théoriquement déposé est donné par la loi de Faraday :

$$P_{0\text{mg}} = \frac{M}{A} \frac{q}{F}$$

avec M = masse atomique du métal déposé (en mg)

A = valence sous laquelle il se dépose

F = Faraday (96.500 coulombs)

q = quantité d'électricité ayant traversé la cellule (en coulombs)

Le poids P réellement déposé est égal :

d'une part à $P = \eta P_0 = \eta \frac{M}{A} \frac{q}{F}$, η étant le rendement de l'électrolyse.

d'autre part à :

$$P = \pi [(r_1 + \xi)^2 - r_1^2] D_0 l$$

avec r_1 : rayon du fil de cuivre (en mm)

ξ : épaisseur du dépôt (en mm)

l : longueur utile de fil (en mm)

D_0 : densité du dépôt

Pour un métal donné M et A sont constants et D_0 varie peu avec les conditions d'électrolyse [18]. Quant au rendement η , il peut être évalué expérimentalement. Il est donc possible de calculer la valeur de ξ à un instant t si l'on connaît la quantité d'électricité q ayant traversé le circuit jusqu'à cet instant.

Si le dépôt est effectué à potentiel cathodique constant il est nécessaire, pour connaître q , de placer

dans le circuit d'électrolyse, soit un coulomètre, soit un intégrateur électronique. Ce dernier appareil est en général préférable car sa sensibilité et sa précision sont beaucoup plus grandes surtout pour les faibles courants.

Nous avons alors, en supposant l'épaisseur du dépôt uniforme sur toute la longueur du fil :

$$\pi[(r_1 + \varepsilon)^2 - r_1^2] l D_0 = \gamma \frac{M}{A} \frac{q}{F}$$

$$\text{et } \varepsilon = -r_1 + \sqrt{r_1^2 + \gamma \frac{M}{AF} \frac{1}{\pi l D_0} q}$$

Si la densité de courant est maintenue constante, l'intégrateur n'est plus indispensable ; avec la même hypothèse que précédemment nous avons :

$$q = \int_0^t i dt = \delta i_c \int_0^t s dt$$

$$\text{avec } s = 2\pi(r_1 + \varepsilon) l$$

$$\text{et } \varepsilon = -r_1 + \sqrt{r_1^2 + \gamma \frac{M}{AF} \frac{q}{\pi l D_0}}$$

$$\text{Posons } K = \gamma \frac{M}{AF} \frac{1}{\pi D_0}$$

$$s = 2\pi \sqrt{r_1^2 + \frac{K}{l} q}$$

$$\text{d'où } q = \delta i_c \int_0^t s dt = \left[\frac{s^2}{4\pi^2 l^2} - r_1^2 \right] \frac{1}{K}$$

$$\frac{ds}{dt} = 2\pi l K \delta i_c$$

$$\text{Pour } t = 0 \quad s = 2\pi r_1 l$$

$$\text{donc } \quad s = 2\pi l (\pi K \delta i_c t + r_1)$$

or $s = 2n1(r_1 + \delta)$
d'où $\delta = nK \frac{i_c t}{D_0}$

$$\delta = \frac{\gamma M}{A \cdot F} \frac{i_c t}{D_0} \quad (5)$$

δ sera exprimé en mm pour i_c en A/mm²
M en mg
et t en secondes

Nous avons vérifié expérimentalement que l'épaisseur du dépôt était uniforme sur toute la longueur du fil.

Nous avons tout d'abord prédéterminé, grâce à la formule précédente (5) (le rendement étant connu) la durée d'électrolyse au bout de laquelle l'épaisseur devrait atteindre 10 μ .

Nous avons ensuite mesuré l'épaisseur réelle du dépôt à l'aide d'un comparateur à haute sensibilité (E.A.M. stop cote).

Cet appareil permet la mesure du diamètre du fil avant et après électrolyse, en différents points de ce fil. Ce dernier est placé entre une enclume fixe et un palpeur mobile. Le déplacement du palpeur entraîne une variation de capacité d'un condensateur à air situé dans l'un des bras d'un pont de mesure. La variation de capacité se traduit par un déséquilibre du pont et le courant dans la diagonale mesure est proportionnel au déplacement du palpeur. La sensibilité de l'appareil atteint 0,1 μ . La pression du palpeur sur le fil est de l'ordre de 60 g/cm.

Le profil du fil de cuivre n'étant pas très régulier nous n'avons pu dépasser une précision de 0,5 μ . Des pointés faits tous les centimètres nous ont montré que l'épaisseur du dépôt était comprise entre 8 et 12 μ , la valeur

moyenne étant de 10μ , donc égale à celle précalculée.

Ce résultat a été confirmé par le cycle d'hystérésis que nous avons obtenu après trempe. Nous avons vu que, dans ce cas, la pleine saturation du matériau était atteinte. Or l'aimantation à saturation est une grandeur caractéristique d'un métal et est très peu affectée par les variations de structure, les contraintes, ou les impuretés contenues dans le métal [30]. Celle du nickel est de $0,6 \text{ Wb/m}^2$ ($B_s = 6000 \text{ gauss}$) et pour une épaisseur prédéterminée de 10μ nous avons effectivement obtenu un flux de $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ Wb}$ (60 Maxwells) soit une induction $B_s = \frac{\Phi_s}{l \times e} = 0,6 \text{ Wb/m}^2$.

