



Compréhension des mécanismes d'élaboration de revêtements de zinc électrolytiques composites (nano et microparticules) pour la protection vis-à-vis de la corrosion de l'acier et les propriétés d'adhésion

Lucas Baissac

► To cite this version:

Lucas Baissac. Compréhension des mécanismes d'élaboration de revêtements de zinc électrolytiques composites (nano et microparticules) pour la protection vis-à-vis de la corrosion de l'acier et les propriétés d'adhésion. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCD005 . tel-02549685

HAL Id: tel-02549685

<https://theses.hal.science/tel-02549685>

Submitted on 21 Apr 2020

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.

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE
FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE**

Ecole doctorale n°ED 553
Carnot Pasteur

Doctorat de Chimie

Par
Lucas BAISSAC

**Compréhension des mécanismes d'élaboration de revêtements
de zinc électrolytiques composites (micro et nanoparticules)
pour la protection de l'acier vis-à-vis de la corrosion
et les propriétés d'adhésion.**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 30 avril 2019

Composition du Jury :

M. Arurault, Laurent	Professeur, CIRIMAT Université Toulouse	Président
M. Celis Jean-Pierre	Professeur Emérite, KU Leuven	Rapporteur
M. Creus Juan	Professeur, LaSIE, La Rochelle Université	Rapporteur
M. Tierce Pascal	Docteur, Président SinapTec	Examineur
M. Hihn Jean-Yves	Professeur, UTINAM Université de BFC	Directeur de thèse
M. Buron Cédric	Maître de conférences HDR, UTINAM Université de BFC	Codirecteur de thèse
M. Chantegrel Ludovic	Chef de projet, Electropoli Group	Invité

Sommaire

Préambule	11
------------------------	-----------

Histoire des traitements de surface	11
--	-----------

Chapitre 1

Les revêtements électrolytiques protecteurs sur matériaux métalliques.....	21
---	-----------

<i>Introduction</i>	<i>22</i>
<i>1.1. Les revêtements de surface sacrificiels</i>	<i>23</i>
1.1.1. Les revêtements de zinc pur	26
1.1.1.1. Zingage en électrolyte alcalin.....	29
1.1.1.2. Zingage en électrolyte acide.....	33
1.1.2. Les revêtements de zinc alliés : focus sur le zinc-nickel.....	37
1.1.3. Conclusion et positionnement	40
<i>1.2. Les revêtements électrolytiques composites</i>	<i>42</i>
1.2.1. Développements et modèles	42
1.2.2. Elaboration des revêtements électrolytiques composites	47
1.2.3. Changements de propriétés induits par l'incorporation des particules	55
1.2.3.1. Effet sur les propriétés mécaniques	55
1.2.3.2. Effet sur les propriétés électrochimiques	57
1.2.3.3. Effet sur les propriétés d'adhérence	58
1.2.4. Les revêtements électrolytiques composites à matrices de zinc.....	60
1.2.4.1. L'élaboration de revêtements de zinc composites.....	60
1.2.4.2. Propriétés des revêtements composites à matrice zinc.....	65
<i>Conclusion</i>	<i>69</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>71</i>

Chapitre 2

Synthèse de particules de polyméthacrylate de méthyle	79
--	-----------

<i>Introduction</i>	<i>80</i>
<i>2.1. Généralités sur la synthèse de polymères.....</i>	<i>81</i>
2.1.1. Catégories de polymérisation	81
2.1.1.1. Polymérisation par étapes.....	81
2.1.1.2. Polymérisation en chaîne	82
2.1.2. Modes de polymérisation radicalaire	84
2.1.2.1. Polymérisation en masse.....	84
2.1.2.2. Polymérisation en solution.....	85
2.1.2.3. Polymérisation en dispersion	86
2.1.2.4. Polymérisation en suspension.....	86
2.1.2.5. Polymérisation en émulsion	87
2.1.3. Synthèse de particules polymères	88

2.1.4.	Bilan de l'étude bibliographique	92
2.2.	<i>Synthèse des particules de PMMA</i>	94
2.2.1.	Synthèse par polymérisation en suspension-dispersion	94
2.2.2.	Synthèse des particules via émulsification acoustique séquentielle	100
2.2.2.1.	Présentation et caractérisation des transducteurs	100
2.2.2.2.	Elaboration et stabilité d'un mélange eau/MMA via sonication basse fréquence	104
2.2.2.3.	Synthèse des particules via émulsification acoustique séquentielle partielle	105
2.2.2.4.	Synthèse des particules via émulsification acoustique séquentielle complète	110
2.2.2.5.	Influence de la nature de l'amorceur et du type d'amorçage	113
2.2.2.6.	Influence de l'ajout d'un tensioactif solubilisant	115
2.2.2.7.	Optimisation et choix final des paramètres de synthèse	118
2.3.	<i>Charge de surface et incorporation dans une matrice organique</i>	123
2.3.1.	Propriétés électrocinétiques	123
2.3.2.	Influence de la charge des particules sur l'élaboration de films Polypyrrole/PMMA	129
	<i>Conclusion</i>	139
	<i>Bibliographie</i>	141

Chapitre 3

Elaboration des revêtements électrolytiques composites à matrice de zinc 143

	<i>Introduction</i>	144
3.1.	<i>Détermination des paramètres régissant l'incorporation électrolytique de particules et choix de l'électrolyte</i> 145	
3.2.	<i>Conception de la cellule électrochimique et dispersion des particules dans l'électrolyte</i>	149
3.2.1.	Présentation de la cellule électrochimique	149
3.2.2.	Calibration des conditions hydrodynamiques	152
3.2.3.	Conditions de mise en suspension des particules dans la cellule électrochimique	158
3.2.4.	Caractérisation électrochimique des électrolytes	163
3.3.	<i>Elaboration des revêtements</i>	178
3.3.1.	Elaboration des revêtements sous agitation mécanique	178
3.3.1.1.	Elaboration des revêtements de zinc purs	179
3.3.1.2.	Elaboration des revêtements de zinc/PMMA	184
3.3.1.3.	Elaboration des revêtements de Zn/SiO ₂	192
3.3.1.4.	Elaboration des revêtements de Zn/PMMA-SiO ₂	196
3.3.1.5.	Déconvolution de l'influence des particules de PMMA et du Tween 20 sur les caractéristiques des revêtements	200
3.3.2.	Influence d'une irradiation ultrasonore sur l'élaboration des revêtements	209
3.3.2.1.	Revêtements de zinc pur	209
3.3.2.2.	Revêtements de Zn/PMMA (particules anioniques)	215
3.3.2.3.	Revêtements de Zn/PMMA (particules cationiques)	221
3.3.2.4.	Revêtements de Zn/SiO ₂	230
3.3.2.5.	Revêtements de Zn/PMMA-SiO ₂	237
3.3.3.	Synthèse sur l'influence des paramètres hydrodynamiques sur l'incorporation des particules	245
	<i>Conclusion</i>	250
	<i>Bibliographie</i>	252

Chapitre 4

Montée en échelle du procédé et évaluation des propriétés fonctionnelles des revêtements 255

4.1.	<i>Conception du pilote pour la réalisation des revêtements</i>	257
4.2.	<i>Propriétés des revêtements de zinc composite</i>	261
4.2.1.	Propriétés d'adhérence : adhésion de caoutchouc	261
4.2.1.1.	Méthode d'évaluation développée en interne	262
4.2.1.2.	Méthode d'évaluation réalisée par le client	263
4.2.2.	Evaluation des propriétés anticorrosion	263
4.2.2.1.	Exposition en Brouillard Salin neutre suivant la norme ISO 9227	263
4.3.	<i>Elaboration des dépôts</i>	265
4.3.1.	Description du procédé	265
4.3.2.	Caractérisation des revêtements	266
4.3.2.1.	Etude des rendements d'électrolyse	266
4.3.2.2.	Composition des revêtements	267
4.4.	<i>Evaluation des propriétés des revêtements composites</i>	268
4.4.1.	Adhérence	268
4.4.1.1.	Essais de traction	268
4.4.1.2.	Essais d'adhésion réalisés chez le client	268
4.4.2.	Corrosion	268
	<i>Conclusion</i>	269
	<i>Bibliographie</i>	270

Annexes 274

<i>Annexe 1 : Les ultrasons</i>	275
Généralités sur les ondes et le son	275
Les ondes sonores	275
Les ultrasons	276
Caractéristiques et usage	276
Propagation des ultrasons dans un fluide et effets résultants	277
<i>Annexe 2 : Techniques de caractérisation</i>	280
Mesure de taille de particules par DLS	280
Microscopie électronique à balayage et microsonde (MEB et EDS)	281
Diffraction des Rayons-X (DRX)	282
Microscopie électronique à balayage et microsonde (MEB et EDS)	282
Diffraction des Rayons-X (DRX)	283
Total Organic Carbon (TOC)	284
Inductively Coupled Plasma (ICP)	284
<i>Annexe 3 : méthodes d'estimation de la profondeur d'incorporation des particules</i>	286
Par observation de coupes métallographiques	286
Par spectroscopie infrarouge	287
<i>Bibliographie</i>	289

Ils ne savaient pas que c'était impossible, alors ils l'ont fait.

Mark Twain

Remerciements

Pfiou... Il me tardait de la commencer cette section. On y arrive, on peut se lâcher, se relâcher...

Je vais commencer par remercier l'institut UTINAM et le groupe Electropoli pour avoir supporté ces travaux, et m'avoir accueilli pour les mener du mieux possible.

Je souhaite ensuite remercier monsieur le Professeur Laurent Arurault pour avoir accepté de présider le jury de ces travaux de thèse et pour les avoir examinés. Je remercie également messieurs les Professeurs Jean-Pierre Celis et Juan Creus, pour avoir apporté leur contribution à ce travail en acceptant de le rapporter. J'adresse également mes remerciements à Monsieur Pascal Tierce pour avoir accepté de d'examiner ce travail de recherche.

Mes remerciements vont tout droit au Professeur Jean-Yves Hihn de l'équipe SRS pour m'avoir fait confiance dans la réalisation de ces travaux. Je le remercie vivement pour le temps qu'il m'a accordé au milieu de son agenda à géométrie variable et aux multiples dimensions temporelles. Jean-Yves Hihn est un scientifique et un directeur d'équipe hors pair, toujours à l'écoute malgré une charge de travail démentielle. Je souhaite le remercier particulièrement pour ses qualités humaines, qui permettent un travail serein dans l'équipe SRS. Mention spéciale à une partie de ses références cinématographiques.

Mes remerciements s'adressent ensuite au monsieur Cédric Buron. Cédric Buron a toujours réussi à faire sortir le meilleur de ma tête et cela bien avant mon doctorat. Je souhaite le remercier pour cela, toutes les discussions scientifiques et techniques que nous avons eues, sa disponibilité sans faille, son empathie et son esprit pragmatique. Je souhaite à tous les doctorant(e)s de pouvoir d'avoir un encadrant de cette trempe. On se rappellera des discussions coanimées le temps de midi, et des soirées à failles galactiques inattendues. Merci pour tout Cédric.

Je continue ces remerciements avec Ludovic Chantegrel, qui a accepté malgré toutes ses autres attributions de m'encadrer du côté entreprise de cette convention CIFRE. Merci d'avoir fait en sorte que tout se passe bien à Isigny-le-Buat, lors des études menées sur site. Je remercie également monsieur Guillaume Gosse, ancien responsable de la société Electro-recherche pour avoir initié ce travail, et monsieur Denis Morice, actuel directeur technique du groupe Electropoli pour avoir veillé à sa continuité.

Mes pensées vont maintenant à toutes les personnes du laboratoire qui ont eu la lourde tâche de me former, de réaliser des analyses, de travailler de près ou de loin sur mon sujet, et qui ont ainsi contribué à cette étude. Je pense très particulièrement à Madame Virginie Moutarlier, et Messieurs Loïc Hallez et Nicolas Rouge, sans qui ce travail ne serait pas ce qu'il est. Merci également à Madame Sylvaine Linget du laboratoire Qualio. Une dédicace à Vincent Tissot, qui m'a épargné des heures de galère...

Je pense également aux étudiants que j'ai pu encadrer pendant ces 3 années, et qui ont chacun permis d'avancer sur une partie du projet. Merci beaucoup à Martin (on y reviendra !), Ana, Azlan, Charline, Kim, Nathan, Redoine et Quentin (on y reviendra aussi !).

Je souhaite ensuite remercier tous les enseignants, techniciens, gestionnaires, personnels de l'UFR ST de Besançon et du département Chimie de l'IUT de Besançon Vesoul pour leur accueil, leur sympathie et pour trop peu d'entre eux pour les échanges agréables que nous avons eus. Une mention toute particulière pour les enseignants et le personnel du département chimie de l'IUT de Besançon, qui m'ont donné goût au métier. Merci infiniment à Francis Touyeras, Sophie Lakard, et une fois de plus Jean-Yves Hihn, pour m'avoir fait confiance et m'avoir permis de bénéficier de ma première expérience d'enseignement, que j'ai beaucoup appréciée.

Je souhaite vivement remercier le Professeur Mahito Atobe, pour son accueil dans son équipe de recherche le temps de quelques manipulations à Yokohama. Je remercie donc bien évidemment toute son équipe également, pour leur formidable accueil ! Je remercie l'Université de Franche Comté pour avoir financé une partie de cette aventure scientifique, humaine, et... aventure tout court !

Viennent ensuite ceux que certains nomment des compagnons de galère... Merci à tous les doctorant(e)s et postdoctorant(e)s de l'équipe SRS pour tous les moments passés ensemble. Merci à Aymeric, Florian, Chloé, Bouzid, Jeanne-Marie, Martin (je l'avais dit !), Jason, Jonathan, Amina, Estelle, Agathe et Baptiste de l'équipe MSF. Je garderai des souvenirs mémorables de chacun d'entre eux, la plupart avec au moins une anecdote de soirée ou de weekend à la pensée de laquelle je me tiens encore les côtes...

On ne choisit finalement pas ses collègues, pas plus que sa famille. Pour les premiers, je pense avoir été explicite, mais j'ai encore plus de chance avec la famille... Merci à toi Maman, d'avoir eu le courage d'élever le sale gosse que j'ai été, et que je suis resté... et pour avoir relu ce manuscrit en long en large et en travers... Merci à vous Papy et Mamie, pour avoir toujours été là depuis un peu plus de 26 ans ! Dedicace à toi Poupy, toi qui te payes le luxe de te lancer dans des projets fous à presque de 80 balais, et pour t'intéresser à tout, à rien et pour tous les moments qu'on passe ensemble

depuis trop peu de temps... Une énorme pensée également pour Julie, Virginie, Norbert, Audrey, Zoé et Marion ! Je vous aime.

Par contre... on choisit ses amis ! Là j'ai moins de chance, mais c'est ma faute... Plus sérieusement, heureusement que vous êtes là les potos, pour accepter tout ce que j'ai à évacuer, dont beaucoup... d'absurdité ? Ça fait trop longtemps déjà qu'on se supporte ! Merci Sushi, Lise, Ben, Léo, Chinois, Thomas, Jambon, Eloi (toi...), Lucas, Thomas, et les moins « vieux » (avec beaucoup de guillemets) d'entre vous, Pauline, Dim, Ines, Seb, Max... On aura bien rigolé, et on rigolera bien encore !

L'exception qui confirme la règle, quelqu'un d'exceptionnel, l'amie que j'ai choisie d'incorporer (aha, le jeu de mot !) dans ma famille, et qui a fait de même : Marion. Tu as eu la lourde tâche de me supporter ces derniers mois (bon, ceux d'avant aussi), et tu dois maintenant avoir de quoi rédiger un mémoire sur les déficiences comportementales des doctorants en rédaction ... On a vécu plus de trucs ensemble qu'avec n'importe qui d'autres, depuis si peu de temps mais paradoxalement depuis toujours j'ai l'impression... Merci d'être là, merci d'être toi... Ma pacsoune.

Introduction générale

La protection des matériaux métalliques par dépôt d'un autre métal électrodéposé est une méthode économique qui permet de garantir la pérennité du matériau dans ses conditions d'utilisation. L'acier est un matériau très utilisé dans tous les secteurs d'activité, mais présente l'inconvénient de s'oxyder facilement à l'air en présence d'humidité, ce qui peut rapidement impacter ses performances. Pour l'en protéger, il est d'usage de revêtir l'acier d'un métal dont le potentiel d'oxydo-réduction est plus négatif. Ainsi, le revêtement se corrodera préférentiellement même si l'acier est mis à nu. Ce type de protection est désigné sous le nom de revêtement sacrificiel. Dans cette optique, l'utilisation du zinc est très répandue.

La cinétique de corrosion du zinc est cependant importante. Ainsi, même si de fortes épaisseurs sont déposées, des pièces métalliques exposées à un milieu agressif ne peuvent espérer rester fonctionnelles pour une durée satisfaisante. Pour ralentir la corrosion dans le cas de domaines d'utilisations où de très fortes exigences sont requises, l'utilisation d'un codépôt Zn-X avec $X = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Sn}, \text{Mn}$ ou autre, est requise.

Dans le domaine automobile, les revêtements Zn-Ni sont très largement déployés. Ces revêtements présentent d'excellentes résistances à la corrosion et permettent par ailleurs l'accroche de revêtements organiques comme les peintures, ou plus spécifiquement de caoutchouc surmoulé pour application vibratoire. Cependant, en plus d'être coûteuses par rapport aux revêtements de zinc pur, ces technologies impliquent l'utilisation de sels de nickels, composés CMR (cancérigène, mutagène, reprotoxique), dont l'utilisation est de plus en plus contrôlée en Europe. Si l'interdiction n'est pas prévue à court terme, de sévères restrictions d'utilisation seront mises en place en Europe dans un avenir proche, avec notamment le durcissement des normes d'exposition des opérateurs.

Dans ce contexte, le groupe Electropoli, sous-traitant spécialiste des traitements de surface leader en Europe, a souhaité anticiper l'évolution du cadre réglementaire comme des marchés en s'impliquant dans un projet de recherche visant à l'élaboration de revêtements de zinc composites pour des applications anticorrosion et d'adhésion de caoutchouc. Le groupe a donc initié ces travaux par le biais de sa filiale Electro-Recherche en proposant une collaboration avec l'institut UTINAM à travers une convention de thèse CIFRE. Le but du projet est de parvenir à incorporer des particules de natures et tailles différentes dans une matrice de zinc électrodéposée et d'évaluer l'impact de leur incorporation sur les propriétés des dépôts. Pour ce faire, il convient d'utiliser un renfort de la matrice

de zinc conférant à l'ensemble un effet barrière contre la corrosion et favorisant l'amélioration de l'adhérence entre la surface et les primaires utilisés dans les procédés d'adhésion, qui s'apparentent à des colles.

Pour étudier l'élaboration des revêtements composites, divers outils innovants peuvent être utilisés, et notamment l'utilisation d'ultrasons, qui peuvent impacter les mécanismes de formation du dépôt. Les ultrasons seront donc utilisés pour l'élaboration des revêtements, et leur impact sera évalué par l'étude morphologique et structurale des revêtements.

Dès les prémices du projet, il a donc été décidé d'utiliser des particules polymères, afin de maximiser les natures d'interaction entre les revêtements composites et le primaire d'adhésion, lui-même de nature polymérique. Le but est en particulier de favoriser l'interpénétration des chaînes polymères du renfort et du primaire. Pour favoriser l'interpénétration du renfort dans le primaire, il faut que celui-ci ait une température de transition vitreuse ou de fusion comprise dans les températures de cuisson du primaire, adhésif et caoutchouc, qui sont typiquement de 150-200°C. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) semblerait donc tout indiqué, sa température de transition vitreuse et de fusion étant respectivement de 90-115°C et 160-180°C. De plus, il présente des groupements polaires le long de sa chaîne polymère, et des propriétés de mouillage supérieures à d'autres polymères, ce qui renforcerait les propriétés d'adhérence. Cependant, la disponibilité commerciale de particules de PMMA dont la taille est compatible avec le cahier des charges du projet (quelques centaines de nanomètres de diamètres) ne permet pas de satisfaire l'approvisionnement prévu dans le cas de cette étude. Le développement d'un procédé de synthèse des particules de PMMA doit donc être réalisé.

Disposant des particules, l'étude de leur incorporation a permis de capitaliser des compétences et connaissances quant au processus de dépôt tant du point de vue électrochimique que de l'élaboration des revêtements composites. Sur ces bases, des essais ont été menés à l'échelle semi industrielle sur une unité pilote mise en place sur le site Electropoli d'Isigny-le-Buat permettant la production d'éprouvettes et de pièces client permettant l'évaluation des propriétés des revêtements.

Ainsi, le travail effectué sera présenté comme suit :

- Un préambule détaille les évolutions des technologies de traitements de surface, dans une fresque s'étalant de l'antiquité au XXI^{ème} siècle.
- Le Chapitre 01 montre l'intérêt des différents systèmes de protections sacrificielles, en présentant leurs propriétés respectives et les mises en œuvre associées. Ceci sert de référence

au besoin de revêtements composites, dont les possibilités sont présentées. Le but est alors d'identifier les paramètres clés permettant de maîtriser la codéposition de particules dans une matrice métallique électrodéposée, et tout particulièrement pour les matrices de zinc.

- Le Chapitre 02 concerne la mise en place d'un procédé de synthèse original, simple et rapide permettant d'obtenir des quantités suffisantes de particules de PMMA, de taille contrôlée et dont les propriétés sont connues. Une étude de leur incorporation dans une matrice organique est également réalisée, afin d'appréhender leur comportement lors de la formation d'un film électrodéposé.
- Le Chapitre 03 détaille la méthode adoptée pour la réalisation des dépôts en phase laboratoire sous agitation mécanique et sous irradiation ultrasonore. Cela passe par la conception de la cellule électrochimique et l'étude du comportement colloïdal et électrochimique des particules. Les revêtements sont ensuite élaborés pour différents paramètres (nature des particules, densité de courant, conditions hydrodynamiques), avant d'être caractérisés.
- Le Chapitre 04 propose une montée en échelle du procédé dans un pilote de la société Electro Recherche. Une adaptation des moyens disponibles sur le site est réalisée pour permettre l'élaboration des revêtements sur éprouvettes et sur pièces proposées par un client dans le cadre de l'étude. Les performances sont évaluées en termes de corrosion par exposition en brouillard salin neutre, et en termes d'adhérences par une méthode développée en interne pour les plaques, et chez le client du groupe pour les pièces.

PREAMBULE

HISTOIRE DES TRAITEMENTS DE SURFACE

Les traitements de surface regroupent l'ensemble des opérations qui consistent à conférer à un objet des propriétés superficielles différentes des matériaux massifs. Ils sont quasi omniprésents au niveau des biens de consommation, de structure ou de construction. Ils visent le plus souvent à augmenter la durée de vie des pièces, de manière provisoire avant utilisation ou conditionnement, mais aussi jusqu'à la fin de vie de la pièce en fonction. Cependant, la valeur ajoutée des traitements de surface réside dans l'habilité à conférer des propriétés spécifiques à une application en plus d'agir sur la santé de la pièce.

Ce besoin est déjà ancien, et son développement mène aujourd'hui les industries et centres de recherche à développer de nouveaux moyens pour fonctionnaliser les matériaux. L'électricité a évidemment mené à une rupture dans tous les domaines et dans les sociétés. Le développement simultané de la chimie de coordination a permis la réalisation des revêtements électrolytiques de nombreux métaux complexables en solution aqueuse. Les innovations actuelles sont mues par les demandes techniques toujours plus exigeantes associées à des contraintes environnementales toujours plus sévères.

Les plus anciens vestiges de traitements de surface sont les peintures rupestres. Pour les réaliser, nos ancêtres utilisaient des ocres de différentes couleurs et du charbon, liés avec des œufs, de la salive, de la moelle épinière ou encore du sang. Le solvant utilisé était l'eau. Pour obtenir des finitions différentes, la technique d'application était déjà d'une grande importance. Les dégradés de densité de pigmentation étaient, par exemple, obtenus par soufflage des particules d'ocre à la bouche, permettant d'obtenir un rendu « fumé ». Les plus anciennes seraient âgées de 64 000 années[1]. Si cette opération n'est pas liée à un souci de protection, il s'agit cependant de la première manifestation artistique de l'histoire.

La seconde manifestation de l'histoire en traitements de surface nécessite de faire un bond jusqu'à 4 000 ans avant notre ère. Il s'agirait de la première utilisation de la galvanoplastie, soit une technique de recouvrement d'un objet par un procédé électrochimique. Les égyptiens prêtaient des vertus particulières au cuivre, et en revêtaient les objets précieux et/ou sacrés. Pour ce faire, l'objet à revêtir est immergé dans une solution de sel de cuivre, en le reliant à une lame de zinc. Le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple Cu^{2+}/Cu étant plus élevé que celui du couple Zn^{2+}/Zn , et la différence de potentiel suffisante, les réactions d'oxydation du zinc au niveau de la lame et de réduction des cations cuivre à la surface de la pièce peuvent avoir lieu. Des statues en bois ont ainsi pu être revêtues, sous réserve d'un poudrage préalable du bois avec de l'or ou de l'argent. Le bois était ensuite calciné

puis évacué par une cavité. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la durée de vie de l'électrolyte. La première fonction du dépôt reste ici décorative[2].

Pour la plupart des civilisations pendant l'antiquité, les revêtements protecteurs à base de peintures se développent. Les produits alimentaires étaient largement utilisés en tant que liant (œuf, miel...) ou colorant/pigment (jus de figue par exemple). Ces revêtements avaient majoritairement un but décoratif, mais certaines pièces sont encore en excellent état de conservation, comme certaines peintures égyptiennes. La poix était utilisée, il y a plusieurs siècles, pour revêtir la coque des bateaux[2]. Ce matériau est imperméabilisant, et était donc utilisé pour revêtir intérieur et extérieur des bateaux afin d'empêcher la mise en contact du bois avec l'eau, et ainsi retarder la détérioration de la coque.

Une grande partie des revêtements protecteurs inventés dans les siècles suivants ont été décrits par Pline l'ancien[3]. Il décrit le procédé d'étamage, qu'il attribue aux Gaulois du peuple des Bituriges. Les techniques dateraient cependant de la plus haute antiquité en Asie centrale, et auraient été apportées en Gaule par les migrations aryennes un millénaire avant nos jours. Elles comportaient les techniques au trempé dans l'étain fondu, ou par frottement d'un morceau d'étain sur une pièce chauffée. Des épargnes étaient réalisables afin de préserver certaines parties des objets traités du dépôt, par application d'ocre jaune, d'ail et de soufre[2]. L'auteur décrit également la peinture à l'encaustique ainsi que la fabrication de la céruse. La céruse est un carbonate de plomb basique de couleur blanche. Il possède des propriétés siccatives, bactéricides, fongicides et anticorrosion pour le fer. Il a été utilisé jusqu'au vingtième siècle, jusqu'à son interdiction pour des problématiques d'ordre sanitaires. La peinture à l'encaustique consiste à peindre en utilisant une cire comme liant, souvent la cire d'abeille. La cire mélangée à un pigment est liquéfiée sur des plaques métalliques chauffées, et appliquée le plus souvent sur du bois.

L'argenture par amalgamation au mercure et la dorure à la feuille sont également décrites par le même auteur. L'opération passe par la dissolution de l'argent dans le mercure puis par application de l'amalgame sur les zones à revêtir. Le mercure est ensuite évaporé pour ne laisser que l'argent. Dans les mêmes temps, la dorure à la feuille est réalisée sur pièce chauffée au rouge puis martelage.

C'est un second pigment plombifère qui permettra ensuite le développement des peintures. Le minium, oxyde de plomb d'une couleur orangée caractéristique, a été découvert au premier siècle de notre ère par un peintre à la suite d'un incendie. Il est fabriqué par calcination de la céruse ou du

plomb lui-même. Il a été utilisé par la suite pour la fabrication de peinture anticorrosion pour le fer et l'aluminium au vingtième siècle, puis a été interdit en raison sa toxicité.

Sur un autre continent, en Amérique latine, les orfèvres utilisaient dès les premiers siècles une technique pour revêtir des objets métalliques par dépôt d'or et d'argent. Pour ce faire, ils utilisaient des solutions de minéraux corrosifs pour dissoudre l'un de ces deux métaux, puis procédaient au revêtement par réaction d'échange électrochimique, entre le substrat métallique et la solution. La pièce sert à la fois de cathode et d'anode, puisqu'elle s'oxyde pour fournir les électrons nécessaires à l'électro-cristallisation du métal dissout. Un autre moyen utilisé par ces civilisations pour conférer à des objets l'aspect de l'or et/ou de l'argent consistait à en enrichir la surface d'un alliage d'électrum (alliage cuivre-argent-or). Des traitements thermiques permettaient d'oxyder de manière sélective le cuivre de l'alliage. Après un décapage, la surface de l'objet présentait un aspect doré/argenté. Il était également possible de dissoudre sélectivement l'argent grâce à des pâtes minérales corrosives. Ainsi, l'obtention de différentes teintes était possible sur un même objet[4].

Le dixième siècle voit naître la peinture à l'huile, qui permet la mise en peinture de surfaces fortement exposées aux intempéries. Les premières formulations utilisaient l'huile de lin, et ce domaine ne cessera de se perfectionner jusqu'à nos jours. Le moine Théophile décrit un siècle plus tard la dorure par amalgamation, qui repose sur le même principe que l'argenture réalisé par le même procédé[2].

Au dix-septième siècle, l'étamage des tôles en acier se serait développé en Saxe et en Bohême, berceaux des premiers ateliers façonniers de traitements de surface. C'est au siècle suivant que naît l'industrie du fer blanc (fer étamé) en France, à Réaumu, alors qu'un rapport adressé à l'Académie Royale par P. J. Malouin présente les grandes performances anticorrosion de revêtement de zinc obtenu en bain de métal fondu, même si une activité industrielle ne sera démarrée qu'en 1836[5]. C'est en effet S. Sorel qui développe la pratique de nettoyer les pièces en acier puis de les revêtir ensuite. Il utilise en premier le terme galvanisation, et dépose le brevet en 1837[6]. Ses travaux seront ensuite repris pour améliorer la protection des pièces en fer[7].

Le moteur des innovations dans les revêtements métalliques à partir du dix-huitième siècle est le développement et la compréhension des phénomènes électriques. Luigi Galvani découvre dans les années 1780, alors qu'il étudie l'impact de l'électricité sur les nerfs d'animaux et la réponse musculaire qui s'ensuit, que la mise en contact de deux métaux de nature différente avec un nerf déclenche une réponse musculaire. Il s'agit de la première mise en évidence de la force électromotrice. En 1799, A. Volta reprend cette observation pour construire sa pile, alors formée

d'une anode en zinc et d'une cathode en cuivre ou en argent. Les deux métaux sont mis en contact grâce à du carton imbibé de saumure. Il met en évidence la présence d'un courant électrique lors de la mise en contact de l'anode et de la cathode. Ces éléments sont ajoutés en série pour obtenir une charge plus importante.

Les travaux de M. Faraday dans les années 1820 et 1830 permettent une grande avancée dans la compréhension et la maîtrise des phénomènes électriques. Il prouve qu'il n'existe pas différents types d'électricité (électricité animale, atmosphérique...), mais que ses effets changent selon l'intensité et la tension. Il énonce les lois de l'électrolyse (équation 0-1), où la quantité d'espèce consommée ou produite dépend de la charge utilisée, soit l'intégrale de l'intensité sur le temps d'électrolyse.

$$i \cdot t = z \cdot n \cdot F \quad 0-1$$

Avec : i l'intensité du courant (A), t le temps d'électrolyse (s), z le nombre d'électrons échangés, n la quantité de matière produite ou consommée (mol), F la charge portée par une mole d'électrons ou constante de Faraday (96500 C/mol).

Par la suite, des améliorations sont apportées à la pile, notamment par J. Daniell en 1836, dont la pile sert toujours pour les démonstrations éducatives. Elle est constituée de deux demi-cellules reliées par un pont salin. Les compartiments anodique et cathodique sont respectivement constitués de lames de zinc et de cuivre trempant dans une solution de sulfate du même métal.

En 1837, M. Von Jacobi invente la galvanoplastie avec apport extérieur de courant, pour réaliser des empreintes en cuivre. Il s'agirait de la première utilisation d'une anode soluble, qui permet de régénérer l'électrolyte des cations métalliques utilisés pour élaborer le dépôt. A partir de là, le développement des différentes technologies prend un rythme plus rapide. La dorure et l'argenture sans apport extérieur de courant apparaissent en Angleterre en 1838 avec le brevet Elkington[8], et arrivent en France peu après avec C. Christofle et H. de Ruoltz. Les mêmes dépôts électrolytiques apparaissent peu après[9].

Les dépôts de chrome sont nés en France grâce aux travaux de J. De Bussy, qui utilise un électrolyte de chrome trivalent[10,11], vers 1850. Les sels de chrome hexavalent sont utilisés avec succès plus tard dans les travaux de E. Placet et J. Bonnet[12]. Les avantages de ce procédé sont tels qu'à l'heure actuelle, l'aéronautique, l'aérospatial et la défense possèdent des dérogations pour son utilisation, malgré le caractère très nocif des sels utilisés.

W. Nernst et J. Tafel contribuent séparément à la compréhension des phénomènes électrochimiques à la fin du dix-neuvième siècle. Nernst parvient à relier le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple électrochimique à son potentiel standard réagissant d'après l'Equation 0-2, et à la concentration des espèces en solution, ainsi qu'à la température (Equation 0-3).



Avec x le coefficient stœchiométrique de l'espèce oxydante, Ox l'espèce oxydante, z le nombre d'électrons (e^-) échangés, y le coefficient stœchiométrique de l'espèce réductrice et Red l'espèce réductrice.

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}^x}{a_{\text{red}}^y} \quad 0-3$$

Avec : $E_{\text{Ox/Red}}$ le potentiel thermodynamique du couple considéré(V), $E_{\text{Ox/Red}}^0$ le potentiel standard du couple considéré (V), R la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K), T la température (K), a_{ox} le produit des activités des espèces oxydantes, x le coefficient stœchiométrique des espèces oxydantes dans la demi réaction, a_{red} le produit des activités des espèces réductrices, y le coefficient stœchiométrique des espèces réductrices dans la demi réaction.

J. Tafel parvient à relier en 1905 la surtension d'une électrode à la densité de courant (Equation 0-4), et pose alors les premiers concepts de l'électrocinétique.

$$\eta = \frac{R.T}{\alpha.F} \cdot \ln \frac{J}{J_0} \quad 0-4$$

Avec : η la surtension (V), α le coefficient de transfert de charge, J la densité de courant (A/m^2), J_0 la densité de courant d'échange (A/m^2).

Les conversions chimiques débutent avec la phosphatation, à partir de 1906 avec le dépôt du brevet de Coslett en Angleterre, qui est ensuite publié en France en 1907[13]. Elle se développe progressivement, avec notamment la découverte d'une phosphatation au manganèse dite profonde, pour application anticorrosion[14]. Les bains de nickel apparaissent également, avec Becquerel puis le bain de Watts en 1916, toujours utilisé comme base pour les formulations contemporaines. Les revêtements de zinc électrolytiques cyanurés ont certainement été développés dans la seconde moitié du dix-neuvième siècle, mais leur diffusion s'opère au début du vingtième[15,16]. Les revêtements sacrificiels sont également étoffés par les dépôts de cadmium dans les années 1920, avec le procédé de cadmiage au cyanure[16–19], qui sont toujours en service pour certaines pièces aéronautiques malgré les restrictions d'usage de cet élément.

Volmer, en 1930, publie une des relations les plus fondamentales de l'électrocinétique. Elle décrit la variation du courant à l'électrode suivant la surtension appliquée, en considérant que les réactions de réduction et d'oxydation ont lieu sur la même électrode (équation 0-5). Elle est applicable dans le cas d'une limitation des réactions par le transfert de charge.

$$J = J_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_a \right] - \exp \left[\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_c \right] \right\} \quad 0-5$$

Avec : α_a le coefficient de transfert de charge anodique, η_a la surtension anodique, α_c le coefficient de transfert de charge cathodique, η_c la surtension cathodique.

Deux conditions limites sont applicables, et permettent de simplifier l'équation. La première condition s'applique dans le cas de faibles surtensions, souvent inférieures à 10 mV (équation 0-6).

$$J = J_0 \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \quad 0-6$$

La seconde est applicable pour les fortes surtensions, où l'équation se simplifie pour reprendre la forme des équations des tangentes aux courbes de Tafel cathodique (équation 0-7) et anodique (équation 0-8).

$$\eta = a_c - b_c \cdot \log(j) \quad 0-7$$

$$\eta = a_a + b_a \cdot \log(j) \quad 0-8$$

Ces contributions à l'électrochimie restent largement utilisées aujourd'hui. La loi de Faraday permet de calculer les temps de traitement d'une pièce pour obtenir l'épaisseur désirée (équation 0-1), la relation de Nernst permet d'obtenir le potentiel de réduction d'une ou plusieurs espèces, complexées ou non (équation 0-3), ce qui est particulièrement utile lors de la conception d'électrolytes visant à l'électrodéposition d'alliages. Enfin, les contributions de Tafel, Butler et Volmer (équations 0-4 à 0-7), permettent de caractériser les vitesses de corrosion ainsi que le caractère anodique ou cathodique d'une surface. De plus, ces relations sont utilisées de manière quasi systématique pour décrire d'autres phénomènes comprenant une composante électrochimique.

Le développement de la métallurgie et des revêtements de surface continue en parallèle du développement de l'électrochimie avec l'aluminium. Ce métal connaît un essor croissant à partir de la deuxième moitié du XVIII^{ème} siècle. Ses traitements se développent également, avec le brevet du procédé d'anodisation par l'acide chromique en 1930[20]. Ce procédé, certes adapté depuis, est toujours utilisé à l'heure actuelle pour certaines applications. La conversion chimique des métaux par l'acide chromique apparaît en 1936, pour la chromatisation du zinc et du cadmium[21] puis, les

formulations d'électrolytes de zingage acide se développent avec les électrolytes au sulfate de zinc[22,23].

Dans les années 1950, une importante découverte concerne les dépôts chimiques autocatalytiques. Il s'agit d'un procédé qui utilise un électrolyte contenant à la fois l'espèce métallique à réduire et une espèce réductrice. La réaction de dépôt est catalysée par l'introduction d'un corps métallique, et démarre donc lors de l'immersion des pièces à traiter. La difficulté réside dans le fait d'avoir un électrolyte stable qui ne métallise pas son contenant, mais qui permette la réduction du cation métallique sur la pièce. Dans ces années, le système étudié est le dépôt de nickel chimique. Brenner est le premier à breveter une solution[24], mais la technique connaîtra son essor grâce au développement de la technologie KaNiGen® (KAlytic NiCKel GENeration)[25–27]. Il s'agit d'un dépôt autocatalytique de nickel par réduction d'ions hypophosphites, qui forme des alliages nickel-phosphore. Ce procédé est encore largement utilisé aujourd'hui. L'avantage des revêtements électrolytiques est l'homogénéité parfaite en épaisseur obtenue, et la modulation des propriétés suivant le taux de phosphore du revêtement.

Marcel Pourbaix publie en 1963 les diagrammes qui renseignent sur la forme prédominante en solution des éléments du tableau périodique en fonction du pH et du potentiel[28]. Ces travaux permettent de renseigner à partir de quel pH et quel potentiel une espèce va s'oxyder ou se passiver, dans la fenêtre électrochimique de l'eau, principal solvant utilisé dans les électrolytes permettant de réaliser des dépôts métalliques électrolytiques.

Les dépôts de zinc continueront ensuite leur développement dans la deuxième moitié du vingtième siècle, avec les formulations alcalines sans cyanures[29] et les formulations acides au chlorure de potassium[30–32]. Dans les années qui suivent, les dépôts d'alliages de zinc connaissent un essor croissant. En effet, le faible coût du zinc associé à des éléments d'alliage permet d'obtenir des performances supérieures pour des coûts toujours compétitifs. Il est possible de citer les dépôts de zinc-fer[33–35], de zinc-nickel[36–38], et de zinc-cobalt[39–41].

Une frise chronologique reprend ces développements à la fin de ce préambule. Le développement des peintures n'a pas été détaillé après les peintures à huile. De même concernant les dépôts physiques, de nouveaux procédés ont également vu le jour, et sont désormais souvent obtenus par voie sèche (Chemical Vapor Deposition, Physical Vapor Deposition...) et permettent d'obtenir des revêtements métalliques, céramiques, composites, *etc.* Cependant, ils ne permettent pour le moment pas le traitement de pièces de grandes dimensions ou de dimensions intermédiaires en grand nombre, dans

des coûts comparables avec les revêtements réalisés par voie humide. Il est intéressant de noter les manques dans la chronologie des développements des technologies au niveau des deux grandes guerres. Elle permet également de constater à quel point le développement de l'électricité a joué un rôle essentiel dans celui des revêtements électrolytiques !

Aujourd'hui, les principaux développements visent à améliorer les procédés présentés précédemment afin de répondre aux spécifications techniques des donneurs d'ordres, toujours plus exigeants. Ils sont maintenant accompagnés de changements d'ordre réglementaires, pour des considérations environnementales et de protection des opérateurs. Ces développements concernent ainsi entre autres la limitation des cyanures dans les revêtements de métaux précieux et l'étude d'alternatives aux sels de chrome hexavalents. Pour ce dernier point, la passivation des revêtements sacrificiels est un procédé directement concerné, car l'utilisation de conversions à base de chrome trivalent a nécessité une amélioration des performances de leur support. L'amélioration des propriétés anticorrosion et mécaniques pour les revêtements sacrificiels est donc un enjeu de premier ordre.

CHAPITRE 1

LES REVETEMENTS ELECTROLYTIQUES PROTECTEURS SUR MATERIAUX METALLIQUES

Introduction

La protection des métaux et plus particulièrement de l'acier a pris un essor considérable depuis le développement des premiers procédés de galvanisation à chaud, au XIX^e siècle. En effet, au préalable, la plupart des traitements de surface se limitaient à un effet barrière, mais une fois la couche protectrice affaiblie et le substrat ajouré, la corrosion pouvait agir à son gré.

La protection de l'acier par un revêtement moins noble apporte une protection cathodique dite sacrificielle : le dépôt se dissout préférentiellement par rapport au substrat, même si celui-ci est en contact avec le milieu corrosif.

Ensuite, la protection des matériaux contre des agressions d'ordre mécanique sous-entend qu'il convient d'améliorer la dureté, la résistance à l'abrasion, et/ou diminuer le coefficient de frottement du matériau en surface. C'est en effet par cette partie infime du matériau que sa dégradation peut commencer. Malheureusement, les revêtements sacrificiels de l'acier ne permettent pas toujours de satisfaire sa protection mécanique. C'est pour pallier à ce problème que des systèmes de dépôts complexes ont été mis au point, comme le système trinickel chrome comprenant trois revêtements de nickel distincts et un dernier dépôt de chrome. Un des dépôts de nickel est microfissuré, et présente un caractère sacrificiel par rapport aux deux autres dépôts de nickel à son contact. Le revêtement de chrome assure les propriétés mécaniques de l'ensemble. Ces systèmes présentent l'inconvénient de mettre en œuvre un nombre d'étapes plus important pour assurer la protection des matériaux, et la défection d'une de ces étapes entraîne la dysfonction du système complet.

La plupart des revêtements de surface visent également à conférer des propriétés spécifiques aux pièces traitées, au-delà de la protection contre la corrosion ou contre les agressions mécaniques. Pour pouvoir bénéficier d'une protection cathodique tout en conférant au matériau des propriétés intéressantes, il est possible de déposer plusieurs métaux simultanément (codépôt d'alliages), et/ou d'opter pour l'élaboration d'un revêtement électrolytique composite en incorporant des particules dans la matrice métallique. Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes protections anticorrosion qu'il est possible de conférer à une surface métallique par revêtement d'un dépôt métallique, pur, allié ou composite.

1.1. Les revêtements de surface sacrificiels

Les traitements de surface électrolytiques se sont largement répandus depuis le XIX^e siècle, cependant, l'évolution des réglementations visant à protéger l'environnement et l'homme, passant notamment par la restriction de l'utilisation de certains composés et/ou de leur présence dans les produits finis engendre un changement radical dans les stratégies de développement. En Europe, il s'agit des directives End of Life Vehicles (ELV), RoHS (Restriction of Hazardous Substances) et REACH (Restriction, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals).

Pour ELV et RoHS, cela concerne la présence dans les produits finis de composés nocifs pour la santé et l'environnement, dans les véhicules et les équipements électriques et électroniques grand public. Ces directives ont largement contribué à la limitation de la présence dans des produits du quotidien du mercure, du plomb, du cadmium et des composés du chrome hexavalent. Ces directives limitent, en effet, la présence de ces composés à 0,1 % massique par matériau homogène entrant dans la conception des biens concernés, sauf pour le cadmium, où la teneur massique maximale est de 0,01 %. Ceci interdit, entre autres, les revêtements de cadmium, les passivations chromiques et les peintures utilisant ces composés comme agents anti-corrosion. Les secteurs non concernés, majoritairement l'aéronautique, le spatial et la défense, peuvent toujours utiliser ces technologies au gré d'autorisations temporaires, car le niveau de sécurité nécessaire est plus important.

La directive REACH prend effet quant à elle dès la fabrication, l'importation et l'utilisation des composés jugés dangereux puisqu'elle régule la circulation de ces produits en Europe. Ainsi, les secteurs épargnés jusqu'alors sont également soumis aux restrictions mises en place, puisque les éléments de chaîne d'approvisionnement utilisant des composés jugés nocifs (dont les sels de chrome hexavalent) sont impactés dès les premiers maillons de la production. La faiblesse de cette réglementation est que, si des substitutions satisfaisantes ne sont pas développées, les articles à traiter peuvent l'être sur d'autres continents, ou les réglementations sont pour le moment plus souples.

C'est dans ce contexte global de rationalisation des substances chimiques et métalliques préoccupantes d'un point de vue de l'hygiène et de l'environnement que s'est conduite l'innovation dans les traitements de surface. Si les sels de nickel ne sont pour le moment pas autant visés par ces directives que des sels d'autres métaux, leur toxicité et le fort pouvoir allergène du nickel métallique

rendent leur manipulation contraignante. Cela concerne en particulier les revêtements sacrificiels, qui sont des revêtements avec un comportement anodique par rapport au substrat sur lequel ils sont apposés. Ainsi, la couche sacrificielle va selon la thermodynamique et la cinétique se corroder préférentiellement par rapport à la pièce à protéger.

Ainsi, en utilisant l'échelle des potentiels et le retour d'expérience de l'industrie, il est possible d'identifier les métaux purs qui seraient des candidats potentiels pour cette application du fait du faible coût des procédés électrolytiques. En premier choix viendrait l'aluminium, qui possède un potentiel standard très négatif et qui possède la propriété de se passiver de manière efficace, assurant une protection à la fois barrière et sacrificielle. Ensuite, le zinc, qui est également moins noble que le fer, mais qui possède malheureusement une cinétique de dissolution élevée, est en fait une alternative technico-économique valable pour une grande partie des applications. Reste le cadmium, qui possède un potentiel standard légèrement supérieur à celui du fer, mais qui induit lors du couplage galvanique de ces deux matériaux des cinétiques de corrosion favorables à l'oxydation préférentiel du revêtement. La position de ces métaux et du fer sur l'échelle des potentiels est donnée en Figure 1-1.

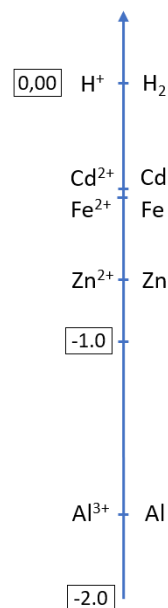


Figure 1-1 : Echelles de potentiels standards d'oxydo-réduction du cadmium, fer, zinc et aluminium par rapport à l'ESH.

Bien que très attractif, l'aluminium est difficile à appliquer car le potentiel standard du couple Al^{3+}/Al est très négatif, ce qui interdit la réduction du cation en milieu aqueux. Une alternative consiste, depuis les années 1930, à utiliser des solvants non conventionnels avec à la fois des solvants organiques et des liquides ioniques, qui ont un comportement de sels fondus à température ambiante. Le dépôt électrochimique d'aluminium pur présenterait des caractéristiques mécanique et sacrificielle

qui permettraient de substituer les dépôts de cadmium. Les premiers dépôts d'aluminium en RTILs (room temperature ionic liquids) ont été réalisés par Keyes *et al.* [42]. D'autres auteurs ont plus tard utilisé du chlorure d'aluminium, comme cela avait été fait pour le dépôt d'aluminium avec des solvants organiques au préalable par Konovalov et Plotnikov en 1899[43]. Ensuite, les revêtements sont réalisés à partir de sels dérivés d'halogénure d'imidazolium et du chlorure d'aluminium[44–46]. Cependant, les déploiements industriels sont encore timides. En effet, l'utilisation de liquides ioniques implique de devoir réaliser les dépôts à l'abri de l'humidité ambiante et de l'oxygène, ce qui implique de travailler en enceinte confinée. Ceci interdit la production de revêtements sur des pièces de grande dimension ou pour de fortes cadences de production.

Les revêtements de cadmium sont quant à eux utilisés depuis le début du XX^e siècle, mais les sels utilisés présentent une toxicité élevée et sont de plus en plus concernés par la réglementation. Ils demeurent malgré tout présents dans le domaine aéronautique, grâce à l'ensemble des propriétés mécaniques et à la bonne résistance à la corrosion de ce métal. Le cadmium et le fer ont des potentiels standards d'oxydation réduction très proches, respectivement -0.40V et -0.44 V par rapport à l'ESH. Bien que légèrement plus noble dans les conditions standards, le cadmium s'oxyde préférentiellement au fer en environnement représentatif. Ceci est dû aux cinétiques de corrosion des deux métaux lorsqu'ils sont en contact. Dans ces conditions, la cinétique de corrosion du cadmium est très lente. Il s'agit du revêtement le plus protecteur du fer dans de nombreux milieux. Par exemple, dans une solution d'eau de mer, les potentiels par rapport à l'électrode au calomel saturé ECS du fer doux, du cadmium et du zinc sont respectivement de -700 mV, -610 mV et -1130 mV, ce qui n'est pas forcément directement proportionnel à leurs propriétés anticorrosion [47]. Le caractère protecteur d'un revêtement dépend donc de plusieurs paramètres, dont sa nature et toutes les conditions d'oxydation.

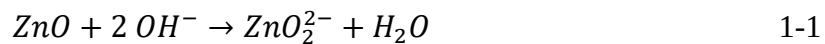
Les revêtements de cadmium sont répertoriés comme étant très résistants dans les atmosphères oxydantes, tropicales et salines, mais ils sont moins performants que le zinc en atmosphère industrielle (gaz soufrés). Le cadmium assure cependant une meilleure conductivité électrique, et présente un faible coefficient de frottement, le rendant particulièrement indiqué dans le cas de protection de pièces d'assemblages ou en connectique. La soudure du cadmium à l'étain plomb est possible, alors qu'elle est impraticable sur zinc. En revanche, la température maximale d'utilisation de ces revêtements est relativement faible (250°C).

Aujourd'hui, le cadmium reste utilisé pour les pièces rentrant dans la conception d'anciens assemblages pour des domaines à haut niveau de sécurité. De par ses propriétés mécaniques

remarquables et sa résistance à la corrosion, notamment lors des essais de brouillard salin neutre (BSN)[47], la substitution du cadmium par des revêtements de zinc et de zinc alliés représente un enjeu majeur, notamment pour l'aéronautique et la défense.

1.1.1. Les revêtements de zinc pur

Le zinc est un métal gris-blanc et est le 24^e élément par ordre d'abondance sur Terre. Sa température de fusion est de 420°C, limitant sa température d'utilisation à 350°C. Le zinc se présente sous la forme d'un cation métallique divalent pour les pH acides jusqu'à pH 8, au-delà duquel il forme un oxyde passif. A partir de pH 12, cet oxyde est redissout sous forme d'un complexe alcalin (équation 1-1) :



Le potentiel standard d'oxydo-réduction du zinc est de -0,76 V par rapport à l'ESH, alors que celui du fer est de -0,44 V. Un revêtement de zinc a un comportement nettement anodique ce qui lui donne un caractère sacrificiel : il va se dissoudre préférentiellement dans le cas de la mise en contact avec le substrat ferreux. Le potentiel redox standard, très bas, devrait normalement interdire le dépôt de zinc en milieu aqueux par électrolyse. En effet, suivant l'équation de Nernst pour la réduction des protons en solution, celle-ci intervient à des potentiels bien moins négatifs, pour des pH acides jusqu'à 12 (équations 1-2 à 1-5, Figure 1-2):



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} \quad 1-3$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,059 \cdot \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \quad 1-4$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} \quad 1-5$$

En pratique, la surtension due à la cinétique de la réaction de réduction des protons sur le zinc est très élevée, permettant de réaliser des revêtements de zinc aisément, dès que les premiers germes de zinc ont été déposés.

L'oxyde de zinc étant toxique, l'utilisation du zinc est donc prohibée pour la fabrication d'ustensile de cuisine et de canalisation d'eau potable. Cependant, le zinc métallique est difficilement altérable en intérieur ou en atmosphère rurale ou urbaine. Dans l'air humide, il se forme à la surface des produits de corrosion du zinc tels que des carbonates de zinc. Ces produits peuvent protéger le zinc

d'une altération plus prononcée. La résistance à la corrosion des revêtements de zinc est fonction du milieu d'exposition et de l'épaisseur du revêtement[48]. Ainsi, plus l'épaisseur du revêtement est importante, plus il assurera une protection de longue durée. Le choix de l'épaisseur à déposer est donc un compromis durée de vie/coût pour les concepteurs de pièces zinguées.

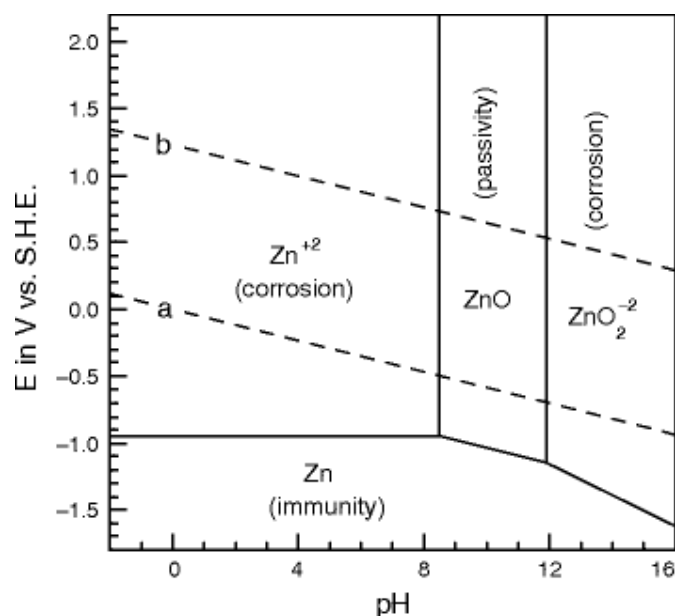
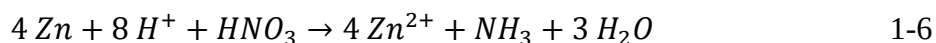


Figure 1-2 : Diagramme de Pourbaix du zinc [49].

Une passivation des revêtements par immersion dans des solutions acides est réalisée pour augmenter la durée de vie des couches de zinc. Les mécanismes de formation de ces couches passent par l'oxydation du revêtement avec la réduction des protons et d'un autre oxydant, comme les ions nitrates, apportés par l'acide nitrique (équation 1-6)[50]. Lors de la réduction des protons, une augmentation locale du pH au niveau de la surface se produit. Ceci va engendrer la précipitation du zinc dissout et des inhibiteurs de corrosion. Il se forme donc à la surface du dépôt une couche d'oxo hydroxyde de zinc et des inhibiteurs de corrosion présents dans la solution.



Avant le durcissement des normes environnementales, cette opération était réalisée en milieu chromique. Les chromates jouaient le rôle d'oxydant, et la couche était composée d'un mélange d'oxo hydroxydes de chromes trivalents et hexavalents. Comme décrit précédemment, les protons se réduisent également pour attaquer le zinc, entraînant une élévation locale du pH et ainsi que la précipitation de espèces en solution (chrome trivalent et hexavalent, zinc). Ces couches ont l'avantage d'avoir des propriétés « auto-cicatrisantes », puisque lorsque le zinc était ajouré, les oxo/hydroxydes

de chrome hexavalents se réduisent pour former des espèces trivalentes en ré-oxydant le zinc, protégeant ainsi le revêtement.

Actuellement, les passivations du zinc sont les plus souvent réalisées à base d'électrolytes au chrome trivalent. Ils contiennent d'autres espèces inhibitrices, dont du cobalt (même si les passivations trivalentes cobalt-free se généralisent), de la silice... La Figure 1-3 montre la composition massique d'une couche de conversion sur zinc acide réalisée au sein de la société Electropoli (Isigny le Buat) sur chaîne industrielle, dans les conditions d'un suivi en ligne du procédé. L'élément non présenté qui complète la composition pour atteindre les 100% massique est le zinc. Ces couches ne présentent pas de propriétés auto cicatrisantes.

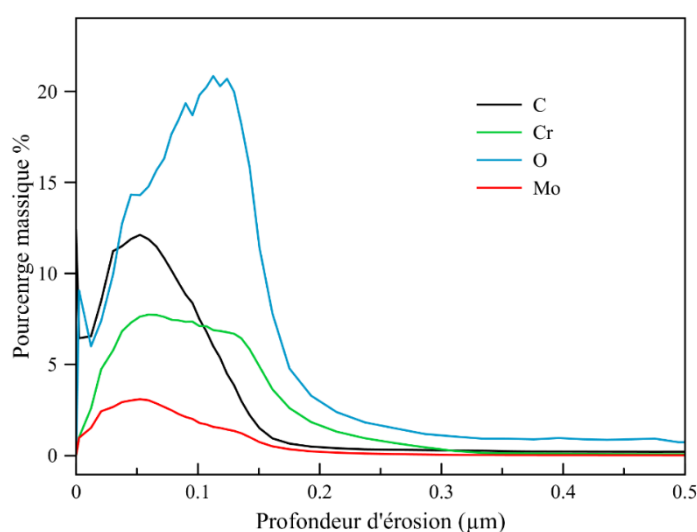


Figure 1-3 : Profil de composition massique d'une couche de passivation au chrome trivalent sur zinc.

Les couches de passivation retardent la première oxydation du zinc, empêchant ainsi la corrosion du substrat. Elles conduisent à un anoblissement du revêtement, et diminuent le courant de corrosion. La protection est donc assurée par un effet barrière. Cependant, elle diminue également la réduction de l'oxygène à la surface du zinc, assurant donc une protection cathodique [50].

Comme développé dans la partie précédente, les revêtements de zinc ont été les premiers dépôts électrolytiques réalisés dès les années 1920. Cependant, son essor est contrarié par celui du cadmium qui le supprime dans quasiment toutes les applications. Ce n'est qu'à partir des formulations d'électrolytes de zingage acide puis alcalins sans cyanures, que l'usage de ce métal devient un atout majeur dans la protection des aciers, de par ses propriétés et son coût relativement faible. Il faut noter que les systèmes complets sont constitués d'un dépôt de zinc, d'une passivation et d'une finition organo-minérale.

1.1.1.1. Zingage en électrolyte alcalin

Les premières formulations d'électrolytes de zingage étaient alcalines, et le zinc était complexé par des cyanures. Trois formulations sont répandues, à haute, moyenne ou faible teneur en cyanures, et sont consignées dans le Tableau 1-1. Chacune des formulations présente ses propres avantages.

Tableau 1-1 : Constituants des différentes formulations de bain de zingage alcalin aux cyanures [48,51].

Constituants	Haute teneur en cyanures	Teneur moyenne en cyanures	Teneur basse en cyanures
Zn (g/L)	28-40	16-24	8
NaCN (g/L)	70-120	32-75	14-18
NaOH (g/L)	56-80	64-120	80-88

Plus la teneur en cyanures est élevée, plus la densité de courant maximal applicable avant dysfonctionnement est grande, permettant des vitesses de dépôts plus importantes. De plus, les formulations à haute teneur en cyanures permettent de réaliser des dépôts dans les parties difficilement accessibles à l'électrolyte du fait de la distribution des lignes de courant. Cependant, le coût de traitement du bain en station d'épuration est important, puisqu'il faut une quantité importante de réactifs pour oxyder les cyanures en cyanates.

Pour compenser ces défauts, les électrolytes alcalins sans cyanures sont apparus dès les années 60. Le zinc est totalement complexé par les ions hydroxydes, apportés par la soude ou la potasse, ces électrolytes sont donc plus alcalins que ceux aux cyanures. Les compositions types pour ces deux électrolytes sont données dans le Tableau 1-2. Ils se situent entre les électrolytes moyens et bas cyanures en terme de performances des revêtements et en facilité de mise en œuvre. Le montage, le maintien et le traitement des bains en station d'épuration sont cependant moins coûteux et plus faciles. Les anodes sont en fer, pour éviter un chargement du bain en zinc à partir d'anodes solubles. L'apport en zinc est assuré par ajout de ZnO dans la soude ou la potasse, ou par dissolution préalable du zinc métallique dans une cuve annexe.

Les dépôts obtenus à partir de ces électrolytes sont cependant gris et ternes, et la structure des revêtements dans ces électrolytes est grossière [48]. Des agents nivelants et brillanteurs sont alors ajoutés dans l'électrolyte.

Tableau 1-2 : Composition des électrolytes de zingage alcalin sans cyanure[48,51,52].

Constituants	Zincate à base de NaOH	Zincate à base de KOH
Zn (g/L)	5-18	8-15
NaOH (g/L)	60-200	/
KOH (g/L)	/	140-150

Cachet *et al.* ont été parmi les premiers à fournir un travail de recherche pour comprendre les interactions entre la cathode et des additifs organiques utilisés dans les électrolytes de zingage alcalins[53]. Ils ont réalisé plusieurs dépôts sur électrode tournante en mode intentiostatique en présence de deux additifs différents (un fluoré et un non fluoré), et ce à plusieurs densités de courant et pour plusieurs vitesses de rotation. Il ressort de cette étude qu'en l'absence d'additif et pour des densités de courant relativement importantes (à partir de 10 A/dm²), le dépôt de zinc obtenu est extrêmement rugueux et de structure dendritique. A des densités de courant plus faibles, les dépôts sont d'une structure grossière mais plus lisse. L'ajout d'un additif fluoré a permis d'obtenir des structures lisses même à 10 A/dm². L'utilisation d'un autre additif a conduit à la formation d'un dépôt à structure duplex, constituée de larges grains et de grains de plus petite dimension. Dans les mêmes conditions opératoires, mais avec l'additif fluoré et un temps de dépôt plus long, un dépôt hétérogène est obtenu, avec la formation d'un cône de zinc au centre de l'électrode, et un manque de dépôt en périphérie. Cette étude conclut que la réduction du zinc en présence d'additif est régie par deux mécanismes, le premier concernant la réduction du zinc directement sur l'électrode, et le second concernant la réduction du zinc sur une partie de cathode sur laquelle est adsorbé un additif.

Plusieurs articles supportent cette théorie, dont les travaux de Hsieh *et al.* [54], Ortiz-Aparicio *et al.* [55] et Banik *et al.* [56], tous utilisant des polyélectrolytes, plus précisément des polyamines quaternaires. Ces agents ont des propriétés nivelantes et sont stables en milieu alcalin.

Hsieh *et al.* ont étudié l'effet de différentes polyamines puis de l'ajout d'un brillanteur, un acide carboxylique comprenant une fonction pyridine, sur l'élaboration de revêtement de zinc en électrolyte alcalin à 10 A/dm², sans agitation et en milieu désaéré (Figure 1-4). En l'absence d'additif, une structure dendritique similaire à celle présentée par Cachet *et al.* [53] a été obtenue à la même densité de courant. Sur les trois polyamines étudiées, la première ne présente pas d'effet sur la structure du dépôt, la seconde conduit à l'obtention d'une structure moins rugueuse à grains grossiers, et la dernière à une structure plus fine encore. L'addition du brillanteur permet dans tous les cas d'affiner

les structures obtenues précédemment, sauf pour l'électrolyte contenant le brillanteur seul. Enfin, l'utilisation simultanée des polyamines est étudiée. L'ajout de concentrations croissantes d'une polyamine quaternaire à une polyamine imidazole conduit à l'obtention d'une structure duplex pour une faible concentration de la polyamine quaternaire, composée de gros grains constitués d'aiguilles de zinc. Les autres concentrations en polyamine quaternaire ont permis d'obtenir des structures fines avec la présence d'aiguilles de zinc de plus grande dimension que le reste du dépôt.

Cependant, à la densité de courant utilisée, tous les rendements cathodiques sont très faibles pour ce type d'électrolyte, puisqu'ils sont compris entre 17 et 35 % suivant les additifs utilisés contre 70 % pour ce qui est attendu d'un électrolyte de zingage alcalin.

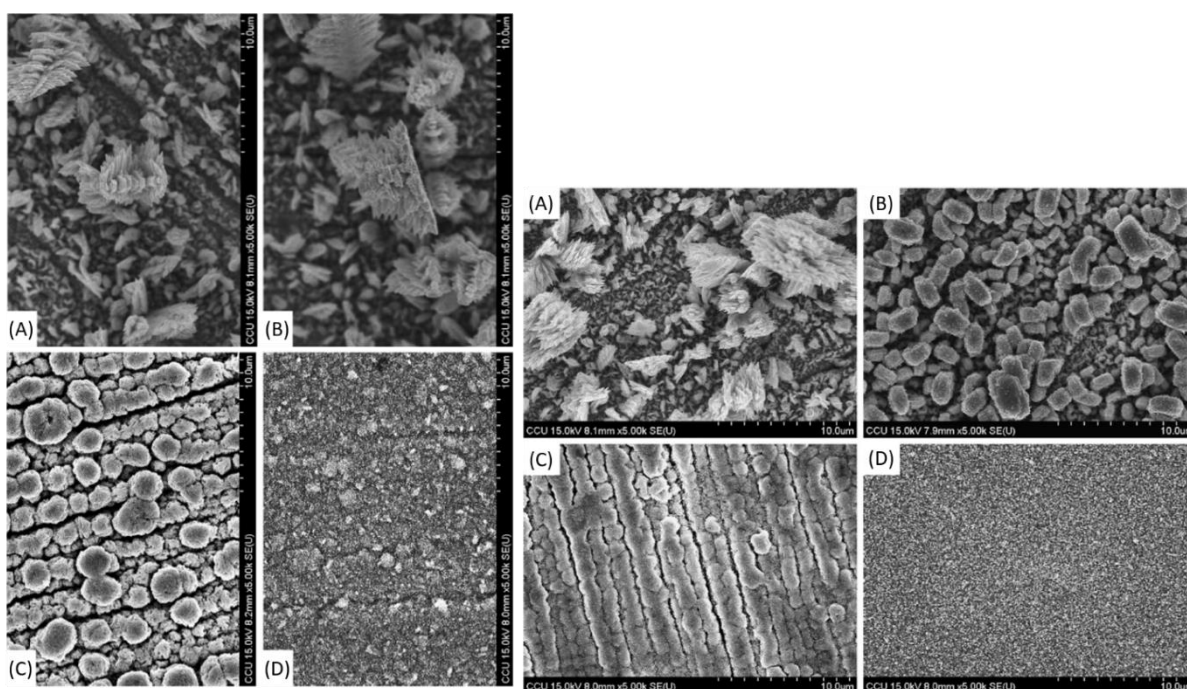


Figure 1-4 : Influence de l'ajout de polyamines commerciales (0,2% w:w) et d'un brillanteur (0.01% w/w) dans un électrolyte de zingage alcalin. Gauche : dépôts sans brillanteur. (A) : sans polyamine. (B) : polyamine 1. (C) : polyamine 2. (D) : polyamine 3. Droite : rajout d'un brillanteur de type acide pyridinecarboxylique [54].

Par ailleurs, les travaux de Banik *et al.* se concentrent sur la suppression de la croissance dendritique des revêtements de zinc alcalin [56]. Ils ont, dans un premier temps, étudié l'élaboration de cette structure par suivi microscopique *in situ* de la croissance d'un revêtement de zinc obtenu à partir d'un électrolyte contenant de l'oxyde de zinc et de la potasse. Des images sont réalisées à différents temps lors de l'élaboration du revêtement en mode galvanostatique. Les images révèlent la formation des dendrites en fonction du temps, qui atteignent une taille de plusieurs centaines de micromètres au bout de 30 min. Les auteurs ont attribué la hausse du courant en fonction du temps observé au développement de la surface de travail dû à la formation des dendrites. Le mode et le niveau

d'agitation n'étant pas détaillés, il est probable que pour ces expériences, les auteurs n'aient pas utilisé d'agitation mécanique. Ils ont ensuite réitéré l'élaboration des dépôts en présence de différentes concentrations en poly(éthylèneimine) (PEI), qui limite rapidement la croissance des dendrites (Figure 1-5). Les auteurs ont attribué ceci à l'adsorption du polymère sur la cathode, qu'ils vérifient par une analyse en microbalance à quartz.

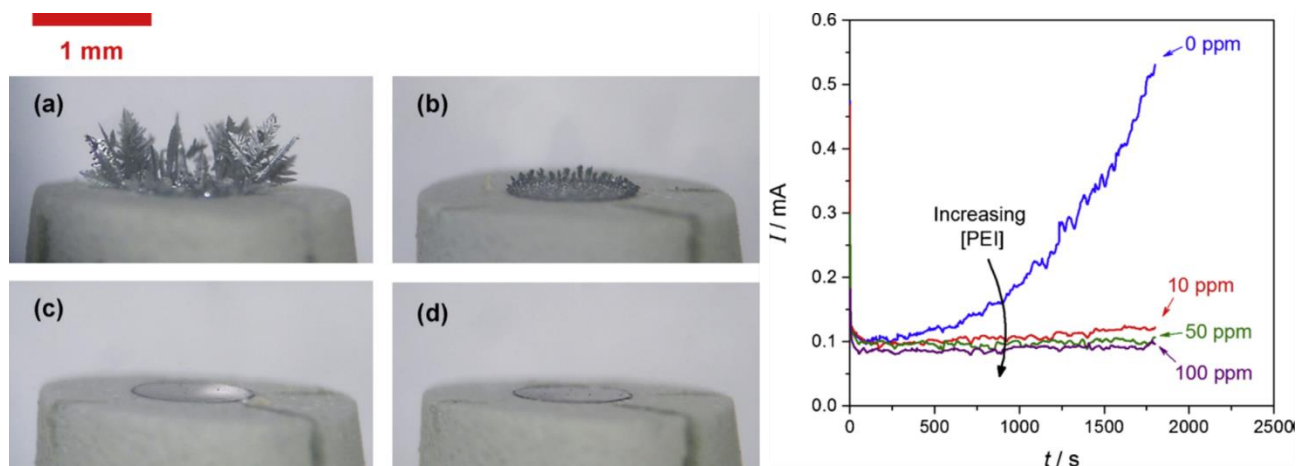


Figure 1-5 : Effet de la concentration en PEI dans un électrolyte de zingage alcalin. Gauche : structure des dépôts obtenus (a) sans PEI, (b) avec 10 ppm de PEI, (c) avec 50 ppm de PEI, (d) avec 100 ppm de PEI. Droite : chronoamperométries correspondantes (réalisées à $E = -1,57$ V / Hg/HgO) [56].

Enfin, les travaux de Ortiz-Aparicio *et al.* sont basés sur l'influence de la structure de dépôts de zinc élaborés à partir d'électrolytes de zinc alcalins sans cyanures en absence d'additif et en présence d'un polymère nivelant et/ou d'un brillanteur[55]. Les polymères étudiés comprennent deux polyamines différentes et un poly(alcool vinylique). Sans additif, un seul pic cathodique est observé. Pour les autres électrolytes, un pic cathodique est présent au même potentiel, mais le courant obtenu est moindre. Cependant, pour des potentiels plus négatifs, un second pic cathodique est présent. Ces pics sont attribués à la réduction du zinc sur la fraction surfacique de la cathode libre, et à la réduction du zinc sur la fraction surfacique de la cathode où est adsorbée le polymère étudié. L'ajout d'un brillanteur semble inhiber ce second mécanisme cathodique puisque les courants obtenus sont plus faibles.

Des revêtements sont ensuite élaborés en mode galvanostatique pendant 3 min, soit à peu près au maximum de courant des seconds pics de courant observés lors de la voltampérométrie des systèmes contenant un polymère. Ceci correspond à des densités de courant de 3 à 5 A/dm² environ. Le dépôt réalisé sans additif présente une structure à gros grains hexagonaux typiques des revêtements de zinc élaborés sans additifs. En présence du brillanteur, la structure est à peine affinée et les cristaux sont alors plutôt cubiques. Les polymères seuls affinent la structure du dépôt. En résultent des structures

à grains plus fins, ou en aiguilles. La synergie des agents nivelants et du brillanteur conduit systématiquement à l'obtention de revêtements lisses à structures fines.

Ces études montrent l'importance de la densité de courant, des conditions hydrodynamiques et du choix du ou des additifs utilisés sur la croissance des revêtements de zinc obtenus avec un électrolyte alcalin. Il apparaît cependant que l'obtention de dendrites intervient à haute densité de courant et en absence d'agitation, alors que des structures plus ou moins fines peuvent être obtenues dans des domaines de densité de courant de 1 à 10 A/dm², si une convection suffisante est présente.

1.1.1.2. Zingage en électrolyte acide

Les électrolytes acides de zingage ont d'abord été développés à partir de solutions de sulfates de zinc dans les années 1940. Ceux à base de chlorures datent de la fin des années 1970. Les électrolytes acides de zingage se distinguent des bains alcalins par leur fort rendement, de l'ordre de 95 %. Il existe des formulations dédiées aux traitements de surface en continu (tôles, fils), basé sur des électrolytes au sulfate de zinc qui autorisent l'utilisation des densités de courant allant jusqu'à 20 à 40 A/dm². Les formulations à base de chlorures de zinc ou d'un mélange de chlorures et de sulfates de zinc permettent le traitement de pièces à l'attache, pour des densités de courant de 0,5 à 10 A/dm². Avec l'ajout d'additifs adéquats, il est possible de réaliser des revêtements brillants et homogènes en épaisseur, les électrolytes sans additif donnant des structures grossières typiques de la croissance des mailles hexagonales de zinc. Enfin, les formulations au fluoroborate de zinc sont également utilisées pour le traitement de pièces en continu, mais le domaine de densité de courant d'utilisation n'est que de 2,5 à 10 A/dm². Le Tableau 1-3 renseigne sur les compositions des différents électrolytes usuels de zingage acide.

Tableau 1-3 : Composition des électrolytes de zingage acide usuels [48,51].

Constituants	Zinc sulfate	Zinc chlorure d'ammonium	Zinc chlorure de potassium	Zinc fluoroborate
ZnSO₄ (g/L)	375	/	/	/
Na₂SO₄ (g/L)	70	/	/	/
MgSO₄ (g/L)	60	/	/	/
H₃BO₃ (g/L)	20	10-30		/
KCl (g/L)	/	200-240		/
ZnCl₂ (g/L)	/	70-85	156	/
NH₄Cl (g/L)	/	/	73	200
Zn(BF₄)₂	/	/	/	55
NH₄BF₄	/	/	/	35

Ces électrolytes sont largement utilisés car ils permettent de réaliser des revêtements avec des vitesses de dépôt beaucoup plus importantes, du fait de leur excellent rendement. De plus, ils permettent un traitement des fontes plus facile qu'en électrolyte alcalin.

Comme avec leurs équivalents alcalins, la brillance et la nivelance des dépôts est assurée par les additifs utilisés. Oren *et al.* ont étudié la formation de dendrites de zinc par élaboration d'un revêtement à partir d'un électrolyte acide (pH inférieur à 1) composé de 270 g/L de chlorure de zinc et sans additif [57]. Dans ces conditions extrêmes en terme de pH et de concentration en espèces électroactives, ils ont observé que les dendrites ne se forment qu'à un temps de dépôt supérieur à 35 min en mode galvanostatique pour une polarisation cathodique de l'électrode de travail de 18,5 mV, par exemple. Il semble que les dendrites soient obtenues plus facilement à partir d'électrolytes alcalins, ce qui est une première explication du pouvoir de brillance attribué aux dépôts de zinc obtenus grâce aux électrolytes acides.

Tripathy *et al.* ont étudié l'influence d'additifs, utilisés seuls ou conjointement, sur l'élaboration de revêtements de zinc obtenus à partir d'électrolytes à base de sulfates. Ils ont étudié le laurylsulfate de sodium (ou *Sodium Lauryl Sulphate*, SLS en anglais), la gélatine et l'antimoine dans une première étude[58], puis le chlorure de triéthylbenzylamonium (TEBACl), la gélatine et l'antimoine dans une seconde étude[59].

Les auteurs ont observé une hausse du rendement cathodique pour l'utilisation de SLS de 1 à 10 mg/L, de TEBACl de 1 à 40 mg/L et de gélatine de 1 à 8 mg/L. A 10 mg/L de gélatine, un rendement identique à celui obtenu grâce à l'électrolyte sans additifs est observé. L'ajout d'antimoine permet également d'améliorer les rendements. Dans les meilleures conditions, les auteurs ont obtenu un rendement de 95,6 % contre 89,3 % pour un électrolyte sans additif. Cependant, l'utilisation excessive de ces additifs diminue le rendement cathodique.

Lors des tracés des courbes intensité-potentiel, les auteurs ont observé que l'ajout du SLS ou de gélatine diminue l'aire et l'intensité du pic cathodique attribué à la réduction du zinc. Ces deux effets sont contrés par l'utilisation d'antimoine, comme présenté Figure 1-6. Ils ont donc observé un effet de polarisation cathodique du SLS ou de la gélatine, et dépolarisant de l'antimoine. Un effet similaire a été constaté pour les systèmes TEBACl/TEBACl + antimoine. Enfin, l'utilisation de quantités non excessives d'additifs permet d'obtenir des dépôts lisses à structures plus fines que pour les dépôts sans additif.

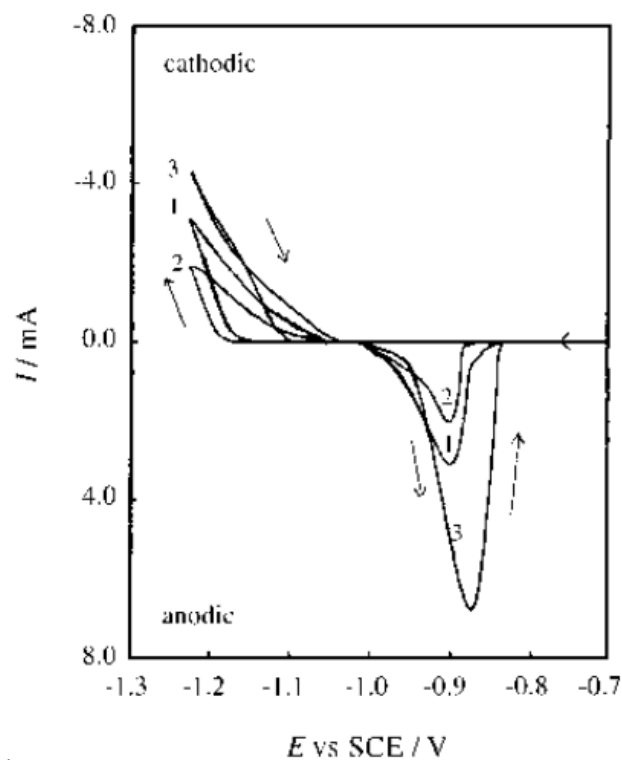


Figure 1-6 : Voltampérométrie cyclique d'électrolytes de zingage. 1 : sans additif, 2 : en présence de gélatine (5mg/L), 3 : en présence de gélatine (5 mg/L) et d'antimoine (0,04 mg/L)[58].

Certains effets sur la structure de dépôts de zinc obtenus à partir d'électrolytes acides aux chlorures ont été répertoriés par Thomas *et al.* [60]. Ils ont observé un affinement des dépôts pour tous les additifs utilisés, en passant d'une structure dendritique très rugueuse et hétérogène à des structures à grains plus ou moins fins, moins rugueuse et couvrant mieux le substrat. Ils ont utilisé la glycine et

des gommes arabiques. Les auteurs ont cependant travaillé en absence d'électrolyte support et à de fortes densités de courant. Ceci engendre une forte chute du rendement par rapport à ce qui est attendu d'un électrolyte de zingage acide, puisqu'ils ont obtenu des rendements de 50 à 80 % seulement.

L'utilisation de poly(éthylèneglycol) (PEG) comme additif pour l'électrodéposition est très répandue, et a été étudiée dans des électrolytes de zinc acide[61–64]. Banik *et al.* ont étudié l'influence du PEG 200 sur la formation de dendrites lors de la réduction du zinc à partir d'électrolytes au ZnCl_2 et ZnBr_2 . Ils ont obtenu des résultats similaires à l'étude de l'effet du PEI sur la croissance de dendrites dans le cas d'un électrolyte alcalin (Figure 1-7) : le PEG limite la formation de dendrites par adsorption sur la cathode.

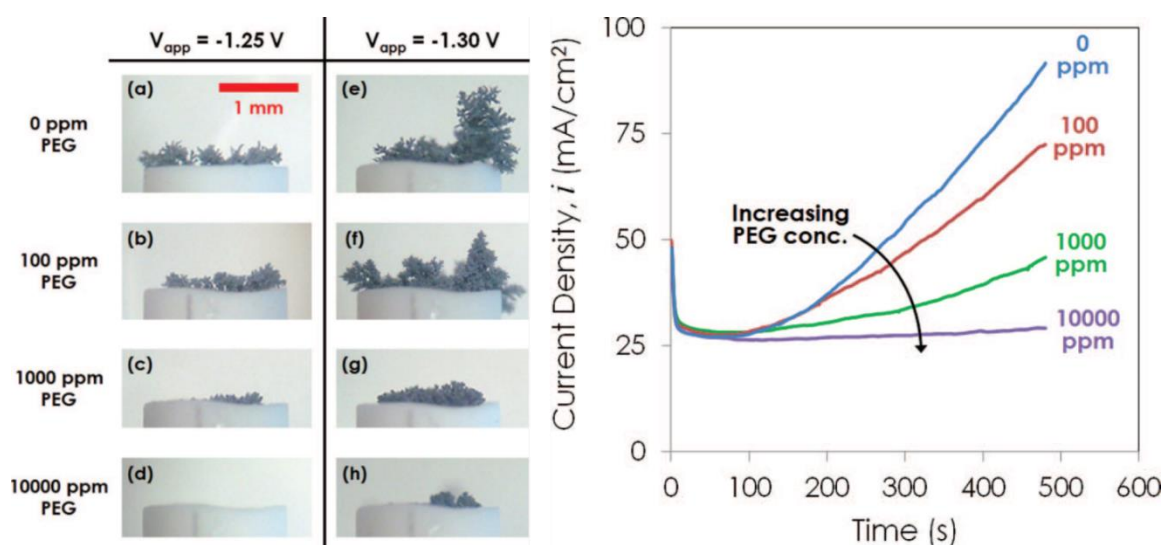


Figure 1-7 : Effet du polyéthylène glycol sur la croissance de dendrites lors de la réduction d'un électrolyte de ZnCl_2 0,1M. Effet du PEG sur la morphologie des dépôts pour deux potentiels. Effet du PEG sur la chronoampérométrie de l'électrolyte réalisée à un potentiel de -1.25 V / Ag/AgCl [61].

Kim *et al.* ont également étudié l'influence du PEG, mais aussi d'acide benzoïque (*Benzoic Acid*, BA en anglais) sur l'adsorption et la désorption de ces additifs par microbalance à quartz et microscopie à effet tunnel *in situ*. Ils ont conclu que l'adsorption des deux additifs séparément répond à des mécanismes différents, et que leur adsorption simultanée est la résultante d'une synergie.

Le zinc ne nécessite pas de complexation pour pouvoir être réduit en milieu acide, *a contrario* des électrolytes alcalins à base de zincate. Cependant, des électrolytes de zingage acide où le zinc est complexé existent. Le sulfamate de zinc, dont les sels sont difficiles à trouver commercialement, permettent, par exemple, la formulation d'électrolytes dont les avantages sont nombreux[48].

Aaboudi *et al.* ont étudié l'élaboration de revêtements de zinc à partir d'électrolyte contenant de l'acide tartrique [65]. En présence de cet acide organique, ils ont observé que la réduction du zinc

débute à des potentiels moins négatifs, et qu'à potentiel égal, la densité de courant d'échange est augmentée. Ils ont supposé que cette augmentation de la vitesse de réaction est due à la complexation du zinc par l'acide tartrique, complexe qui aurait un coefficient de diffusion plus important.

Cependant, comme l'un des principaux intérêts des formulations acides sans agents complexants est leur coût de revient faible au regard des propriétés obtenues, le développement d'électrolytes de zingage acide utilisant des complexants élaborés n'a pas connu de développement industriel significatif.

1.1.2. Les revêtements de zinc alliés : focus sur le zinc-nickel

S'il existe plusieurs solutions proposées en remplacement du cadmium alternativement au zinc nickel, la plupart d'entre elles reposent sur des revêtements de zinc alliés, comme zinc-étain, le zinc-molybdène, et le zinc-fer. Cependant, elles présentent le même inconvénient : la grande dépendance de la teneur de l'alliage électrodéposé à la densité de courant. Ceci engendre des contraintes sur la formulation qui devient plus complexe et peut compliquer la gestion des bains en fonctionnement. De plus, ces solutions sont souvent moins performantes que les revêtements de zinc-nickel, d'où des développements et applications beaucoup moins répandues. Le rôle des revêtements de zinc-nickel reste de conférer une protection cathodique sacrificielle au fer, mais l'introduction du nickel diminue l'écart de potentiel entre le substrat et l'alliage déposé, ce qui diminue la corrosion de ce dernier. Dans le cas des bains alcalins, le zinc est introduit sous forme de zincate à partir d'oxyde de zinc ou de solution de zincate concentrée ou par dissolution de zinc métallique. Le nickel est toujours introduit par ajout d'une solution de nickel complexé, le plus souvent par des amines ou polyamines. Dans le cas d'électrolytes acides, les cations métalliques sont libres ou complexés par l'ion ammonium. En électrolyte acide, les formulations sont composées de sels de sulfate ou de chlorures. Les formulations à base de sulfate sont peu utilisées car ils sont 4 à 5 fois moins conducteurs que leurs homologues chlorurés, et sont donc plus répandues. Ils permettent d'obtenir des teneurs en nickel différentes suivant les applications souhaitées.

La majorité des études visent à améliorer les performances de ces procédés, à déterminer les teneurs de nickel et la microstructure des dépôts permettant l'obtention du meilleur compromis en terme de propriétés. Shibuya *et al.* rapportent que la meilleure résistance à la corrosion est obtenue avec un dépôt contenant 10-15 % de nickel[66]. Rahman *et al.* confirment que la vitesse de corrosion de

l'alliage est minimale pour une teneur en nickel de 14 %[67], pour lequel la dureté est également la plus élevée. Ces résultats sont également appuyés par l'étude de Conde[68], qui associe les performances en corrosion à l'obtention de la phase γ de l'alliage. C'est cette phase qui est présente lorsque l'alliage est élaboré par électrodéposition dans des teneurs comprises entre 12 et 16 % de nickel.

Les formulations acides comme alcalines utilisées dans l'industrie permettent d'obtenir ces teneurs en nickel. Cependant, en fonction des complexants utilisés et le traitement thermique utilisé, des différences de microstructures peuvent exister. Sous une densité de courant de 2 A/dm^2 , et en utilisant la diéthylènetriamine, ou en l'associant à la triéthanolamine puis en rajoutant de la trigonélline, Fedi *et al.* a systématiquement obtenu des dépôts composés de phase γ uniquement pour des dépôts à 14 % en nickel, bien que les coefficients de texture relatifs des plans cristallins changent suivant l'électrolyte utilisé [69,70]. Ces mesures ont été réalisées par diffraction des rayons X et les quantifications de phase par affinement Rietveld. Il a également étudié en détail la structuration de revêtement de zinc-nickel obtenus grâce à un électrolyte alcalin avec la diéthylènetriamine, pour des teneurs de 0 à 20 % en nickel[69,70]. Pour réaliser cette étude, il a utilisé une méthode de redissolution anodique, la méthode de Rietveld donnant des incertitudes trop importantes. Ceci a permis de montrer que pour des dépôts dont la teneur massique en nickel est d'au moins 13%, la structure est majoritaire ou monophasée γ , et que les dépôts présentent une excellente stabilité thermique (Figure 1-8). Dans ce dernier cas, il est alors possible de détecter et quantifier une phase supplémentaire δ .

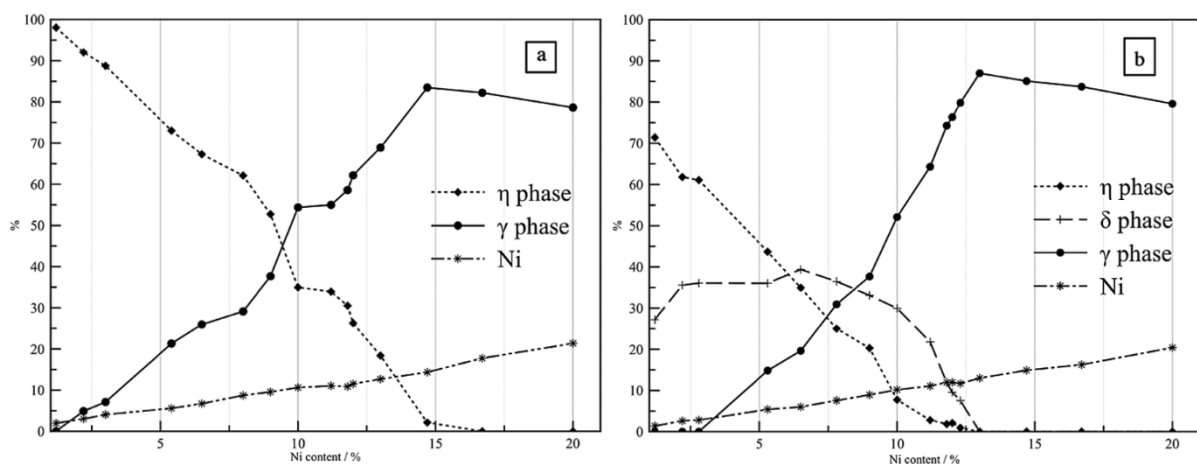


Figure 1-8 : Proportion des phases en fonction de la teneur en Nickel avant (a) et après (b) traitement thermique[69,70].