3) Méthode utilisée pour maintenir δi_c constante

Nous avons vu précédemment que le calcul de l'épaisseur du dépôt et donc celle du champ magnétique était simple pour des dépôts obtenus à densité de courant δi_c constante!

δi_c sera constant durant l'électrolyse si

$$\frac{I_c}{s} = \frac{I_c}{2\pi(r_1 + \epsilon)l}$$
 est constant donc si I_c , courant d'élec-

trolyse est égal à :

$$I_c = 2\pi l \delta i_c \left[r_1 + \eta \frac{M}{A \cdot F} \cdot \frac{1}{D_o} \delta i_c t \right] \quad (6)$$

Le courant d'électrolyse doit varier linéairement avec le temps, sa valeur initiale étant :

$$I_{co} = 2\pi r_1 l \delta i_c$$

sa vitesse de variation

$$\frac{\Delta I_c}{\Delta t} = 2\pi l (\delta i_c)^2 \eta \frac{M}{A \cdot F} \cdot \frac{1}{D_o} \quad \text{Ampères/seconde}$$

Pour remplir cette condition, nous avons opéré de la façon suivante.

Nous avons utilisé le montage de la fig.7 dans lequel nous avons fait varier linéairement, grâce à un moteur, le potentiel V_p de la borne de commande (donc la tension aux bornes de R_B) en choisissant la vitesse de rotation du moteur et la valeur de R_B de façon à suivre la loi (6)

Dans le cas du nickel où :

$$M = 58,690 \text{ mg}$$

$$A = 2$$

$$D_o = 8,68$$

$$\text{nous avons, pour } r_1 = \frac{5}{100} \text{ mm}$$

$$l = 100 \text{ mm}$$

$$\delta i_c = 3 \text{ A/dm}^2 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ A/mm}^2$$

et si $\eta = 1$

$$\xi = 1,05 \cdot 10^{-5} t$$

$$I_{c0} = 9,42 \text{ mA}$$

$$\Delta I_c = 1,98 \cdot 10^{-6} \Delta t$$

Au bout de 15 minutes le courant I_c , dans le circuit d'électrolyse devra donc être

$$I_1 = 9,42 + 1,98 \cdot 10^{-6} \cdot 900 = 11,20 \text{ mA}$$

Si le moteur employé fait un tour en 30 minutes et si V_p varie de 1 volt par tour il faudra donc prendre :

$$R_B = \frac{0,5}{1,78 \cdot 10^{-3}} = 280 \Omega$$

Dans le tableau suivant nous avons porté les valeurs de R_B que l'on doit choisir lors d'un dépôt de nickel effectué à 3 A/dm^2 , sur un fil de diamètre initial $\frac{5}{100}$ de mm, lorsque le rendement η passe de 1 à 0,5!

η	1	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60	0,55	0,5
R_B Ω	280	298	315	338	350	375	430	440	460	510	570

Il est donc facile de maintenir i_c constant durant l'électrolyse, si l'on connaît η .

4) Détermination du rendement

Pour calculer η nous avons utilisé une méthode indirecte par approximations successives : Un abaque (fig.17) représentant $\xi = f(t)$ pour $\eta = 1$ nous donne ξ_1 à $t = t_1$. La résistance R_B est ajustée à la valeur requise pour $\eta = 1$ et à $t = t_1$ nous mesurons l'épaisseur ξ_1 du dépôt à l'aide du microcomparateur précédemment décrit. Le rapport $\frac{\xi_1}{\xi_1}$ nous donne alors une première valeur approximative de η . La valeur de la résistance R_B est modifiée compte tenu de ce η et le dépôt est recommencé sur un nouveau fil. Il suffit également de trois dépôts successifs pour avoir une valeur de R_B correcte.

Nous avons également tenté une mesure directe du rendement par pesée et coulométrie mais la faible masse du fil nous a conduit à des résultats assez dispersés et peu reproductibles (Le rendement étant fonction de la forme de la cathode, il était nécessaire de faire la mesure sur un fil identique au fil étudié).

Précision des mesures

Les trois principales sources d'erreurs dans l'évaluation des valeurs aussi bien de B que de H portent sur :

la mesure de l'épaisseur δ du dépôt
la valeur de l'intensité alternative
le réglage de la compensation de v_0

L'épaisseur moyenne $\bar{\delta}$ du dépôt est mesurée à 5 % près. L'intensité alternative peut être ajustée à mieux de 2 %. Quant à la compensation elle peut être assurée correctement à environ 5 % près.

Le cycle d'hystérésis est donc connu avec une précision de l'ordre de 12 %.