La plupart des études visent à étudier l'effet de différents paramètres sur les propriétés du dépôt (composition en nickel, performance en corrosion, dureté...), certaines au moyen de courant pulsés. Ceci permet d'obtenir des revêtements plus denses et donc des propriétés plus intéressantes.

En résumé, les études récentes visent à comprendre les mécanismes de formation et de structuration des revêtements de zinc-nickel, en relation avec leur composition et leurs propriétés. Du point de vue industriel, le but des formulations commerciales est d'obtenir des dépôts dont l'épaisseur et la composition varient le moins possible en fonction des densités de courant locales. En effet, certaines pièces traitées présentent des géométries complexes. Ceci peut induire une répartition des lignes de courant qui peuvent engendrer des hétérogénéités importantes en épaisseur et en composition. Au contraire des électrolytes acides, la formulation des électrolytes alcalins permet le plus souvent de compenser ce phénomène.

Des électrolytes acides permettent d'obtenir des revêtements à 12-15 % en nickel, mais dans des conditions d'opérations plus restrictives. Une composition type est présentée dans le Tableau 1-4. Pour obtenir une teneur en nickel dans le revêtement de 12-15 %, il est nécessaire de travailler dans des plages de température (38-42°C) et pH (5,7-6,0) assez étroites, et avec un ratio Zn/Ni de 0,7 à 0,8 [48]. Les dépôts obtenus en milieu acide présentent souvent des tensions internes élevées, et la hausse de la teneur en hydrogène induite par l'utilisation d'un électrolyte acide pose certaines problématiques, car les traitements thermiques pratiqués pour désorber l'hydrogène entraînent une fissuration. Là où les lignes de courant induisent de forte densité de courant locale sur les parties plus exposées des pièces traitées, le moindre choc peut entraîner le décollement d'une partie du revêtement.

Les premiers électrolytes alcalins ne permettaient d'obtenir que des teneurs basses en nickel, de 5 à 10 % [48,52]. Mais l'ajustement des complexants utilisés permet désormais d'obtenir des revêtements dont la composition permet une protection cathodique de l'acier. Ces électrolytes permettent avec les additifs adéquats d'obtenir un excellent pouvoir de pénétration et des teneurs en nickel stables sur toute la plage de densité de courant de travail. De plus, les dépôts sont plus ductiles que ceux obtenus en électrolyte acide. Une composition type est également visible dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4 : Composition type d'électrolytes acide et alcalin pour l'élaboration de revêtement de Zn-Ni à 12-15 % en Nickel.

Constituants	Electrolyte acide[48]	Electrolyte alcalin[51]
ZnCl₂	20-30	
NiCl₂, 6 H₂O	60-120	
NH₄Cl	10-15	
Zn		7-10
Ni (sous forme de complexe)		1-1.8
NaOH		120-135

Les revêtements de zinc nickel à 12-15 % en nickel sont connus pour présenter des propriétés souvent bien supérieures au zinc pur à épaisseur égale, que ce soit en termes de corrosion ou de propriétés mécaniques.

1.1.3. Conclusion et positionnement

Les revêtements sacrificiels sont d'une importance primordiale pour l'industrie. Le développement des technologies sont visibles, en particulier dans le secteur automobile. Alors qu'il était habituel, il y a quelques années d'observer des points de corrosion sur des carrosseries, les garanties constructeurs anticorrosion vont jusqu'à 30 ans. Si plusieurs revêtements sacrificiels peuvent être considérés pour protéger l'acier, les contraintes techniques, économiques et environnementales limitent le choix pratique à quelques candidats.

Les ateliers du groupe Electropoli en Normandie, mais aussi en Europe de l'Est réalisent des revêtements sacrificiels pour leurs clients de proximité. En effet, les constructeurs automobiles ont implanté un nombre important d'usines d'assemblage en Pologne, République Tchèque et Hongrie afin de gagner en compétitivité. Cette stratégie a amené les sous-traitants de rang 1 (les équipementiers) à les suivre pour limiter les coûts en transport, et de même pour les traiteurs de surface pour pouvoir agir au plus vite pour un coût le plus faible. Les ateliers les plus performants et sollicités travaillent en 3x8 et sans interruption, pour satisfaire la demande de leurs clients.

L'aluminium, qui serait le candidat parfait, ne peut être déposé suivant les cadences requises par l'automobile à un coût raisonnable. Le cadmium est obsolète au vu de la toxicité de ses sels. Restent les dépôts de zinc et de zinc alliés. Or, les candidats en lice aujourd'hui sont susceptibles d'être atteints par le durcissement à venir des normes d'hygiène et de sécurité. A l'heure actuelle, avec la menace qui pèse sur les sels de nickel, le zinc pur reste une solution techniquement et économiquement attractive. Cependant, les exigences des donneurs d'ordre pour les pièces à haut niveau de sécurité surpassent souvent les propriétés du zinc. Demeurent également les problèmes de répartition des lignes de courant sur des pièces de géométrie complexes pouvant engendrer de grandes variations d'épaisseur des revêtements sur une même pièce. Améliorer ces revêtements dans des coûts contenus est donc un challenge qui pourrait être relevé par une nouvelle gamme de revêtements industriels : les dépôts composites.

A partir d'une matrice en zinc pur, les renforts peuvent être choisis suivant les propriétés ou le niveau de performances supplémentaires désiré. Les revêtements électrolytiques composites sont étudiés de manière intensive depuis la seconde moitié du XX^e siècle, mais les applications industrielles sont restreintes à certaines pièces à très haut niveau de performance. Si les matrices plus nobles que le fer constituent la majorité des cas rencontrés, les études concernant les revêtements composites sacrificiels à base de zinc se développent.

1.2. Les revêtements électrolytiques composites

La réalisation de dépôts composites à matrice métallique par voie électrolytique reste un challenge que peu de secteur et d'entreprise ont relevé à grande échelle. En effet, la maîtrise et la mise en place de ces procédés restent difficiles, malgré le grand nombre d'études académiques présentes dans la littérature. En effet, si les applications et les matériaux élaborés sont nombreux, ces technologies peinent à se développer. Dans un premier temps, le développement de ces technologies et des outils disponibles pour aider à la maîtrise de celles-ci sera présenté, ainsi que les paramètres qui influent sur l'incorporation des particules, en termes de quantité et de distribution dans un second temps. L'effet de l'incorporation des particules sur les propriétés du dépôt sera ensuite discuté, y compris pour les revêtements électrolytiques composites à matrice de zinc, moins communs.

1.2.1. Développements et modèles

Les matériaux composites sont des matériaux polyphasiques constitués d'au moins deux matériaux. Le premier, la matrice, assure la cohésion géométrique de l'ensemble et permet d'obtenir certaines propriétés. Pour obtenir un matériau composite, un renfort lui est associé, sous forme de particules, fibres, lamelles... La valeur ajoutée d'un matériau composite réside dans l'ensemble des propriétés ainsi obtenues, qu'il est impossible de trouver dans un matériau massif à des coûts comparables. L'élaboration de matériaux composites par incorporation d'un renfort dans une matrice métallique électrodéposée est une technique qui présente de nombreux avantages. Elle permet de produire des couches minces, pour des coûts restreints et pour des températures inférieures à 70°C.

La première référence à la codéposition de ces matériaux date de 1928, avec une étude concernant l'incorporation de particules de graphite dans des revêtements de cuivre pour des applications autolubrifiantes[71]. A part quelques références, comme le procédé White de dépôt de Nickel-diamant[72], peu de recherches ont été menées avant les années 60. Elles commencent peu après et concernent des dépôts composites à renforts organiques, limités le plus souvent à l'utilisation du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et du polystyrène (PS).

La modélisation du processus de codéposition électrolytique reste aujourd'hui incomplète. Plusieurs mécanismes ont été développés, dont certains sont complémentaires, mais sont toujours discutés. Le

premier mécanisme fut proposé par Withers en 1962. Il repose sur le fait que les particules soient attirées à la cathode par électrophorèse[72,73]. Martin et Williams rejoignent deux ans plus tard cette théorie, mais y ajoutent la nécessité du transport des particules à l'électrode grâce à des phénomènes hydrodynamiques. Dans les deux cas, ils avancent que les particules sont piégées par la croissance du dépôt[74]. En 1967, Brandes et Goldthorpe proposent qu'un temps de séjour suffisant soit nécessaire pour l'incorporation des particules, et que ceci pourrait être assuré par une force électrostatique[75].

Malgré ces premiers éléments mécanistiques, le premier modèle prédictif du taux d'incorporation des particules dans un revêtement électrolytique considère que le dépôt croissant englobe les particules, qui sont statiques au sein de l'électrolyte. Ceci rejette donc l'idée d'un transport hydrodynamique et/ou électrophorétique des particules vers et au voisinage de la cathode, mais peut rester en accord avec l'idée d'un temps de séjour nécessaire pour l'inclusion des particules dans le revêtement, puisque celles-ci sont statiques. De plus, ce modèle propose une augmentation du taux d'incorporation linéaire en fonction de la concentration en particules dans le bain. Ceci permettrait d'obtenir des composites avec un taux de renfort contrôlé très aisément suivant le système étudié, alors que le plus souvent, des plateaux sont observés[72,74,76,77]. De plus, le fait de considérer les particules comme totalement statiques ne semble pas réaliste. En effet, les mécanismes proposés précédemment s'appuient tous sur une mise en mouvement hydrodynamique et/ou électrophorétique des particules dans l'électrolyte.

Bazzard et Boden contribuent également à la maîtrise du procédé du codéposition électrolytique, en notant que la convection du bain engendre des collisions entre les particules et la cathode, et qu'un temps de séjour minimum des particules sur la cathode est nécessaire pour leur incorporation [78,79], confirmant l'hypothèse de Brandes et Goldthorpe.

Le premier modèle prenant en compte à la fois les phénomènes d'adsorption et d'électrochimie est celui de Guglielmi, publié en 1972[80]. Le but de ses travaux est d'élucider l'influence de la concentration en particules dans l'électrolyte et le caractère asymptotique de l'évolution du taux d'incorporation en fonction de celle-ci. Il introduit également dans son modèle la contribution de la densité de courant au phénomène d'incorporation électrolytique. Le modèle est développé à partir de la ressemblance entre les isothermes d'adsorption décrits par Langmuir[81–84]. Dans ces travaux, l'adsorption d'espèces se déroule sur une monocouche, jusqu'à saturation de la surface à partir d'une certaine pression (adsorption de gaz), ou d'une certaine concentration (adsorption d'espèces en solution). L'adsorption d'espèce décrit donc dans ce cas un comportement asymptotique.

Guglielmi a en effet observé un comportement similaire pour l'incorporation de particules de TiO_2 dans des revêtements de Nickel élaborés à partir d'un électrolyte au sulfamate (Figure 1-9). Il a pour ce système observé que le taux d'incorporation des particules diminue avec l'augmentation de la densité de courant.

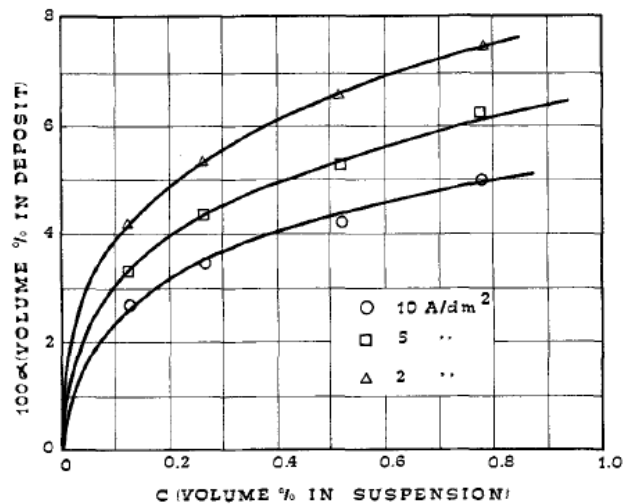


Figure 1-9 : Codéposition de particules de TiO_2 à partir d'un électrolyte de Nickel sulfamate [80].

Il propose alors un modèle selon deux étapes, schématisé par la Figure 1-10.

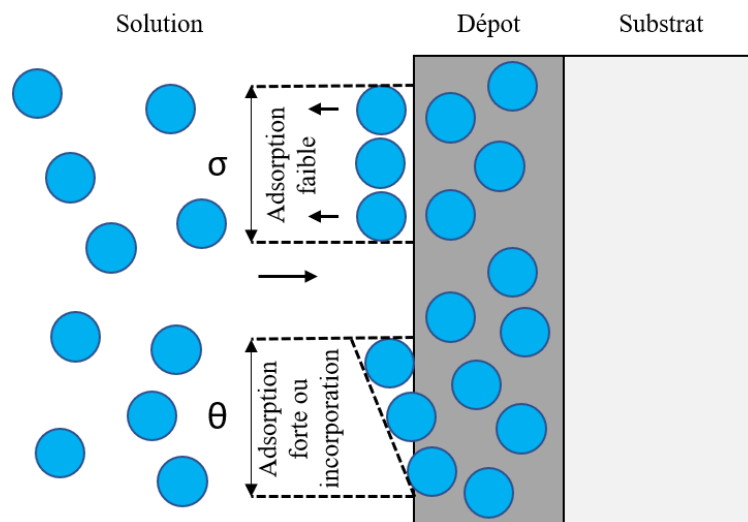


Figure 1-10 : Schéma du processus de codéposition selon le modèle de Guglielmi [80].

Lors de la première, les particules sont adsorbées faiblement à la surface de la cathode. Au cours de la seconde, les particules sont incorporées dans le revêtement par réduction des cations métalliques au voisinage des particules. Le modèle relie le taux d'incorporation des particules α à leur fraction volumique en solution C_p et à la densité de courant d'échange J_0 , qui comprend la densité de courant

appliquée J. Les autres éléments du modèle sont déterminés expérimentalement. La forme finale est donnée en équation 1-7.

$$\frac{C_p}{\alpha} = \frac{J_0 \cdot M_m}{z \cdot F \cdot \rho_m \cdot v_0} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left(\frac{1}{k} + C_p \right) \quad 1-7$$

Avec C_p la fraction volumique des particules dans l'électrolyte, α la fraction volumique des particules dans les dépôts, M_m masse molaire du métal déposé, ρ_m masse volumique du métal déposé, v_0 , A, B, k constantes à déterminer expérimentalement.

Même si la concentration en particules et la densité de courant sont le plus souvent des paramètres influents sur la codéposition électrolytique de particules dans une matrice métallique, ce modèle montre qu'il est compliqué de prendre en compte tous les paramètres qui peuvent avoir un impact sur le processus. En premier lieu, il existe dans ce modèle de grandeurs, coefficients et facteurs qu'il est nécessaire de déterminer expérimentalement. Dans certains de ces éléments sont compris des paramètres qui définissent le système lui-même, comme la nature, la taille et la charge de surface des particules et les conditions hydrodynamiques du système. De plus, les concentrations en particules utilisées pour réaliser ce modèle sont très importantes au regard de ce qui est généralement utilisé dans la littérature (500 à plus de 3000 g/L pour le système Ni/TiO₂).

Plusieurs auteurs ont rapidement validé le modèle avec des systèmes différents, tels que Cu-Al₂O₃[85], Cr-C[86]. Cependant pour certains systèmes, les isothermes d'adsorption ne sont pas adéquates pour traduire l'effet de la concentration en particules dans l'électrolyte sur leur taux d'incorporation, comme pour le système Cr- Al₂O₃[87].

Kariapper et Foster apportent une contribution significative en introduisant la notion de densité de charge autour de la particule, soit sa propre charge et son cortège ionique, ou toutes espèces adsorbées chargées. Ils rapportent par ailleurs que la densité de courant et l'agitation présentent un effet synergique sur le taux d'incorporation de particules de carbure de silicium. Dans certains cas, le taux d'incorporation est à son maximum à une densité de courant élevée et à une agitation faible, mais également très élevée dans le cas rigoureusement inverse. Lorsqu'ils utilisent du dioxyde de titane en tant que renfort, le taux d'incorporation est proportionnel à la densité de courant[88].

Ils reprennent alors la fonction asymptotique utilisée par Langmuir pour modéliser l'adsorption. En partant d'un coefficient d'adsorption k, dépendant d'un certain nombre de facteurs (équation 1-8), ils proposent le modèle suivant (équation 1-9).

$$k = (q \cdot E + A \cdot J^2 - M) \cdot \lambda \quad 1-8$$

Avec q la densité de charge des particules, E : gradient de potentiel de la cathode, A : forces de liaison entre les particules et la cathode, M des facteurs mécaniques influant sur la codéposition (hydrodynamique, taille et densité des particules...), λ constante.

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{N \cdot \lambda \cdot (q \cdot E + A \cdot J^2 - M) C_p}{1 + (q \cdot E + A \cdot J^2 - M) C_p} \quad 1-9$$

Avec N le nombre optimal de collisions des particules par seconde sur la cathode.

La limite de ce modèle réside également dans la définition approximative de certains facteurs qui le composent. Cependant, à partir de cette étude, il est admis que les ions présents dans le cortège électronique des particules sont importants pour leur codéposition.

Celis *et al.* ont donc développé un modèle, qui reprend les observations et le mécanisme proposé par Guglielmi. Ils proposent un mécanisme d'incorporation en cinq étapes plutôt que deux, dont des étapes d'adsorption de cations métalliques entraînant l'inclusion de la particule si un nombre suffisant des cations adsorbés sont réduits (Figure 1-11). Le modèle proposé se base sur la probabilité d'incorporation d'une particule quand elle entre en contact avec la cathode, nécessitant la réduction d'une certaine fraction des cations métalliques de son cortège ionique (équation 1-10)[89].

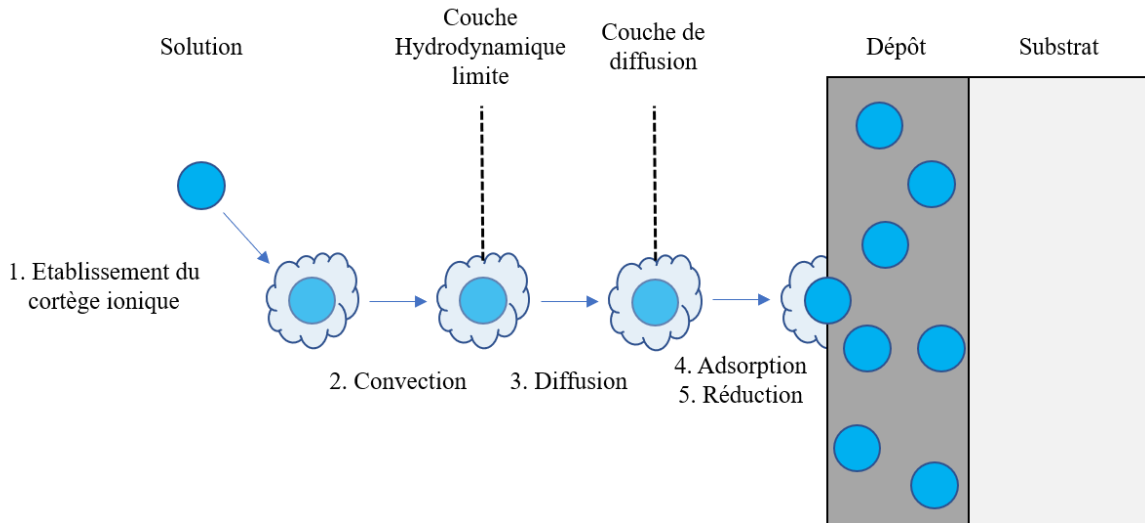


Figure 1-11 Schématisation du mécanisme proposé par Celis *et al.*

$$\alpha = \frac{W_p \cdot N_p \cdot P}{\Delta W_m + W_p \cdot N_p \cdot P} \quad 1-10$$

Avec W_p la masse d'une particule (kg), N_p le nombre de particules traversant la couche de diffusion par seconde par unité de temps pour J donnée ($1/S.m^2$), P la probabilité d'incorporation d'une particule pour J donnée, ΔW_m la masse métallique déposée par unité de temps et de surface ($kg/s.m^2$).

La limite du modèle réside dans le fait qu'aucun paramètre ne traduit la contribution de l'hydrodynamique de manière exclusive, alors que les auteurs ont validé leur modèle avec les systèmes Cu-Al₂O₃ et Au-Al₂O₃, pour lesquels ils ont mis en évidence l'influence de l'hydrodynamique sur le taux d'incorporation des particules[90]. De plus, tout comme pour le modèle dont ils se sont inspirés, certains paramètres doivent être déterminés de manière expérimentale.

D'autres modèles ont été développés, et sont souvent des améliorations ou des modifications apportées au modèle de Guglielmi. Aujourd'hui, les mécanismes admis pour l'incorporation de particules dans des revêtements composites obtenus par électrolyse comprennent le transport des particules au voisinage de la cathode par convection hydrodynamique et par électrophorèse, et la réduction de cations métalliques adsorbés autour des particules.

Les paramètres influençant la codéposition sont ceux qui peuvent agir sur ces phénomènes, comme la densité de courant, la convection hydrodynamique, la concentration en particules et la charge de surface de celle-ci. Pour évaluer ce dernier paramètre, il est nécessaire de modifier le pH de l'électrolyte pour modifier la charge de particules minérales, ou de fonctionnaliser la surface des particules.

Le taux de renfort incorporé est d'une grande importance pour les propriétés du revêtement obtenu, de même que la distribution des particules incorporées. Suivant leur nature et celle de la matrice, il est possible d'obtenir des propriétés mécaniques et électrochimiques remarquables.

1.2.2. Elaboration des revêtements électrolytiques composites

Une partie conséquente de la littérature à propos de la codéposition électrolytique de particules concerne les dépôts à matrice de nickel pur ou alliés avec des renforts de carbure de silicium, et dans une moindre mesure d'alumine.

Certaines études évaluent directement l'impact du taux d'incorporation sur les propriétés des revêtements obtenus. Or, le taux d'incorporation des particules dépend d'un certain nombre de facteurs, qui peuvent avoir une influence sur les phénomènes électrochimiques lors de l'élaboration du dépôt. La concentration en renforts dans l'électrolyte ou dans les dépôts est d'une grande importance pour les propriétés du revêtement obtenu, de même que la distribution des particules

incorporées. Il convient donc de s'intéresser aux phénomènes influençant l'élaboration des revêtements composites.

Suivant leur nature et celle de la matrice, des propriétés mécaniques et électrochimiques remarquables peuvent être obtenues. Selon les études, des *optimas* peuvent exister pour chacune de ces propriétés. Or, il est difficile de faire des analogies entre des systèmes où la nature du renfort et/ou de la matrice diffèrent.

Il est cependant généralement admis que l'ajout de particules dans l'électrolyte change le comportement cathodique de celui-ci. Dans le cas de particules de SiC de 50 nm renforçant une matrice de nickel-fer, le courant obtenu après l'ajout de 20 g/L de particules est plus important que pour l'électrolyte ne contenant pas de particules[91]. Pour les mêmes particules incorporées dans une matrice de nickel, les courants obtenus à isopotentiels sont moins importants lors de l'augmentation de la teneur en particules dans l'électrolyte (0,2 g/L et 4 g/L)[92]. Un effet similaire a été observé pour un système Ni-Co/MoS₂ [93] (Figure 1-12). Les auteurs ont attribué ces différences à la diminution de la surface active de l'électrode engendrée par l'adsorption des particules, qui engendrerait également une diminution de la vitesse de diffusion des espèces ioniques.

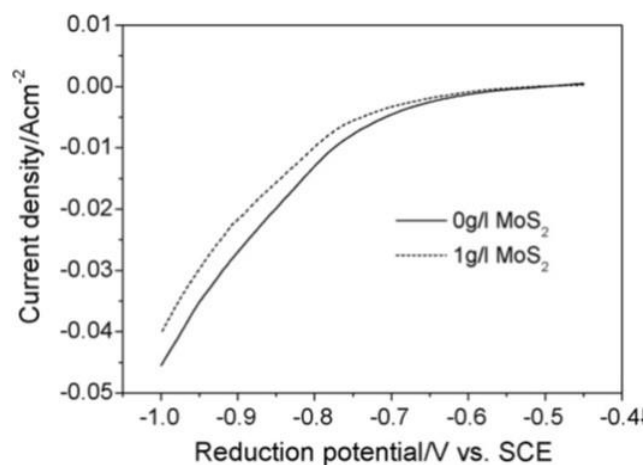


Figure 1-12 : Voltampérométrie pour l'élaboration de revêtements nickel-cobalt en absence et présence de particules de MoS₂ [93].

Dans le cas de codéposition de particules d'alumine la dispersion de particules dans l'électrolyte à des concentrations trop importantes fait chuter le rendement cathodique de 80 % à 40-60 %[94]. L'utilisation des densités de courants ou de vitesses de rotation de l'électrode trop élevées favorise cette chute de rendement faradique. Le maximum d'incorporation (30 % en masse) est cependant obtenu pour le rendement le plus faible (40 %), pour une concentration en particules de 15 g/L.

Sun *et al.* ont obtenu des profils d'incorporation en fonction de la concentration en particules très semblables à ceux obtenus par Guglielmi [95], même s'ils ont utilisé des concentrations beaucoup plus faibles que celles utilisées par ce dernier (1 à 20 g/L en Al_2O_3 contre environ 500 à 3000 g/L en TiO_2 , respectivement [80]). Un comportement similaire a été observé pour un système Ni/PTFE[96]. Garcia-Lecina *et al.* ont également obtenu des taux d'incorporation en fonction de la concentration en particules dans l'électrolyte avec un comportement asymptotique, pour des concentrations plus faibles que celles utilisées par Guglielmi (5 à 50 g/L).

Pour une densité de 2 A/dm², l'incorporation de particules de SiC est favorisée par l'augmentation de la concentration en particules dans l'électrolyte. Dans cette étude, des *optima* pour les autres paramètres existent pour l'incorporation des particules, la température, la densité de courant, et la vitesse de rotation de l'électrode. Le maximum d'incorporation des renforts est obtenu pour la vitesse de rotation minimale (80 rpm), une densité de courant de 2 A/dm², une température de 30 °C, et une concentration en particules dans l'électrolyte de 5 g/L [92]. Pour l'incorporation de particules de cérine dans une matrice de nickel, l'augmentation de la concentration en particules de cérine entre 10 et 60 g/L conduit à une hausse de leur incorporation [97].

L'incorporation de particules de silice dans une matrice de cuivre est maximale pour une densité de courant de 5 A/dm² et une vitesse de rotation de l'électrode tournante de 400 rpm, pour une étude comprenant des conditions expérimentales où ces deux paramètres sont utilisés à des valeurs plus hautes et/plus basses[98]. Sen *et al.* ont eux observé une hausse de l'incorporation de particules de cérine associée à une hausse de la densité de courant de dépôt[99].

Selon certaines études, il existe des conditions hydrodynamiques optimales pour la codéposition des particules, particulièrement dans le cas d'une convection au niveau de la cathode assurée par sa propre rotation. En dessous d'une valeur limite, les particules sont moins bien incorporées puisqu'insuffisamment animées, et au-delà de celle-ci, elles sont éjectées de la surface de dépôt. Certains auteurs ont ainsi observé un maximum d'incorporation pour un *optima* de la vitesse de rotation de l'électrode[96]. Cela correspond aux vitesses limites traduisant l'écoulement au voisinage de l'électrode en régime laminaire ou turbulent, avec une diminution de l'incorporation pour des vitesses donnant lieu à un écoulement transitoire entre ces deux régimes [90]. Dans cette étude, les auteurs ont également observé que des particules d'alumine se codéposent dans des revêtements électrolytiques de cuivre avec un maximum à 2 A/dm², et selon plusieurs maximums pour des matrices d'or.

Pour des densités de courant usuelles en production industrielle pour la réduction de la majorité des cations métalliques (1-10 A/dm²), il existe donc des différences de comportement pour l'incorporation de particules pour des systèmes métal/particule suivant la densité de courant et l'hydrodynamique du système.

La taille des particules influe également sur leur incorporation. Il est généralement constaté que le taux d'incorporation est plus important lorsque des particules de nature identiques de taille micronique sont utilisées par rapport à des particules de tailles sub micronique ou nanométrique[77,100]. Dans le cas de l'incorporation de particules de dioxyde de titane dans une matrice nickel, la taille des particules joue un rôle très important sur la quantité incorporée, pour des tailles de 21 nm, 220 nm et 5 µm, des taux d'incorporation volumiques de 3 %, 6 % et 30 % ont été respectivement obtenus [101]. Dans la même étude, les auteurs ont obtenu des taux d'incorporation de SiC, toujours dans du nickel, de 7 et 40 % pour des particules de 500 nm et 5 µm, respectivement. Pour une concentration en SiC de 20 g/L dans l'électrolyte, Eroglu *et al.* ont obtenu des taux de renfort dans les revêtements de 6 % et 2 % en volume, pour des microparticules et des nanoparticules, respectivement[102,103].

Par ailleurs, des cartographies élémentaires sur des vues en coupe de revêtements composites Ni/SiC élaborés à partir de micro ou nanoparticules ont révélé que les nanoparticules s'agglomèrent dans une certaine mesure lors de leur incorporation, alors que les microparticules sont réparties dans le dépôt plus uniformément (Figure 1-13) [102]. L'incorporation plus faible des nanoparticules par rapport à des particules microniques de même nature est souvent attribuée à l'agglomération des nanoparticules dans l'électrolyte[77,100] et/ou lors de leur incorporation[101,102]. Ceci est dû à l'écrantage de leur charge de surface dans les électrolytes utilisés pour la réalisation de dépôts métalliques, dont la force ionique est souvent plusieurs fois molaire. La surface spécifique des nanoparticules étant très importante, elle induit une forte quantité d'énergie libre, qui est diminuée lors de l'agrégation des particules.

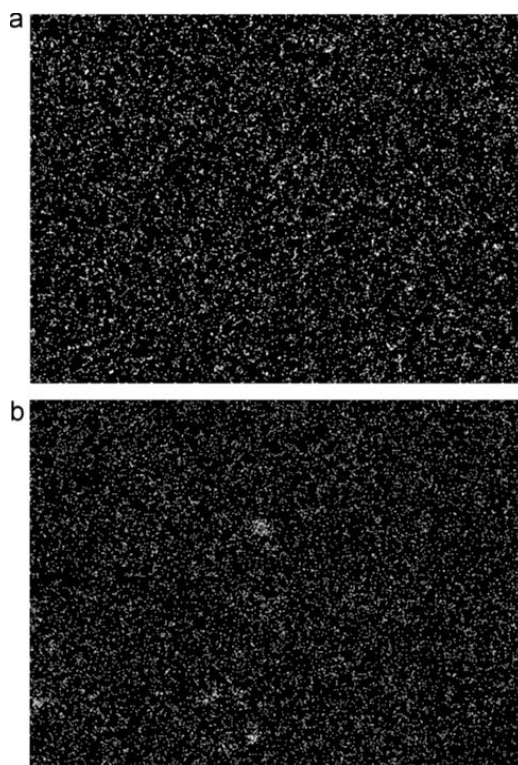


Figure 1-13 : Cartographie de la répartition de l'élément silicium dans l'épaisseur du dépôt de nickel/SiC.(échelle non précisée) a : pour l'incorporation de microparticules de SiC. b : pour l'incorporation de nanoparticules de SiC [102].

L'utilisation de tensioactifs, agents brillanters ou nivelants, où la pré-fonctionnalisation de surface des particules a également été largement étudiée. Sen *et al.* ont montré que le maximum d'incorporation de particules de cériine CeO_2 dans une matrice de nickel est obtenu pour une concentration en SDS de 0,1 g/L, au-delà de laquelle elle diminue un peu (Figure 1-14)[104]. Eroglu *et al.* ont montré qu'il est possible d'augmenter l'incorporation de nano et micro particules de SiC dans une matrice nickel par fonctionnalisation des particules avec des poly(éthylène imines). Ceci a été réalisé par pré-fonctionnalisation dans une solution de sulfate de sodium ou dans une solution de même composition que l'électrolyte utilisé pour la réalisation des revêtements. Par ailleurs, les particules nanométriques sans fonctionnalisation s'incorporent moins que les particules micrométriques. La tendance inverse est observée après une fonctionnalisation adéquate, avec des *maximas* d'incorporation de 22 % et 12 %, respectivement.

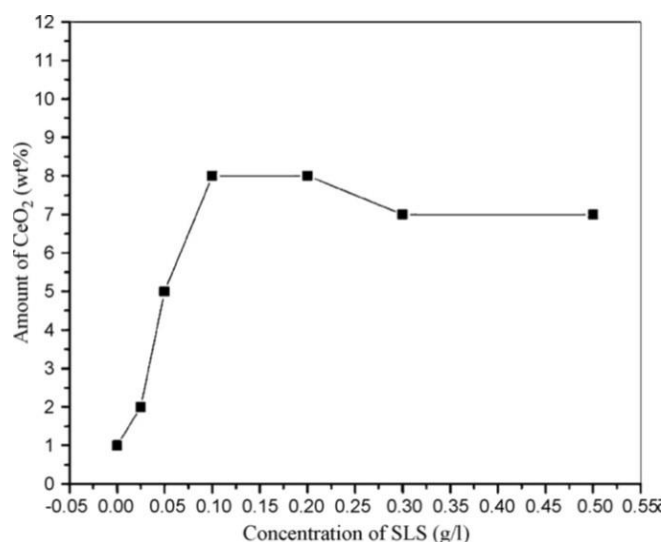


Figure 1-14 : Incorporation de particules de cérine en fonction de la concentration en SLS dans l'électrolyte[104].

Dans le cas de la codéposition de particules de silice dans une matrice de cuivre, les auteurs ont observé que pour un même type de particules à la même concentration dans l'électrolyte, aucune incorporation n'est obtenue pour un électrolyte sans tensioactif ou avec du SDS, mais que les particules s'incorporent en présence d'hydrogénosulfate cetyltriméthylammonium (CTAHS), tensioactif cationique.

Les tendances suivantes se dégagent : une augmentation de la concentration en particules dans l'électrolyte engendre une augmentation de leur incorporation dans les revêtements, comme prédit par le modèle de Guglielmi, même si de rares études montrent qu'au-delà d'une certaine concentration, l'incorporation peut légèrement diminuer. Il existe un *optima* pour l'agitation de l'électrolyte au niveau de la cathode. Il semblerait qu'une trop forte agitation soit nuisible pour l'incorporation des particules et/ou le rendement cathodique. Les taux d'incorporation massiques pour les nanoparticules et particules de diamètre submicronique semblent plus bas qu'avec les microparticules.

Enfin, l'incorporation des particules joue sur la morphologie et la structure des revêtements obtenus. La plupart des auteurs constatent un affinement de la morphologie des revêtement obtenus, basé sur des techniques d'imagerie réalisée en surface des dépôts[92,93,105]. Cet affinement est cependant limité dans certains cas[97,106]. Eroglu *et al.* ont obtenu des structures fines pour des dépôts de nickel pur, mais nodulaires et plus grossières avec des nanoparticules non fonctionnalisées, ou au contraire avec l'incorporation de nano particules pr fonctionnalis es (Figure 1-15) [102]. Dans le cas de revêtements composites obtenus à partir de procédés auto catalytiques, la structure est plus grossière que pour les revêtements sans renforts [107].

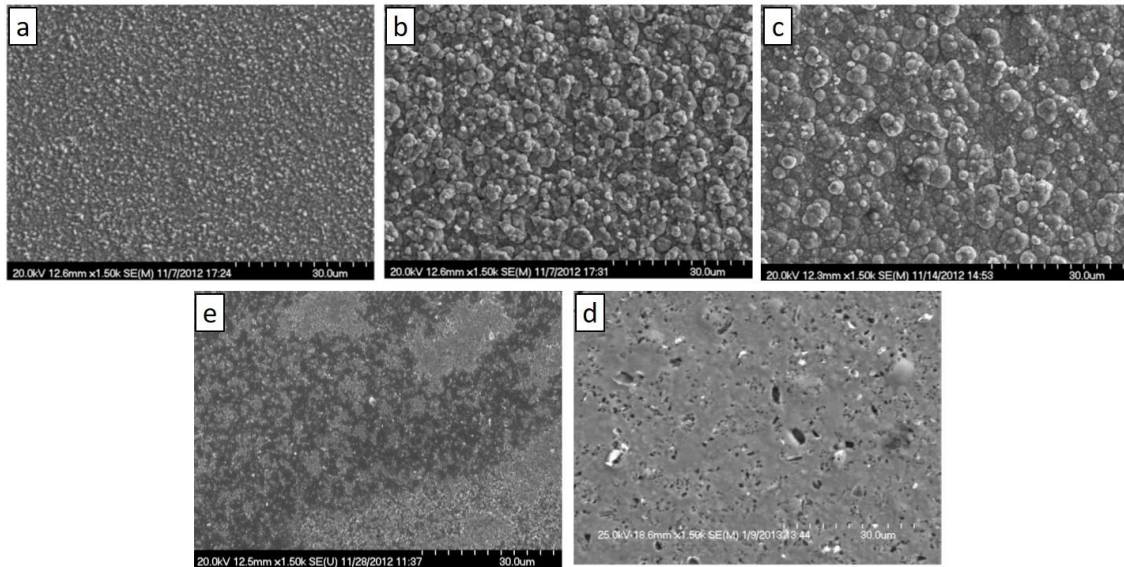


Figure 1-15 : Images de différents dépôts de nickel : influence des particules utilisées. (a) revêtement de nickel pur, (b) revêtement de Ni/SiC avec particules nanométriques, (c) revêtement de Ni/SiC avec particules micrométriques, (d) revêtement de Ni/SiC avec particules nanométriques fonctionnalisées avec du PEI dans une solution de sulfate de sodium, (e) revêtement de Ni/SiC avec particules micrométriques fonctionnalisées avec du PEI dans une solution type bain de nickel de Watt [102].

En ce qui concerne la microstructure des revêtements composites, la plupart des auteurs s'accordent pour dire que l'incorporation de particules change le mode de croissance des revêtements. Ceci a pu être observé par analyse des revêtements par la Diffraction des Rayons X (DRX). Dans le cas des revêtements de nickel pur, les auteurs observent fréquemment des structures orientées dans des plans obliques. L'incorporation des particules semble favoriser plus encore l'orientation dans ce plan, mais aussi en privilégiant des orientations au détriment des autres [91,92,104,105,108]. De plus, ces changements de croissance des revêtements semblent accentués pour des composites plus chargés en renforts et/ou des électrolytes contenant plus de particules Figure 1-16.

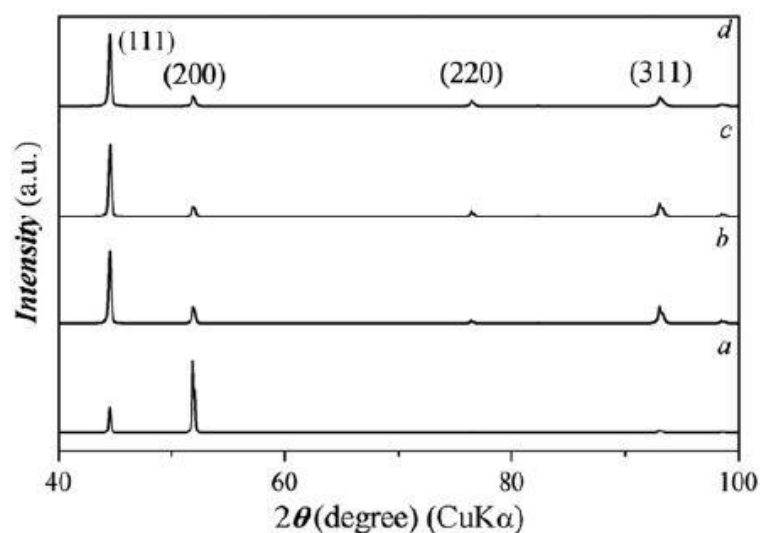


Figure 1-16 :Diffractogrammes obtenus à partir de l'analyse par DRX de revêtements de (a) nickel et de revêtements composites Ni/SiC à (b) 1,75% m/m de SiC (25 g/L de particules dans l'électrolyte), (c) 1,8% m/m de SiC (50 g/L de particules dans l'électrolyte), (d) 3,2% m/m de SiC (100 g/L de particules dans l'électrolyte)[105]

Il est difficile de statuer sur l'influence de la densité de courant, certaines études montrant que son augmentation conduit à une incorporation moins importante, et d'autres montrant l'existence d'un *optima*. Il semble que l'utilisation d'un tensioactif ou d'un polymère puisse favoriser l'incorporation des particules, de même qu'un moyen dispersif, souvent ultrasonore, pour désagréger les particules de taille submicronique ou nanométrique. Enfin, l'utilisation de molécules amphiphiles est assez répandue. Le SDS, tensioactif anionique, est souvent cité, de même que les tensioactifs dont la partie hydrophile est une amine quaternaire. Cependant, les effets de ces molécules sur la codéposition peuvent être contradictoires suivant les systèmes. Finalement, la plupart des auteurs s'accordent sur le fait que l'incorporation de particules change la morphologie et la microstructure des dépôts. Dans la plupart des cas, l'incorporation des particules dans la matrice métallique permettrait d'obtenir des morphologies plus fines et moins rugueuses. De plus, l'incorporation des particules semble favoriser la croissance de la matrice dans des plans cristallographiques autres que ceux observés pour l'élaboration de revêtements purement métalliques.

La complexité de l'élaboration des revêtements composites est désormais bien établie. Les mécanismes d'incorporation des particules sont présentés, bien que toujours discutés. Mais le grand nombre de paramètres influençant d'une part l'incorporation des particules, et d'autre part la croissance de la matrice métallique rend une explication universelle difficile. Cependant, une fois le composite élaboré, il est certain que ses propriétés seront tributaires du taux d'incorporation, de la distribution des particules dans le revêtement, et de la taille et de la morphologie des renforts utilisés.

1.2.3. Changements de propriétés induits par l'incorporation des particules

La plupart des études concernant l'élaboration des revêtements électrolytiques composites sont faites dans l'optique d'une application, et le taux d'incorporation des particules est souvent mis en face de propriétés mécaniques ou électrochimiques.

1.2.3.1. Effet sur les propriétés mécaniques

Beaucoup d'études présentent la variation de microdureté entre la matrice de métal pur et les composites de composition différente. Les particules céramiques, par exemple, présentent des propriétés remarquables, dont une grande dureté, et leur inclusion dans une matrice métallique s'accompagne d'une synergie entre les propriétés de celle-ci et de ses renforts. Il en ressort généralement une hausse notable de la dureté obtenue des revêtements, proportionnellement au taux d'incorporation des particules.

La plupart des auteurs s'accordent sur ce point, en ce qui concerne les revêtements à matrice de nickel pur ou alliés avec des particules de carbure de silicium[91,92,108,109], d'alumine[95,105,107], de cérine[97,104] ou de disulfure de molybdène[93,106]. De plus, il semble que la diminution de la taille des renforts augmente encore la dureté [77]. Cependant, si les particules s'incorporent sous forme d'agglomérats, il semblerait que cela diminue la dureté. C'est le cas pour une trop forte concentration en particules de cérine dans l'électrolyte (supérieure à 30 g/L).

Certaines études couplent ces mesures de microdureté à des mesures de résistance à l'abrasion. Comme pour la dureté, l'incorporation de particules conduit généralement à une augmentation de la résistance à l'abrasion des revêtements [93,108], en relation avec les phénomènes augmentant la dureté [77,92,97,104,107] (Figure 1-17). En revanche, dans le cas de l'incorporation de particules de PTFE dans des matrices de nickel phosphore par procédé autocatalytique, la dureté des revêtements est diminuée, à cause de la faible contribution intrinsèque du renfort[109,110].

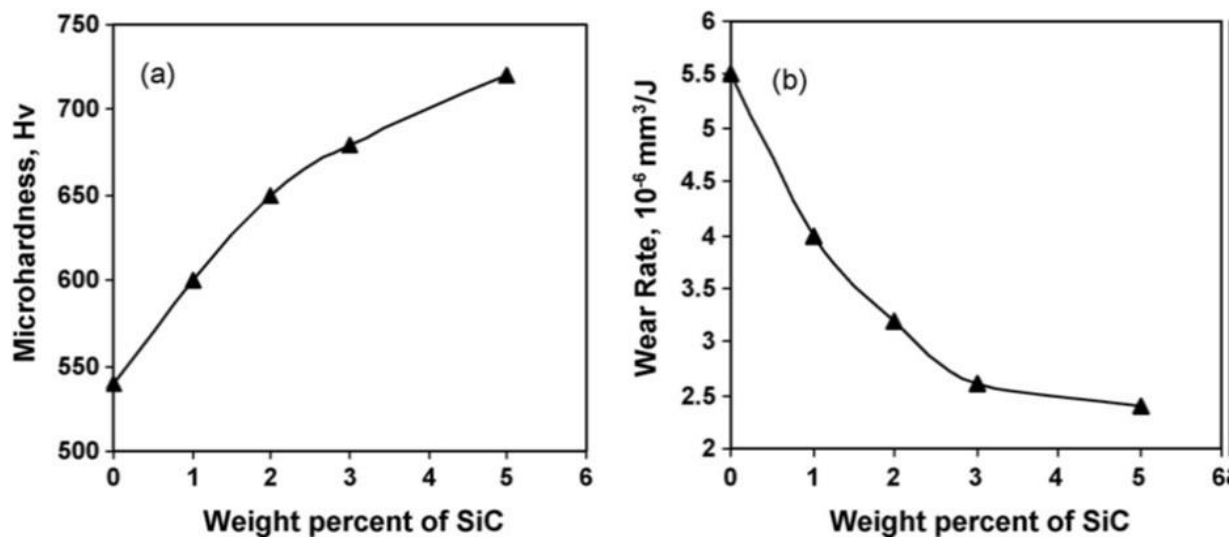


Figure 1-17 : (a) Microdureté et (b) abrasabilité de revêtements de Ni/SiC en fonction de l'incorporation massique des renforts [92].

L'effet de l'incorporation de particules sur les propriétés de friction des revêtements composites est également rencontré dans la littérature. Ces études concernent le plus souvent les revêtements à matrice de nickel pur ou alliés. Xue *et al.* et He *et al.* ont montré qu'en plus de l'augmentation de la dureté, les propriétés tribologiques des revêtements sont supérieures. Ils ont, en effet, observé que le coefficient de frottement est d'autant plus faible que la quantité de particules incorporées est importante[97,106]. Ceci dépend du renfort utilisé : le carbure de silicium engendre, par exemple, des frottements plus importants, mais associé à du PTFE, il permet de garder un coefficient de frottement bas pour des cycles de frottement plus long qu'avec du PTFE seul. Ceci est dû à la résistance à l'abrasion conféré par les particules de SiC, qui empêche le grippage lors de l'abrasion du revêtement (Figure 1-18)[109]. Il a, en effet, été montré qu'une diminution de l'abrasion est souvent liée à une amélioration du coefficient de frottement[93]. L'effet retardateur d'un effet de grippage par l'incorporation de PTFE dans des revêtements de nickel a été observé dans d'autres études, mais il semblerait que l'incorporation de ces particules dans ces revêtements de nickel-phosphore soit encore plus efficace.

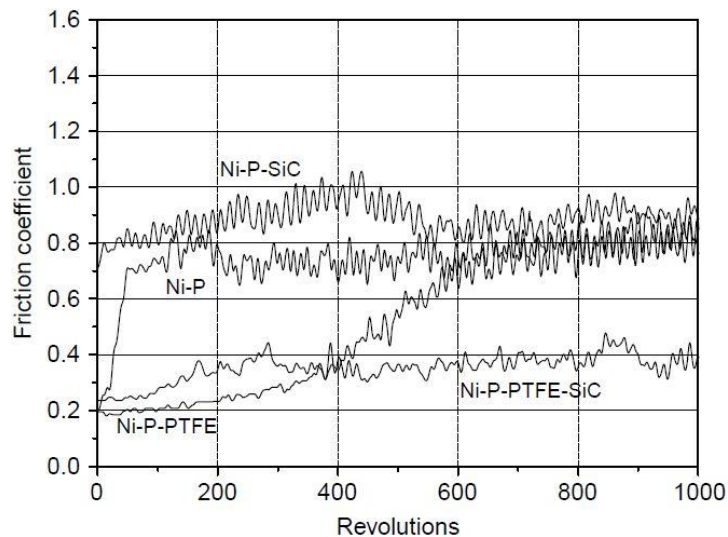


Figure 1-18 : coefficient de frottement des revêtements de NiP et NiP composites obtenus à partir d'un procédé autocatalytique [109].

1.2.3.2. Effet sur les propriétés électrochimiques

L'incorporation de particules, souvent diélectriques ou très peu conductrices, influe également sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des revêtements. Ainsi, la plupart des auteurs notent une amélioration des propriétés anticorrosion des revêtements en lien avec l'incorporation des particules[91,92], comme indiqué par la Figure 1-19. Cette amélioration serait liée à une protection de type barrière des particules en bloquant une partie de la surface active disponible, ce qui se traduit par une diminution de la densité de courant de corrosion et par un anoblissement de la surface, c'est à dire des potentiels de corrosion plus positifs. Les auteurs ont attribué cette amélioration par le colmatage des fissures et porosités présentes dans le dépôt, ainsi qu'à l'apport par les particules de propriétés barrière au composite.

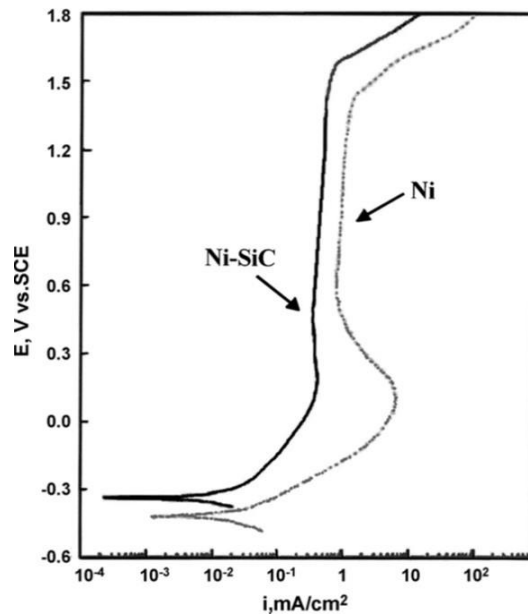


Figure 1-19 : Courbes de polarisation de revêtements de nickel pur et nickel/SiC dans un électrolyte de NaCl 0,5 M [92].

En outre, la diminution du courant de corrosion serait liée à la taille des particules incorporées. En effet, Lampke *et al.* ont noté une diminution de la densité de courant de corrosion pour l'incorporation de particules de titane nanométriques ou submicrométriques, alors que pour des particules micrométriques, l'incertitude sur les mesures ne permet pas de conclure sur la diminution du courant de corrosion. Dans cette même étude, une légère diminution du courant de corrosion est observée pour l'incorporation de particules de SiC de 500 nm, alors qu'aucun bénéfice n'est enregistré pour l'incorporation de particules de SiC de 5 μm [101].

L'amélioration des propriétés anticorrosion dépendrait également de la distribution des particules dans le dépôt, en lien avec leur dispersion dans l'électrolyte. En effet, Sen *et al.* ont observé une diminution du courant de corrosion et un anoblissement des dépôts, seulement pour une distribution homogène de particules de cérine dans des dépôts de nickel [99].

Cependant, il semblerait que l'amélioration des propriétés électrochimiques par l'incorporation de particules dans une matrice métallique ne soit pas systématique. Sun *et al.* n'ont observé aucun bénéfice significatif de l'incorporation de particules d'alumine dans des revêtements de nickel de 12 à 16 % sur le potentiel et le courant de corrosion [95].

1.2.3.3. Effet sur les propriétés d'adhérence

Bien qu'aucune donnée concernant l'amélioration des propriétés d'adhérence de revêtement par insertion d'un renfort n'ait pu être trouvée dans la littérature, il existe un lien direct entre les propriétés

d'une surface et l'adhésion. Pour pouvoir fixer un surmoulage de caoutchouc sur une surface métallique, il convient de maximiser les interactions entre la surface métallique et le caoutchouc. Pour ce faire, il convient de satisfaire les différentes conditions décrites dans les théories de l'adhésion [111].

L'adhésion est expliquée suivant différents modèles. La théorie mécanique, qui prédit une augmentation de l'adhérence entre deux matériaux si l'un peut s'ancrer mécaniquement dans les rugosités et cavités, lors d'un surmoulage ou d'un collage [112]. La théorie chimique met à profit les réactions possibles entre deux matériaux pouvant créer entre eux des liaisons covalentes, ioniques voire hydrogènes. Voyustkii *et al.* proposent une théorie liée à l'interdiffusion des chaînes de deux polymères pour expliquer leur adhésion. Dans une interface, les chaînes des deux polymères s'interpénétreraient pour former des forces adhésives[113]. Finalement, la théorie thermodynamique permet de remonter à l'énergie d'adhésion de deux espèces via les énergies interfaciales présentes dans le système grâce aux équations de Young-Dupré. Dans le cas d'un système constitué d'un liquide et d'un solide, l'adhésion entre le liquide et le solide est forte lorsque le liquide s'étale sur la surface avec un angle de contact le plus faible possible.

Pour l'adhérisation de caoutchouc, un primaire d'adhérence est appliqué sur la surface du revêtement sacrificiel déposé sur l'acier. Ensuite, une couche d'adhésif est appliquée, dont les chaînes polymères vont s'interpénétrer avec celle du primaire et du caoutchouc une fois celui-ci surmoulé sur la pièce[111].

Un renfort permettant d'augmenter l'efficacité du processus d'adhérisation devra donc augmenter l'adhésion au niveau de l'interface revêtement/primaire. Pour ce faire, il faut créer ou maximiser les interactions décrites par les différentes théories de l'adhésion. Le candidat idéal serait donc un renfort polymère, dont les chaînes peuvent s'interpénétrer avec celles du primaire, s'il est de plus polaire, il pourra aussi favoriser la création de liaisons hydrogène afin de maximiser les forces d'adhésion. Comme mentionné précédemment, il faudrait que sa température de transition vitreuse soit inférieure à la température de cuisson des primaires (environ 150°C). Dans ces conditions, le polyméthacrylate de méthyle est tout indiqué. En effet, sa température de transition vitreuse est d'environ 100°C. De plus, ce polymère est constitué de motif contenant des groupement polaires, et son énergie de surface est supérieures à d'autres polymères [114].

De plus, ce polymère bénéficie d'un retour d'expérience conséquent dans l'industrie, mais il n'est disponible que dans des quantités très limitées, très éloigné des applications industrielles. Pour assurer

la viabilité du projet, il est indispensable de maîtriser l'étape de synthèse pour être capable de produire en autonomie de grandes quantités de particules.

1.2.4. Les revêtements électrolytiques composites à matrices de zinc

1.2.4.1. L'élaboration de revêtements de zinc composites

La littérature concernant l'utilisation de zinc pour déposer des revêtements électrolytiques composites est beaucoup moins fournie que pour les matrices de nickel. Les renforts utilisés sont eux aussi plus originaux. Il est d'une manière générale constaté que le taux d'incorporation de particules dans une matrice de zinc est moins important que pour une matrice de nickel, du fait d'une cinétique de croissance rapide lors de l'électro cristallisation du zinc[115]. Ceci se traduit par l'existence d'une surtension de la réaction de la réduction des protons en solution, et donc un haut rendement faradique pour la réduction des cations zinc. Or, un temps de séjour minimal des particules à la surface de la cathode, et les conditions hydrodynamiques au voisinage de la cathode sont des paramètres importants pour la codéposition. Une croissance rapide des revêtements peut alors diminuer l'incorporation des particules. Cette hypothèse est en accord avec plusieurs études présentées précédemment, où l'augmentation de la densité de courant diminue la quantité de renfort dans la matrice. Pour les systèmes zinc/particules, l'incorporation semble augmenter lors de la hausse de la densité de courant de dépôt (Figure 1-20)[116,117], à l'inverse de ce qui est généralement constaté pour des systèmes nickel/particules. Cette contradiction s'explique par l'existence d'un *optima* de densité de courant pour atteindre le maximum d'incorporation pour certains auteurs [118], alors que d'autres indiquent que la densité de courant, entre 2 et 10 A/dm², n'a pas d'effet sur le taux d'incorporation des particules[119].

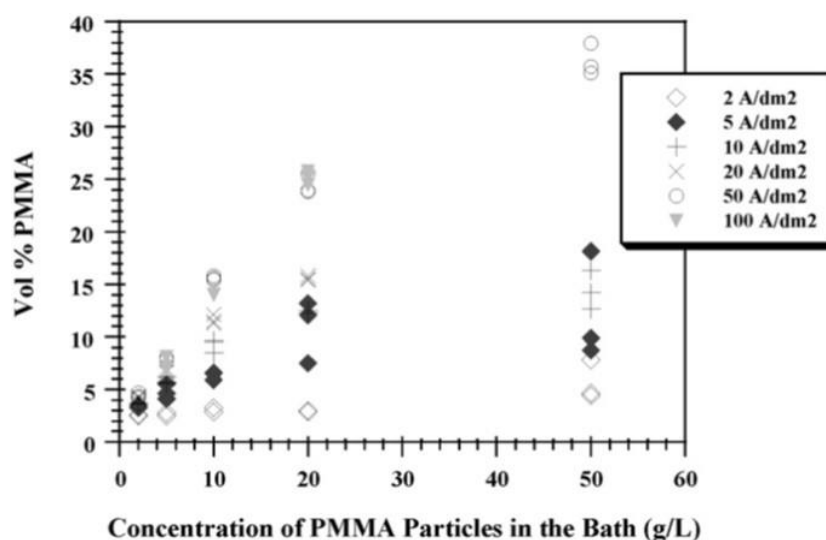


Figure 1-20 : Taux d'incorporation de particules de PMMA en fonction de la concentration en particules dans l'électrolyte et de la densité de courant [117].

De plus, la croissance du zinc en l'absence d'additifs est grossière, formant des plaquettes hexagonales de grande dimension, qui croissent le plus souvent suivant un plan oblique par rapport au substrat. Or, la présence d'additifs ou d'impuretés peut favoriser la croissance du revêtement suivant des plans perpendiculaires ou parallèles au substrat, respectivement [118]. Ainsi, certains auteurs attribuent la difficulté relative d'incorporation de particules dans des revêtements de zinc au mode d'électrocristallisation de ce métal. Certaines images obtenues en microscopie électronique issues d'études de systèmes différents semblent indiquer que les particules s'ancrent au niveau des marches et arrêtes hexagonales typiquement formées lors de l'élaboration de revêtements électrolytiques de zinc [115,120], reflétant la structure hexagonale de la maille cristalline du métal. Ces structures, qui se développent rapidement, rendraient difficile l'incorporation des particules puisqu'elles les poussent sans qu'elles puissent s'incorporer.

L'orientation de la croissance des revêtements a donc une importance sur la probabilité d'incorporation des particules. Selon Hovestad *et al.* [118] et Camargo *et al.* [119], une croissance préférentielle selon un plan perpendiculaire au substrat serait préjudiciable pour l'inclusion des renforts. Selon Camargo *et al.*, une croissance du revêtement parallèle au substrat est également préjudiciable, et une croissance selon un plan oblique au substrat représenterait le cas le plus favorable à l'incorporation des particules (Figure 1-21) [119]. Pour Hovestad *et al.*, une croissance parallèle au substrat permettrait de piéger les particules lors de la croissance latérale, les cristaux de zinc encerclant puis séquestrant les particules avant de l'incorporer totalement [118,119]. Exbrayat *et al.* proposent une hypothèse intermédiaire, selon laquelle une croissance à la fois oblique et parallèle par

rapport au substrat de la matrice de zinc favoriserait l'incorporation des particules par piégeage mécanique.

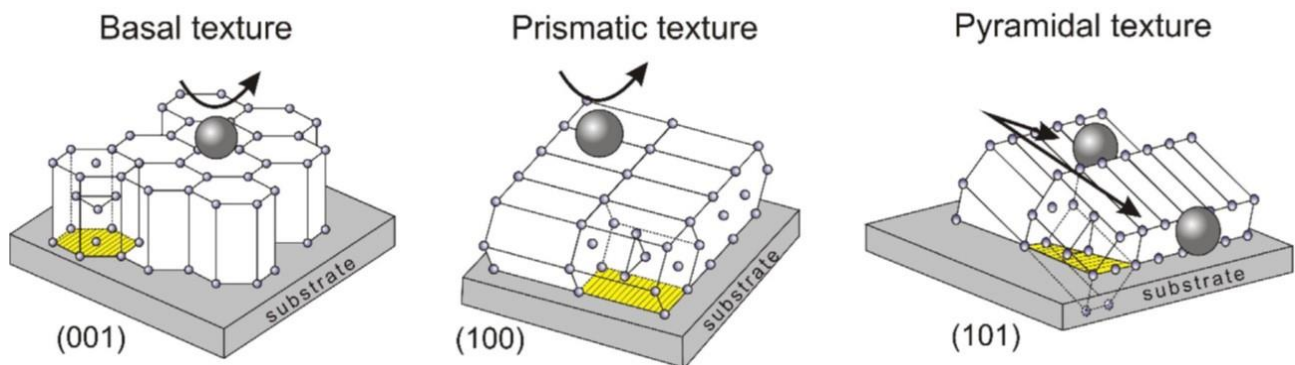


Figure 1-21 : Représentation schématique du développement de différentes textures de dépôts de zinc et leur influence sur l'adsorption de particules présentes dans l'électrolyte avant leur incorporation.

Par ailleurs, Vathsala *et al.* ont réalisé des courbes par voltampérométrie de leur électrolyte permettant l'élaboration de revêtement Zn/ZrO₂ [121]. Ils ont observé qu'à isopotentiel, la densité de courant est plus importante pour l'électrolyte sans particules. Ils en ont conclu que l'ajout des particules et leur adsorption ou incorporation partielle à la cathode diminue le courant par diminution de la surface électroactive, les particules n'étant pas conductrices.

Ainsi, s'il est possible d'obtenir des taux d'incorporation supérieurs à 10 % massique pour des matrices de nickel, les taux d'incorporation de particules carbure de silicium[122,123] ou d'alumine[124] ne dépassent pas 5 % massique pour une matrice de zinc. Ce constat est également valable pour d'autres particules inorganiques. Certains auteurs ont obtenu des taux d'incorporation inférieurs à 1 % massique pour l'incorporation de particules de TiO₂. Ils ont cependant réussi à moduler l'incorporation de ces particules en changeant leur concentration dans l'électrolyte[125], en modifiant l'onde de polarisation[126], ou en jouant sur les conditions hydrodynamiques par augmentation de la puissance transmise par un transducteur ultrasonore[119], et ainsi obtenir jusqu'à 50 % d'incorporation supplémentaire.

De faibles taux ont également été obtenus avec 0,4 % d'incorporation massique pour des particules de silice sans modification surfacique[120] et 1 à 2 % volumique avec des particules de silice fonctionnalisée pour augmenter leur affinité avec la matrice de zinc[127]. Une seule étude dans la littérature présentant des taux d'incorporation de silice importants a pu être trouvée : jusqu'à 20 % massique pour des particules de mica et 17 % massique pour des particules de silice[128]. Pour l'incorporation d'autres particules minérales, les taux d'incorporation obtenus sont également plutôt faibles : 0,2 à 0,4 % en masse pour des particules de zircone[121], 1 à 6 % volumique pour des

particules de zircone stabilisées à l'oxyde d'yttrium [129], et environ 2 % massique pour des particules de cérine [115]. L'augmentation de la concentration en particules permet généralement de maximiser leur incorporation.

Concernant l'utilisation d'additifs dans l'électrolyte, le bénéfice sur l'incorporation ne semble pas systématique dans le cas de matrices de zinc [130], indépendamment de la charge de l'additif utilisé [118]. La majorité des autres études emploient systématiquement des tensioactifs ou des additifs, sans évaluer leurs effets sur l'incorporation. L'influence des conditions hydrodynamiques semble également différente dans le cas de l'élaboration des composites à matrice de zinc. Camargo *et al.* n'ont pas obtenu de changement significatif dans l'incorporation des particules de dioxyde de titane dans une matrice de zinc à partir d'un électrolyte agité par la seule rotation de la cathode, ou par son irradiation ultrasonore indirecte [119]. Kammona *et al.* n'ont pas pu conclure sur l'effet de la rotation de l'électrode entre 100 et 800 rpm pour des concentrations en particules de PMMA de 10 à 50 g/L. La variation des conditions hydrodynamiques entraîne des modifications d'incorporation de 10 à 20% sans qu'une tendance puisse être dégagée.

Paramètre peu étudié pour l'élaboration de revêtements composites à matrice de nickel, le pH de l'électrolyte semble d'une grande importance. Ceci peut provenir de la large plage de pH disponible pour les électrolytes de zingage, allant de pH 3 à 14. L'importance du pH sur l'incorporation de particules de zircone stabilisée par de l'oxyde d'yttrium a été prouvée par Xia *et al.* (Figure 1-22)[129]. D'autres auteurs ont également obtenu des taux d'incorporation plus importants pour les pH les plus élevés, dans des gammes de pH de 0,45 à 5 pour des électrolytes au sulfate de zinc [117,120,128].

Ces faibles taux d'incorporation peuvent expliquer le fait que la bibliographie concernant la codéposition de particules dans des matrices de zinc soit moins fournie que pour les composites à matrices de nickel et de ses alliages. Cependant, pour ce qui est de l'incorporation de particules polymères dans une matrice métallique, la matrice de zinc a été choisie pour étudier plusieurs natures de renforts. Le polystyrène (PS) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont été utilisés, avec des taux d'incorporation pouvant atteindre 40 % volumique pour le PS et 48-60 % pour le PMMA (Figure 1-20). La densité de ces polymères étant faible par rapport à celle du zinc, ceci revient respectivement à des pourcentages massiques d'environ 8 % et 20 % [116–118].

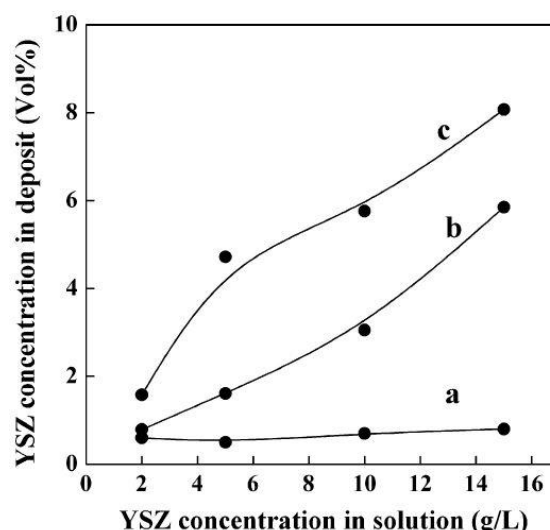


Figure 1-22 : Taux d'incorporation de particules de zircone stabilisées à l'oxyde d'yttrium à (a) pH 3, (b) pH 5 et (c) pH 5 en présence de 2 mg/L de gélatine [129].

Des changements morphologiques et structuraux sont également présents lors de l'incorporation des particules, avec le plus souvent des affinements [117,129] et une meilleure compacité [119,126] des morphologies. Cependant, des concentrations relativement trop importantes en particules peuvent induire des structures moins lisses et plus rugueuses [125]. Ce dernier point semble contradictoire avec l'analyse de la microstructure des revêtements par DRX. En effet, à la concentration en particules où de larges aspérités sont constatées, le dépôt est plus orienté dans un plan horizontal, au détriment d'un plan oblique.

Les autres études ont également montré des changements de la microstructure des dépôts de zinc dans lesquels sont incorporées des particules. Ces changements sont cependant moins significatifs par rapport au cas des composites à matrice nickel. Ainsi, l'ajout de particules de SiC à 20 g/L en présence de gélatine permet de modifier la microstructure des revêtements [122]. Il a par ailleurs été montré que la gélatine seule ne modifie pas le mode de croissance du zinc électrodéposé [129]. Raganatha *et al.* n'ont noté que de légères différences de microstructures entre des dépôts de zinc pur et des dépôts de zinc composites à renfort de cérine. L'ajout de CTAB dans l'électrolyte modifie cependant grandement la microstructure des dépôts [131]. Ceci est valable pour les dépôts de zinc purs comme renforcés.

Exbrayat *et al.* ont montré que l'ajout de particules de cérine dans l'électrolyte de zingage change le mode de croissance des dépôts, celui-ci suivant majoritairement le plan 101 puis 002 pour le zinc pur, alors que la tendance est inversée lorsque des particules sont présentes dans l'électrolyte. L'augmentation de la concentration en particules dans l'électrolyte de 15 à 25 g/L, ce qui correspond

respectivement à 1,25 et 2 % massique d'incorporation, semble amplifier ce phénomène[115]. L'incorporation de particules de TiO_2 sous convection classique semble favoriser la texturation constaté pour des dépôts de zinc pur, mais semble en plus permettre la croissance du revêtement dans le plan 112 [119]. L'application d'une irradiation ultrasonore avec une énergie transmise au milieu de 28 ou 53 mW/cm^3 favorise la croissance du revêtement dans le plan 102 au détriment de tous les autres plans étudiés, mais plus particulièrement pour les plans 110 et 002[119]. Enfin, dans le cas de l'incorporation de particules de PMMA sous 2 A/dm^2 moyen, l'incorporation des renforts entraîne une diminution de la croissance des revêtements dans le plan 002 au profit des plan 101 et 100, pour un courant continu ou interrompu. En courant pulsé, l'augmentation de la croissance dans le plan 002 est plus poussée, au détriment des plans 103, 112 et 114 qui ont pu se développer pour le zinc pur grâce à l'utilisation de fortes densités de courant [117].

L'élaboration de revêtements composite à matrice de zinc semble être différente de leurs homologues à matrice de nickel, en partie due à la croissance rapide, grossière et non parallèle au substrat du zinc. En particulier, il est possible de s'appuyer sur le fait que l'incorporation des particules est plus difficile (taux d'incorporation inférieurs au pourcentage) pour les valeurs d'incorporations les plus hautes. Il paraît donc pertinent de se tourner vers des technologies innovantes qui permettent d'augmenter nettement l'incorporation dans la matrice de zinc. Cependant, même les faibles taux d'incorporation constatés semblent entraîner des modifications fonctionnelles significatives.

1.2.4.2. Propriétés des revêtements composites à matrice zinc

Comme pour les matrices plus nobles que le fer, les matériaux composites à matrice de zinc ont principalement pour but d'augmenter la dureté et la résistance à la corrosion du revêtement. Les revêtements de zinc renforcés avec les particules souvent déjà utilisées pour le renfort de matrices de nickel permettant une augmentation significative de la dureté des revêtements. Une augmentation de la dureté de revêtement est constatée après ajout de particules d'alumine dans l'électrolyte de zinc, correspondant à 5 % massique d'incorporation au maximum. Les duretés minimales et maximale sont ainsi de 0,6 et 1,7 GPa, respectivement et de 1,2 à 2,4 GPa pour les dépôts composites élaborés avec une concentration en particules de 10 g/L[124]. Ce constat est également valable pour l'incorporation de particules de SiC [122,123]. L'élévation de la dureté inhérente à l'incorporation de particules est également valable pour des particules de silice, et ce quel que soit la charge utilisée pour la mesure de dureté[128].

Concernant des renforts plus originaux mais toujours fréquemment rencontrés, un accroissement des duretés de 56 à 85 Hv a été obtenu avec une hausse d'incorporation de particules de cérine de 0,50 à 2 % massique (Figure 1-23) [115]. Dans le cas de revêtements de zinc pur et Zn/TiO₂, l'élaboration des dépôts sous ultrasons apporte une amélioration du revêtement de zinc pur, à hauteur de l'amélioration de dureté apporté par l'incorporation de particules de dioxyde titane en conditions silencieuses. L'élaboration des revêtements Zn/TiO₂ sous ultrasons permet cependant d'améliorer la dureté des dépôts de manière plus nette [119].

La tendance observée est valable dans le cas de particules de zircone, avec une augmentation de la dureté de 30 à 48 Hv lorsque l'incorporation passe de 0 % (zinc pur) à 0,45 % en masse[121]. Ces résultats ont été confirmés lors de l'incorporation de particules de même nature, mais à des taux plus élevés (0,5 à 3% massique)[129].

Si l'augmentation des propriétés mécaniques est souvent étudiée, les essais de corrosion sont moins fréquents. Cependant, la tendance observée pour les revêtements composites de nickel reste valable : les potentiels de corrosion des revêtements composites sont moins négatifs, et les courants de corrosion sont moins élevés[121,123,125]. Certaines études montrent que plus la quantité de particules présentes dans l'électrolyte et/ou le revêtement est importante, plus la surface s'anoblit [129,131] (Figure 1-24). Pour la majorité des études, ces anoblissements sont de l'ordre de la dizaine de millivolts, alors que les courants de corrosion peuvent être diminués de moitié voire d'un ordre de grandeur. Ces améliorations sont attribuées à la passivité des particules incorporées, qui diminuent l'activité des revêtements.

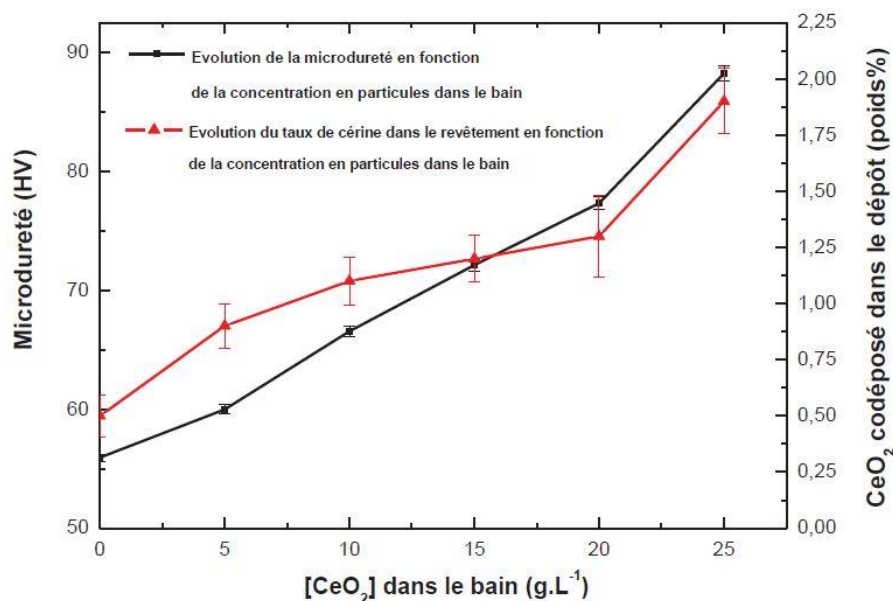


Figure 1-23 : Evolution de la dureté d'un revêtement de Zn/CeO₂ en lien avec le taux d'incorporation des particules [115].

Cependant, pour certains revêtements composites, les performances en corrosion sont en retrait par rapport au zinc pur. Ceci a été constaté par Vlasa *et al.*, pour un dépôt de Zn/TiO₂. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé des particules de dimensions similaires (32 et 21 nm), provenant de deux fournisseurs différents [125]. Pour l'une de ces particules à une concentration de 10 g/L dans l'électrolyte, les potentiels et courants de corrosion sont moins satisfaisants que pour la matrice de zinc. Pour cette même particule à une concentration de 5 g/L dans l'électrolyte ou pour les particules du second fournisseur, que ce soit à 5 ou 10 g/L, les performances en corrosion sont améliorées. La diminution des propriétés anticorrosion est attribuée à des défauts, dislocations et hétérogénéités chimiques induites par l'incorporation des particules.

Exbrayat *et al.* [115] ont également constaté de moindres performances en corrosion pour les revêtements composites élaborés à partir d'électrolytes à 15 et 25 g/L de particules de cérine. Les potentiels de corrosion sont plus négatifs de 20 et 25 mV, pour des densités de courant de corrosion différentes de 10 à 20%.

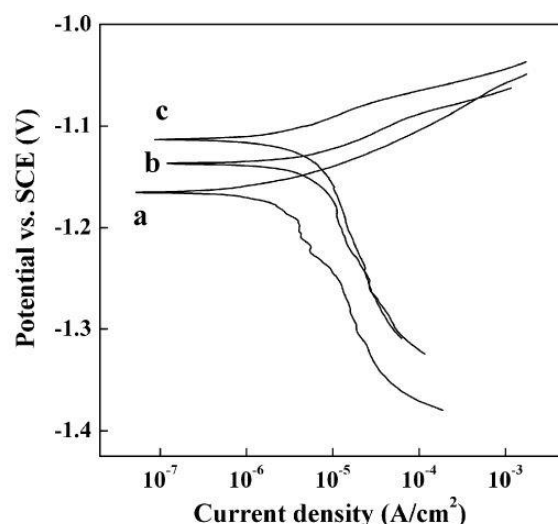


Figure 1-24 : Courbes de polarisation de revêtements de zinc et Zn/Y₂O₃ en présence de 2 mg/L de gélatine. a : zinc pur. b : 5 g/L d' Y₂O₃. c : 15 g/L d' Y₂O₃ [129].

L'évaluation des propriétés des revêtements de zinc composite semble indiquer que les différences absolues générées par l'incorporation des particules sont plus ténues que pour leurs homologues à matrice de nickel. Cependant, de grandes différences existent dès l'évaluation des propriétés de la référence, ce qui peut être attribué à la mise en œuvre des caractérisations, et à la méthode de réalisation des revêtements (pH, densité de courant, utilisation d'additifs organiques...). Cependant, tout comme pour le nickel, la grande majorité des études concluent sur le caractère bénéfique de l'incorporation de particules dans des dépôts de zinc pour les propriétés de dureté et anticorrosion.

Contrairement au cas des revêtements composites à matrice de nickel, les propriétés d'abrasabilité et de lubrification ne sont pas mentionnées dans la littérature concernant les revêtements composites à matrice de zinc, ni les propriétés d'adhérence des composites.

Conclusion

Les revêtements de zinc sont des alliés de choix pour la protection des aciers car ils développent des propriétés anticorrosion satisfaisantes pour des coûts réduits. Les sels utilisés dans les électrolytes de zingage présentent une faible toxicité, et les rejets des électrolytes sont traités facilement lors du rejet des effluents.

Les alternatives possibles pour des applications industrielles dont les exigences sont de plus en plus élevées sont souvent coûteuses, plus difficiles d'application, et font parfois même appel à des composés toxiques. L'utilisation en Europe de certains de ces composés est d'ailleurs déjà ou sera prochainement sujette à restrictions. De plus, ces solutions ne garantissent même pas une réponse complète au cahier des charges pour les propriétés mécaniques, les retours d'expérience sur les propriétés d'adhérence de ces revêtements sont quasi inexistantes.

Les revêtements électrolytiques composites de zinc sont une alternative prometteuse pour combiner les avantages d'un revêtement à protection sacrificielle à fort pouvoir adhérent. En effet, la grande variété des renforts pouvant être incorporés dans ces revêtements électrolytiques laisse entrevoir à la fois des améliorations possibles de ces propriétés.

Il apparaît que l'utilisation de particules polymères dans une matrice électrodéposée pourrait satisfaire les exigences du projet. En effet, la littérature montre qu'un revêtement de zinc PMMA permettrait de satisfaire le cahier des charges en termes de corrosion comme d'atteindre de meilleures performances en adhérence. Il est possible d'espérer une synergie avec l'addition de particules minérales comme la silice pour augmenter encore la résistance à la corrosion. Dans tous les cas, les particules doivent présenter des propriétés spécifiques pour satisfaire aux conditions demandées. L'épaisseur visée des revêtements proposés ici étant de 10 μm , il semble judicieux de proposer une taille maximale moyenne des particules utilisées de 0,5 μm avec une distribution de taille monodisperse. Les particules doivent être conditionnées et dispersées de manière stable dans une solution pour éviter leur dispersion dans l'atmosphère. La concentration en particules dans la solution de conditionnement doit être la plus élevée possible pour faciliter les rajouts dans l'électrolyte, et la solution doit être la plus pure possible pour éviter toute étape de purification.

Cependant, si la disponibilité commerciale des particules de silice à des coûts compatibles avec une utilisation industrielle ne pose pas de problème, il n'en est pas de même avec les particules de PMMA.

Le coût prohibitif de ces dernières engendrerait, en imaginant une concentration à 10 g/L en particules, un surcoût de 1000% par rapport à un électrolyte de zingage classique. L'un des premiers verrous de la présente étude sera donc de proposer un mode de synthèse permettant une production autonome dans un procédé qui pourrait être industrialisable à des coûts raisonnables en accord avec le cahier des charges. Il sera alors possible de déterminer les meilleures conditions pour l'incorporation des particules dans des revêtements de zinc au laboratoire, avant de réaliser les dépôts sur une ligne semi-industrielle.

Bibliographie

- [1] D.L. Hoffmann, C.D. Standish, M. García-Diez, P.B. Pettitt, J.A. Milton, J. Zilhão, J.J. Alcolea-González, P. Cantalejo-Duarte, H. Collado, R. de Balbín, M. Lorblanchet, J. Ramos-Muñoz, G.-C. Weniger, A.W.G. Pike, U-Th dating of carbonate crusts reveals Neandertal origin of Iberian cave art, *Science*. 359 (2018) 912–915. doi:10.1126/science.aap7778.
- [2] G. Beranger, H. Mazille, Approche scientifique des surfaces et de leurs traitements. Introduction, Tech. Ing. Trait. Surf. Métaux Contexte Gest. Environnementale.
- [3] Plinie l'Ancien, S. Schmitt, *Histoire naturelle*, Gallimard, Paris, 2013.
- [4] Lechtman H., Les techniques des orfèvres précolombiens, *Pour Sci.* (1984) 88–98.
- [5] Tournier R., Le Métayer J., *A History of Chemistry*, Mac Millan Ed. 3 (1962) 72–73.
- [6] Sorel S., US510, 1837.
- [7] Improvement in the process of protecting iron from oxidation, US1374A, 1839.
<https://patents.google.com/patent/US1374A/en?q=zinc&q=coating&before=priority:18960101&sort=old> (accessed July 17, 2018).
- [8] George Richard Elkington, Improved process for gilding copper, brass, US741A, 1838.
<https://patents.google.com/patent/US741/en?q=elkington> (accessed July 4, 2018).
- [9] Daniel Davis, Improvement in gilding, silvering, US3015A, 1843.
<https://patents.google.com/patent/US3015/en?q=gilding> (accessed July 4, 2018).
- [10] De Bussy J., FR3564, 1848.
- [11] De Bussy J., FR13902, 1855.
- [12] Placet E., Bonnet J., *Bull. Société Chim. Fr.* (1901) 3–25.
- [13] T.W. Coslett, Treatment of iron or steel for preventing oxidation or rusting, US870937A, 1907. <https://patents.google.com/patent/US870937/en?q=coslett> (accessed July 5, 2018).
- [14] G. Matthew, H.H. Willard, Process of rust proofing and articles produced thereby, US1639694A, 1927.
<https://patents.google.com/patent/US1639694A/en?q=parker+rust+proof> (accessed July 5, 2018).
- [15] C.H. Proctor, W.C. John, Electroplating with alkaline bath, US1435875A, 1922.
<https://patents.google.com/patent/US1435875A/en?q=zinc+cyanide&q=coating&before=priority:19300101&sort=old&page=7> (accessed July 17, 2018).
- [16] C.H. Humphries, Electroplating, US1536859A, 1925.
[https://patents.google.com/patent/US1536859A/en?q=\(cadmium+cyanide\)&q=\(coating\)&before=priority:19300101&oq=\(cadmium+cyanide\)+\(coating\)+before:priority:19300101&sort=old&page=1](https://patents.google.com/patent/US1536859A/en?q=(cadmium+cyanide)&q=(coating)&before=priority:19300101&oq=(cadmium+cyanide)+(coating)+before:priority:19300101&sort=old&page=1) (accessed July 17, 2018).
- [17] M.E. Louth, Y.A. White, Cadmium plating, US1537047A, 1925.
<https://patents.google.com/patent/US1537047/en?q=cadmium+plating> (accessed July 5, 2018).
- [18] H.C. Herbert, Electrodepositing bright polished coats of cadmium, US1536858A, 1925.
[https://patents.google.com/patent/US1536858A/en?q=\(cadmium+cyanide\)&q=\(coating\)&before=priority:19300101&oq=\(cadmium+cyanide\)+\(coating\)+before:priority:19300101&sort=old](https://patents.google.com/patent/US1536858A/en?q=(cadmium+cyanide)&q=(coating)&before=priority:19300101&oq=(cadmium+cyanide)+(coating)+before:priority:19300101&sort=old) (accessed July 17, 2018).
- [19] W.A. Wissler, C.H. Humphries, Process of rustproofing by coating with cadmium, US1504298A, 1924.
[https://patents.google.com/patent/US1504298A/en?q=\(cadmium+cyanide\)&q=\(coating\)&before=priority:19300101&oq=\(cadmium+cyanide\)+\(coating\)+before:priority:19300101&sort=old](https://patents.google.com/patent/US1504298A/en?q=(cadmium+cyanide)&q=(coating)&before=priority:19300101&oq=(cadmium+cyanide)+(coating)+before:priority:19300101&sort=old) (accessed July 17, 2018).

- [20] B.G. Dunstan, S.J. McArthur, Process of protecting surfaces of aluminum or aluminum alloys, US1771910A, 1930. <https://patents.google.com/patent/US1771910/en?q=bengough+stuart> (accessed July 4, 2018).
- [21] W.E. John, Method of coating zinc or cadmium base metals, US2035380A, 1936. <https://patents.google.com/patent/US2035380/en?q=wilhelm+conversion> (accessed July 5, 2018).
- [22] T.U. Clifton, Coating ferrous articles with zinc, US1972835A, 1934. [https://patents.google.com/patent/US1972835A/en?q=\(acid\)&q=\(zinc+plating\)&before=priority:19700101&oq=\(acid\)+\(zinc+plating\)+before:priority:19700101](https://patents.google.com/patent/US1972835A/en?q=(acid)&q=(zinc+plating)&before=priority:19700101&oq=(acid)+(zinc+plating)+before:priority:19700101) (accessed July 18, 2018).
- [23] A.E. Chester, A.K. Joachim, Acid zinc electroplating compositions and method, US2537032A, 1951. [https://patents.google.com/patent/US2537032A/en?q=\(acid\)&q=\(zinc+plating\)&before=priority:19700101&oq=\(acid\)+\(zinc+plating\)+before:priority:19700101](https://patents.google.com/patent/US2537032A/en?q=(acid)&q=(zinc+plating)&before=priority:19700101&oq=(acid)+(zinc+plating)+before:priority:19700101) (accessed July 18, 2018).
- [24] B. Abner, G.E. Riddell, Nickel plating by chemical reduction, US2532283A, 1950. <https://patents.google.com/patent/US2532283/en?q=Katalytic+nickel+generation> (accessed July 5, 2018).
- [25] G. Gregoire, K. Abraham, Process of chemical nickel plating and bath therefor, US2658841A, 1953. <https://patents.google.com/patent/US2658841/en?q=Katalytic+nickel+generation> (accessed July 5, 2018).
- [26] R.R. Reschan, K. Abraham, Process of chemical nickel plating of aluminum and its alloys and baths therefor, US2694017A, 1954. <https://patents.google.com/patent/US2694017/en?q=Katalytic+nickel+generation> (accessed July 5, 2018).
- [27] W.J. Crehan, W.F. Klouse, T. Paul, Methods of making nickel phosphorous alloys, US2908568A, 1959. <https://patents.google.com/patent/US2908568/en?q=Katalytic+nickel+generation> (accessed July 5, 2018).
- [28] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, Oxford; New York, 1966.
- [29] Cyanide-free alkaline bright zinc plating baths, GB1091172A, 1967. <https://patents.google.com/patent/GB1091172A/en?q=cyanide&q=free&q=zinc+plating&before=priority:19700101> (accessed July 17, 2018).
- [30] G.F. Hsu, J.-J. Fong, Acid zinc electroplating bath and process, US4070256A, 1978. [https://patents.google.com/patent/US4070256A/en?q=\(potassium+chloride\)&q=\(zinc+plating\)&before=priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4070256A/en?q=(potassium+chloride)&q=(zinc+plating)&before=priority:19800101) (accessed July 18, 2018).
- [31] W.E. Eckles, V. Canaris, Electroplating zinc, ammonia-free acid zinc plating bath therefor and additive composition therefor, US4075066A, 1978. [https://patents.google.com/patent/US4075066A/en?q=\(potassium+chloride\)&q=\(zinc+plating\)&before=priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4075066A/en?q=(potassium+chloride)&q=(zinc+plating)&before=priority:19800101) (accessed July 18, 2018).
- [32] V. Paneccasio, Zinc plating solutions and method utilizing ethoxylated/propoxylated polyhydric alcohols, US4512856A, 1985. [https://patents.google.com/patent/US4512856A/en?q=\(potassium+chloride\)&q=\(zinc+plating\)&before=priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4512856A/en?q=(potassium+chloride)&q=(zinc+plating)&before=priority:19800101) (accessed July 18, 2018).
- [33] Y. Higuchi, M. Kamata, T. Oga, K. Tano, T. Yamato, Production of zinc-iron type alloy coated high tensile steel plate, JPS5779160A, 1982. [https://patents.google.com/patent/JPS5779160A/en?q=\(\(zinc\)\)&q=\(\(iron+plating\)\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101](https://patents.google.com/patent/JPS5779160A/en?q=((zinc))&q=((iron+plating))&before=priority:19850101&after=priority:19800101) (accessed July 19, 2018).