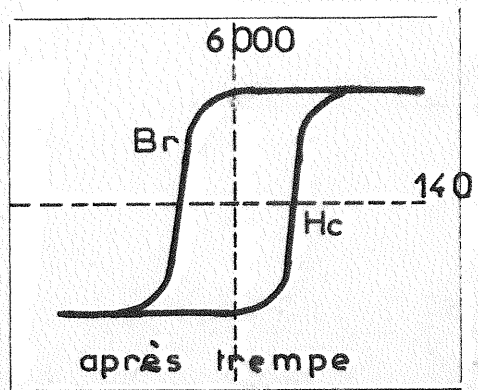
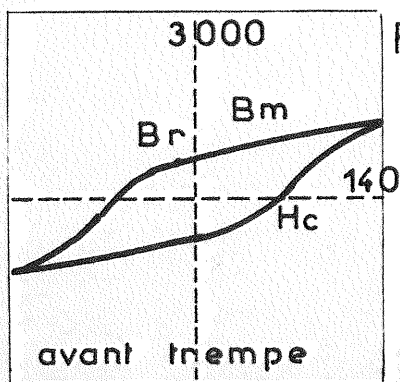
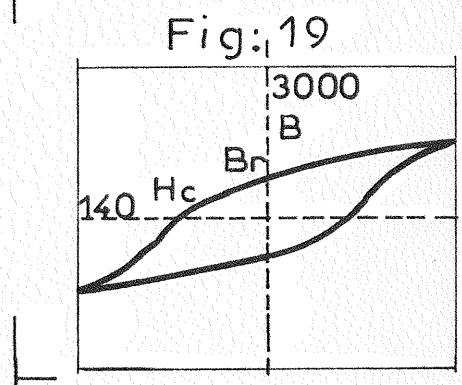
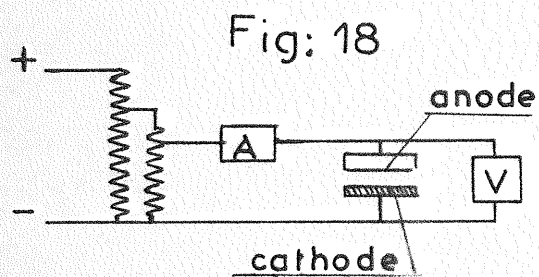
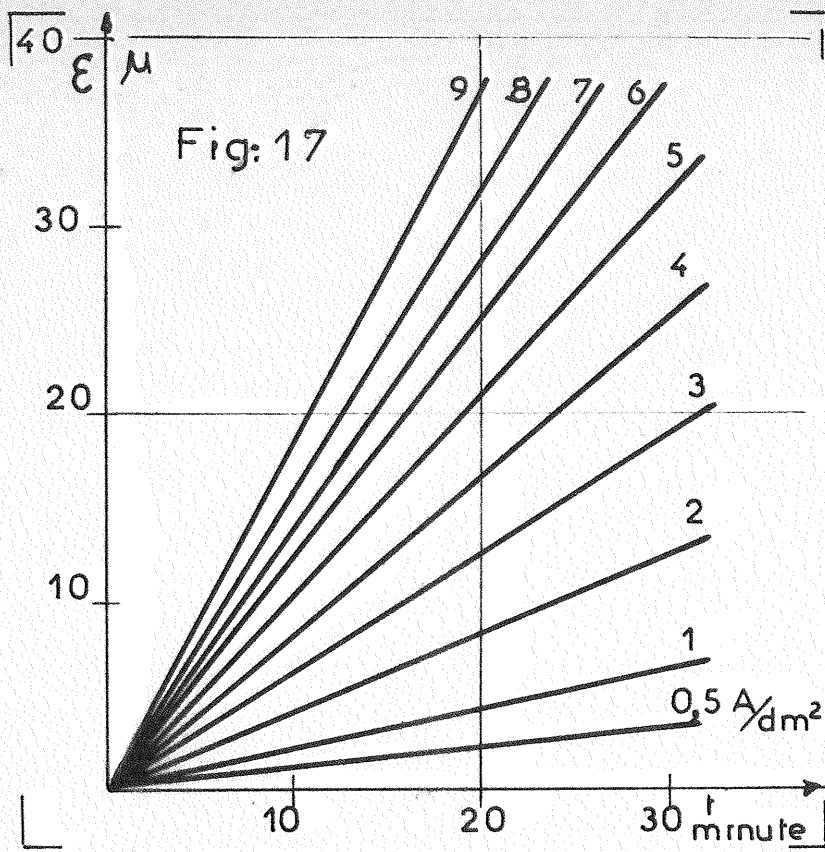
Etat de surface du support

Pour avoir un état de surface du fil de cuivre reproductible nous avons poli électrolytiquement le fil avant dépôt.

Le bain de polissage de densité 1,39 est composé de 500 cm³ d'acide orthophosphorique (densité 1,71) pour 410 cm³ d'eau distillée.

Le montage est schématisé fig. 18. La cellule consiste en un cristalliseur au fond duquel est placé un disque en acier inoxydable formant cathode ; le fil tendu sur son support est disposé parallèlement à la cathode. Après une préoxydation de 30 secondes environ à 0,4 volts le fil est poli quelques minutes à 1,6 volts.

Le diamètre initial du fil étant 120 μ , nous avons choisi une durée de polissage de 1 minute 45 secondes, telle que diamètre final du fil soit de 100 μ .