- [34] S. Martin, Zinc-iron alloy electroplating baths and process, US4444629A, 1984.
[https://patents.google.com/patent/US4444629A/en?q=\(\(zinc\)\)&q=\(\(iron+plating\)\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4444629A/en?q=((zinc))&q=((iron+plating))&before=priority:19850101&after=priority:19800101) (accessed July 19, 2018).
- [35] T. Tsuchida, I. Suzuki, Method for electroplating a zinc-iron alloy from an alkaline bath, US4581110A, 1986.
[https://patents.google.com/patent/US4581110A/en?q=\(\(zinc\)\)&q=\(\(iron+plating\)\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4581110A/en?q=((zinc))&q=((iron+plating))&before=priority:19850101&after=priority:19800101) (accessed July 19, 2018).
- [36] G.B. Rynne, Zinc-nickel alloy electroplating process, US4388160A, 1983.
[https://patents.google.com/patent/US4388160A/en?q=\(zinc\)&q=\(nickel+plating\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=\(zinc\)+\(nickel+plating\)+before:priority:19850101+after:priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4388160A/en?q=(zinc)&q=(nickel+plating)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=(zinc)+(nickel+plating)+before:priority:19850101+after:priority:19800101) (accessed July 19, 2018).
- [37] L.W. Austin, J.O. Stoddart, Process of electroplating a nickel-zinc alloy on steel strip, US4416737A, 1983.
[https://patents.google.com/patent/US4416737A/en?q=\(zinc\)&q=\(nickel+plating\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=\(zinc\)+\(nickel+plating\)+before:priority:19850101+after:priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4416737A/en?q=(zinc)&q=(nickel+plating)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=(zinc)+(nickel+plating)+before:priority:19850101+after:priority:19800101) (accessed July 19, 2018).
- [38] G.F. Hsu, R.C. Colonel, Zinc-nickel electroplated article and method for producing the same, US4765871A, 1988.
[https://patents.google.com/patent/US4765871A/en?q=\(zinc\)&q=\(nickel+plating\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=\(zinc\)+\(nickel+plating\)+before:priority:19850101+after:priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4765871A/en?q=(zinc)&q=(nickel+plating)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=(zinc)+(nickel+plating)+before:priority:19850101+after:priority:19800101) (accessed July 19, 2018).
- [39] Depot electrolytique d'alliages zinc-cobalt, BE895746A, 1983.
[https://patents.google.com/patent/BE895746A/en?q=\(zinc\)&q=\(cobalt+plating\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=\(zinc\)+\(cobalt+plating\)+before:priority:19850101+after:priority:19800101&page=1](https://patents.google.com/patent/BE895746A/en?q=(zinc)&q=(cobalt+plating)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=(zinc)+(cobalt+plating)+before:priority:19850101+after:priority:19800101&page=1) (accessed July 19, 2018).
- [40] W.J.C. Verberne, J.S. Hadley, Zinc cobalt alloy plating, US4439283A, 1984.
[https://patents.google.com/patent/US4439283A/en?q=\(zinc\)&q=\(cobalt+plating\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=\(zinc\)+\(cobalt+plating\)+before:priority:19850101+after:priority:19800101](https://patents.google.com/patent/US4439283A/en?q=(zinc)&q=(cobalt+plating)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=(zinc)+(cobalt+plating)+before:priority:19850101+after:priority:19800101) (accessed July 19, 2018).
- [41] B.D. Bammel, Zinc-cobalt alloy electrolyte and process, CA1271959A, 1990.
[https://patents.google.com/patent/CA1271959A/en?q=\(zinc\)&q=\(cobalt+plating\)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=\(zinc\)+\(cobalt+plating\)+before:priority:19850101+after:priority:19800101&page=1](https://patents.google.com/patent/CA1271959A/en?q=(zinc)&q=(cobalt+plating)&before=priority:19850101&after=priority:19800101&oq=(zinc)+(cobalt+plating)+before:priority:19850101+after:priority:19800101&page=1) (accessed July 19, 2018).
- [42] D.B. Keyes, J.S. Swann, Process of electrodeposition of aluminum, US1939397A, 1933.
<https://patents.google.com/patent/US1939397/en?q=ALUMINUM+ELECTRODEPOSITION> (accessed September 22, 2018).
- [43] M. Gálová, Electrodeposition of aluminium from organic aprotic solvents, *Surf. Technol.* 11 (1980) 357–369. doi:10.1016/0376-4583(80)90053-9.
- [44] S. Caporali, A. Fossati, A. Lavacchi, I. Perissi, A. Tolstogousov, U. Bardi, Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion, *Corros. Sci.* 50 (2008) 534–539. doi:10.1016/j.corsci.2007.08.001.
- [45] Y. Zheng, S. Zhang, X. Lü, Q. Wang, Y. Zuo, L. Liu, Low-temperature Electrodeposition of Aluminium from Lewis Acidic 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloroaluminate Ionic Liquids, *Chin. J. Chem. Eng.* 20 (2012) 130–139. doi:10.1016/S1004-9541(12)60372-3.
- [46] A. Bakkar, V. Neubert, Electrodeposition and corrosion characterisation of micro- and nano-crystalline aluminium from AlCl_3 /1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid, *Electrochimica Acta.* 103 (2013) 211–218. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.198.
- [47] K.R. Baldwin, C.J.E. Smith, Advances in Replacements for Cadmium Plating in Aerospace Applications, *Trans. IMF.* 74 (1996) 202–209. doi:10.1080/00202967.1996.11871127.

- [48] L. Lacourcelle, *Traité de galvanotechnique*, Galva-Conseils édition, 1996.
<https://books.google.fr/books?id=-78vAAAACAAJ>.
- [49] E. McCafferty, *Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams*, in: E. McCafferty (Ed.), *Introd. Corros. Sci.*, Springer New York, New York, NY, 2010: pp. 95–117.
doi:10.1007/978-1-4419-0455-3_6.
- [50] Gigandet Marie-Pierre, Thierry Lionel, *Chromatation*, Tech. Ing. Trait. Surf. Métaux En Milieu Aqueux. base documentaire : TIB359DUO (2004). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-en-milieu-aqueux-42359210/chromatation-m1558/>.
- [51] M. Ruimi, *Traitements de surface des matériaux par voie humide - Dysfonctionnements : Origines, effets, solutions: Dysfonctionnements : Origines, effets, solutions*, EDP Sciences, 2013. <https://books.google.fr/books?id=kW0BAQAAQBAJ>.
- [52] R. Lévêque, *Traitements et revêtements de surface des métaux*, Dunod, 2016.
- [53] C. Cachet, Z. Chami, R. Wiart, *Electrode kinetics connected to deposit growth for zinc electrodeposition: Influence of surfactants*, *Electrochimica Acta*. 32 (1987) 465–474.
doi:10.1016/0013-4686(87)85015-6.
- [54] J.-C. Hsieh, C.-C. Hu, T.-C. Lee, *Effects of polyamines on the deposition behavior and morphology of zinc electroplated at high-current densities in alkaline cyanide-free baths*, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3111–3115. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.03.035.
- [55] J.L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T.W. Chapman, E. Chainet, *Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes*, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 289–300. doi:10.1007/s10800-012-0518-x.
- [56] S.J. Banik, R. Akolkar, *Suppressing Dendritic Growth during Alkaline Zinc Electrodeposition using Polyethylenimine Additive*, *Electrochimica Acta*. 179 (2015) 475–481. doi:10.1016/j.electacta.2014.12.100.
- [57] Y. Oren, U. Landau, *Growth of zinc dendrites in acidic zinc chloride solutions*, *Electrochimica Acta*. 27 (1982) 739–748. doi:10.1016/0013-4686(82)85068-8.
- [58] B.C. Tripathy, S.C. Das, G.T. Hefter, P. Singh, *Zinc electrowinning from acidic sulfate solutions: Part I: Effects of sodium lauryl sulfate*, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 673–678. doi:10.1023/A:1018431619595.
- [59] B.C. Tripathy, S.C. Das, G.T. Hefter, P. Singh, *Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions Part II: Effects of triethylbenzylammonium chloride*, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 915–920. doi:10.1023/A:1003404130043.
- [60] B.K. Thomas, D.J. Fray, *The effect of additives on the morphology of zinc electrodeposited from a zinc chloride electrolyte at high current densities*, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 677–683. doi:10.1007/BF00615170.
- [61] S.J. Banik, R. Akolkar, *Suppressing Dendrite Growth during Zinc Electrodeposition by PEG-200 Additive*, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D519–D523. doi:10.1149/2.040311jes.
- [62] J.-W. Kim, J.-Y. Lee, S.-M. Park, *Effects of Organic Additives on Zinc Electrodeposition at Iron Electrodes Studied by EQCM and in Situ STM*, *Langmuir*. 20 (2004) 459–466. doi:10.1021/la0347556.
- [63] P.S. da Silva, E.P.S. Schmitz, A. Spinelli, J.R. Garcia, *Electrodeposition of Zn and Zn–Mn alloy coatings from an electrolytic bath prepared by recovery of exhausted zinc–carbon batteries*, *J. Power Sources*. 210 (2012) 116–121. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.03.021.
- [64] J.C. Ballesteros, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, *Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000*, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 3686–3696. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.042.
- [65] O. Aaboubi, J. Douglade, X. Abenagui, R. Boumedmed, J. VonHoff, *Influence of tartaric acid on zinc electrodeposition from sulphate bath*, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 7885–7889. doi:10.1016/j.electacta.2011.05.121.

- [66] A. Shibuya, T. Kurimoto, K. Korekawa, K. Noji, Corrosion-resistance of Electroplated Ni-Zn Alloy Steel Sheet, *Tetsu--Hagane*. 66 (1980) 771–778. doi:10.2355/tetsutohagane1955.66.7_771.
- [67] M.J. Rahman, S.R. Sen, M. Moniruzzaman, K.M. Shorowordi, Morphology and properties of electrodeposited zn-ni alloy coatings on mild steel, *J. Mech. Eng.* 40 (2009) 9–14. doi:10.3329/jme.v40i1.3468.
- [68] A. Conde, M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1489–1497. doi:10.1016/j.corsci.2011.01.021.
- [69] B. Fedi, Etude multi-échelle des mécanismes d’élaboration de revêtements d’alliage zinc-nickel à base d’électrolytes alcalins : germination, complexation et structures cristallines, phdthesis, Université de Franche-Comté, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01668583/document> (accessed August 2, 2018).
- [70] B. Fedi, M.P. Gigandet, J.-Y. Hihn, S. Mierzejewski, Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic dissolution, *Electrochimica Acta*. 215 (2016) 652–666. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.141.
- [71] C. Fink, J. Prince, The codeposition of copper and graphite, *Trans Am Electrochem Soc.* 54 (1928) 315–321.
- [72] P. Bercot, Dépôts composites par électrolyse: Modélisation, *Tech. Ing. Matér. Métalliques*. (2003) M1622–1.
- [73] Whithers J.-C., Electrodepositing cermets, *Prod Fin.* (1962) 62.
- [74] R.V. Williams, P.W. Martin, Electrodeposited Composite Coatings, *Trans. IMF.* 42 (1964) 182–188. doi:10.1080/00202967.1964.11869925.
- [75] E. Brandes, D. Goldthorpe, Electrodeposition of cermets, *Metallurgia*. 76 (1967) 195–198.
- [76] V.D. Stankovic, M. Gojo, Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles, *Surf. Coat. Technol.* 81 (1996) 225–232. doi:10.1016/0257-8972(95)02486-7.
- [77] I. Garcia, J. Fransaeer, J.-P. Celis, Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles, *Surf. Coat. Technol.* 148 (2001) 171–178. doi:10.1016/S0257-8972(01)01336-6.
- [78] R. Bazzard, P.J. Boden, Nickel-Chromium Alloys by Codeposition: Part I—Codeposition of Chromium Particles in a Nickel Matrix, *Trans. IMF.* 50 (1972) 63–69. doi:10.1080/00202967.1972.11870221.
- [79] R. Bazzard, P.J. Boden, Nickel-Chromium Alloys by Codeposition: Part II—Diffusion Heat Treatment of Codeposited Composites, *Trans. IMF.* 50 (1972) 207–210. doi:10.1080/00202967.1972.11870248.
- [80] N. Guglielmi, Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1009–1012. doi:10.1149/1.2404383.
- [81] I. Langmuir, The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum, *Phys. Rev.* 2 (1913) 450–486. doi:10.1103/PhysRev.2.450.
- [82] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids., *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002.
- [83] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids.1, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 1848–1906. doi:10.1021/ja02254a006.
- [84] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [85] J.P. Celis, J.R. Roos, Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulfate Plating Baths, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1508–1511. doi:10.1149/1.2133102.

- [86] R. Narayan, B.H. Narayana, Electrodeposited Chromium-Graphite Composite Coatings, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1704–1708. doi:10.1149/1.2127714.
- [87] R. Narayan, S. Chattopadhyay, Electrodeposited Cr-Al₂O₃ composite coatings, *Surf. Technol.* 16 (1982) 227–234. doi:10.1016/0376-4583(82)90113-3.
- [88] A.M.J. Kariapper, J. Foster, Further Studies on the Mechanism of Formation of Electrodeposited Composite Coatings, *Trans. IMF.* 52 (1974) 87–91. doi:10.1080/00202967.1974.11870311.
- [89] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1402–1408. doi:10.1149/1.2100680.
- [90] C. Buelens, J.-P. Celis, J.R. Roos, Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particles, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 541–548.
- [91] H. Ataee-Esfahani, M.R. Vaezi, L. Nikzad, B. Yazdani, S.K. Sadrnezhaad, Influence of SiC nanoparticles and saccharin on the structure and properties of electrodeposited Ni-Fe/SiC nanocomposite coatings, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 540–544. doi:10.1016/j.jallcom.2009.04.146.
- [92] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, L. Nikzad, Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 315 (2008) 176–182. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.07.027.
- [93] L. Shi, C. Sun, W. Liu, Electrodeposited nickel-cobalt composite coating containing MoS₂, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6880–6885. doi:10.1016/j.apsusc.2008.04.089.
- [94] P.R. Webb, N.L. Robertson, Electrolytic Codeposition of Ni - γ -Al₂O₃ Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 669–673. doi:10.1149/1.2054789.
- [95] Y. Sun, I. Flis-Kabulska, J. Flis, Corrosion behaviour of sediment electro-codeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings, *Mater. Chem. Phys.* 145 (2014) 476–483. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.02.051.
- [96] P. Berçot, E. Peña-Muñoz, J. Pagetti, Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation, *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 282–289. doi:10.1016/S0257-8972(02)00180-9.
- [97] Y.-J. Xue, X.-Z. Jia, Y.-W. Zhou, W. Ma, J.-S. Li, Tribological performance of Ni-CeO₂ composite coatings by electrodeposition, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5677–5681. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.002.
- [98] V. Terzieva, J. Fransaer, J.-P. Celis, Codeposition of Hydrophilic and Hydrophobic Silica with Copper from Acid Copper Sulfate Baths, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 198–202. doi:10.1149/1.1393174.
- [99] R. Sen, S. Das, K. Das, Synthesis and Properties of Pulse Electrodeposited Ni-CeO₂ Nanocomposite, *Metall. Mater. Trans. A.* 43 (2012) 3809–3823. doi:10.1007/s11661-012-1170-0.
- [100] H.-K. Lee, H.-Y. Lee, J.-M. Jeon, Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 4711–4717. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.10.004.
- [101] Th. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, Correlation between structure and corrosion behaviour of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3510–3517. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.073.
- [102] D. Eroglu, A. Vilinska, P. Somasundaran, A.C. West, Use of dispersants to enhance incorporation rate of nano-particles into electrodeposited films, *Electrochimica Acta.* 113 (2013) 628–634. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.113.

- [103] D. Eroglu, A. Vilinska, P. Somasundaran, A.C. West, Effect of a Cationic Polymer, Polyethyleneimine, on Ni/SiC Co-Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D35–D40. doi:10.1149/2.041302jes.
- [104] R. Sen, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das, Effect of surfactant on the co-electrodeposition of the nano-sized ceria particle in the nickel matrix, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 650–658. doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.142.
- [105] E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, J. Morgiel, P. Indyka, A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2998–3005. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.12.037.
- [106] Y. He, S.C. Wang, F.C. Walsh, Y.-L. Chiu, P.A.S. Reed, Self-lubricating Ni-P-MoS₂ composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 926–934. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.09.078.
- [107] S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, M. Salehi, A. Saatchi, Wear behavior of Ni–P and Ni–P–Al₂O₃ electroless coatings, *Wear.* 262 (2007) 978–985. doi:10.1016/j.wear.2006.10.013.
- [108] E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, M. Salvo, F. Smeacetto, G. Gautier, R. Seddon, R. Martin, Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 2556–2562. doi:10.1016/j.electacta.2008.04.064.
- [109] Y. Wu, H. Liu, B. Shen, L. Liu, W. Hu, The friction and wear of electroless Ni–P matrix with PTFE and/or SiC particles composite, *Tribol. Int.* 39 (2006) 553–559. doi:10.1016/j.triboint.2005.04.032.
- [110] E. Pena-Munoz, P. Bercot, A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Pagetti, Electrolytic and electroless coatings of Ni–PTFE composites: Study of some characteristics, *Surf. Coat. Technol.* 107 (1998) 85–93.
- [111] Anouar Soud, Analyse de l'adhésion des pièces caoutchouc-métal lors du moulage, thèse, Université de Nantes, 2013. <http://www.theses.fr/174796048> (accessed December 5, 2018).
- [112] J.W. McBain, D.G. Hopkins, On Adhesives and Adhesive Action, *J. Phys. Chem.* 29 (1924) 188–204. doi:10.1021/j150248a008.
- [113] S.S. Voyutskii, V.L. Vakula, The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion, *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (1963) 475–491. doi:10.1002/app.1963.070070207.
- [114] I. Rezaeian, P. Zahedi, A. Rezaeian, Rubber Adhesion to Different Substrates and Its Importance in Industrial Applications: A Review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 26 (2012) 721–744. doi:10.1163/016942411X579975.
- [115] L. Exbrayat, Nouveaux revêtements nanocomposites Zn/CeO₂: élaboration, caractérisation, propriétés, thèse, Université de La Rochelle, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01174982/> (accessed January 22, 2016).
- [116] O. Kammona, K. Kotti, C. Kiparissides, J.P. Celis, J. Fransaer, Synthesis of polymeric and hybrid nanoparticles for electroplating applications, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 2450–2457. doi:10.1016/j.electacta.2008.05.017.
- [117] D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, Electrochemical codeposition of PMMA particles with zinc, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 110–117. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.011.
- [118] A. Hovestad, R. Heesen, L.J.J. Janssen, Electrochemical deposition of zinc–polystyrene composites in the presence of surfactants, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 331–338.
- [119] M.K. Camargo, I. Tudela, U. Schmidt, A.J. Cobley, A. Bund, Ultrasound assisted electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ coatings, *Electrochimica Acta.* 198 (2016) 287–295. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.078.
- [120] D. Aslanidis, J. Fransaer, J.-P. Celis, The Electrolytic Codeposition of Silica and Titania Modified Silica with Zinc, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2352–2357. doi:10.1149/1.1837817.

- [121] K. Vathsala, T.V. Venkatesha, Zn–ZrO₂ nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8929–8936. doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.067.
- [122] G. Roventi, T. Bellezze, R. Fratesi, Electrodeposition of Zn–SiC nanocomposite coatings, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 839–846. doi:10.1007/s10800-013-0571-0.
- [123] M. Sajjadnejad, A. Mozafari, H. Omidvar, M. Javanbakht, Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn–SiC nanocomposite coatings, *Appl. Surf. Sci.* 300 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.143.
- [124] O. Sancakoglu, O. Culha, M. Toparli, B. Agaday, E. Celik, Co-deposited Zn-submicron sized Al₂O₃ composite coatings: Production, characterization and micromechanical properties, *Mater. Des.* 32 (2011) 4054–4061. doi:10.1016/j.matdes.2011.03.027.
- [125] A. Vlasa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L.M. Muresan, Electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion behavior, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1519–1527. doi:10.1007/s10800-010-0130-x.
- [126] T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn–TiO₂ nanocomposite films, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3592–3598. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.04.030.
- [127] T.R. Khan, A. Erbe, M. Auinger, F. Marlow, M. Rohwerder, Electrodeposition of zinc–silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011) 055005. doi:10.1088/1468-6996/12/5/055005.
- [128] M. Azizi, W. Schneider, W. Plieth, Electrolytic co-deposition of silicate and mica particles with zinc, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 429–437. doi:10.1007/s10008-004-0572-3.
- [129] X. Xia, I. Zhitomirsky, J.R. McDermid, Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 2632–2640. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.06.031.
- [130] A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonça, F.M. Costa, Zn–TiO₂ composite films prepared by pulsed electrodeposition, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 190–196. doi:10.1007/s10008-004-0573-2.
- [131] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, M.K.P. kumar, Electrochemical studies on Zn/nano-CeO₂ electrodeposited composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 208 (2012) 64–72. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.08.004.

CHAPITRE 2

SYNTHESE DE PARTICULES DE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE

Introduction

Ce chapitre détaille les opérations mises en œuvre afin de synthétiser des particules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de taille submicronique. D'abord, une étude bibliographique permettra d'orienter le mode opératoire utilisé pour cette synthèse. Ensuite, une partie concernant l'étude du procédé en lui-même et son impact sur la taille des particules et le rendement de synthèse sera développée. La troisième partie concernera la caractérisation des propriétés électrocinétiques des particules, et leur influence lors de leur incorporation dans une matrice organique.

L'étude bibliographique détaillera les grandes catégories et modes de polymérisation. En fonction du type de polymérisation, les propriétés physico-chimiques du polymère sont fortement impactées. En fin de polymérisation, le polymère peut en effet être massif et solide, solubilisé dans un solvant ou encore précipité sous forme de particules dans un milieu où il est insoluble... De plus, le polymère est obtenu avec des degrés de pureté différents suivant le mode opératoire. Un intérêt particulier est porté sur les outils utilisés pour maîtriser les propriétés des particules synthétisées. Les synthèses seront ainsi réalisées suivant deux modes différents. Le premier consiste à réaliser la polymérisation à partir d'une solution saturée en méthacrylate de méthyle (MMA) dissout. L'influence de la vitesse de refroidissement de la solution après polymérisation sur la taille des particules est discutée. Le second passe par l'émulsification d'une quantité de monomère introduite au-delà de sa limite de solubilité. Pour ce faire, le monomère de MMA est émulsionné par une série d'irradiations ultrasonores successives de fréquences croissantes : c'est le principe d'émulsification acoustique séquentielle. Les processus mis en œuvre sont plus complexes, une étude de l'influence de certains paramètres est donc proposée.

Les particules obtenues sont ensuite caractérisées de manière à remonter au signe de leur charge de surface, paramètre de premier ordre d'après les modèles de codéposition de particules dans une matrice métallique électrodéposée. L'impact de ce paramètre est ensuite évalué dans une étude focalisée sur l'élaboration de films polypyrrole/PMMA afin d'évaluer l'impact de l'incorporation des particules sur la morphologie et les propriétés du revêtement. L'étude de l'élaboration de ces films est réalisée dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe SRS de l'institut UTINAM et l'équipe de recherche du Professeur Mahito Atobe à la Yokohama National University, à Yokohama au Japon.

2.1. Généralités sur la synthèse de polymères

Les polymères sont des macromolécules qui résultent de l'assemblage d'unités, appelées monomères. Ils peuvent être de nature minérale ou organique, et d'origine naturelle ou synthétique. La masse molaire des polymères les plus petits est de quelques milliers de grammes par mole, qualifiés d'oligomères.

Les polymères présentent des propriétés très variées. Ils peuvent être solides ou liquides à température ambiante, polaires ou apolaires, hydrophiles ou hydrophobes, solubles ou insolubles dans l'eau. Ces propriétés peuvent être liées à leur nature chimique et à leur mise en forme.

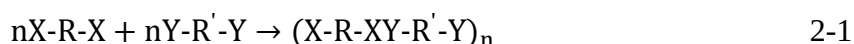
Le développement industriel de ces matériaux depuis les années 1950 a conduit à une généralisation de leur utilisation au quotidien. Les avantages de ces matériaux sont leur faible coût, leur caractère relativement inerte en l'absence de solvants organiques, leur excellent rapport résistance mécanique/densité, et les propriétés spécifiques de chacun.

Pour réaliser la synthèse de polymères, deux catégories peuvent être distinguées : la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne [1–3].

2.1.1. Catégories de polymérisation

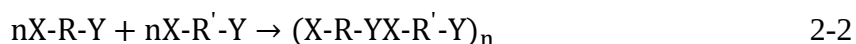
2.1.1.1. Polymérisation par étapes

La polymérisation par étapes est réalisée par réaction d'un ou plusieurs monomères suivant des réactions usuelles : estérification, amidification... Les réactifs constituant le milieu réactionnel sont donc de deux natures possibles. Il peut s'agir d'un seul monomère portant deux fonctions chimiques susceptibles de réagir ensemble (2-1).



Avec X une fonction chimique pouvant réagir avec une autre fonction Y, R et R' des chaînes carbonées non réactives. Il peut également s'agir d'au moins deux monomères de nature différente, chacun portant deux fonctions chimiques identiques, les deux fonctions différentes pouvant réagir ensemble (2-2). Il est possible dans les deux cas d'utiliser plus de monomères, avec des fonctions

chimiques identiques, mais une structure interne différente, pour moduler les propriétés du polymère synthétisé.



La polymérisation par étapes tient son nom du fait de l'addition successive des monomères pour former la chaîne polymère. Il existe deux sous-catégories à la polymérisation par étapes : la polyaddition et la polycondensation. La polyaddition fait appel à des réactions où les monomères s'assemblent sans perte d'aucune espèce lors de la réaction. C'est, par exemple, le cas de la réaction conduisant à la synthèse des polyuréthanes (Figure 2-1).

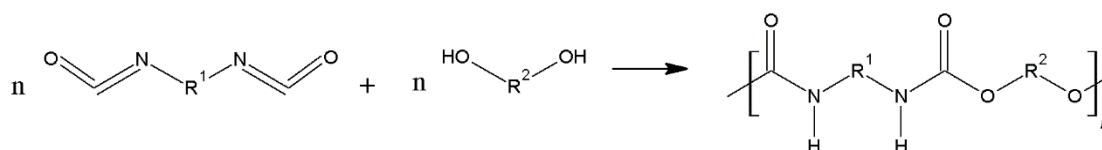


Figure 2-1 : Réaction de synthèse des polyuréthanes.

La polycondensation mène par opposition à la formation d'un sous-produit ou à l'élimination d'une espèce lors de la réaction entre les monomères, comme lors d'une polyesterification (Figure 2-2).

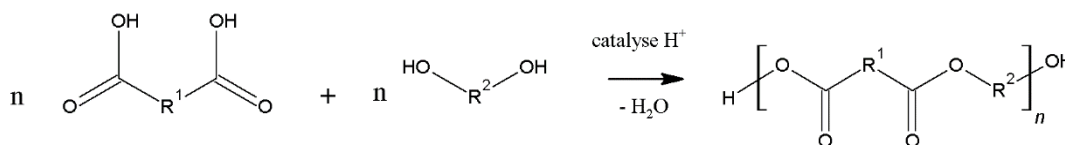


Figure 2-2 : Réaction de synthèse des polyesters.

2.1.1.2. Polymérisation en chaîne

Dans le cas où les monomères ne peuvent s'assembler spontanément par réaction entre deux fonctions chimiques, la polymérisation est réalisée à partir d'espèces contenant une double liaison carbone-carbone. La polymérisation est alors amorcée par l'action d'une molécule ou d'une source d'énergie qui entraîne au niveau de cette liaison soit la formation d'un carbo radical soit celle d'un carbocation ou d'un carbanion.

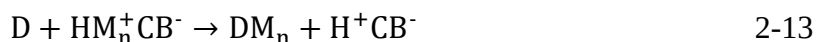
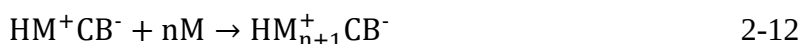
Dans le cas de la polymérisation radicalaire, la réaction se déroule chronologiquement par la scission d'un amorceur A en deux radicaux R^{*} (2-3), puis par l'initiation de la réaction de polymérisation par attaque du monomère M par le radical (2-4). L'espèce formée va à son tour attaquer des molécules monomères lors de l'étape de propagation (2-5). La réaction de terminaison consiste en la combinaison de l'oligo-radical formé avec un autre radical en solution (2-6).



Pour les polymérisations anioniques, la réaction est amorcée par la création d'un carbanion sur un carbone éthylénique du monomère M. Ceci est assuré par une base de Lewis forte B^- , comme un organolithien (2-7). Ensuite, le carbanion joue le rôle de base de Lewis pour agrandir la longueur de la chaîne polymère (2-8). Cette réaction est réalisée en milieu aprotique, puisque les protons pourraient réagir avec les carbanions. La réaction de terminaison peut d'ailleurs être réalisée par addition d'une espèce protique, comme l'eau (2-9).



Pour les polymérisations cationiques, l'initiation vise à créer un carbocation sur le monomère vinylique qui sera attaqué par un électron de la double liaison d'un autre monomère. Pour ce faire, l'utilisation d'un acide complexe fort est assurée par la mise en contact d'un acide de Lewis C et d'un acide de Brønsted faible BH (2-10). L'initiation de la réaction de polymérisation est réalisée par l'attaque du proton de cet acide par un électron de la double liaison éthylénique du monomère M pour former un carbocation (2-11). Lors de la propagation, le carbocation sera à son tour attaqué par d'autres monomères dans la solution (2-12). La terminaison peut être assurée par l'élimination du proton sur le carbone aliphatique vicinal au carbocation pour reformer une liaison éthylénique, ou par attaque d'un carbone d'un monomère ou d'une autre molécule polymère, toujours avec perte d'un proton, régénérant ainsi l'amorceur et le co-amorceur (2-13).



Le MMA est un monomère vinylique, le PMMA est donc obtenue par polymérisation en chaîne. Les structures du monomère et du polymère sont données en Figure 2-3. La polymérisation radicalaire peut cependant être réalisée suivant plusieurs modes, qui permettent différentes possibilités de mise en forme et de propriétés du polymère obtenu.

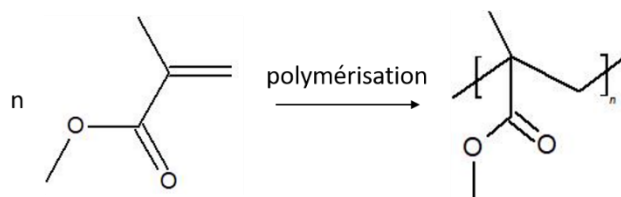


Figure 2-3 : Structure et du méthacrylate de méthyle et du polyméthacrylate de méthyle

2.1.2. Modes de polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est relativement facile à mettre en œuvre dans la plupart des cas, et permet d'obtenir des polymères sous différentes formes grâce aux différents modes de polymérisation utilisables. La polymérisation radicalaire peut être réalisée dans n'importe quel solvant, que celui-ci solubilise le monomère ou non, qu'il soit lui-même le solvant, ou que le polymère soit soluble dans le monomère ou non. Tous les cas de figures peuvent être rencontrés et réalisés, chacun présentant des avantages et des limitations.

2.1.2.1. Polymérisation en masse

La polymérisation en masse est le terme employé pour désigner l'opération de polymérisation du monomère sans solvant ni dispersant. En absence de solvant, l'amorceur doit être soluble dans le monomère également. Le plus souvent, les amorceurs utilisés sont des peroxydes organiques. Le premier avantage de cette technique est la pureté des polymères ainsi synthétisés.

Une fois l'amorceur introduit, il se décompose pour entamer la réaction d'initiation. Ces deux réactions sont exothermiques et se poursuivent jusqu'à la consommation totale de l'amorceur. Or, pour le cas où le polymère formé est soluble dans le monomère, les réactions de propagation et de terminaison entraînent un accroissement de la viscosité du milieu, rendant plus difficile la diffusion thermique. Ceci entraîne donc une accélération des réactions précédemment citées, jusqu'à ce que la viscosité soit telle que la diffusion des monomères ne soit plus possible, diminuant drastiquement la vitesse de polymérisation. Celle-ci peut alors s'arrêter ou se poursuivre jusqu'à une conversion du monomère de 100% suivant le système considéré. Le processus est schématisé en Figure 2-4.

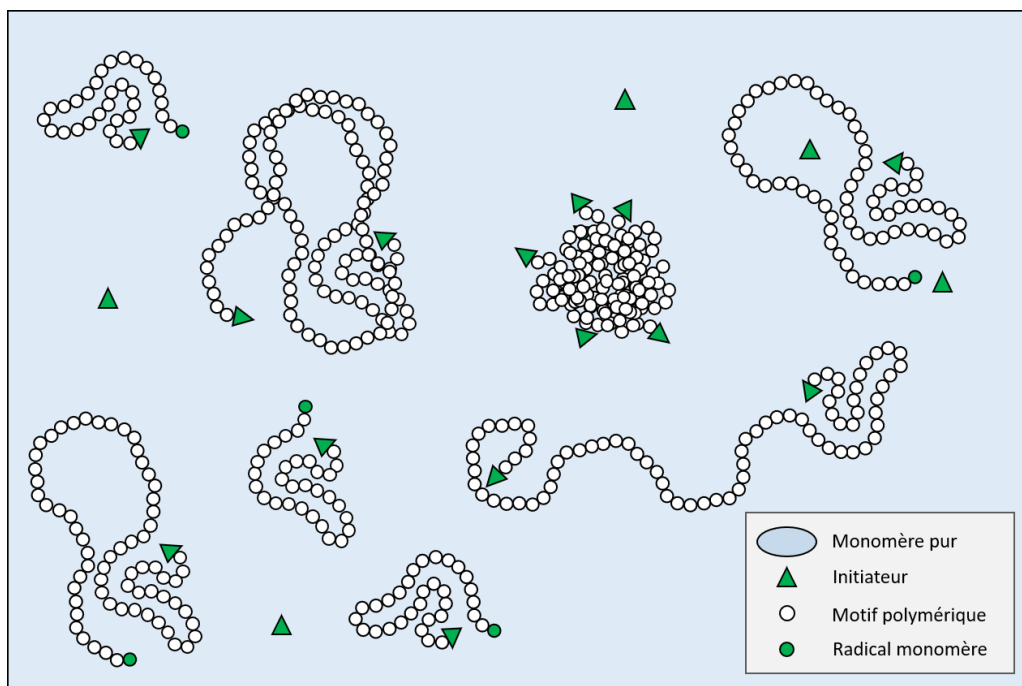


Figure 2-4 : Schématisation du milieu réactionnel d'une polymérisation en masse.

2.1.2.2. Polymérisation en solution

La polymérisation en solution désigne les opérations de polymérisation dans un solvant du monomère et de l'amorceur. Cette technique permet de réaliser des polymérisations à haut taux de conversion et l'obtention de polymères de grande pureté. Ces derniers sont séparés du solvant par évaporation de celui-ci ou par précipitation s'ils sont solubles, et par filtration/centrifugation dans le cas contraire. La taille des particules obtenues dépend alors du monomère, du polymère et de leurs concentrations respectives. Le processus est schématisé en Figure 2-5.

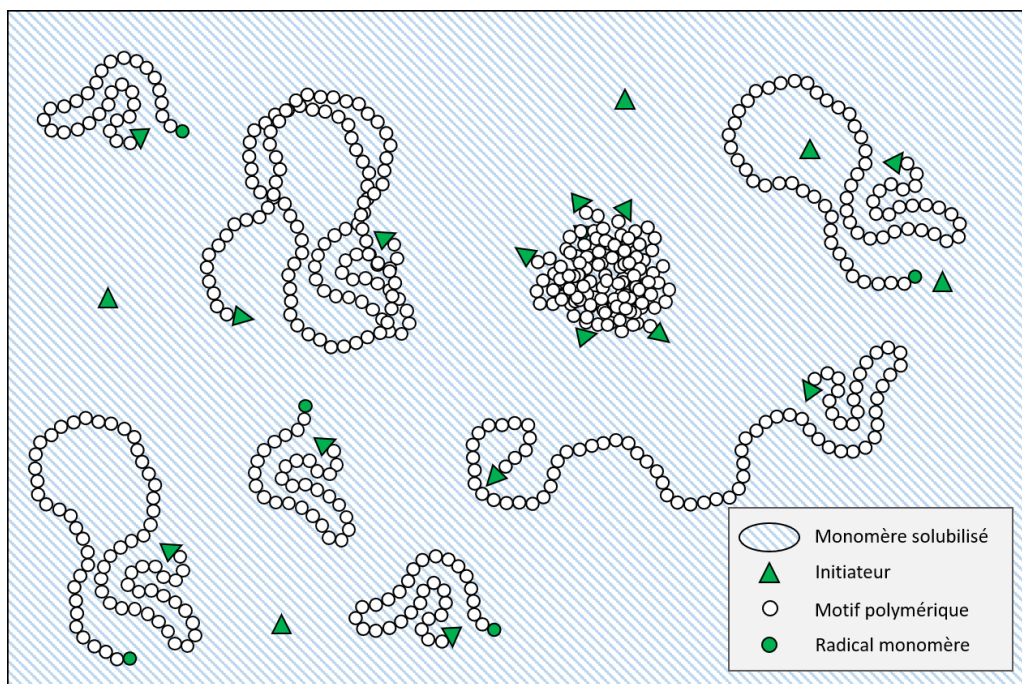


Figure 2-5 : Schématisation du milieu réactionnel d'une polymérisation en solution.

2.1.2.3. Polymérisation en dispersion

La polymérisation en dispersion désigne les systèmes où le mélange initial est homogène, mais où le polymère précipite en raison de sa faible solubilité, ce qui peut limiter la masse molaire des chaînes obtenues. L'avantage de cette technique est que la viscosité du milieu reste relativement constante, surtout si les précipités sont récupérés au fur et à mesure de la réaction de polymérisation. La polymérisation en dispersion peut être réalisée à partir d'une polymérisation en masse, ou en solution. Elle peut donc être schématisée par les Figure 2-4 ou Figure 2-5, en considérant les chaînes suffisamment longues comme étant précipitées.

2.1.2.4. Polymérisation en suspension

La polymérisation en suspension fait intervenir l'utilisation d'agents stabilisants et dispersants pour stabiliser de larges gouttelettes de monomère dans le solvant. L'amorceur y est insoluble, le monomère doit donc présenter la plus faible solubilité dans le solvant possible. Le polymère y est également insoluble.

La taille des gouttelettes, de plusieurs dizaines à quelques centaines de micromètres, est régie par la nature et la quantité des agents stabilisants et dispersants. Les dispersants sont des molécules tensio actives ou polymères. Ils peuvent agir en s'adsorbant sur les gouttelettes et favoriser leur répulsion par effet stérique ou électrostatique. Il est également possible d'utiliser des poudres insolubles

finement divisées, qui vont s'adsorber autour des gouttelettes pour assurer encore une fois leur répulsion par effet stérique et/ou électrostatique. Le processus est schématisé en Figure 2-6.

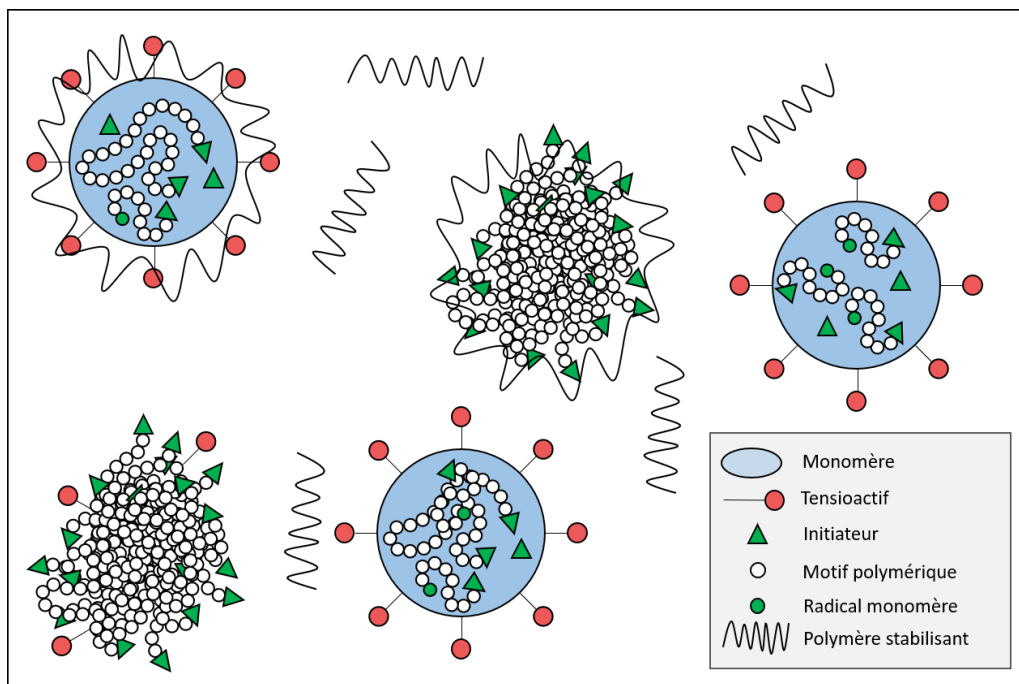


Figure 2-6 : Schématisation du milieu réactionnel d'une polymérisation en suspension.

L'amorceur se trouve dans les gouttelettes, et le mécanisme de polymérisation à l'intérieur de celles-ci est analogue à celui de la polymérisation en masse, mais l'élévation de température est contrôlée par l'agitation de la phase continue et la granulométrie de la suspension. La taille des particules obtenues va de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs micromètres.

2.1.2.5. Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est différente de la technique en suspension dans sa mise en œuvre et dans la granulométrie des particules polymères obtenues. Thickett et Gilbert définissent cette méthode par l'utilisation d'un monomère faiblement soluble dans la phase continue, qui est émulsionné à l'aide d'un système tensioactif [4]. L'amorceur est soluble dans la phase aqueuse et non dans le monomère, le polymère est insoluble dans le solvant, et les tailles des particules obtenues varient entre quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Les mécanismes en jeu sont également différents de la polymérisation en solution.

Le mélange réactionnel est obtenu à partir de monomères, de tensioactifs et d'un amorceur. Une représentation schématique est donnée en Figure 2-7.

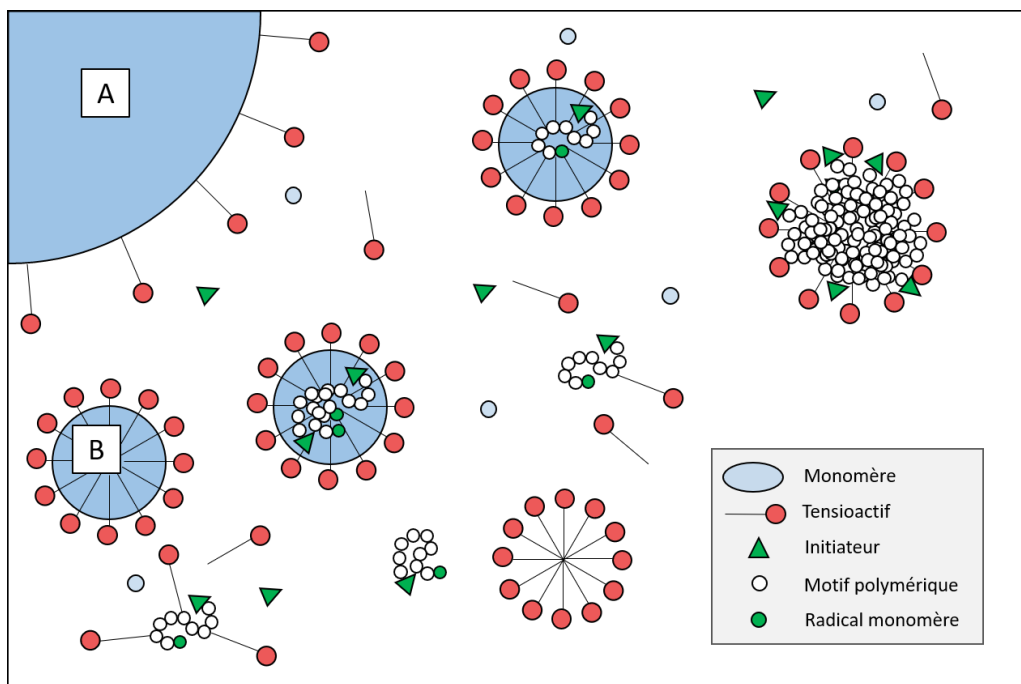


Figure 2-7 : Schématisation du milieu réactionnel d'une polymérisation en émulsion. A : gouttelettes de monomère stabilisée. B : Micelles de tensioactifs renfermant du monomère.