C H A P I T R E VII

EXEMPLES D'APPLICATIONS

Comme nous l'avons mentionné au chapitre deux, notre dispositif a été réalisé dans le but d'étudier l'influence, sur le cycle d'hystérésis du nickel, d'agents d'addition organiques. Avant d'exposer quelques uns des résultats que nous avons obtenus, nous allons de nouveau préciser les conditions expérimentales :

- Le support est un fil de cuivre recuit raboté, de provenance Thomson Houston, de 100μ de diamètre, 100 mm de longueur, préalablement poli électrolytiquement (diamètre initial 120μ).
 - L'électrolyte est une solution de Watts, dans laquelle ont été ajoutés, en concentration croissante, les adjuvants organiques que nous avons étudiés ; son pH est de 4,5, sa température moyenne de $36^{\circ}5$.
 - La densité du courant continu d'électrolyse est maintenue constante et égale à $3A/dm^2$.
- La solution n'est pas agitée.
- Le courant alternatif de lecture du cycle, de fréquence 20 KHz, a une intensité constante de 4A crête.

Les caractéristiques magnétiques et, en particulier, le champ coercitif, pouvant dépendre de l'épaisseur du dépôt nous avons dû, pour nos études comparatives, choisir la même épaisseur pour tous les dépôts soit 10μ . La valeur crête du champ magnétique moyen y est alors de 140 oe.

A. OSTROWIECKI [38] a montré, sur des dépôts plans, que pour cette épaisseur, il existait encore une épitaxie prononcée, l'orientation du cuivre sous-jacent se prolongeant dans l'épaisseur du dépôt. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le cas de dépôts de nickel sur support de cuivre car les deux métaux cristallisent tous deux dans le système c.f.c. et leur mailles de réseaux diffèrent peu, et persiste jusqu'à 30μ lorsque le cuivre est poli électrolytiquement. La structure du métal dont nous tracerons le cycle d'hystérésis sera donc fortement influencée par celle du support de cuivre, car, pour négliger cette influence, il faudrait, étant donné le caractère global de la mesure, atteindre des épaisseurs de plusieurs centaines de μ , pratiquement irréalisables sur des fils de 100μ de diamètre.

A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les résultats des études effectuées sur une solution de Watts pure puis dans laquelle ont été ajoutés des quantités croissantes soit d'un alcool acétylénique non saturé, le butyne-2 diol-1.4, soit de la saccharine.

a) Solution de Watts pure.

L'allure du cycle d'hystérésis d'un dépôt obtenu à partir d'une solution de Watts ne comportant aucun agent d'addition est reproduite figure 19 ; les valeurs des 4 paramètres : B_M , induction maximum, B_r induction rémanente, H_c champ coercitif, $\frac{B_r}{B_M}$ rectangularité, sont groupées sur le tableau ci-dessous.

B_M gauss	B_r gauss	H_c oersted	$\frac{B_r}{B_M}$
2000	1000	60	0,5

On remarque immédiatement que l'induction maximum B_M correspondant au champ maximum H_M de 140 oersteds et égale à 2000 gauss, est très inférieure à l'induction à saturation B_s du nickel, de l'ordre de 6000 gauss.

Il en résulte que le champ coercitif H_c de 60 oersteds qui lui correspond, n'est pas une caractéristique intrinsèque du dépôt puisqu'il dépend, dans une large mesure, du champ magnétique appliqué.

Cette valeur de B_M peut s'interpréter par l'influence des contraintes internes sur l'aimantation.

On sait en effet [30] que si l'on soumet un métal à magnétostriction négative tel que le nickel (constante de magnétostriction à saturation $\lambda_s = 34 \cdot 10^{-6}$), placé dans un champ magnétique d'amplitude constante, à une tension mécanique, son aimantation diminue (l'aimantation à saturation conserve toutefois la même valeur), tandis que l'effet inverse se produit si le métal est comprimé.

Un effet analogue peut être attribué aux contraintes internes généralement présentes dans un dépôt électrolytique.

Ces contraintes, d'origine encore mal connue [39 - 40 - 41] sont, à l'échelle macroscopique, de deux sortes : les contraintes dites de tension si le dépôt a tendance à se contracter, celles dites de compression si le dépôt tend à se dilater [24].

Le nickel électrolytique obtenu à partir d'une solution de Watts exempte d'agents d'addition présente une importante contrainte de tension, de valeur comprise entre 8,5 et 11 kg/mm² [20 - 39 - 40 - 42], suivant la température, le pH la pureté de la solution, la densité

de courant, valeur qui peut justifier les 2000 gauss précédents.

Pour confirmer ce rôle des contraintes internes il suffit de vérifier que leur diminution dans le dépôt se traduit par une augmentation de l'induction maximum.

La méthode la plus couramment utilisée pour réduire les contraintes à l'intérieur d'un métal consiste à lui faire subir un traitement thermique. Or, comme nous l'avons mentionné dans l'un des précédents chapitres, le fait de sortir puis de replonger dans l'électrolyte, sans interrompre le courant alternatif, le fil recouvert de dépôt, c'est-à-dire de le soumettre à une trempe, a effectivement pour effet de réduire à environ 70 verstedts le champ H_K nécessaire pour saturer totalement l'échantillon (fig.20) Il est bon de remarquer que si ce type de traitement thermique entraîne une oxydation de la surface du dépôt, la couche d'oxyde tendra à accroître H_K donc à produire une évolution inverse de celle observée.

Les conditions expérimentales et, en particulier, la composition de la solution, affectent également beaucoup l'amplitude et la nature des contraintes et pour confirmer la corrélation entre contraintes et induction maximum nous avons introduit dans la solution de Watts deux inhibiteurs organiques, le butyne-2 diol-1.4 et la saccharine.

b) Solution de Watts + butyne-2 diol-1.4

Le butyne-2 diol-1.4 est un alcool acétylénique non saturé de formule $CH_2OH-C \equiv C-CH_2OH$ qui, lorsqu'il est introduit en très petite quantité dans une solution de Watts, confère au dépôt un aspect brillant améliorant le nivellement microscopique [34]. Mais il accroît

également de façon importante les contraintes de tension, le dépôt finissant même, lorsque la concentration devient assez élevée, par craqueler et se décoller du support en s'enroulant sur lui-même.

Des observations par transmission, au microscope électronique, de couches minces de dépôts obtenus à partir de solutions de Watts additionnées ou non de butyne-2 diol-1.4 ont montré à M. FROMENT [43] et à A. OSTROWIECKI [38] que dans le premier cas la densité de dislocations, étroitement liée aux contraintes, était nettement supérieure ($10^{11}/\text{cm}^2$ au lieu de $10^9/\text{cm}^2$).

Nous avons observé que lorsque la concentration de butyne-diol dans la solution croît de 0 à 1 mmol/l, les dépôts présentent des cycles d'hystérésis de plus en plus petits et devenant difficilement visibles sur l'écran de l'oscilloscope ; l'induction maximum B_M diminue de façon sensible ; cette évolution est en accord avec l'augmentation des contraintes.

c) Solution de Watts + saccharine

La saccharine de formule $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}-\text{Na}-\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ présente une action inhibitrice analogue à celle des sulfonates alcalins, cette analogie étant attribuée à l'existence d'un enchaînement commun $\text{C} \equiv \text{C}-\text{SO}_2$. Si elle agit faiblement sur le nivellement microscopique, elle modifie par contre de façon considérable les contraintes internes, les réduisant à $1,8 \text{ kg/mm}^2$ d'après WILLIAMS [40] et les rendant compressives et d'une valeur de $7,1 \text{ Kg/mm}^2$ d'après WATSON [44].

Nous avons étudié l'évolution du cycle d'hystérésis de dépôts obtenus en ajoutant, dans la solution de Watts,

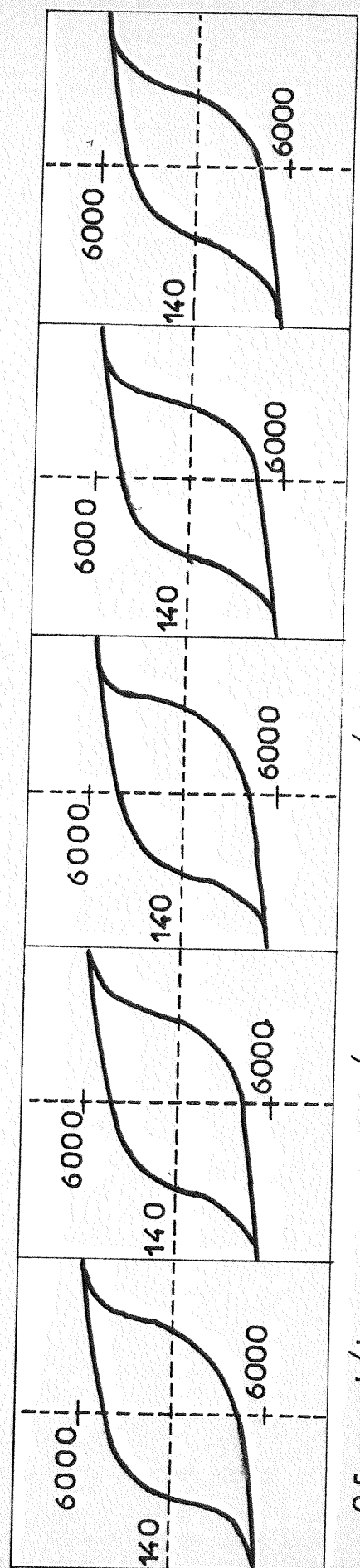
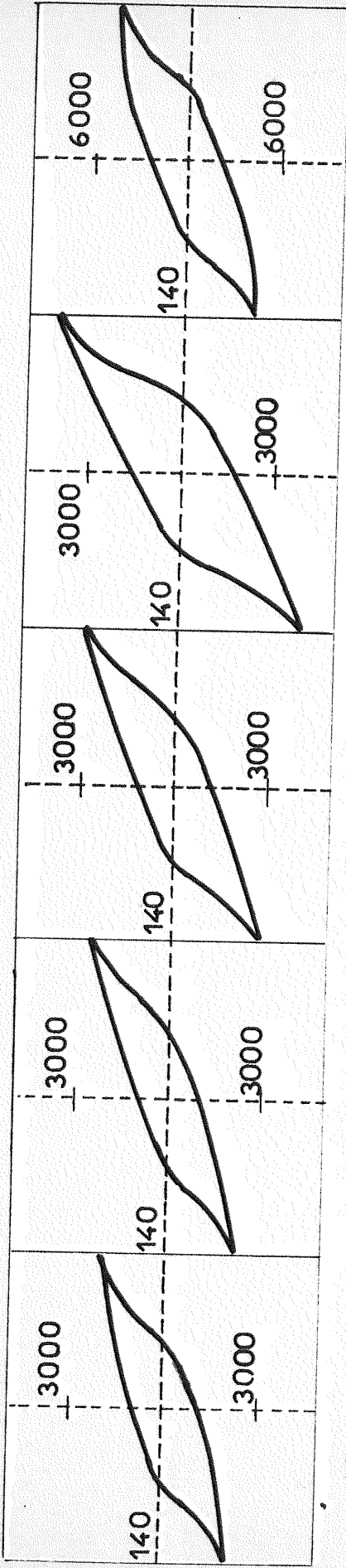
des quantités croissantes de saccharine. L'allure des différents cycles est reproduite fig.21, tandis que les valeurs de B_M , B_r , H_c et $\frac{B_r}{B_M}$ sont groupées tableau ci-dessous.