Les tensioactifs sont introduits au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), correspondant à la concentration à partir de laquelle les tensioactifs forment des micelles en solution. Le monomère est donc présent sous forme de larges gouttelettes stabilisées par le tensioactif (A), et solubilisé dans une moindre mesure dans les micelles (B) et le solvant.

Les micelles, d'une taille beaucoup moins importante que les gouttelettes de monomère stabilisées, présentent une surface développée beaucoup plus importante. Ainsi, l'amorceur, présent en totalité dans la phase continue, va statistiquement réagir plus fréquemment avec le monomère présent dans les micelles. La polymérisation va donc avoir tendance à se produire dans ces édifices B. Le monomère étant consommé, les gouttelettes agissent comme réservoir, et réalimentent les micelles en monomère par diffusion. L'amorceur peut cependant agir sur le monomère solubilisé, et le radical formé réagir dans les micelles. Les tensioactifs peuvent également stabiliser les polymères formés ou en cours de formation.

2.1.3. Synthèse de particules polymères

La synthèse de micro et nano particules polymères est l'objet de récentes attentions. Pour ce faire, plusieurs modes de polymérisation décrits précédemment peuvent être utilisés. La synthèse directe de particules polymères par polymérisation nécessite deux conditions : le monomère est polymérisé

dans un solvant, et le polymère formé est insoluble dans ce même solvant. Ceci exclut la polymérisation en masse et en solution dans le cas d'un polymère soluble dans le solvant.

Les techniques utilisées regroupent donc les polymérisations en suspension, dispersion et émulsion. Cette dernière est cependant la plus utilisée. Pour l'obtention de particules nanométriques ou submicroniques, la polymérisation en émulsion est particulièrement indiquée, mais l'ajout de tensioactifs peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de grammes par litres[5–7]. Ceci peut parfois correspondre à une masse introduite de tensioactifs plus importante que celle du monomère[7]. Ceci est contraignant, puisque cela peut mener l'expérimentateur à procéder à de multiples opérations de purification, chronophages et coûteuses.

Afin de pallier à cet inconvénient, une méthode de polymérisation en émulsion sans tensioactif a été développée. Cette méthode, dite *Surfactant Free Emulsion Polymerization* (SFEP) est de plus en plus rencontrée dans la littérature. Il s'agit en fait le plus souvent de polymérisation en solution, réalisée à l'aide d'un cosolvant en plus de l'eau, comme l'acétone[8,9], ou par ajout différentiel du monomère [5,6], avec des temps de plusieurs heures pour une conversion totale.

Cependant, plusieurs auteurs ont développé une méthode d'émulsification basée sur l'interaction entre deux phases immiscibles et la propagation d'une onde ultrasonore, ce qui permet ainsi d'obtenir des émulsions stables plus rapidement qu'avec des mélangeurs classiques. Les méthodes de propagation des ultrasons et leur interaction avec leur milieu sont détaillés en Annexes 1.

Fogler *et al.* [10–12] font partie des pionniers de l'émulsification ultrasonore. Ils ont observé que des émulsions stables sans utilisation de tensioactifs peuvent être préparées par irradiation ultrasonore. Ils ont également proposé un mécanisme régi par deux processus, schématisé par la Figure 2-8. Dans un premier temps, l'onde ultrasonore doit arracher des gouttelettes de la phase surnageante huileuse, en surmontant l'énergie de cohésion à l'interface huile/eau. Dans un second temps, ces gouttes sont fractionnées par l'onde ultrasonore se propageant au sein de la phase continue. Ce dernier processus est répété jusqu'à atteindre une taille minimale et une stabilité maximale.

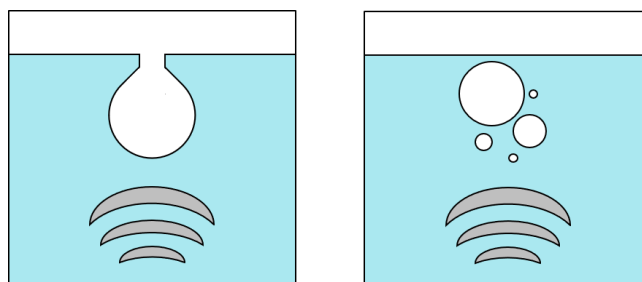


Figure 2-8 : Schématisation des deux étapes permettant l'émulsification d'une huile dans l'eau par voie ultrasonore selon Fogler et al. [10–12] Étape 01 : rupture de la cohésion huile/eau (gauche). Étape 02 : fractionnement des gouttes générées lors de l'étape 01 (droite).

Abismaïle *et al.* ont étudié l'influence des ultrasons sur l'émulsification d'huile dans l'eau en présence d'un tensioactif commercial, le Tween 60. Ils ont observé qu'une émulsion plus fine est obtenue plus rapidement et avec moins de tensioactif pour une émulsification acoustique que dans le cas d'une agitation mécanique[13].

L'utilisation des émulsions obtenues par agitation ultrasonore a progressivement conquis le domaine de la polymérisation. Le groupe du professeur Atobe, ont utilisé cette technique pour émulsionner un monomère électropolymérisable, le 3,4-éthylène dioxythiophène (EDOT), sans utiliser de tensioactifs[14]. Avec une insonation d'une minute à 20 kHz, ils ont obtenu une émulsion du monomère stable. Ce procédé a permis d'obtenir des courants beaucoup plus importants lors du tracé des courbes de voltampérométrie cyclique que par agitation mécanique.

Nagatomo *et al.*, ont utilisé les ultrasons comme prétraitement à une polymérisation en émulsion du styrène en présence de SDS. Ils ont comparé l'évolution du taux de conversion du monomère dans l'émulsion sans et avec prétraitement ultrasonore. Dans le premier cas, la polymérisation est conduite à plusieurs vitesses d'agitation du milieu. Dans le second cas, la polymérisation est réalisée à partir d'une solution pré-émulsionnée par voie ultrasonore, puis polymérisée avec la vitesse d'agitation minimum utilisée précédemment. Ils ont alors observé que dès la première minute de traitement ultrasonore à 20 kHz, le taux de conversion du monomère évolue plus rapidement que pour n'importe quelle vitesse d'agitation sans prétraitement. Les auteurs ont également évalué l'efficacité énergétique de ce dispositif dans le cas d'un prétraitement. Ils ont obtenu un bénéfice de l'ordre de 12,5 % lors d'un prétraitement d'une minute par rapport aux deux synthèses sans prétraitement aux plus hautes valeurs d'agitation[15].

Le même groupe a poursuivi ces travaux en proposant d'aller plus loin dans le processus d'émulsification ultrasonore de l'EDOT, en développant le concept d'émulsification acoustique séquentielle[16]. Ce concept consiste à réaliser une succession d'irradiation ultrasonore de fréquences

croissantes dans un milieu constitué des deux phases immiscibles. Ceci est réalisé dans le but d'obtenir des émulsions de plus en plus fines. Les auteurs ont, en effet, observé qu'une sonication de 5 min à 20 kHz ne permet pas d'obtenir une émulsion stable plus de 10 min. Ils ont également observé qu'à partir de 5 minutes de sonication, la taille minimale de gouttelettes est atteinte. Cependant, des sonications supplémentaires à 1,6 puis 2,4 MHz permettent de diminuer encore la taille limite des gouttelettes et d'obtenir des émulsions stables pendant une heure au moins. Ils ont observé lors de la polymérisation des émulsions que plus la granulométrie de l'émulsion est fine, plus la structure du film polymère électrodéposé est fine également[16].

Ce concept est repris plus tard pour réaliser la polymérisation du MMA en émulsion via SFEP[17,18]. De manière analogue, l'émulsification acoustique séquentielle permet d'obtenir des tailles de gouttes de plus en plus fines au fur et à mesure des sonications. La première étape d'insonation à 20 kHz est réalisée pendant 8 min. Les suivantes, dans l'ordre, sont réalisées pendant 10 min à 500, 1600 et 2400 kHz. Les gouttelettes seraient stabilisées par leurs petites tailles, qui varient en suivant le processus d'émulsification de 220 à 20 nm environ, comme schématisé à la Figure 2 9. Les particules obtenues après polymérisation présentent des tailles variant de 240 à 130 nm respectivement, selon la même tendance que la granulométrie des émulsions dont elles sont issues. Les conditions initiales sont une concentration en MMA de 10 % volumique, et un volume total de 25 mL. L'ammonium persulfate est utilisé en tant qu'amorceur, et un temps de polymérisation de 15 min est appliqué, ce qui suffit pour obtenir un taux de conversion est de 100 %. Les particules obtenues ont une taille comprise entre 240 et 130 nm suivant le cycle de sonication et suivent la diminution de taille des gouttelettes.

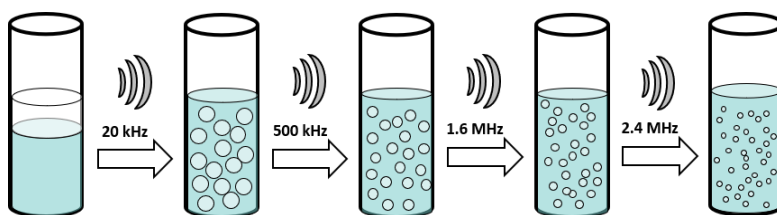


Figure 2-9 : schématisation de l'effet de l'émulsification acoustique séquentielle sur une émulsion huile dans eau par sonication successive des deux phases par des sonications de fréquences croissantes

Cette étude s'est poursuivie en réalisant la polymérisation des émulsions par la scission de l'amorceur par voie photochimique. Pour cela, l'amorceur choisi est hydrosoluble et présente une réactivité vis-à-vis de la lumière UV. Les auteurs ont ainsi pu synthétiser des particules dont la taille est quasiment identique à celle des gouttelettes de l'émulsion[19]. La synthèse est toujours réalisée dans un volume relativement réduit de 25 mL.

2.1.4. Bilan de l'étude bibliographique

Cette partie montre que les propriétés d'un polymère dépendent d'un certain nombre de facteurs. En particulier, la nature du monomère renseigne sur la catégorie de la réaction de polymérisation : par étapes ou en chaîne. La première catégorie répond aux règles de la chimie organique, puisque les fonctions portées par le ou les monomères vont réagir entre elles, si elles sont dans un milieu adéquat. Concernant la polymérisation en chaîne, la nature du monomère et les paramètres de polymérisation jouent un grand rôle sur les propriétés du polymère obtenu. En effet, pour la polymérisation radicalaire et ionique des monomères éthyléniques, la création d'espèces hautement réactives (carbo radical, carbanion et carbo cation), peut entraîner des réactions de réarrangement au sein des macromolécules en formation. Ceci peut engendrer la formation de polymères ramifiés.

Dans le cas du MMA, la polymérisation peut s'effectuer par voie radicalaire. Lors de l'incorporation électrolytique de particules, il a pu être montré au chapitre 1 que toutes les tailles de particules peuvent être utilisées, de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns. Or, dans le cas de revêtements de zinc pour des applications automobiles, les épaisseurs demandées sont comprises entre 7 et 15 μm . L'utilisation de particules dont la taille est de plusieurs microns n'est donc pas possible.

Certains modes de polymérisation permettent l'obtention de particules de polymère submicronique en suspension aqueuse sans traitement supplémentaire. C'est le cas de la polymérisation en solution en dispersion. La technique classique de polymérisation en émulsion pourrait être utilisée, mais induit généralement l'utilisation d'une trop grande quantité de tensioactifs. La suspension obtenue sera en effet utilisée directement et diluée dans l'électrolyte de zinc. Une trop grande concentration en tensioactifs dans la suspension n'est donc pas en accord avec les attentes techniques de l'étude. En revanche, un tensioactif avec des propriétés solubilisantes plutôt que stabilisantes pourrait être utilisé dans des proportions raisonnables pour augmenter la solubilité du MMA dans l'eau et ainsi synthétiser les particules à une plus grande concentration.

Les développements des technologies ultrasonores et leurs applications ont également rendu possible l'émulsification de monomères insolubles dans l'eau, permettant ainsi la synthèse de particules polymères à partir d'eau et du monomère seulement. Cette piste sera également étudiée, l'institut UTINAM possédant un parc d'équipements ultrasonores complet, ainsi qu'une grande expérience de leur utilisation et leur comportement. Le but est ici de trouver des conditions menant à un gain de temps pour la formation de la solution à polymériser et en augmentant les quantités de monomère

dans le mélange. Comme pour l'utilisation d'un tensioactif, ceci permettrait d'augmenter la concentration en particules dans la solution après polymérisation.

2.2. Synthèse des particules de PMMA

2.2.1. Synthèse par polymérisation en suspension-dispersion

La polymérisation en suspension-dispersion est basée sur la dissolution du monomère MMA jusqu'à une concentration proche de sa limite de solubilité, soit 15,6 g/L dans l'eau. Le procédé comprend une étape de solubilisation sous ultrasons à puissance modérée suivie de la polymérisation. La solubilisation du MMA est réalisée par sonication du récipient contenant l'eau et le monomère pendant 30 min via une cuve à ultrasons (VWR Ultrasonic Cleaner USC 300TH) fonctionnant à 45 kHz. Une homogénéisation mécanique est d'abord réalisée, suivi par 10 min de sonication. L'opération est réalisée trois fois de suite. En effet, le dispositif ultrasonore ne développe pas une puissance et une transmission suffisantes pour réaliser la première étape décrite par Fogler *et al.* qui consiste à rompre l'énergie de surface entre l'eau et l'huile pour former l'émulsion [10–12]. Dans ce cas, il ne s'agit pas d'émulsification, mais cette première étape est nécessaire pour former des premières gouttelettes de grande taille puis les fractionner.

Lors de l'utilisation d'un dispositif ultrasonore, il est nécessaire d'en mesurer la puissance acoustique transmise au milieu. Pour cela, des expériences de calorimétrie sont réalisées [20]. Cette technique de caractérisation du matériel ultrasonore repose sur le fait que lors de la propagation d'ondes ultrasonores, celles-ci sont atténuées par frottement visqueux au sein du liquide. Elle permet de caractériser la propagation de l'onde de manière globale. Le système étant considéré comme adiabatique dans les premières minutes de propagation de l'onde, il est alors possible de mesurer la puissance transmise par le transducteur ultrasonore en mesurant la variation de température en fonction du temps. Pour ce faire, l'équation 2-14 est utilisée.

$$P_{ac} = m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad 2-14$$

Avec P_{ac} , puissance acoustique transmise au système (W), m la masse du milieu de propagation (kg), C_p la capacité calorifique du milieu de propagation (J/K), $\frac{dT}{dt}$ la variation de température par unité de temps (K/s). La puissance transmise du dispositif est alors égale à 24 W, soit un rendement énergétique de 30 % par rapport à la puissance électrique de 80 W.

Une fois le matériel caractérisé, d'autres considérations au niveau du procédé de synthèse doivent être prises en compte. La température de polymérisation ayant un effet sur la taille des particules obtenues[7], la vitesse de refroidissement de la solution après polymérisation peut également l'impacter. Pour évaluer l'influence de ce paramètre, les solutions obtenues après sonication sont ensuite transvasées dans deux types de contenants, un premier d'une contenance maximale de 50 mL, et un second d'une contenance maximale de 250 mL. Plusieurs volumes sont introduits dans chacun des deux contenants, comme indiqué dans le Tableau 2-1. Le but est d'évaluer l'impact du volume de solution dans chaque contenant sur la taille des particules et le rendement de synthèse.

Tableau 2-1 : Contenant et volume de solution pour la polymérisation de particules de PMMA.

Volume du Contenant (mL)	Volume des solutions (mL)
50	15
	50
	50
250	150
	250

Le refroidissement après polymérisation est ainsi opéré soit à l'air libre, soit sous un débit d'eau externe réfrigérée à 20°C. Pour cette étude, la polymérisation est réalisée par ajout de persulfate d'ammonium (APS) à une concentration de $4,4 \cdot 10^{-4}$ mol/L à une température de 74-80°C. La solution est maintenue à 75°C pendant 15 min avant l'étape de refroidissement.

Le calcul du rendement de synthèse est basé sur le calcul de l'extrait sec de la suspension après polymérisation. L'extrait sec d'une solution correspond au rapport de la masse résiduelle après évaporation du solvant sur la masse de solution introduite. Le calcul de l'extrait sec est réalisé grâce à l'équation 2-15. La masse résiduelle obtenue est attribuée à la quantité de particules dans la suspension.

$$ES = \frac{\text{masse échantillon sec} - \text{masse du contenant}}{\text{mass échantillon} - \text{masse du contenant}} \quad 2-15$$

Le rendement est calculé sur la base du pourcentage massique de MMA en solution, en utilisant l'équation 2-16.

$$R = \frac{ES}{\text{Pourcentage massique de MMA introduit}} \quad 2-16$$

Pour cette étude, les extraits secs obtenus sont tous de 1,50 %, signifiant que le taux de conversion du monomère est bien de 100 % après 15 min de polymérisation, comme reporté dans la littérature[17]. En effet, le MMA est solubilisé à une concentration de 15 g/L, soit 1,5 % w/w, ce qui correspond à la solubilité du MMA dans l'eau.

Après polymérisation, le diamètre hydrodynamique des particules est mesuré par diffusion dynamique de la lumière, ou *Dynamic Light Scattering* en anglais (DLS). Le principe de cette mesure est détaillé en Annexes 2. Dans cette étude, les tailles de particules présentées sont obtenues avec un indice de polydispersité (carré du rapport de l'écart type de la taille sur la taille moyenne mesurée) inférieur à 0,07, ce qui correspond à une valeur attendue pour les standards du fournisseur permettant de calibrer la mesure de l'appareil.

La taille des particules en fonction des volumes de solution, ainsi que les vitesses de refroidissement en fonction du temps sont données en Figure 2-10, pour deux contenant différents. Ces résultats concernent les refroidissements à l'air libre.

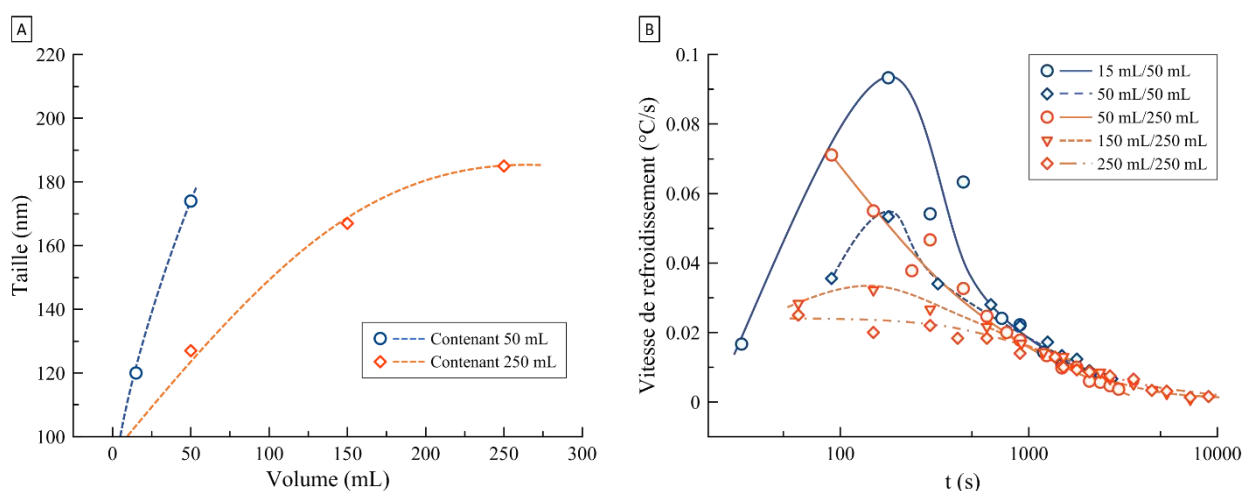


Figure 2-10 Effet du volume de solution et du volume du contenant sur (A) la taille des particules de PMMA et (B) sur la vitesse de refroidissement après polymérisation.

Pour clarifier la suite des explications, un paramètre V/C est introduit, V faisant référence au volume de solution et C au volume du contenant. La Figure 2-10 (A) montre l'influence du volume de solution et du volume de contenant sur la taille des particules obtenues.

Pour un paramètre V/C de 15/50 ou 50/50, les tailles des particules obtenues sont respectivement de 120 nm et 174 nm. Pour un paramètre V/C de 50/250, 150/250 et 250/250, les tailles de particules obtenues sont respectivement de 127, 167 et 185 nm. Ainsi, pour un même contenant, plus le volume de solution à polymériser est important, plus la taille des particules est élevée. Pour 50/50 et 50/250,

la taille des particules obtenues est inversement proportionnelle au volume du contenant. Des tailles de particules proches sont obtenues à partir de différents contenants, pour des paramètres V/C de 15/50 et 50/250 d'une part, et pour 50/50 et 150/250 d'autre part.

Ces modifications de taille en fonction du volume du contenant et du volume de solution introduit sont à mettre en relation avec la vitesse de refroidissement mesurée en fonction du temps (Figure 2-10 B). Pour un paramètre V/C de 15/50, l'évolution de la vitesse de refroidissement en fonction du temps décrit une parabole, tout comme pour un paramètre V/C de 50/50. Cette allure est attribuée à l'inertie thermique du contenant en verre, qui limite la dissipation thermique avant son propre refroidissement. Une fois celle-ci amorcée, la solution peut refroidir en passant par une vitesse de refroidissement maximale. Il est intéressant de constater que pour les plus petits volumes de solution dans les deux contenants de 50 et 250 mL, les vitesses maximales atteintes sont assez proches, tout comme les tailles obtenues dans ces deux cas. Pour un contenant de 250 mL, l'inertie thermique du récipient est moins prépondérante que celle de la solution, l'allure des courbes de refroidissement décrit alors une décroissance exponentielle.

La taille des particules en fonction de la valeur maximum de vitesse de refroidissement atteinte est représentée en Figure 2-11.

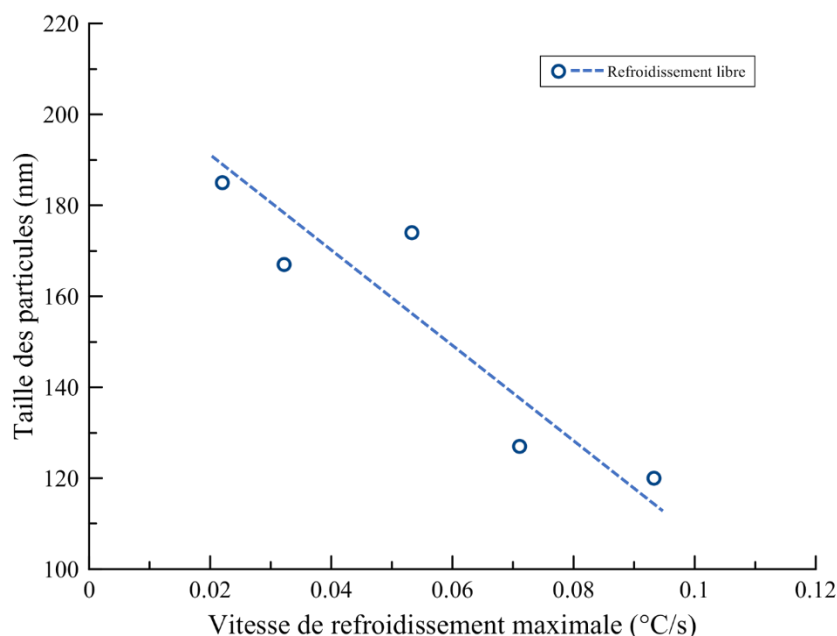


Figure 2-11 : Tailles des particules obtenues en fonction de la vitesse maximale de refroidissement dans le cas d'un refroidissement libre à l'air.

Un lien entre ces deux paramètres peut être établi : plus la vitesse de refroidissement maximale atteinte est grande, plus les particules obtenues sont petites. Il semble exister un lien de proportionnalité entre la taille des particules et la vitesse de refroidissement maximale.

L'effet d'un refroidissement accéléré à l'aide d'un flux d'eau à 20 °C est ensuite évalué. La taille des particules en fonction du paramètre V/C et les vitesses de refroidissement associées pour ce refroidissement forcé sont données en Figure 2-12.

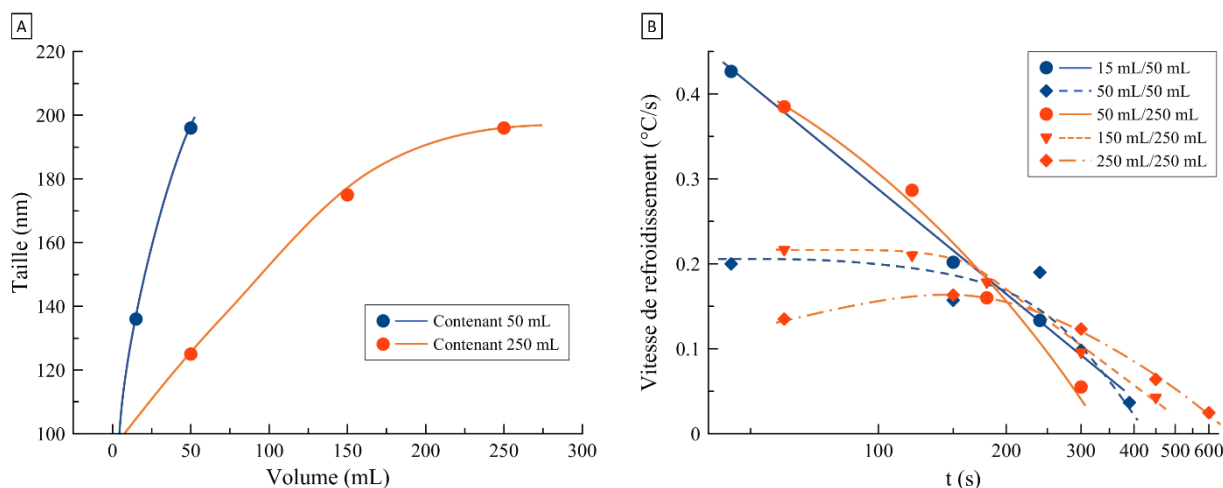


Figure 2-12 : Influence d'un refroidissement forcé sur l'effet du volume de solution et du volume du contenant sur (A) la taille des particules de PMMA et (B) sur la vitesse de refroidissement après polymérisation.

Pour un paramètre V/C de 15/50 et de 50/50, les tailles de particules obtenues (Figure 2-12 (A)) sont respectivement de 136 nm et 196 nm. Pour un paramètre V/C de 50/250, 150/250 et 250/250, les tailles de particules obtenues sont respectivement de 125, 175 et 196 nm. L'effet du volume du contenant et de la solution sur la taille des particules est identique à celui constaté dans le cas d'un refroidissement à l'air : la taille des particules augmente pour un contenant donné si le volume de solution est plus élevé. De plus, un plus petit volume de contenant aboutit à des tailles plus importantes à volume de solution égale. Globalement, la taille des particules augmente légèrement si un refroidissement accéléré est réalisé.

Dans ce cas, les vitesses de refroidissement en fonction du temps (Figure 2-12 (B)), décrivent une fonction décroissante plus linéaire que précédemment, l'inertie thermique du contenant étant très rapidement éliminée lors du refroidissement accéléré à l'eau. Par ailleurs, les vitesses de refroidissement sont beaucoup plus importantes et varient proportionnellement moins en fonction du temps que pour un refroidissement à l'air. Ici également, la taille des particules semble être liée aux vitesses maximales atteintes correspondantes. En effet, les paramètres V/C 15/50 et 50 /250 d'une part et les couples 50/50, 150/250 et 250/250 d'autre part présentent à la fois des tailles de particules

et des vitesses de refroidissement maximales similaires. La représentation de la taille des particules obtenues en fonction des vitesses maximales de refroidissement atteintes pour ce refroidissement forcé à eau (Figure 2-13) permet d'étayer cette hypothèse.

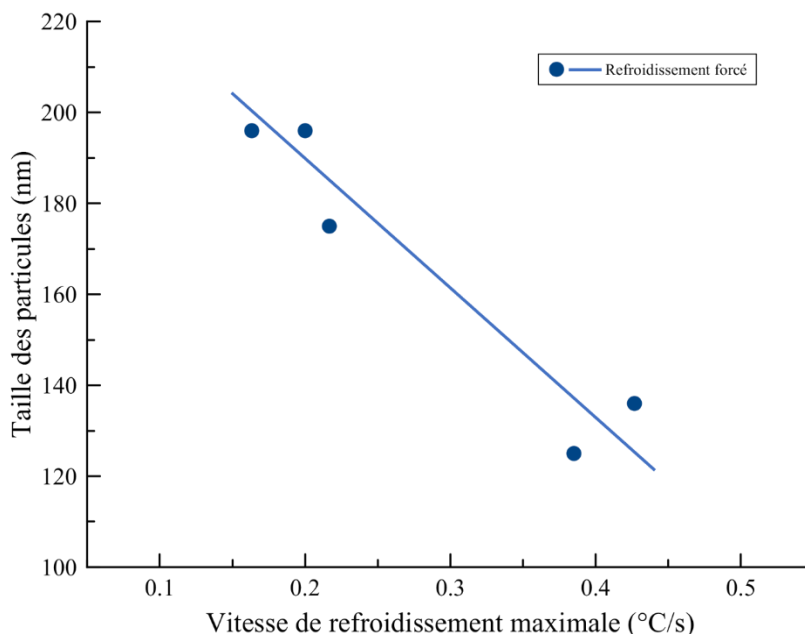


Figure 2-13 : Tailles des particules en fonction de la vitesse de refroidissement maximale mesurée pour un refroidissement forcé et constant à eau.

L'obtention de particules de petites tailles dépend ainsi de la méthode et de la vitesse de refroidissement. L'influence de la vitesse de refroidissement a été évaluée en fonction du paramètre V/C. Plus les valeurs du couple V/C sont petites, plus la taille des particules obtenues est petite, et ce indépendamment de la méthode de refroidissement. La méthode de refroidissement, à air ou à eau, a moins d'impact sur la taille des particules obtenues que le paramètre V/C. En effet, en jouant sur ce paramètre, il est possible de moduler la taille des particules entre 120 et 185 nm avec un refroidissement à air et entre 136 et 196 nm pour un refroidissement à eau, bien que les vitesses de refroidissement soient plus grandes dans ce dernier cas. Afin d'obtenir des particules de petite taille, un refroidissement passif effectué à l'air est à privilégier, et sera systématiquement appliqué dans la suite des travaux.

Cette étape de refroidissement est un point clé du procédé, qui pourrait faire l'objet d'un développement dans une autre étude.

2.2.2. Synthèse des particules via émulsification acoustique séquentielle

2.2.2.1. Présentation et caractérisation des transducteurs

Le protocole de synthèse précédent présente le désavantage de présenter de grandes variations dans la mise en œuvre de la solubilisation du monomère. Il a donc été décidé de concevoir un système de dissolution/émulsification basé sur la technique d'émulsification acoustique séquentielle. Pour ce faire, deux générateurs et transducteurs ultrasonores sont utilisés pour concevoir un dispositif original.

Le premier transducteur fonctionne à basse fréquence (20 kHz). Un schéma est donné en Figure 2-14. Il s'agit d'une sonotrode (canne à ultrasons) de la société SinapTec, avec un embout de 25 mm de diamètre animé par un générateur LabPulse750. La partie en surépaisseur à gauche contient la céramique piezzo électrique ainsi que l'électronique associée. Les deux parties centrales servent à la propagation de l'onde depuis la céramique jusqu'à l'extrémité du l'embout (guide d'onde).

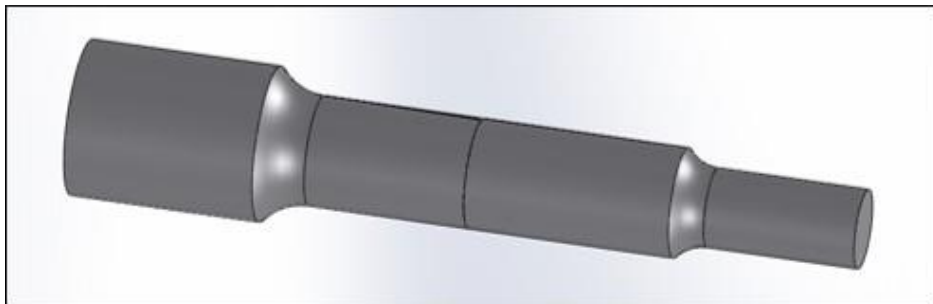


Figure 2-14 : Dessin du modèle de sonotrode SinapTec utilisé.

Le second transducteur peut fonctionner sous une des trois fréquences suivantes : 580, 858 et 1138 kHz, et est piloté par un générateur *Multifrequency system* MFG. Ce second ensemble provient de la société Meinhardt. Le transducteur est cylindrique avec une surface émettrice plane. La société propose des réacteurs cylindriques à double enveloppe sans fond, qu'il est possible d'adapter sur le transducteur en question, au moyen d'une bague d'étanchéité munie d'un joint en caoutchouc et d'un système de serrage, comme détaillé en Figure 2-15. La bague d'étanchéité se place au niveau des bords du disque extérieur. Le joint en caoutchouc est d'une épaisseur adéquate pour ne laisser visible que la surface émettrice de l'onde ultrasonore qui est grisée.



Figure 2-15 : Dessin du transducteur ultrasonore Meinhardt haute fréquence.

Afin de s'affranchir du caractère aléatoire du processus d'émulsification et/ou solubilisation lié à la manutention de la solution, cette étape a été standardisée. Si la position de l'émetteur à haute fréquence est indifférente du fait des faibles longueurs d'ondes, ce n'est pas le cas des basses fréquences.

De manière générale, une partie de l'embout émetteur est plongée dans le milieu à irradier. Or, la position de l'embout par rapport aux deux phases est d'une grande importance : il peut être placé à l'interface liquide/air de la phase surnageante, dans la phase surnageante, à l'interface liquide surnageant/milieu de dispersion, ou dans le milieu de dispersion. En effet, l'émission ultrasonore est très importante au niveau de l'embout, mais est plus faible autour du cylindre qui le constitue.

Pour s'affranchir de ce point technique, les deux phases initiales sont irradiées par la base du réacteur, de manière analogue à l'irradiation ultrasonore à haute fréquence et dans un réacteur identique. La conception d'un système d'étanchéité sur le transducteur basse fréquence a alors dû être réalisée (Figure 2-16).

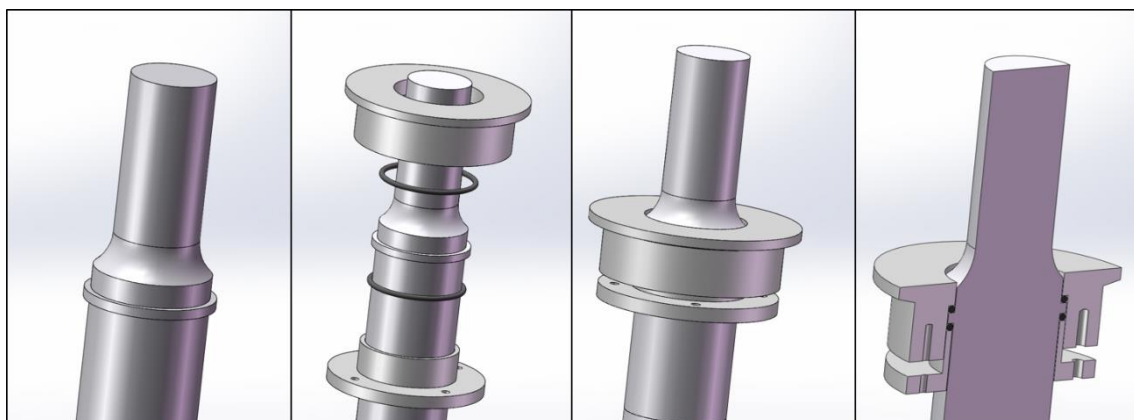


Figure 2-16 : Conception du système d'étanchéité adapté sur la sonotrode 20 kHz.

Pour ce faire, une collerette est usinée sur la sonotrode au niveau d'un nœud de vibration, afin de ne pas perturber ou atténuer celle-ci lors de la fixation de la bride d'étanchéité. Ensuite, deux pièces en

acier inoxydable ont été dessinées pour être adaptées et vissées de part et d'autre de la collerette avec juxtaposition d'un joint en caoutchouc. La partie supérieure présente des dimensions extérieures identiques à celle du transducteur haute fréquence, rendant ainsi possible l'adaptation de la sonotrode et du système d'étanchéité en place sur les réacteurs double enveloppe développés et vendus par la société Meinhardt.

Deux réacteurs auxquels sont fixés les transducteurs sont disposés en série. Une photographie présentant le dispositif complet est proposée en Figure 2-17.



Figure 2-17 : Photographie du montage expérimental utilisé.

Dans le premier réacteur, la sonotrode permet une irradiation à 20 kHz. Les réactifs sont introduits dans ce premier dispositif. Le volume utile des réacteurs est de 750 mL. La disposition des réacteurs permet la vidange du premier dans le second, sur lequel le transducteur multi hautes fréquences est adapté. La position des déverses implique qu'un volume de 125 mL ne peut être transvasé du premier réacteur dans le second. Le premier est rempli à hauteur de 625 mL, et le second à 500 mL. Les transducteurs sont caractérisés individuellement par calorimétrie afin de déterminer la puissance transmise par chacun des transducteurs à toutes les fréquences disponibles à plusieurs niveaux de gains (pourcentage de la puissance maximale programmable). Ces mesures sont réalisées directement dans les réacteurs par soucis de reproductibilité. Pour rappel, la mesure de puissance transmise par

calorimétrie est réalisée par un suivi de la température du milieu de propagation d'une onde ultrasonore en fonction du temps.

La Figure 2-18 présente la puissance acoustique transmise par la sonotrode 20 kHz ou par le transducteur plan à 580, 858 et 1138 kHz. La puissance acoustique transmise est tracée en fonction de la consigne de gain paramétrée sur les générateurs à ultrasons correspondants. Le gain correspond alors à une valeur en pourcentage de la puissance électrique maximale délivrable par le générateur.

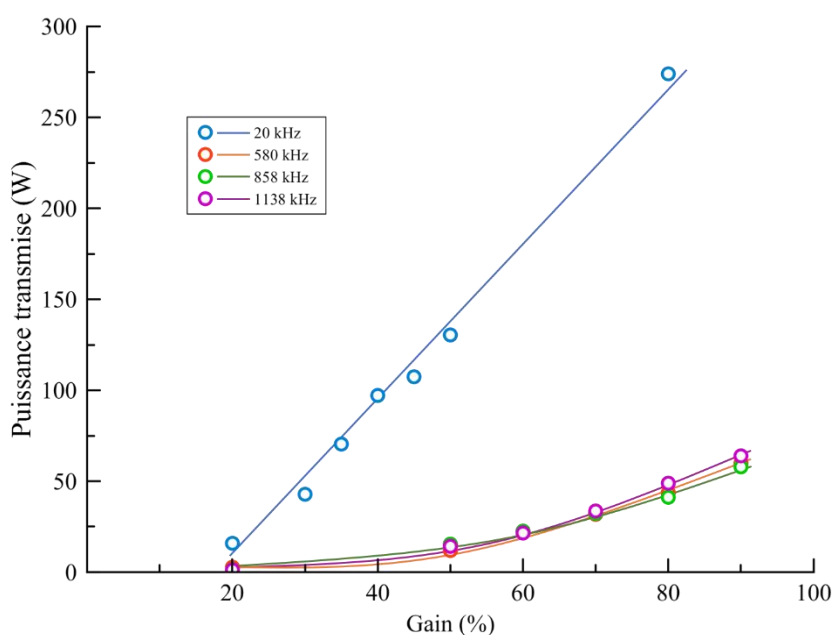


Figure 2-18 : Puissance transmise pour les différentes fréquences ultrasonores utilisées en fonction du gain

Une sonication avec la sonotrode 20 kHz fournit une variation linéaire de la puissance acoustique transmise en fonction du gain, et développe une puissance acoustique transmise beaucoup plus importante que n'importe quelle fréquence du transducteur plan à gain identique. Pour les trois fréquences, ce dernier délivre des puissances similaires en fonction du gain. L'évolution de la puissance acoustique en fonction de ce dernier décrit une évolution exponentielle. La différence de puissance acoustique entre la basse fréquence et les trois hautes fréquences est en accord avec la littérature [19]. Les sonications basses fréquences développent en effet une énergie mécanique beaucoup plus importante que les sonications hautes fréquences. Dans la suite de ces travaux, les puissances utilisées pour l'irradiation ultrasonore seront exprimées en Watts sur la base de la figure précédente.

2.2.2.2. Elaboration et stabilité d'un mélange eau/MMA via sonication basse fréquence

Afin d'évaluer l'efficacité de la sonication basse fréquence sur la préparation de l'émulsion eau/MMA, une étude de stabilité du mélange obtenue après une sonication basse fréquence à 20 kHz est réalisée avec une concentration en MMA de 10 % en masse, soit une proportion volumique de 10,6 % (la masse volumique du MMA étant de 0,940 g/cm³). La sonication basse fréquence à 20 kHz constitue la première étape vers la préparation de l'émulsion, sa reproductibilité est primordiale pour pouvoir évaluer l'influence des sonications haute fréquence ultérieures. Une étude du déphasage du mélange eau/MMA après sonication est donc réalisée. Après une insonation basse fréquence à 274 W pendant 10 min, l'évolution du déphasage de la solution et donc de la hauteur relative de la phase surnageante de monomère (H) par rapport à la hauteur totale (H₀) de solution en fonction du temps est mesurée (Figure 2-19).

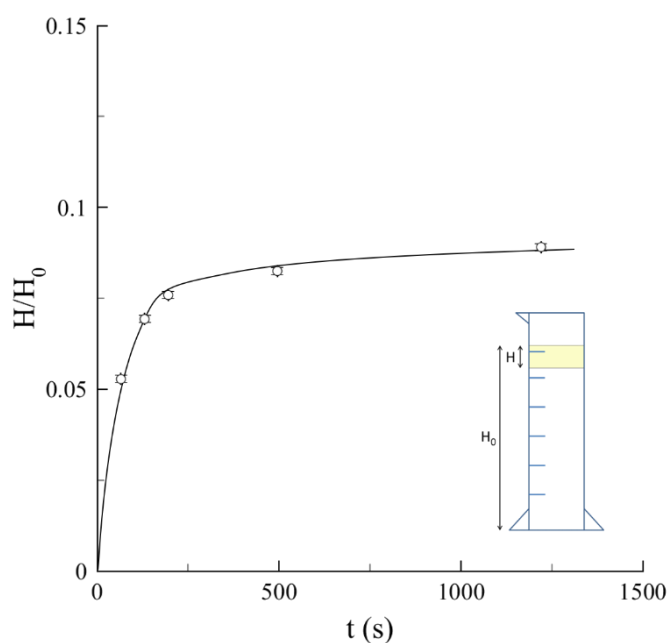


Figure 2-19 : Hauteur relative de la phase surnageante de MMA en fonction du temps après 10 min de sonication à 20 kHz et 274 W.

Un déphasage très rapide de la solution suivie d'une stabilisation du rapport H/H_0 est observé. A 500 s après l'arrêt de la sonication, la hauteur relative de la phase surnageante est de 8,3 %. Au-delà, la variation du rapport H/H_0 est négligeable. A 1220 s, la hauteur relative H/H_0 de la phase de MMA est de 8,9 %.

Dans ces conditions, le rapport de hauteur entre les phases présentes revient à un rapport de volume. La différence entre cette valeur de 8,9% en volume et la valeur initiale de 10,6% en volume correspond à une solubilisation de 1,65 % en masse de MMA dans l'eau, soit 16,5 g/L. Cette teneur est proche de la limite de solubilité du MMA, qui est de 15,6 g/L. Une sonication basse fréquence de 10 min permet donc d'obtenir une solution avec une concentration en MMA supérieure à sa limite de solubilité. De plus, ce mélange est obtenu plus rapidement que dans le cas de la réalisation d'une solution à 15 g/L en MMA à l'aide d'une cuve à ultrasons. Cette étude permet donc de confirmer l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons à haute puissance pour émulsionner le MMA.

2.2.2.3. Synthèse des particules via émulsification acoustique séquentielle partielle

La littérature montre que la concentration en monomère dans le milieu réactionnel joue un rôle important sur la taille des particules polymères obtenues [5–7,9]. L'étude précédente a permis de montrer que la solution obtenue immédiatement après sonication basse fréquence n'est pas stable. La quantité de MMA émulsionné varie donc au cours du temps après cette première irradiation à 20 kHz.