Les courbes de la fig.22 représentent les variations de B_M , B_r et $\frac{B_r}{B_M}$ avec la concentration.

Concentration en mmole/l	0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	20
B_M Gauss	2200	2400	2900	4000	4700	5400	5600	5600	5600	5600
B_r Gauss	1100	1100	1200	1800	2600	4100	4200	4200	4200	4200
H_c oe	62	63	67	68	70	75	78	74	68	65
$\frac{B_r}{B_M}$	0,5	0,46	0,41	0,45	0,55	0,75	0,79	0,79	0,79	0,79

On constate que B_r et B_M commencent par croître rapidement en fonction de la concentration en saccharine, pour se stabiliser respectivement à 5600 et 4200 gauss à partir de 1 mmole/l ce qui est en accord avec le sens de variation des contraintes.

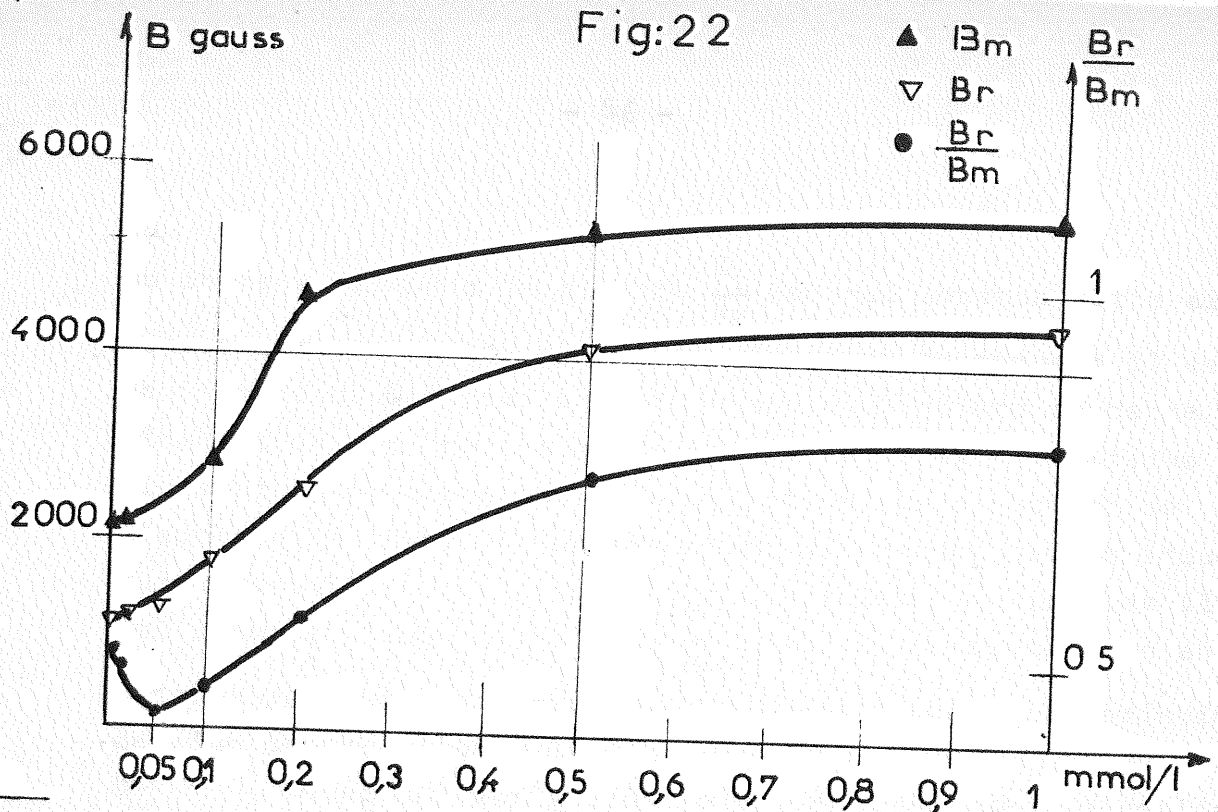
Le rapport $\frac{B_r}{B_M}$ passe, lui de 0,5 pour une concentration nulle à 0,8 pour 1 mmole. D'après la théorie des domaines, cette variation est due à une modification de l'orientation de l'aimantation des domaines par rapport



Bain de Watts + Saccharine

Fig: 21

Fig:22



de B_M , B_r et $\frac{B_r}{B_M}$, elles sont indiquées,

précision des mesures, pour en tirer des conclusions.

Des observations, par transmission, au microscope électronique, de courbes minces obtenues en présence de saccharine montrent [38] que cette fois la densité de dislocations semble rester identique, par rapport à celle du dépôt sans saccharine, mais qu'il apparaît de nombreuses macles ou des défauts d'empilement.

Des études effectuées avec une série de sulfonates ont confirmé en tous points les résultats obtenus avec la saccharine.

C O N C L U S I O N

La méthode de mesure que nous venons d'exposer permet le tracé du cycle d'hystérésis d'un métal ferromagnétique au cours même de l'électrolyse. Utilisée par H. NUSSBAUMER et C. LE MEHAUTE pour l'étude d'alliages ferromagnétiques à faible champ coercitif et à cycle d'hystérésis rectangulaire, elle peut, comme nous l'avons vu, s'appliquer également à l'étude de métaux purs, de champ coercitif plus élevé et de cycle non rectangulaire à condition toutefois d'y apporter quelques modifications et de prendre certaines précautions. L'échauffement causé au fil par le courant alternatif de lecture a nécessité une étude sérieuse et est un obstacle à l'obtention de champs magnétiques élevés.

Nous avons appliqué cette méthode de mesure à l'étude des contraintes en montrant que l'évolution de B_M et $\frac{B_F}{B_M}$ d'un dépôt obtenu en présence ou non de certains inhibiteurs telle la saccharine est analogue à celle d'un dépôt ayant subi ou non un traitement thermique!

NOTATIONS EMPLOYEES

V_c	Potentiel d'électrode (en mV E.C.S. c'est-à-dire par rapport à une électrode de référence au calomel saturé)
δi_c	Densité de courant continu
I_c	Courant continu
i	Valeur instantanée du courant alternatif dans le circuit
I	Valeur efficace du courant alternatif dans le circuit
r_1	Rayon du fil de cuivre
δ	Epaisseur du dépôt
ρ_1	Résistivité du cuivre
ρ_2	Résistivité du dépôt
i_1	Valeur efficace du courant alternatif dans le cuivre
i_2	Valeur efficace du courant alternatif dans le dépôt
l	Longueur du fil sur lequel est réalisé le dépôt
R_1	Résistance du fil de cuivre
R_2	Résistance du dépôt
h	Valeur instantanée du champ magnétique dans le dépôt
H_M	Valeur maximum du champ magnétique dans le dépôt
H_1	Valeur maximum du champ magnétique à la périphérie du fil de Cu.
H_2	Valeur maximum du champ magnétique à la périphérie du dépôt.
H_o	Valeur moyenne de H_M dans le dépôt
B_M	Induction maximum dans le dépôt (valeur moyenne)
B_r	Induction rémanente dans le dépôt
H_c	Champ coercitif
e_o	f.e.m. induite dans le fil
\emptyset	Flux magnétiques dans le dépôt