En reprenant les résultats précédents, l'influence du temps de déphasage sur la suite du processus de synthèse est évaluée. Dans un premier temps, l'évaluation de l'influence du temps de déphasage après sonication basse fréquence sur la polymérisation de l'émulsion est réalisée. Les paramètres étudiés sont la taille des particules obtenues et le rendement de synthèse, basé sur la quantité initiale de MMA de 10 % en masse. Dans un second temps, les émulsions élaborées sous basse fréquence sont irradiées à haute fréquence (580 kHz) après différents temps de déphasage. Dans ce cas, les émulsions sont ensuite polymérisées immédiatement ou après un délai important (1100 min environ). Le but de cette étude est de déterminer quels temps de déphasage doivent être appliqués après sonication basse fréquence pour poursuivre le processus d'émulsification acoustique séquentiel avec les trois autres hautes fréquences.

Tout d'abord, le mélange eau/MMA est irradié à 20 kHz pendant 10 min avec une puissance acoustique transmise de 274 W. Les solutions sont ensuite polymérisées après différents temps d'attente de 0 min, 10 min et 405 min. Les volumes polymérisés sont de 50 mL, et le refroidissement des solutions est réalisé à l'air. Compte tenu de l'étude précédente portant sur la stabilité du mélange obtenu, seule la phase inférieure constituée d'eau et de monomère solubilisé est prélevée pour réaliser la polymérisation. La polymérisation est réalisée suivant la même méthode que celle décrite à la partie 2.2.1. Les rendements et tailles de particules obtenues sont consignées dans la Figure 2-20.

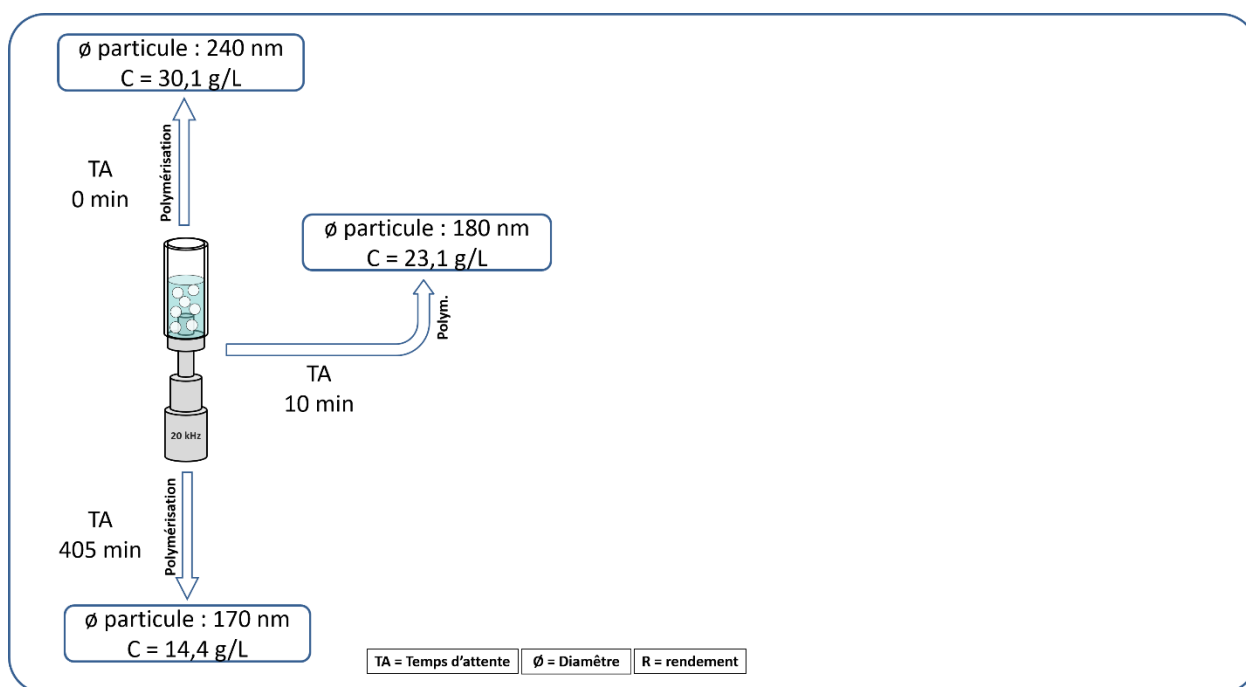


Figure 2-20 : Effet du temps d'attente entre la sonication basse fréquence 20 kHz à 274 W pendant 10 min et la polymérisation de la solution sur la taille des particules obtenues et le rendement de synthèse.

Les tailles de particules et les rendements obtenus sont différents suivant le temps d'attente après la sonication basse fréquence. Plus le temps d'attente est long, plus la taille des particules et le rendement sont faibles.

Avec un temps d'attente nul, des particules de 240 nm sont obtenues avec un rendement de 30,1 %. Si un temps d'attente de 10 min est appliqué avant polymérisation, des particules de 180 nm avec un rendement de 23,1 % sont obtenus. Pour un temps d'attente suffisamment long permettant le déphasage complet de la solution comme décrit dans la partie 2.2.2.2, la taille des particules et le rendement chutent respectivement à 170 nm et 14,4%.

Ces différences sont dues à la quantité de MMA dans la solution au moment du prélèvement. Plus le temps d'attente après sonication est long, moins la concentration en MMA est élevée. Les taux de conversion sont vérifiés par spectrométrie infra rouge. L'absence de bande caractéristique de la présence d'une espèce portant une fonction éthylénique prouve que tout le MMA est polymérisé. Dans ce cas, les taux de conversion sont donc de 100 %. Le rendement correspond donc à la fraction de MMA présent dans la solution par rapport à la quantité initiale avant polymérisation. La diminution de la taille des particules observée lorsque le temps d'attente après sonication augmente s'explique par la diminution de la concentration en monomère dans le milieu, celle-ci ayant une influence directe sur la taille des particules obtenues [5–7,9].

Pour une solution prélevée après un temps de repos permettant d'atteindre le déphasage complet du MMA, ici de 405 min, le rendement correspond à la polymérisation d'une solution contenant le monomère à une concentration proche de celle correspondant à sa limite de solubilité, avec un taux de conversion du monomère de 1. La valeur de rendement obtenue (14,4 % soit 14,4 g/L) correspond à une valeur légèrement plus basse que la limite de solubilité du MMA dans l'eau (15,6 g/L).

Les solutions sont ensuite prélevées avec des temps d'attente identiques, mais placées dans le second sonoréacteur de manière à soniquer les solutions à une fréquence de 580 kHz sous 43,7 W pendant 10 min. Les solutions sont ensuite immédiatement polymérisées de la même manière que précédemment. Le prélèvement est également réalisé dans la phase liquide inférieure. La méthodologie et les résultats obtenus sont représentés en Figure 2-21.

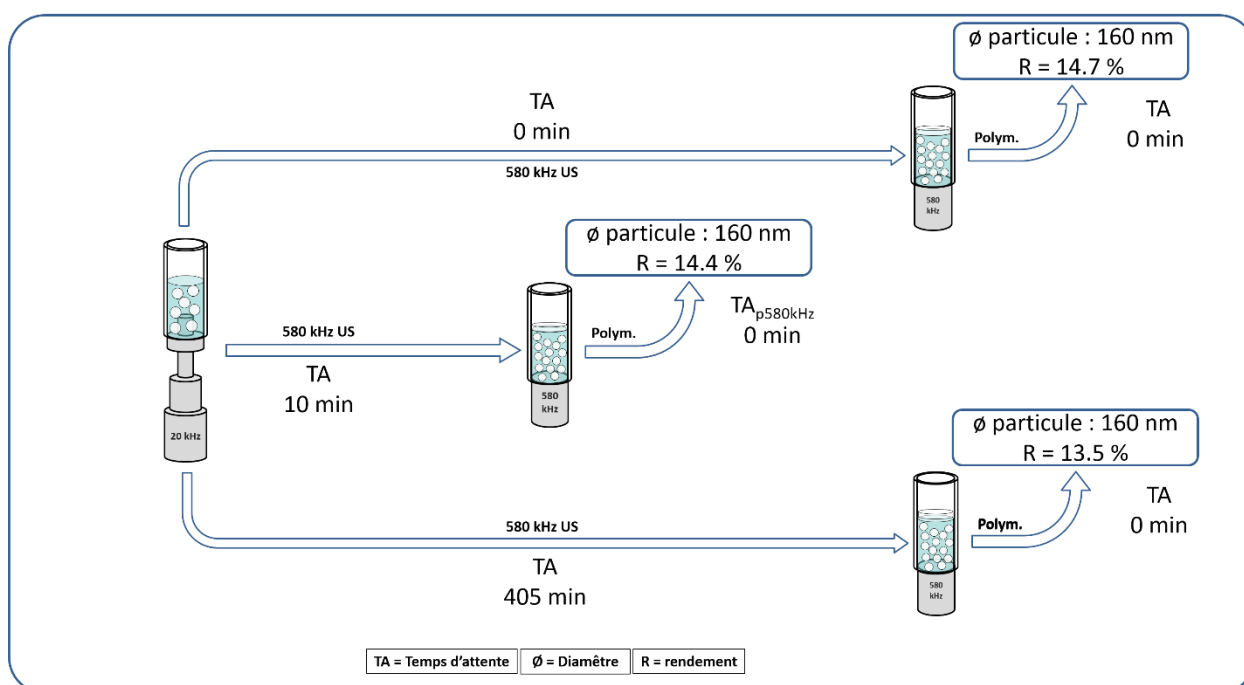


Figure 2-21 : Effet du temps d'attente entre la sonication basse fréquence et une sonication haute fréquence avant polymérisation immédiate de la solution sur la taille des particules obtenues et le rendement de synthèse.

Si aucun temps d'attente avant sonication haute fréquence n'est appliqué, des particules de 160 nm avec un rendement de 14,7 % sont obtenues. Avec un temps d'attente de 10 min entre les deux sonications, les résultats sont semblables, avec une taille de particules de 160 nm et un rendement de 14,4 %. Si un temps d'attente long est appliqué entre la sonication basse fréquence et la sonication haute fréquence, les tailles de particules sont proches, avec un diamètre de 160 nm, mais avec un rendement légèrement inférieur de 13,5 %. Les rendements et tailles obtenus sont semblables à ceux

obtenus avec un temps d'attente très long après sonication basse fréquence. Dans le cas d'un temps d'attente de 0 ou 10 min avant le transfert dans la cellule ultrasonore haute fréquence, et après la deuxième sonication, la présence d'une phase surnageante est visible. Elle correspond d'après les rendements obtenus à la quantité de MMA solubilisé en excès par la sonication basse fréquence.

Ensuite, les mêmes procédés d'émulsification sont réalisés, mais les solutions sont polymérisées avec un délai de 1100 min environ après réalisation du mélange (Figure 2-22).

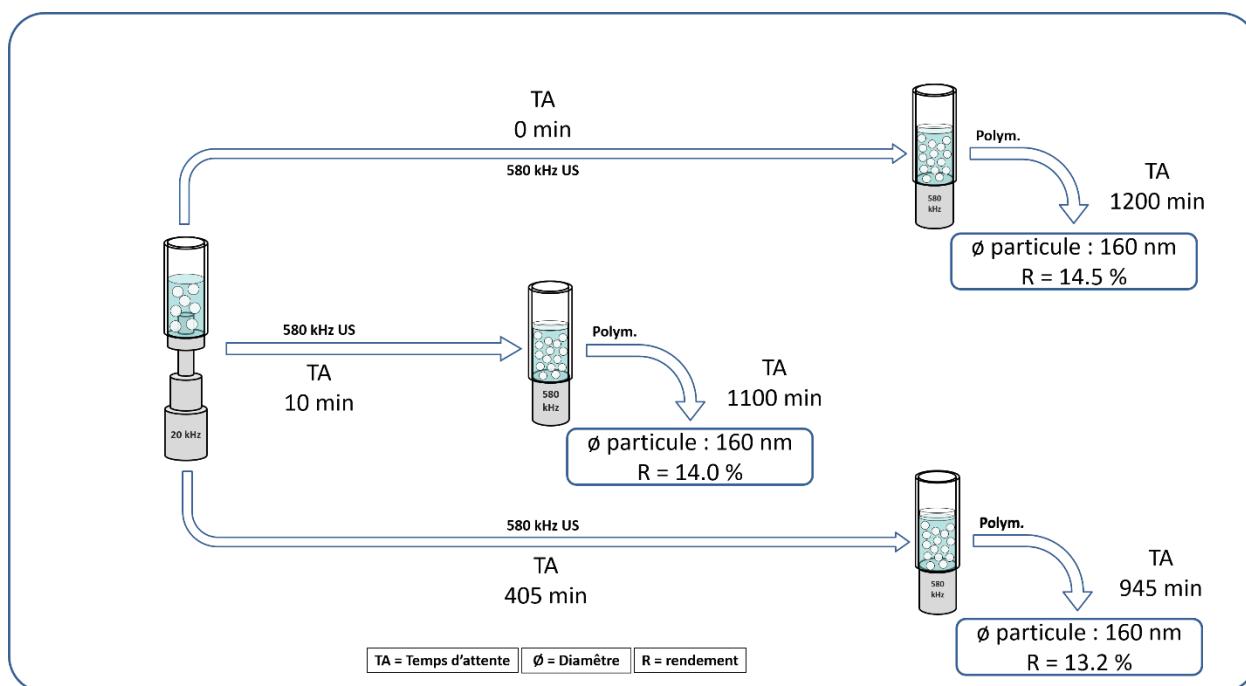


Figure 2-22 : Effet du temps d'attente entre la sonication basse fréquence et une sonication haute fréquence avant polymérisation retardée de la solution sur la taille des particules obtenues et le rendement de synthèse.

Si un délai très long est appliqué entre la fin de la sonication haute fréquence et la polymérisation, les tailles de particules et rendements obtenus ne sont pas affectés de manière significative, comparé à une polymérisation immédiate. Une baisse des rendements peut être notée dans le cas d'une polymérisation différée suite à une sonication haute fréquence réalisée sur une solution après déphasage complet, soit 405 min d'attente entre les deux sonications.

Les résultats obtenus après une sonication haute fréquence sont par ailleurs identiques à ceux obtenus avec une sonication basse fréquence seule avec un temps d'attente avant polymérisation permettant d'atteindre un déphasage complet. Une sonication haute fréquence accélère donc le déphasage de la solution. En effet, sans sonication haute fréquence, mais avec un temps d'attente avant polymérisation très long, des particules de 170 nm sont obtenues avec un rendement de 14 %. Avec un temps d'attente avant polymérisation de 10 min ou nul, les tailles de particules et rendement obtenus sont plus élevés.

Or, si une sonication haute fréquence est appliquée à ces solutions, une polymérisation immédiate ou différée conduit à des tailles de 160 nm environ et pour des rendements d'environ 14 %.

Suivant les systèmes, la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu peut donc conduire à une émulsification ou une déémulsification. Cette possible déémulsification de composés a été rapportée pour des irradiation basses fréquences[21,22], comme hautes fréquences[23,24]. Dans le cas présent, la sonication basse fréquence d'un mélange eau/MMA permet la solubilisation du MMA, et la solution obtenue atteint un équilibre de composition qui correspond une concentration en MMA légèrement inférieure à la limite de solubilité du monomère. Pour un temps d'attente très long de 405 min, la concentration en MMA est en effet de 14,4 g/L. Une sonication à 580 kHz d'un mélange eau/MMA qui n'a pas totalement déphasé au préalable engendre une diminution de la concentration en MMA jusqu'à une valeur identique. Il est possible que dans les conditions expérimentales (température, pression), la limite de solubilité du MMA dans l'eau soit de 14 à 15 g/L environ.

Une vue d'ensemble de la méthodologie appliquée et des résultats obtenus est proposée en Figure 2-23.

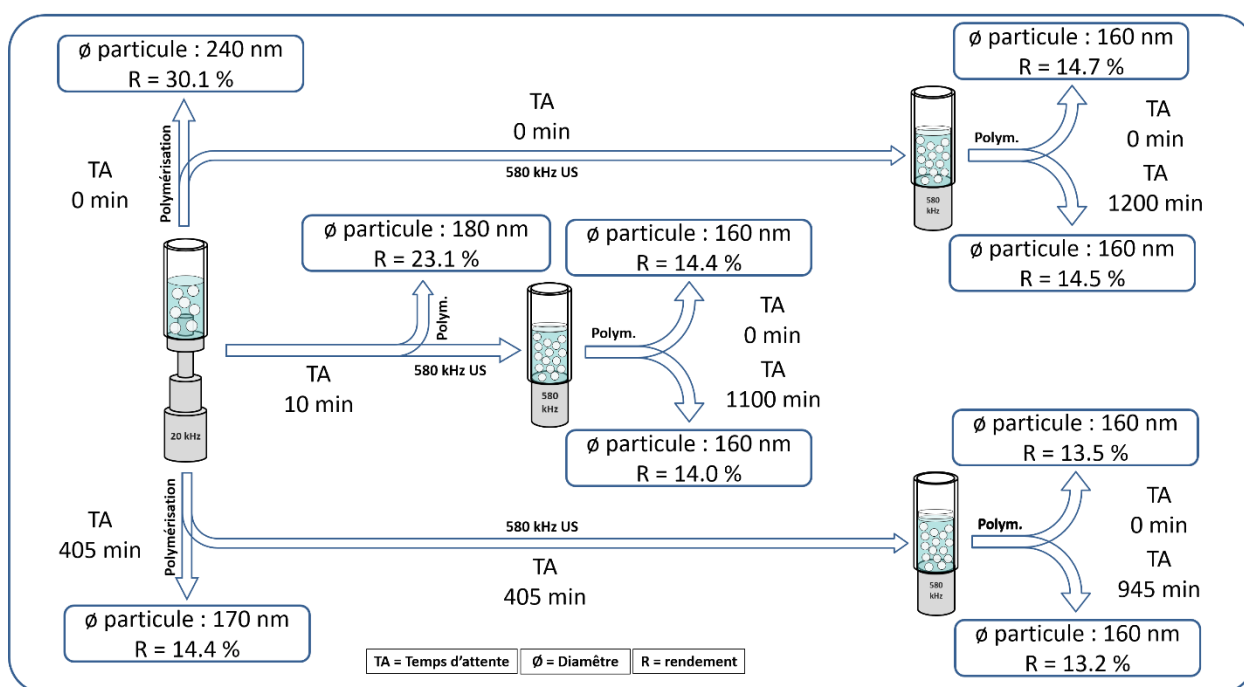


Figure 2-23 : Effet du temps d'attente (TA) sur la taille des particules et le rendement d'émulsification après sonications 20 kHz 274 W puis 580 kHz 43,7 W, suivies d'une polymérisation immédiate ou différée.

Au vu de ces résultats, un temps de 10 min suivant la réalisation de la sonication basse fréquence sera appliqué avant polymérisation de la solution ou son transfert dans la cellule ultrasonore haute fréquence. Dans les études de synthèse de particules via émulsification acoustique séquentielle

complète, les émulsions pourront ainsi être irradiées avec un set allant jusqu'à 4 sonications. Ce choix est fait en considérant la cinétique de déphasage très importante dans les premiers instants qui suivent la sonication basse fréquence. En effet, la cinétique de déphasage est trop importante dans les premiers instants après sonication basse fréquence pour envisager une mise en œuvre reproductible des étapes suivantes. A l'opposé, un temps d'attente très long (405 min) n'apporte que peu d'intérêt dans la réduction de la taille des particules. De plus, la sonication haute fréquence à 580 kHz à 43,7 W pendant 10 min d'une solution prélevée avec un temps d'attente nul ou court (10 min) permet d'obtenir les mêmes résultats.

2.2.2.4. Synthèse des particules via émulsification acoustique séquentielle complète

L'influence des sonications sur la taille des particules et le rendement de synthèse est évaluée en utilisant une série de 4 sonications. L'émulsification acoustique séquentielle est ainsi réalisée par irradiations ultrasonores successives de fréquences croissantes d'une solution contenant l'eau et le MMA à une concentration de 10 % en masse. Une fraction du mélange réactionnel est prélevée dans la phase continue stable après chaque étape de sonication (20 kHz → 580 kHz → 858 kHz → 1138 kHz), puis polymérisée suivant la même méthode que celle décrite à la partie 2.2.1 par le biais d'un amorçage thermique avec l'APS. Grâce aux études réalisées au préalable, le temps d'attente optimal a été fixé à 10 min entre la sonication à 20 kHz et la polymérisation de la partie inférieure de solution ou son transvasement dans la cellule ultrasonore haute fréquence. La Figure 2-24 schématise la méthode d'émulsification et de prélèvement des solutions. Les prélèvements réalisés sont de 50 mL.

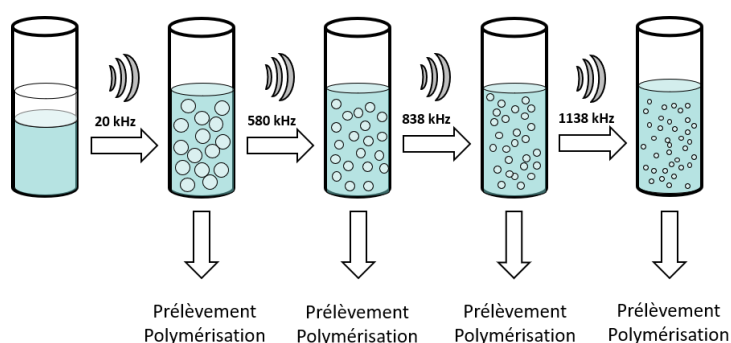


Figure 2-24 : Schéma de la méthode d'étude de l'influence des sonications sur la taille des particules et du rendement de synthèse.

Le suivi des tailles et rendements de synthèse au cours du processus d'émulsification acoustique séquentielle est ainsi réalisé à partir de différents temps et puissances de sonication (Tableau 2-2).

Tableau 2-2 : paramètres de sonication pour la réalisation d'émulsification acoustique séquentielle

Numéro du protocole de sonication	Sonication 20 kHz	Sonication 580 kHz	Sonication 858 kHz	Sonication 1138 kHz
1	10 min 274 W	10 min 43,7 W	10 min 41,2 W	10 min 48,9 W
2	10 min 130 W	10 min 11,9 W	10 min 15,47 W	10 min 14,2 W
3	5 min 274 W	5 min 43,7 W	5 min 41,2 W	5 min 48,9 W
4	5 min 130 W	5 min 11,9 W	5 min 15,47 W	5 min 14,2 W

Les tailles de particules et rendements obtenus après chaque étape de sonication sont présentés sur la Figure 2-25.

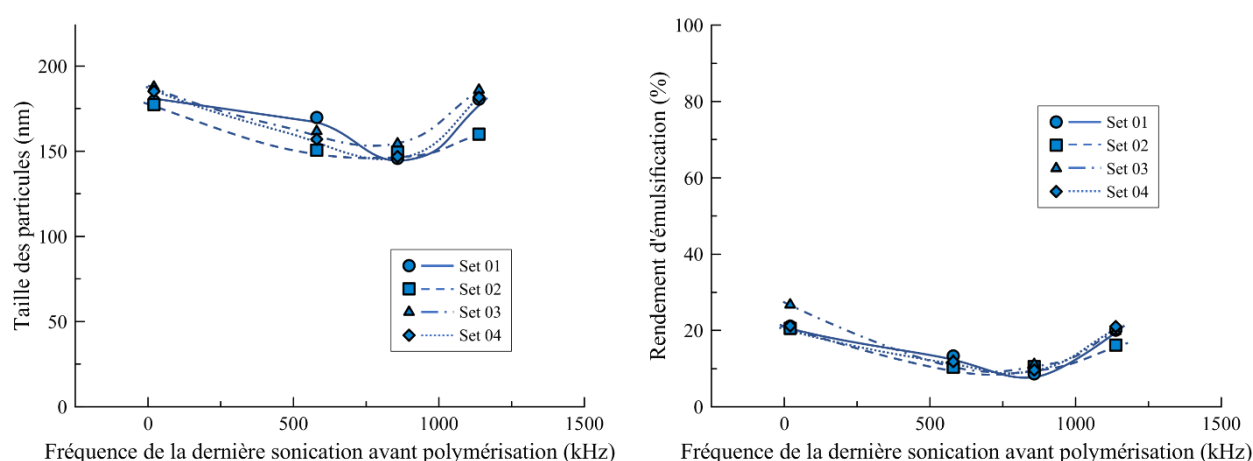


Figure 2-25 : Taille des particules et rendements d'émulsification suivant l'étape du processus d'émulsification acoustique séquentielle. Influence des paramètres de séquence.

Avec une sonication du mélange à basse fréquence, des tailles de 175 à 185 nm sont obtenues pour des rendements de 20 à 25 %. Après transvasement dans la cellule ultrasonore à haute fréquence de la phase inférieure, la sonication à 580 kHz entraîne une diminution de la taille des particules ainsi que du rendement de synthèse. Comme constaté dans la partie précédente, une sonication haute fréquence déstabilise en partie le mélange obtenu par irradiation ultrasonore à 20 kHz. Une image MEB des particules synthétisées selon le protocole de sonication n°1 avec les deux premières sonications est présentée à la Figure 2-26. Les clichés MEB sont réalisés sur des morceaux de wafer en silicium sur lesquels sont déposés une goutte de suspension diluée à 0,1 g/L en particules environ. Il s'agit d'un cliché représentatif des images obtenues par microscopie électronique des particules, avec une taille plus petite d'environ 10 à 20 % qu'avec une mesure par DLS.

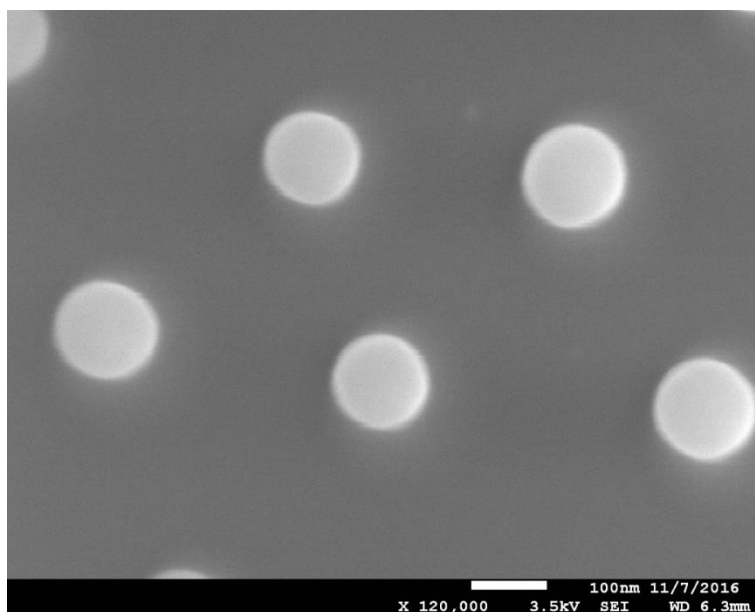


Figure 2-26: Cliché MEB des particules obtenues après polymérisation de la solution obtenue par la séquence 01 après deux sonications successives à 20 kHz et 580 kHz.

Les tailles mesurées par microscopie sont plus petites que celles obtenues par DLS. Avec cette dernière technique, le diamètre obtenu prend en compte les espèces adsorbées à la surface des particules en solution, et le terme de diamètre hydrodynamique est alors employé. Par microscopie, la taille des particules est directement observée, sans les espèces adsorbées. Ces observations permettent également de montrer que les particules sont sphériques.

En poursuivant le processus d'émulsification avec une irradiation supplémentaire à 858 kHz, une diminution de la taille des particules et du rendement est observée, amplifiant l'effet observé précédemment. La taille des particules passe alors de 146 à 154 nm, pour des rendements de 8,6 à 11,1 %. Enfin, la dernière étape de sonication à 1138 kHz conduit à une augmentation de la taille des particules en lien avec une augmentation du rendement, respectivement de 160 à 186 nm et de 16,6 à 21,0 %. Ceci signifie que cette dernière irradiation a un effet inverse comparé aux deux précédentes. Elle conduit donc à une resolubilisation du MMA. Entre les étapes de sonication à haute fréquence, la phase surnageante n'est en effet pas retirée.

Pour les hautes fréquences, et à une fréquence donnée, aucun effet significatif de la puissance ou du temps ne se dégage. En revanche, pour une puissance inférieure à 130 W, la sonication basse fréquence ne développe pas une énergie suffisante pour rompre l'énergie adhésive eau/MMA et ne permet donc pas le mélange des deux phases.

Pour la suite des essais, une puissance de 274 W et un temps de sonication de 10 min est appliqué pour la première sonication à 20 kHz, afin de s'assurer de l'obtention d'un mélange homogène en fin de sonication. Après un temps de repos de 10 min, la phase désormais stable contenant le MMA solubilisé est transférée dans le second sonoréacteur, où des temps et puissance de sonication de 10 min et de 40 à 50 W environ sont réalisées. Pour conclure, toutes les synthèses de particules via émulsification acoustique séquentielle seront par la suite réalisées suivant le protocole de sonication n° 1 du Tableau 2-2.

2.2.2.5. Influence de la nature de l'amorceur et du type d'amorçage

Afin d'évaluer l'impact du type d'amorceur de polymérisation sur la taille des particules et les rendements obtenus, un second amorceur de polymérisation est étudié : le dihydrochlorure de 2,2'-azobis (2-méthylpropionamidine) (AIBA). Cet amorceur peut être scindé par thermo-initiation, comme l'APS, mais sa scission peut également être réalisée par photo-initiation. Dans ce dernier cas, l'introduction de l'amorceur est suivie d'une exposition du mélange à une lumière UV pendant 15 min. Concernant la photo-initiation, les paramètres sont les mêmes que ceux utilisés avec l'APS. Dans les deux cas, l'AIBA est introduit dans les mêmes proportions que l'APS, soit une concentration de $4,4 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Ces essais sont réalisés à partir des solutions obtenues suivant le protocole de sonication définis dans la partie précédente. Les variations de taille de particules et de rendement au long du processus d'émulsification ultrasonore sont présentées à la Figure 2-27, et comparées à celles obtenues avec l'APS dans les mêmes conditions.

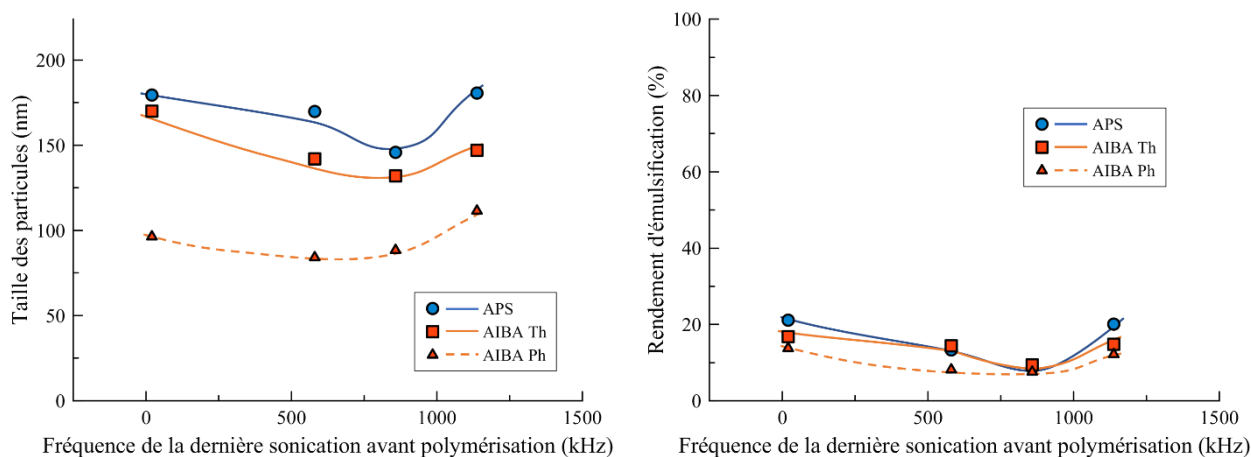


Figure 2-27 : Taille des particules et rendements d'émulsification suivant l'étape du processus d'émulsification acoustique séquentielle avec la Séquence 01. Influence de la nature de l'amorceur (APS ou AIBA) et de la technique de polymérisation (Thermique Th ou Photochimique Ph).

Avec une première sonication à 20 kHz et une polymérisation thermique amorcée à l'AIBA, la taille de particules obtenues est de 170 nm, pour un rendement de 16,8 %. Avec une seconde sonication à 580 kHz après un temps de repos de 10 min, la taille des particules et le rendement diminuent légèrement, pour atteindre respectivement 142 nm et 14,4 %. Une sonication supplémentaire à 858 kHz engendre une nouvelle diminution, avec une taille de particules de 132 nm pour un rendement de 9,4 %. La dernière sonication à 1138 kHz conduit à une augmentation du diamètre des particules et du rendement de synthèse, qui sont alors respectivement de 147 nm et 14,8 %. Ces résultats confirment la tendance observée précédemment. La polymérisation en thermo-initiation amorcée avec l'AIBA permet donc d'obtenir des particules de taille plus petite qu'avec un amorçage avec l'APS. Les taux de conversion sont toujours de 1, pour des rendements similaires à ceux obtenus précédemment.

Dans le cas de la photo-initiation, les tailles de particules et rendements obtenus au long du processus d'émulsification ultrasonore séquentielle sont respectivement de 96 nm et 13,7 % après sonication à 20 kHz, 84 nm et 8,2 % après une sonication haute fréquence de 580 kHz, 88 nm et 7,6 % après irradiation à 858 kHz, et de 111 nm et 12,2 % après la dernière sonication réalisée à 1138 kHz. Les particules sont systématiquement plus petites, avec une diminution de taille allant de 25 à plus de 40 % par rapport à la taille des particules obtenues en thermo-initiation avec le même amorceur (AIBA). Le taux de conversion obtenu est toujours de 1, mais les rendements de synthèse diminuent. La variation constatée sur le rendement, alors que le mélange obtenu est le même que précédemment, peut être attribuée au caractère volatil du monomère. En effet, dans ce cas, la polymérisation est

conduite à l'air libre, alors que pour la thermo-initiation, la polymérisation est réalisée en milieu fermé.

L'utilisation de l'AIBA permet ainsi d'obtenir des particules de plus petite taille avec un amorçage thermique ou photochimique qu'avec un amorçage avec l'APS. Avec l'AIBA, l'amorçage photochimique permet d'obtenir des particules de plus petites dimensions qu'avec un amorçage thermique. Ceci corrobore l'hypothèse d'Hirai *et al.*, selon laquelle une polymérisation thermique engendre une coalescence des particules polymère par rapport à une polymérisation amorcée par photo-initiation [19].

2.2.2.6. Influence de l'ajout d'un tensioactif solubilisant

Les travaux menés jusqu'à présent montrent que l'émulsification du MMA n'est pas totale pour une quantité initiale de 10 % en masse. Sa solubilisation limite ainsi la quantité de particules obtenues. L'influence de l'utilisation d'un agent solubilisant est donc étudiée afin d'augmenter la quantité de particules synthétisées. Afin de faciliter la dissolution du MMA au-delà de sa limite de solubilité, un tensioactif, le Tween 20, a été choisi. Il s'agit d'un produit tensioactif commercial, constitué de polysorbates présentant vingt unités éthylène glycol distribuées sur quatre sites différents d'un squelette moléculaire commun. La structure semi développée générale des molécules constituant le Tween 20 est donnée en Figure 2-28.

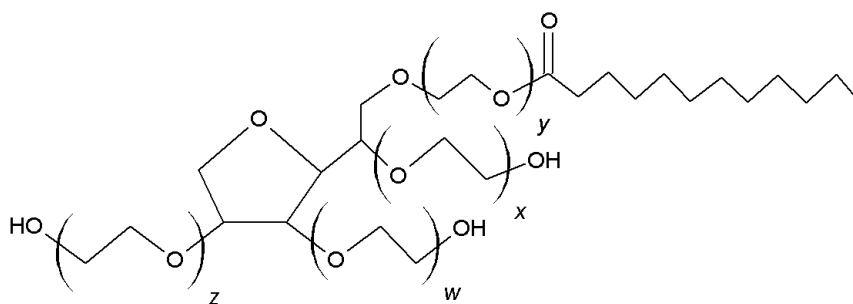


Figure 2-28 : Structure semi développée des molécules constituant le Tween 20. $w+x+y+z = 20$.

Le Tween 20 a été sélectionné après examen de l'échelle de balance hydrophile lipophile (HLB en anglais pour *Hydrophilic Lipophilic Balance*) des tensioactifs. Cette échelle a été développée par W.C. Griffin, et renseigne sur la fonction d'usage des tensioactifs suivant les fonctions chimiques qui le composent. Ainsi, les agents solubilisants d'huile dans l'eau sont des tensioactifs qui possèdent un HLB le plus haut, compris entre 15 et 18, et donc le caractère lipophile le plus important [25]. La

valeur de HLB du Tween 20 (Tw20) est de 16,7, son utilisation est donc pertinente pour l'application considérée.

L'effet de l'introduction d'une petite quantité de tensioactif, soit 0,15 % de Tw20 sur la taille des particules et les rendements de synthèse est présenté en Tableau 2-3. Cette quantité a été choisie de manière à ce que la concentration finale dans les électrolytes de zingage ne soit pas trop importante, et que le tensioactif reste adsorbé autour des particules, limitant ainsi sa présence libre dans les solutions utilisées pour réaliser les revêtements. Dans ce cas, deux méthodes de polymérisation différentes (amorçage thermique avec l'APS et photochimique avec l'AIBA) sont également testées.

Tableau 2-3 : Taille et occurrence des populations de taille de particules et rendements obtenus à partir des solutions issues de la séquence 01 pour une concentration initiale en MMA de 10 % en masse et de Tw20 de 0,15 %.

Méthode de polymérisation	Dernière fréquence d'irradiation	Taille particule 01 (nm)	Occurrence particule 01 (%)	Taille particule 02 (nm)	Occurrence particule 02 (%)	Rendement (%)
Thermique APS	20 kHz	372	93,3	3727	6,7	52,0
	580 kHz	375	58,1	1456	41,9	77,6
	858 kHz	257	100			48,9
	1138 kHz	541	25,6	65419	74,4	86,6
Photochimique AIBA	20 kHz	55	97,9	157	2,1	56,4
	580 kHz	22	0,3	58	99,7	51,2
	858 kHz	25	1,5	77	98,5	59,1
	1138 kHz	78	100			70,2

Avec le tensioactif, l'émulsification du MMA est totale même avec la première sonication (absence de phase surnageante, et solution stable plusieurs heures), mais les rendements ne sont pas de 100 %. Cela signifie qu'une partie du monomère émulsionné n'a pas été polymérisé. Dans la majeure partie des cas, les synthèses conduisent à l'obtention de deux populations de tailles de particules. La proportion relative de chacune de ces populations de taille est désignée sous le terme d'occurrence. Dans le cas de plusieurs populations de particules obtenues, la taille et l'occurrence des particules de plus petite taille sont respectivement notées dans le Tableau 2-3 Taille particule 01 et Occurrence particule 01. Pour la taille et l'occurrence des particules de plus grande taille, les dénominations Taille particule 02 et Occurrence particule 02 sont utilisées. C'est le cas pour des émulsifications ultrasonores obtenues grâce à une émulsification à 20 kHz, 20 kHz puis 580 kHz, ou avec une émulsification acoustique séquentielle complète (jusqu'à 1138 kHz), puis une polymérisation avec

l'APS. Les tailles de la première population de particules sont alors respectivement de 372 ; 375 ; et 541 nm pour une occurrence de 93,3 ; 58,1 et 25,6 %. Concernant la seconde population de taille des particules, elles sont respectivement d'une taille de 3727 ; 1456 ; et 65419 nm pour des occurrences de 6,7 ; 41,9 et 74,4 %. Les rendements sont respectivement de 52,0 ; 77,6 et 86,6 %. Pour la suspension obtenue après polymérisation de la solution étant obtenue par émulsification par irradiation à 20 kHz puis 580 kHz puis 858 kHz, une seule population de taille est obtenue, avec un diamètre de 257 nm, pour un rendement de 48,9 %.

Dans le cas d'une polymérisation photo-initiée à l'aide de l'AIBA, les taux de conversion sont également différents de 1, puisque les émulsions sont les mêmes que précédemment et que l'émulsification est totale. Deux populations de particules en taille sont également obtenues pour certaines émulsions. C'est le cas des solutions ayant subi les irradiations suivantes : 20 kHz, 20 kHz puis 580 kHz et 20 kHz puis 580 kHz puis 858 kHz. Avec une sonication à 20 kHz des particules de 55 et 15 nm sont obtenues avec des occurrences respectives de 97,9 et 2,1%. Le rendement est alors de 56,4 %. Avec une seconde sonication, les tailles de particules obtenues sont de 58 et 22 nm pour des occurrences de 99,7 et 0,3 % et un rendement de 51,2 %. Pour une solution obtenue après sonications à 20 kHz, 580 kHz et 858 kHz, les tailles obtenues sont de 77 et 25 nm pour des occurrences de 98,5 et 1,5 %. Avec une émulsification acoustique séquentielle complète (jusqu'à 1138 kHz), une seule population de taille de particule est obtenue, d'une taille de 78 nm et pour un rendement de 70,2 %. Dans le cas d'une photo-initiation avec l'AIBA, les particules obtenues sont de taille inférieure à celles obtenues sans tensioactif. Cependant, pour les trois premières sonications, plusieurs populations de particules existent également. Comme pour les synthèses réalisées par amorçage thermique avec l'APS en présence de tensioactif, les rendements sont augmentés de manière significative par rapport aux études sans tensioactif.

Les rendements de synthèse sont donc beaucoup plus importants en présence de tensioactif, indépendamment de la méthode de polymérisation. L'ajout de tensioactif permet ainsi une émulsification totale du monomère. Cependant, plusieurs populations de taille de particules sont présentes, et les taux de conversion sont différents de 1. Ceci sous-entend la nécessité d'une purification des solutions obtenues avant usage. En effet, la présence de monomère dans les échantillons pourrait engendrer des modifications physico-chimiques des électrolytes de zingage une fois les particules ajoutées dans ceux-ci, et ainsi modifier leur comportement électrochimique. De plus, l'analyse bibliographique de l'incorporation électrolytique de particules dans des revêtements métalliques a révélé qu'il existe une influence de la taille des particules sur leur incorporation. Il ne

paraît donc pas pertinent d'utiliser des suspensions contenant plusieurs populations de taille de particules.

2.2.2.7. Optimisation et choix final des paramètres de synthèse

Les études précédentes ont permis d'identifier les paramètres permettant de contrôler la taille des particules et l'obtention d'une population monodisperse. Toutefois, les rendements de synthèse basés sur la quantité de MMA introduite restent inférieurs à 100 %. En introduisant un tensioactif solubilisant, une émulsification totale du MMA a pu être réalisée dans l'eau. Les rendements de synthèse sont alors augmentés. Néanmoins, ceux-ci sont toujours différents de 100 %, et plusieurs populations de particules sont obtenues. Avant d'utiliser ces suspensions, il faudrait séparer les particules suivant leur taille et éliminer le MMA n'ayant pas réagi. Ceci constitue des opérations supplémentaires et donc une contrainte importante dans une perspective d'industrialisation.

Afin de pallier cette contrainte technique, des expériences avec une quantité initiale moindre de MMA sont réalisées. La concentration initiale en MMA est alors fixée à 2,5 % en masse avec et sans tensioactif (Tween 20). Les tailles et rendements obtenus en fonction de la composition du mélange sont présentées en Figure 2-29. Les résultats obtenus avec l'APS par une polymérisation thermo-initiée avec 10 % en masse de MMA sont ajoutés pour faciliter la comparaison entre les résultats.

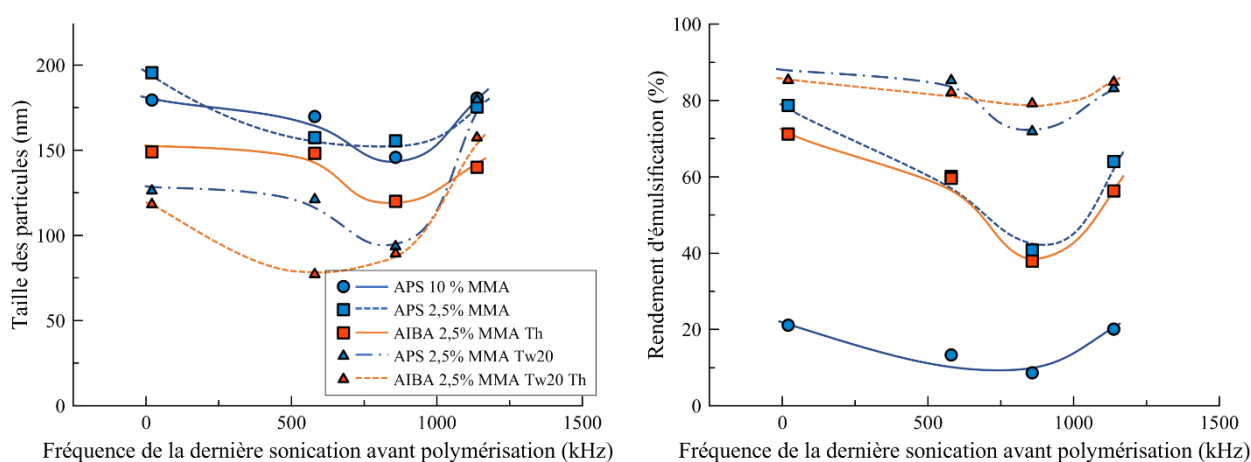


Figure 2-29 : Taille des particules et rendements d'émulsification suivant l'étape du processus d'émulsification acoustique séquentielle avec la Séquence 01 pour une polymérisation thermique. Influence de la composition du mélange (10 % MMA pur Séquence 01, 2,5 % pour les autres, en présence ou non de Tween 20 Tw20) et de la nature de l'initiateur.