R_o Résistance propre du dipôle AB

L_o Self inductance propre du dipôle AB

$$V_o = R_o i + L_o \frac{di}{dt}$$

v_1 Valeur instantanée de la ddp aux bornes du dipôle AB

$$= v_o + e_o$$

v_1^I et v_2^I tensions en phase avec i

v_2^I et v_2^{II} tensions en quadrature avec i

$$v_r = v_o + e_o - v_1^I - v_2^I$$

$$v_r^I = v_o + e_o - v_1^I$$

f_o fréquence de mesure

η rendement

L E G E N D E D E S F I G U R E S

- 1) Schéma du circuit alternatif
- 2) Schéma de principe du dispositif de C. Le Mehauté
- 3) Cellule d'électrolyse
- 4) Circuit de lecture
- 5) Dispositif compensateur intégrateur
- 6) Montage potentiostatique
- 7) Montage galvanostatique
- 8) Variation de la conductibilité de l'électrolyte avec la température
- 9) Courbe courant-tension
- 10) Courbe courant-tension pour différentes températures de l'électrolyte
- 11) Variation du potentiel cathodique avec la température de l'électrolyte
- 12) Courbe courant-tension pour différentes valeurs du courant alternatif.
- 13) Courbes $I_{\text{c}} = f(V_{\text{c}})$ pour différentes températures de l'électrolyte
- 14) Courbe $I_{\text{c}} = f(\theta)$ pour des valeurs I_{c} et V_{c} données.
- 15) Evolution du cycle d'hystérésis avec la fréquence de mesure.
- 16) Variation du champ magnétique avec l'épaisseur du dépôt
- 17) Loi de variation de l'épaisseur du dépôt avec le temps pour différentes densités de courant.
- 18) Montage de polissage électrolytique
- 19) Cycle d'hystérésis d'une solution de Watts pure.
- 20) Cycle d'hystérésis d'une solution de Watts pure.
- 21) Evolution du cycle d'hystérésis suivant la teneur en saccharine.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] WOLF I.W. J. of Applied Physics - (1962) suppl. vol. 33, 3, p.1152
- [2] WATSON S.A. Trans. Inst. Metal. Finish. (1957), 37, p.144
- [3] FISCHER, H., KNAACK M., VOLK O., Z. Elektrochem. (1957), 61, p.123
- [4] EPELBOIN I., FROMENT M., Electrochim. Acta (1962), 2 p.59
- [5] LEIDHEISER H., GWATHNEY A., J. of Electrochim. Acta (1951), 98, 6, p.225
- [6] DENISE F., LEIDHEISER H., J. of Electrochim. Acta, (1953), 100, 11, p.490
- [7] GENEIDY A., HOCHLER W.A., MACHU W., J. of Electroch. Soc. (1959), 106, 5, p.394
- [8] CLARK GL., SIRONSEN S.H., J. of Electroch. Soc. (1951) 98, 3, p.110
- [9] BANERJEE B.C. GOSWAMI A., J. of Electroch. Soc. (1959) 106, 1, p.20
- [10] LING YANG, J. of Electroch. Soc. (1954), 01, 9, p.456
- [11] THOMAS J.D., Proc. Am. Electroplaters' Soc., (1956), 43 p.60
- [12] BERTORELLE E., BELLOBONO I.R., BORDANALI C., Trans. Inst. Metal. Finish. (1958), 35, p.231
- [13] STRANG A.G., OGBURN F., Amer. Proc. Tech. (1950), 37, p.125
- [14] BEACOM S.E., RILY B.J., J. of Electroch. Soc. (1960) 107, 9, p.785
- [15] HUDER W., Technische Rundschau. (1962), 47, p.27
- [16] FROMENT M., WIART R., Electrochim. Acta, (1963), 8, p.481
- [17] ZENTNER V., BRENNER A., JENNINGS C.W., Plating U.S.A., (1952), 39, 8, p.899
- [18] VAGRAMIAN A.T., SOLOVIEVA Z.A., Le dépôt électrolytique des métaux, Dunod (1958)
- [19] READ H.J., Plating U.S.A., (1962), 49, 6, p.602
- [20] MARCHESE V.J., J. of Electroch. Soc., (1952), 99, 2, p.39
- [21] HOAR T.P., ARROWSMITH D.J., Trans. Inst. Metal Finishing (1957), 34, p.354

- [22] KUSHNER J.B., Proc. Am. Electroplater's Soc. (1954), 41, p.188
- [23] BRENNER A., SENDEROFF S., J. Research. Nat. Bur. of Standard, (1949), 42, p.89
- [24] NEWELL I., Metal Finishing (1960), 58, 10, p.56
- [25] MAURAIN Ch. J. de Physique, (1901), p.123
- [26] YAMAGUCHI S., J. of Electroch. Soc. (1960), 107, 1, p.55
- [27] TAKAHASHI M. SAWADA Y., SHIMODAIRA S., OGAWA S., J. of the Japan Inst. of Metals, (1961), 15, P.679
- [28] FISHER R.D., J. of Electroch. Soc. (1962), 109, 6, p.479
- [29] REIMER N.L., Z. Naturforschg. (1957), 12a, 7, p.550
- [30] BOZORTH R.M., Ferromagnetism. D. Van Nostrand. Company Inc. (1951)
- [31] CRITTENDEN E.C., HUDIMAC A.A., STROUGH R.I., The review of Scientific Instruments, (1951), 22, 12, p.872
- [32] SCHINDLER M.J., The Review of Scientific Instrument, (1961), 32, 4, p.422-9
- [33] NUSSBAUMER H., LE MEHAUTE C., Revue Générale d'Electricité (1963), 72, p.487
- [34] FROMENT M., GEORGOULIS C., WIART R., Bull. de la S.F.E. 4, 48, (1963).
- [35] EPELBOIN I., FROMENT M., LESTRADE J.C., C.R. (1964), 258, p.4738
- [36] MAC ADAMS, Heat Transfert
- [37] TURNER D.R., J. of Electroch. Soc. (1953), 100, p.15
- [38] OSTROWIECKI A. Thèse troisième cycle, Paris (1964)
- [39] KUSHNER J.B., Metal Progress U.S.A., (1962), 81, 2, p.126
- [40] WILLIAMS C., Metal Finish. G.B. (1962), 8, 85, p.5
- [41] WOLF I.W., Electroch. Technology, (1963), 1, p.163
- [42] PHILLIPS W.M., CLIFTON F.L. Proc. Am. Electroplaters' Soc (1947), 34, p.97
- [43] FROMENT M., C.R. (1964), 258, p.192
- [44] WATSON S.A., Trans. of the Institute of Metal Finishing (1963), 40.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche (Physique des liquides et Electrochimie) de Monsieur I. EPELBOIN, Directeur Scientifique au C.N.R.S.

Monsieur I. EPELBOIN m'a proposé ce sujet et m'a toujours dirigé avec bienveillance. Je tiens à l'en remercier vivement et à lui exprimer toute ma gratitude.

Je prie Monsieur LUCAS, Membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie et Monsieur EMSCHWILLER, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, d'agréer mes remerciements respectueux pour m'avoir accueilli dans leurs locaux!

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur FROMENT, Maître de Recherche au C.N.R.S. qui s'est intéressé à mon travail et m'a fait profiter de sa grande expérience en électrochimie.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BOYER, Docteur-Ingénieur pour son aide amicale et ses conseils éclairés en électronique.

Que Monsieur GEORGIOULIS, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a eu l'amabilité de s'occuper de la purification de mes produits organiques trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je suis très reconnaissant à tous les chercheurs du Groupe qui ont facilité mon travail et m'en entouré de leur sympathie!