Dans le cas d'un amorçage à l'APS et sans tensioactif, les tailles de particules obtenues à partir d'une solution à 2,5 % en MMA sont proches de celles obtenues avec une solution à 10 % en MMA. Les

tailles de particules obtenues au long du processus de sonication sont en effet de 195, 157, 155 et 175 nm. Par ailleurs, le taux de conversion est de 1, et une phase surnageante est également présente après sonication. Les rendements obtenus avec 2,5 % de MMA sont de 78,7 ; 60,1 ; 40,8 ; 60,4 % en suivant le processus d'émulsification ultrasonore. Etant calculés à partir de la quantité initiale de MMA introduite, ils sont beaucoup plus importants comparés à ceux obtenus à partir de solutions à 10 %. Mais à rendement égal, la concentration en particules pour les solutions obtenues à partir de 2,5 % en MMA est ainsi 4 fois inférieure. En négligeant la différence de masse volumique entre l'eau et le MMA ou le PMMA, la concentration en particules peut en effet être calculée d'après l'Equation 2-17.

$$C_{\text{particules}} = \text{Concentration massique en MMA introduit} \times \text{ES} \quad 2-17$$

Ainsi, en termes de concentration en particules dans la suspension, les valeurs sont beaucoup plus proches pour les solutions obtenues à partir de 2,5 % et 10 % en MMA. La concentration en particules dans les solutions obtenues à 10 % w/w en MMA au long du processus d'émulsification sont de 21,1 ; 13,3 ; 8,63 et 20,1 g/L. Pour une solution à 2,5 % en MMA, la concentration en particules dans les solutions obtenues au long du processus ultrasonore sont de 19,7 ; 15,0 ; 10,2 et 16,0 g/L. La diminution de la quantité de MMA dans la solution ne modifie donc pas de manière significative la taille des particules obtenues, ni la quantité de particules dans la suspension obtenue.

En présence de tensioactif (0,15 % w/w) et un amorçage avec l'APS, les tailles des particules obtenues après chacune des étapes de sonication sont de 126, 121, 93 puis 180 nm. Les tailles sont moins élevées que celles obtenues sans Tween 20 quelle que soit la concentration en MMA, à part pour l'émulsification acoustique séquentielle jusqu'à 1138 kHz, où les tailles sont similaires. Les rendements sont encore augmentés par rapport à une solution à 2,5 % en MMA sans Tween 20, ils sont en suivant le processus d'émulsification ultrasonore séquentielle de 85,4 ; 85,2 ; 71,9 et 83,2. Les taux de conversion sont de 1, mais les rendements sont différents de 100 %, pour une émulsification pourtant totale. Ceci pourrait être attribué au fait que l'utilisation du Tween 20 engendre une diminution de la tension de surface du mélange. Le mélange est ainsi plus volatil, ce qui engendre une évaporation du monomère plus importante. Les particules obtenues sont monodisperses et plus petites que celle obtenues sans tensioactif, et ce pour des rendements augmentés.

Lors de la thermoinitiation avec l'AIBA et sans tensioactif pour une solution à 2,5 % en MMA, les tailles de particules sont proches de celle obtenues avec une solution à 10 % MMA, et légèrement inférieures à celles obtenues avec une polymérisation amorcée par l'APS pour des solutions de MMA

à 2,5 ou 10 %. Quant aux rendements, ils sont plus élevés que pour une solution à 10 % en MMA polymérisée dans les mêmes conditions. Toutefois, comme constaté à la partie 2.2.2.5, les particules obtenues sont plus petites pour un amorçage thermique avec l'AIBA qu'avec l'APS pour des concentrations en MMA identiques. Les rendements obtenus sont cependant assez proches.

Concernant les particules obtenues à partir d'une solution à 2,5 % en MMA et 0,15 % en Tween 20 avec un amorçage thermique avec l'AIBA, les tailles obtenues à chaque étape de sonication sont globalement plus petites que celles obtenues dans les mêmes conditions avec un amorçage thermique avec l'APS. Concernant les rendements, ils sont également très similaires à ceux obtenus avec les mêmes solutions mais avec un amorçage à l'APS. La même hypothèse concernant la différence de matière entre l'introduction du MMA et la mesure de l'extrait sec peut être faite : la baisse de la tension de surface engendrée par l'introduction d'un tensioactif engendre une évaporation du monomère.

La diminution de la quantité de MMA seule n'a pas d'impact sur la taille des particules ou les concentrations en particules obtenues. Cependant, avec l'ajout de 0,15 % de tensioactif, l'émulsification est totale, les particules obtenues sont monodisperses en taille, et le taux de conversion est de 1. L'utilisation de l'AIBA comme amorceur en thermo-initiation permet l'obtention de particules plus petites qu'avec l'APS. L'influence de la méthode d'amorçage de l'AIBA (thermo-initiation ou photo-initiation) reste à évaluer. Les tailles et rendements obtenus en fonction de la composition du mélange et de la méthode de polymérisation sont présentées en Figure 2-30. Les résultats obtenus par thermo-initiation avec l'APS avec 10% en MMA et avec l'AIBA avec 2,5 % en MMA sont ajoutés pour faciliter la comparaison entre les résultats.

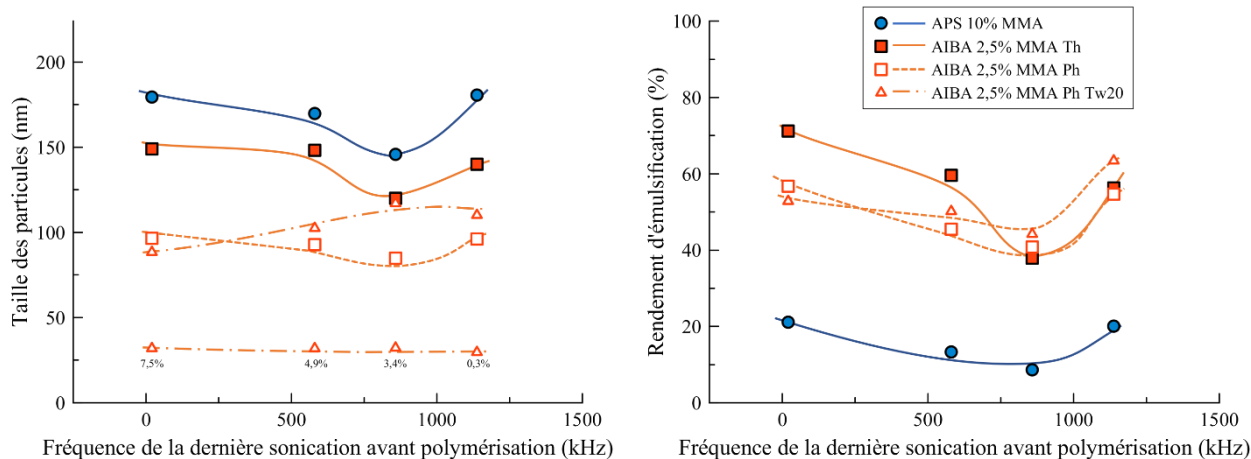


Figure 2-30 : Taille des particules et rendements d'émulsification suivant l'étape du processus d'émulsification acoustique séquentielle avec la Séquence 01. Influence de la composition du mélange, de la nature de l'initiateur et de la technique de polymérisation.

Pour une solution à 2,5 % en MMA sans tensioactif et un amorçage photochimique avec l'AIBA, les tailles de particules obtenues en suivant le processus d'émulsification acoustique séquentielle sont de 97, 93, 85 et 96 nm. Les particules sont donc plus petites qu'avec le même initiateur scindé par énergie thermique, mais très semblables aux tailles mesurées dans le cas d'une solution à 10 % en MMA et une polymérisation identique. Quant aux rendements, ils sont globalement moins importants que dans le cas d'un amorçage thermique avec le même amorceur, avec des valeurs comprises entre 40 et 50 % environ.

Avec le Tween 20 pour une concentration en MMA de 2,5 % et une photo-initiation, deux populations de particules sont obtenues. La première, majoritaire, est constituée de particules les plus grosses, avec des tailles qui varient en suivant le processus d'émulsification entre 88 et 110 nm. Les tailles de la seconde population de particules sont de 30 nm. Les occurrences de la seconde population de particules en suivant le processus d'émulsification acoustique séquentielle sont de 7,5 ; 4,9 ; 3,4 et 0,4 %. La proportion de la seconde population décroît avec l'avancée dans le processus d'émulsification. L'existence de cette population permet de proposer l'hypothèse selon laquelle le Tween 20 permettrait de stabiliser une partie des particules primaires, c'est-à-dire des particules de petite taille qui coalescent pour fournir des suspensions avec des particules monodisperses de 80-200 nm obtenues jusqu'alors [26–28]. La photo initiation réduirait donc la taille des particules obtenues en prévenant la coalescence des particules par rapport à une initiation thermique, comme reporté dans la littérature [17–19]. Ceci appuie les observations réalisées dans la partie 2.2.1 selon lesquelles l'effet thermique a un effet important sur la taille des particules obtenues.

A 2,5 % en MMA, les rendements obtenus avec l'AIBA en photo-initiation en présence de Tween 20 sont plus élevés qu'en absence du tensioactif. Ils sont cependant moins élevés que pour une même proportion de MMA sans Tween 20 avec une thermo initiation avec l'AIBA. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle la polymérisation photo-initiée conduit à une diminution de la quantité de particules du fait de sa mise en œuvre. En effet, en laissant les solutions à l'air libre, une partie du monomère peut s'évaporer. De plus, le bénéfice de l'utilisation du Tween 20 sur les rendements obtenus est moins marqué pour une photo-initiation que pour une thermo-initiation. Ceci conforte une autre hypothèse formulée précédemment : le Tween 20, abaissant la tension interfaciale du mélange, engendre une évaporation plus rapide du monomère.

En résumé, l'utilisation de Tween 20 à 0,15 % w/w dans une solution à 2,5 % en MMA avec un amorçage thermique, avec l'APS ou l'AIBA, permet d'obtenir des particules monodisperses avec des rendements élevés. Des essais ont été menés pour maximiser la concentration en particules dans les suspensions obtenues, en jouant sur le rapport massique MMA/Amorceur et/ou MMA/Tween 20, mais aucun résultat satisfaisant n'a pu être obtenu. Plusieurs populations de particules sont en effet systématiquement obtenues. Les solutions obtenues avec des concentration en MMA supérieure à 2,5 % en présence de Tween 20 sont constituées dans tous les cas de plusieurs populations de tailles de particules, dont certaines de tailles très importantes.

La méthode de synthèse utilisée pour produire les particules de PMMA qui seront incorporées dans les revêtements de zinc sera donc la suivante : émulsification acoustique séquentielle avec trois sonications : 20 kHz à 274 W pendant 10 min, temps d'attente de 10 min, transvasement dans la cellule ultrasonore haute fréquence pour sonication 580 kHz à 43,7 W pendant 10 min, puis sonication à 858 kHz à 41,2 W pendant 10 min. Après émulsification, la polymérisation sera amorcée par voie thermique. Les synthèses sont alors réalisées pour des volumes de 250 mL. Ceci conduit une augmentation de leur taille par rapport à cette étude, où les prélèvements sont de 50 mL. Elle passe de 80-100 nm environ, à 160-200 nm. Ces tailles restent en accord avec nos attentes. L'effet de volume semble permettre de limiter l'évaporation du monomère, puisque les rendements sont de l'ordre de 95 %. Cette méthode constitue un compromis en adéquation avec le cahier des charges du projet concernant les particules : une taille inférieure à 500 nm, une pureté suffisante pour permettre de ne pas purifier les solutions avant utilisation dans les électrolytes de zingage, et une synthèse en quantité de particules maximisée. De plus, cette méthode permet d'obtenir des particules synthétisées par voie thermique avec l'APS ou l'AIBA de tailles très proches.

2.3. Charge de surface et incorporation dans une matrice organique

2.3.1. Propriétés électrocinétiques

Après la synthèse des particules de PMMA, il convient de les caractériser en évaluant d'abord leur charge de surface. En effet, des particules possédant des charges en surface peuvent interagir avec d'autres éléments chargés. Si un champ électrique est appliqué dans une solution, les particules chargées vont se déplacer vers l'électrode de charge opposée par électrophorèse, avec une vitesse fonction des charges présentes en surface.

La charge des particules va également avoir un impact sur l'agencement des ions au voisinage de leur surface en s'agencant suivant le modèle de la triple couche ionique (Figure 2-31).

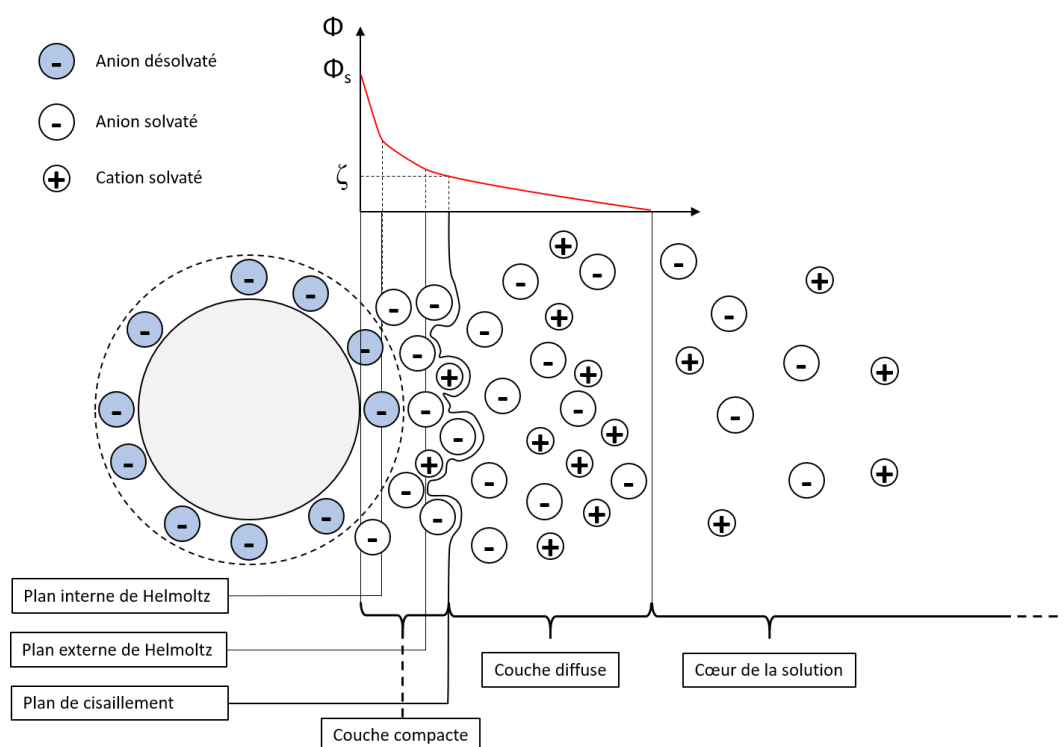


Figure 2-31 : Schéma de la triple couche ionique.

La première couche de charge est constituée des charges en surface des particules. A sa surface, des espèces, dont des ions, vont s'adsorber suivant plusieurs niveaux et natures d'interaction. Ils constituent la seconde couche ionique, appelée couche de Stern ou couche compacte.

La concentration en espèces ioniques est ainsi modifiée au voisinage des particules par rapport au cœur de la solution. La concentration en ions se rétablit entre la couche de Stern et le cœur de la solution par l'intermédiaire de la troisième couche, la couche diffuse.

Des espèces ioniques sont ainsi solidaires de la surface des particules chargées. Lorsque ces dernières sont mises en mouvement, elles sont donc accompagnées d'un cortège ionique solidaire, dans la couche compacte. C'est l'ensemble des charges élémentaires de la particule et de ce cortège qui constituent la charge de surface apparente des particules.

La portée des interactions électrostatiques de la particule en solution est estimée par la longueur de Debye. Elle est assimilée à une distance depuis la surface de l'objet jusqu'à une distance dans l'électrolyte. Elle est notée κ^{-1} et dépend de la force ionique et de la permittivité électrique du milieu (2-18), calculée à partir de la valeur de la force ionique (2-19).

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot r \cdot T}{2 \cdot F^2 \cdot I}} \quad 2-18$$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad 2-19$$

Avec : ϵ_r la permittivité du milieu (adimensionnel), ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), I la force ionique (mol/m³), C_i la concentration des ions en solution et z_i la valence des ions en solution.

Le potentiel de surface d'une particule chargée décroît jusqu'à devenir nul dans le cœur de la solution. Au plan entre la couche compacte et la couche diffuse, appelé également plan de cisaillement, le potentiel correspondant est le potentiel zêta (ζ). Le signe de ce potentiel est le même que celui de la charge de surface de la particule.

Si un champ électrique est appliqué dans la solution, les particules vont se déplacer à une vitesse dépendant de leur charge et de l'intensité de ce champ. Le rapport de la vitesse des particules sur le champ électrique donne la mobilité électrophorétique des particules (2-20).

$$\mu = \frac{v}{E} \quad 2-20$$

Avec μ la mobilité électrophorétique (m²/V.s), v la vitesse de déplacement des particules (m/s), E le champ électrique (V/m).

La migration électrophorétique de particules peut être déterminée par observation directe, pour des tailles de particules avoisinant le micromètre. Pour des particules plus petites, la détection est assurée

par un système optique laser. Un descriptif de la technique est donné en Annexes 2. Le potentiel zêta est calculé à partir de la mobilité électrophorétique, en prenant en compte la permittivité du milieu, sa viscosité et d'après la fonction de Henry $f(\kappa a)$ (2-21).

$$\mu = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}f(\kappa a) \quad 2-21$$

Avec ε la permittivité du milieu, ζ le potentiel zêta (V), $f(\kappa a)$ la fonction de Henry, a le rayon de la particule. La fonction de Henry dépend de la taille des particules et de la constante de Debye. Quand la longueur de Debye est de l'ordre de la taille des particules ($\kappa a = 1$), la fonction de Henry $f(\kappa a)$ tend vers 1 (approximation de Huckel). A l'opposé, lorsque la taille des particules est grande devant la longueur de Debye ($\kappa a > 1$) la fonction de Henry tend vers 1,5 (approximation de Smoluchowski).

Dans notre cas, pour la mesure de potentiel zêta, les échantillons sont préparés à 1 g/L de particules de PMMA, à une force ionique de 10^{-3} M, quel que soit l'électrolyte support. La longueur de Debye est donc de 9,7 nm et l'approximation de Smoluchowsky est utilisée.

Par exemple, dans le cas d'une particule d'oxyde métallique de type M_xO_y , des groupements hydroxyles sont présents en surface ($\equiv M-OH$). Une partie de ces groupements, quelques-uns par nanomètre carré, peuvent être chargés suivant le pH. Ces groupements sont en effet amphotères. En dessous d'un certain pH, la forme protonée cationique prédomine (Equation 2-22), et au-delà, la forme déprotonée anionique est prédominante (Equation 2-23).



Le potentiel zêta va alors être positif ou négatif. Au pH correspondant au pH de transition entre ces deux domaines de prédominance, le pH au point de charge nulle, aucune charge n'est présente à la surface des particules, se traduisant par un potentiel zêta nul.

L'appareil utilisé, le Nano ZS, provient de la société Malvern. La solution à analyser est introduite dans une cellule contenant des électrodes. Celles-ci sont polarisées alternativement en cathode ou en anode, les particules vont donc migrer vers l'une ou l'autre suivant leur charge. Un Laser traverse la solution jusqu'à un détecteur, et celui-ci est illuminé par intermittence lorsque les particules rencontrent le Laser. La vitesse de fluctuation du Laser est corrélée à la mobilité électrophorétique des particules, et donc à leur potentiel zêta.

Afin de mettre en évidence la présence d'éventuels groupements chargés sur la surface des particules de PMMA, des mesures sont réalisées entre pH 3 et pH 11. Le potentiel zêta des particules est mesuré

pour des particules synthétisées à partir d'APS et d'AIBA par voie thermique en absence de tensioactif et de tailles identiques de 165 nm environ. La variation du potentiel zêta des particules dans un électrolyte de NaCl pour une gamme de pH de 3 à 11 est présentée en Figure 2-32.

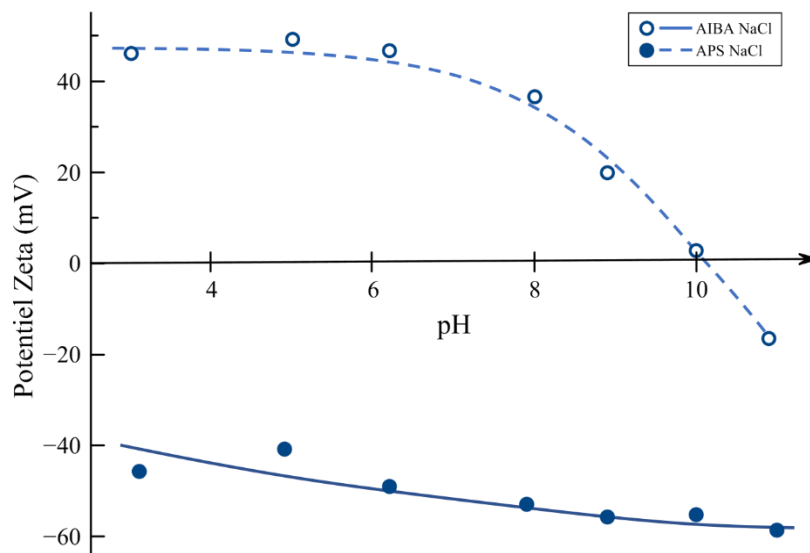


Figure 2-32 : Potentiel ζ des particules de PMMA préparées à partir de deux initiateurs différents, dans un électrolyte NaCl à une force ionique de $10^{-3}M$.

Les particules issues de la polymérisation avec l'APS présentent un potentiel zêta négatif sur toute la gamme de pH étudiée. Les particules issues d'une synthèse en utilisant l'AIBA présentent quant à elles un potentiel zêta positif et constant de pH 3 à 6. Ensuite, il diminue progressivement avec l'augmentation du pH pour atteindre une valeur de 0 à pH 10 puis devient négatif à pH 11. Les différences sont attribuées aux groupements portés en bout de chaîne polymère. La nature de celles-ci est en effet modifiée suivant l'amorceur utilisé, qui est greffé de manière covalente aux chaînes polymères lors de l'étape d'amorçage. Ainsi, les particules synthétisées avec l'APS présentent le caractère acide fort du groupement sulfate greffé en bout de chaîne par le mécanisme détaillé en Figure 2-33, d'où une charge négative présente sur toute la gamme de pH étudiée.

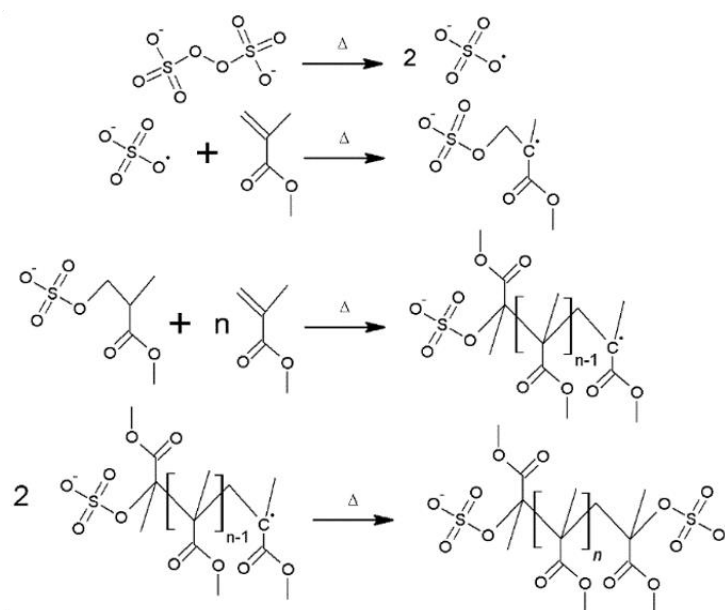


Figure 2-33 : Mécanisme de polymérisation en utilisant l'APS comme amorceur expliquant la présence de groupements sulfates en bout de chaîne.

Le potentiel zêta des particules obtenu à partir de l'AIBA transcrit quant à lui le caractère acido basique des fonctions amines, fonctions greffées en bout de chaîne polymère suivant le mécanisme détaillé en Figure 2-34.

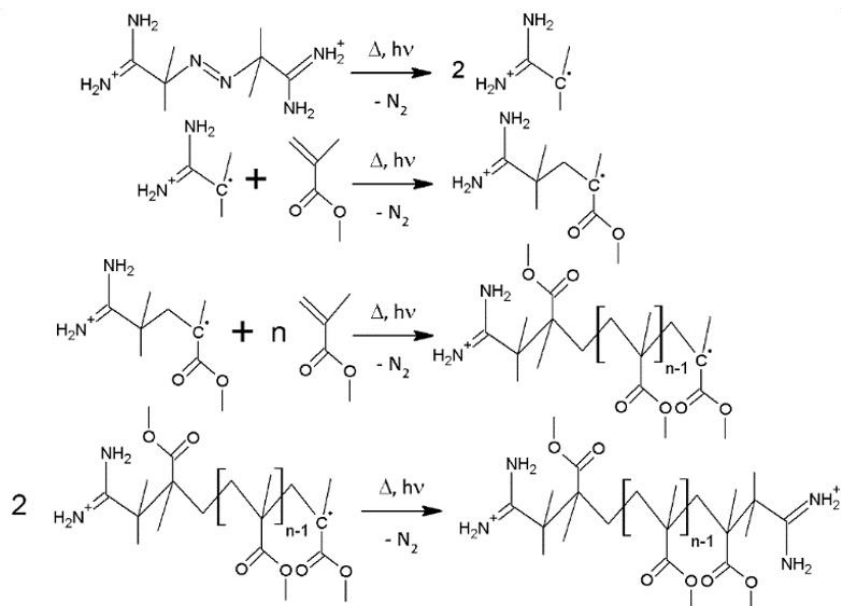


Figure 2-34 : Mécanisme de polymérisation en utilisant l'AIBA comme amorceur expliquant la présence de groupements amines et imines.

Les amines primaires sont en effet protonées sous forme d'ammonium jusqu'à un pH de 10, au-delà duquel la forme amine prédomine. L'inversion du signe du potentiel zêta peut avoir deux origines. Premièrement, cette inversion a été observée dans la littérature pour la synthèse de particules de

PMMA dans un solvant constitué d'eau et d'acétone. Cette inversion de charge de surface a été attribuée par les auteurs à une hydrolyse de la fonction amidine en fonction acide carboxylique intervenant à pH basique[9]. Cette hypothèse est néanmoins basée sur des études concernant l'hydrolyse d'une fonction amidine portée à une molécule cyclique, et constitue donc un cas différent. La deuxième explication proposée est que l'inversion du potentiel zêta pourrait être due à la formation d'un amidure suite à une déprotonation qui serait rendue possible par la conjugaison de l'anion formé.

La stratégie développée dans cette étude permet donc la synthèse des particules de PMMA dont le signe de la charge de surface peut être contrôlé suivant l'amorceur de polymérisation utilisé. De plus, les valeurs de potentiel zêta obtenues montrent que la stabilité électrostatique des solutions est assurée pour des pH de 3 à 8 pour les particules cationiques, et pour un pH supérieur ou égal à 3 pour les particules anioniques. En effet, il est généralement admis qu'un potentiel zêta supérieur ou égal à 25 mV pour des particules permet de prévenir leur agrégation par répulsion électrostatique.

Des mesures de potentiel zêta ont également été réalisées dans d'autres électrolytes, à la même force ionique que précédemment afin de pas modifier la longueur de Debye. Des électrolytes à 0,001 M en force ionique sont utilisés à partir des sels suivants : KCl, ZnCl₂, et Na₂SO₄. Les résultats sont présentés en Figure 2-35.

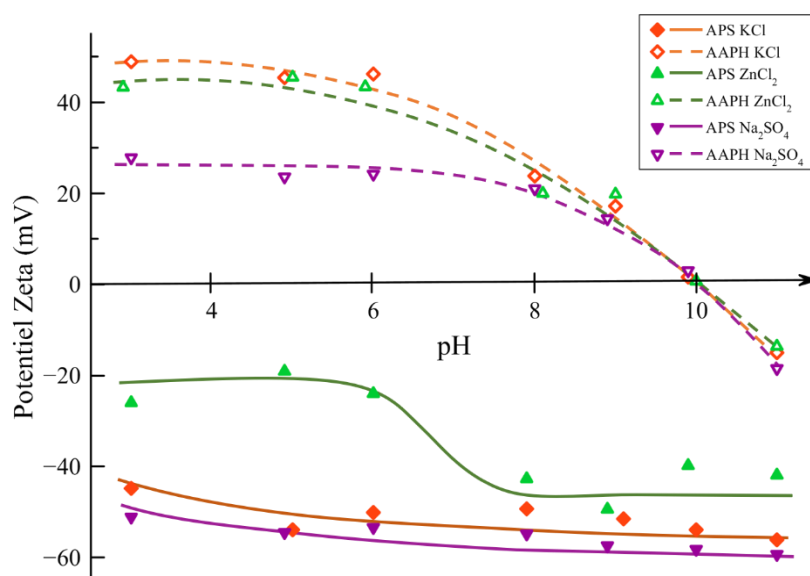


Figure 2-35 : Potentiel ζ des particules de PMMA préparées à partir de deux initiateurs différents, dans différents électrolytes à une force ionique de 10^{-3} M : KCl, ZnCl₂ ou Na₂SO₄.

L'utilisation de KCl à la place de NaCl comme électrolyte support ne modifie pas le potentiel zêta des particules en fonction du pH, quel que soit l'amorceur utilisé pour leur synthèse. En revanche, l'utilisation d'un cation divalent dans l'électrolyte impacte celui des particules anioniques et l'utilisation d'un anion divalent impacte celui des particules cationiques. Dans le cas d'un cation divalent et de particules cationiques ou réciproquement, le potentiel zêta est identique à celui observé dans NaCl et KCl. Dans le cas des particules cationiques dans un électrolyte de sulfate de sodium, le potentiel zêta est plus faible de pH 3 à 6 que pour les autres électrolytes, mais pour des pH de 8 à 11, les potentiels sont identiques quel que soit le milieu. Concernant les particules anioniques, le potentiel zêta dans un électrolyte de chlorure de zinc est plus faible en valeur absolue que dans les autres électrolytes pour des pH compris entre 3 et 6. Au-delà, le potentiel zêta réaugmente en valeur absolue. Ceci peut être expliqué par la précipitation du zinc, qui intervient à partir de pH 8, comme indiqué par le diagramme de Pourbaix (Figure 1-2).

Dans le cas des particules anioniques dans un électrolyte formulé à partir d'un sel contenant un cation divalent ou réciproquement, l'ion interagit électrostatiquement et s'adsorbe à la surface de la particule. L'adsorption de cations métalliques autour d'une particule destinée à être incorporée dans un revêtement électrolytique est un point clé de l'incorporation électrolytique. Par ailleurs, des particules chargées positivement sont susceptibles d'être transportées au voisinage de la cathode par électrophorèse. L'utilisation de particules de PMMA anioniques avec des cations zinc adsorbés à leur surface ou de particules de PMMA cationiques sont donc envisageables en vue de leur co-déposition dans une matrice métallique.

Pour rappel, grâce au protocole de synthèse développé à la partie précédente, il est possible de synthétiser des particules via un amorçage à l'APS ou à l'AIBA de taille comparable, de 160 à 200 nm dans les deux cas. Cette partie montre qu'en plus de la maîtrise de la taille, il est possible de moduler le signe et le taux de charge de surface des particules obtenues, en fonction respectivement de l'initiateur utilisé lors de la synthèse et de la modification du pH de la solution.

2.3.2. Influence de la charge des particules sur l'élaboration de films Polypyrrole/PMMA

Une étude préalable de l'incorporation de particules de PMMA dans une matrice de polypyrrole est réalisée. Le but est d'appréhender l'influence du signe de la charge de surface de particules de même nature sur l'élaboration du revêtement obtenu. Ces travaux ont été menés au laboratoire de la

Yokohama National University, sous la tutelle du professeur Mahito Atobe, suite à l'attribution d'une bourse de mobilité doctorale délivrée par l'Université de Franche-Comté. Le but de ce séjour étant de consolider l'expérience acquise précédemment concernant la synthèse de particules de PMMA, l'équipe du professeur Atobe présentant une forte compétence sur le sujet.

Les dépôts sont réalisés à partir d'une solution à 0,1 M de LiClO_4 qui joue le rôle de sel support et à 0,1 M en pyrrole, sur des électrodes de verre recouvertes d'ITO (Indium Tin Oxide). Les revêtements sont réalisés à plusieurs pH : 4, 6 et 8. Le pH est ajusté à partir de solutions d' HClO_4 ou de LiOH à 1 mM. La concentration en particules est fixée à 1 g/L, 0,1 g/L ou 0 g/L. Les revêtements sont réalisés en chronoampérométrie à un potentiel de 1,20 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl . L'électrodéposition est réalisée jusqu'à une charge totale de 500 mC/cm². Le potentiostat utilisé est un HABF-501A provenant de la compagnie Hokuto Denko.

L'épaisseur des films de polypyrrole (PPy) est mesurée par déplacement laser focalisé. Cette technique optique permet la mesure de la hauteur de marche entre le substrat et le revêtement. La morphologie de surface des dépôts est caractérisée par observation MEB avec un appareil VE-8800 de la société Keyence. La mouillabilité des revêtements est ensuite évaluée par mesure de l'angle de contact avec de l'eau. Pour ce faire, des gouttes de volume calibré sont déposées sur les films à l'aide d'une microsiringue. L'angle de contact est mesuré grâce à un système optique GI-1000 de l'entreprise Erma. Cette technique repose sur l'équilibre des tensions superficielles entre la goutte de liquide et la phase gazeuse (γ_{LG}), la surface solide et la phase gazeuse (γ_{SG}), et la surface solide et le liquide (γ_{SL}). La tension superficielle est une énergie qui résulte du défaut de valence des atomes présents à l'interface d'un matériau avec un autre milieu. Ce manque de valence engendre l'existence de forces plus importantes entre les atomes d'un matériau à l'interface que dans le cœur de celui-ci, et est à l'origine des phénomènes de surface. Lorsque qu'une goutte de liquide est déposée sur une surface, plus elle s'étale, plus l'angle de contact est faible, plus la surface est mouillée. Un schéma montrant des cas limites de mouillabilité est montré en Figure 2-36.

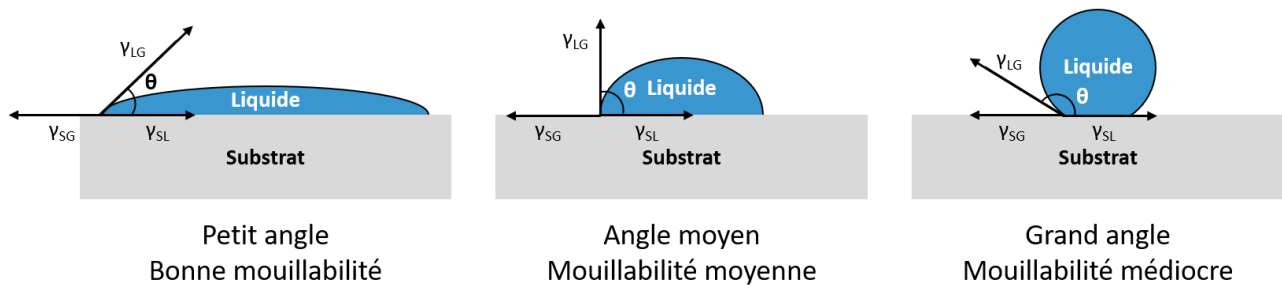


Figure 2-36 : Schéma représentant les énergies de surface dans le cas d'une bonne, moyenne ou mauvaise mouillabilité d'une surface par une goutte de liquide.

La résistivité des revêtements est également évaluée. La conductivité correspond à l'inverse de la résistivité. La résistivité d'un matériau dépend de sa nature, et de sa géométrie. Elle est calculée d'après l'Equation 0-24.

$$\rho_{\text{elec}} = \frac{S}{L} \cdot R \quad 2-24$$

Avec ρ_{elec} la résistivité électrique en $\Omega \cdot \text{m}$, S la section du matériau en m^2 , L sa longueur en m et R sa résistance en Ω . Cependant, pour des matériaux sous forme de films où la résistivité est mesurée localement, ou pour des géométries plus difficiles à obtenir cette méthode n'est pas adaptée. C'est dans l'optique de proposer une méthode à la mesure de conductivité de films que Van Der Pauw a développé la méthode de mesure de conductivité quatre pointes. Quatre pointes sont disposées de manière calibrée, et un courant est imposé entre deux pointes, et la tension résultante est mesurée entre deux autres pointes. Ceci est répété à partir des deux pointes n'ayant pas été sollicité. La résistance du film est alors calculée via la loi d'Ohm. Dans notre cas, la conductivité est calculée d'après l'Equation 2-25, les coefficients 0,1 et 0,3 correspondant à des facteurs géométriques du dispositif de mesure.

$$\sigma_{\text{elec}} = \frac{0,1}{0,3 \times e \times R} \quad 2-25$$

Avec σ_{elec} la conductivité électrique du revêtement (S/cm), e l'épaisseur du revêtement (cm) et R la résistance mesurée (Ω). Les revêtements sont arrachés du substrat à l'aide d'un ruban adhésif adapté et non conducteur. La mesure de résistance est ensuite réalisée, sur la face du dépôt qui était en contact avec le substrat. La méthode est donc la méthode 4 pointes, et l'appareil utilisé est un 1116SLD de la société Husou Electrochemical System.

Des films de polypyrrole sont tout d'abord élaborés à différents pH. Leurs épaisseurs sont données dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4 : Epaisseur des revêtements de PPy purs en fonction du pH de l'électrolyte.

pH de l'électrolyte	Epaisseur du revêtement (μm)
4	6,1 +/- 1,6
6	4,2 +/- 0,2
8	9,0 +/- 1,7

L'épaisseur du revêtement dépend ainsi grandement du pH. De telles différences pourraient être attribuées à des rendements grandement sensibles au pH de l'électrolyte. La littérature montre qu'il est possible de calculer l'épaisseur théorique du revêtement en utilisant la loi de Faraday [29]. L'épaisseur théoriquement obtenue avec une charge de 500 mC/cm^2 et une surface active de 1 cm^2 est de $1 \mu\text{m}$. Les épaisseurs obtenues étant très largement supérieures à celles obtenues par calcul, les différences d'épaisseur pourraient être attribuées à des différences de compacité de revêtements.

Les observations MEB présentées en Figure 2-37 permettent de visualiser l'effet du pH de l'électrolyte sur la morphologie des films obtenus.

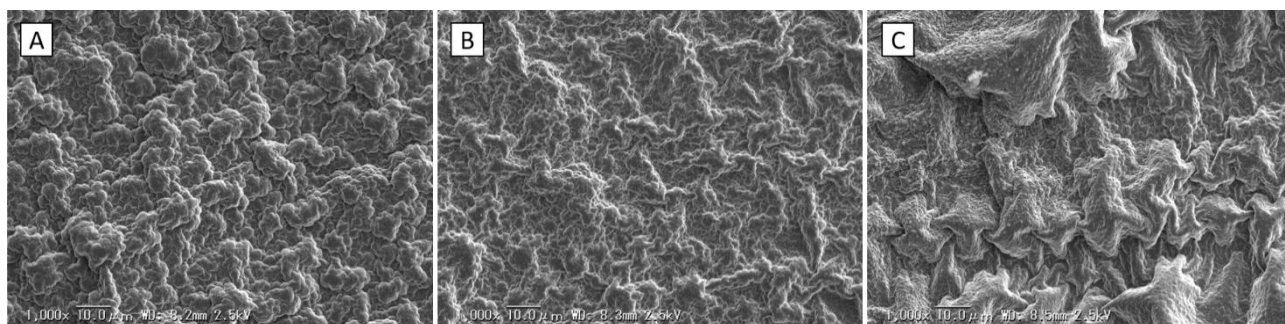


Figure 2-37 : Clichés MEB $\times 1000$ des films de polypyrrole purs obtenus à partir d'électrolytes à pH A :4, B :6, C :8.

La structure des films de polypyrrole pur dépend également du pH. A pH 4, une structure granulaire est obtenue, structure souvent rencontrée dans la littérature[30,31]. Cette structure évolue progressivement vers une structure enchevêtrée à pH 6 et 8. La structure intermédiaire est la plus compacte, alors que les structures granulaires ou enchevêtrées le sont moins. La structure intermédiaire a également été rencontrée dans la littérature[32], mais la structure enchevêtrée semble moins commune. Ces changements de morphologie de surface peuvent être accompagnés de changements de propriétés tout aussi importants. La Figure 2-38 montre ainsi l'influence du pH de l'électrolyte sur les propriétés de conductivité et de mouillabilité du revêtement.

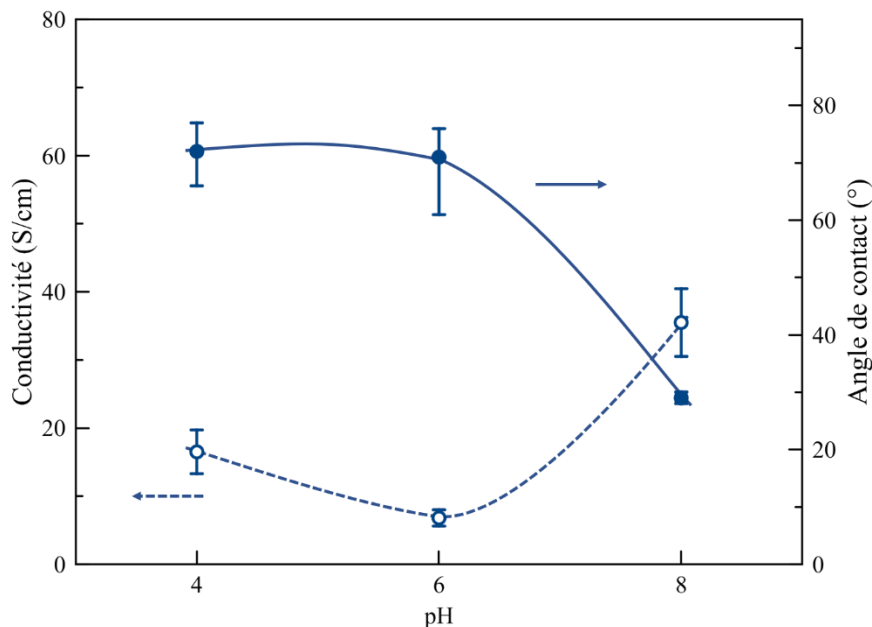


Figure 2-38 : Conductivité (trait hachurés et ronds vides) et angle de contact avec une goutte d'eau (trait et ronds pleins) des films de PPy élaborés à différents pH.

Pour les revêtements élaborés à pH 4 et 6, les valeurs de conductivité d'une part et d'angle de contact d'autre part sont proches. Pour un électrolyte à pH 8, soit avec une morphologie surfacique du revêtement très différente des revêtements élaborés à pH plus acide, la conductivité est augmentée, de même que la mouillabilité, puisque la goutte s'étale davantage sur la surface. Cette étude illustre donc la relation qui existe entre morphologie et propriété.

A pH 4 et 6, les valeurs d'angle de contact sont comprises entre 80 et 60°, et les valeurs de conductivité entre 7 et 20 mS/cm. Pour le revêtement élaboré à pH 8, la valeur d'angle de contact est d'environ 30°, et la conductivité est de 30 à 40 mS/cm. La valeur du pH de l'électrolyte impacte donc fortement la morphologie de surface du revêtement de polypyrrole, et ainsi ses propriétés.

Des films polymères sont ensuite réalisés à partir d'un électrolyte contenant 0,1 g/L ou 1,0 g/L de particules de PMMA anioniques ou cationiques, et ce pour différents pH. Les épaisseurs obtenues suivant les différents électrolytes sont consignées dans le Tableau 2-5.

Tableau 2-5 : Epaisseur des revêtements de PPy composites en fonction du pH de l'électrolyte.

Type et concentration en particules	pH de l'électrolyte	Epaisseur du revêtement (μm)
Anionique, 0,1 g/L	4	3,1 +/- 0,2
	6	5,1 +/- 0,3
	8	5,4 +/- 0,2
Anionique, 1,0 g/L	4	6,2 +/- 0,2
	6	7,5 +/- 1,4
	8	8,1 +/- 1,4
Cationique, 0,1 g/L	4	5,6 +/- 0,8
	6	6,9 +/- 0,1
	8	5,6 +/- 0,2
Cationique, 1,0 g/L	4	7,3 +/- 0,2
	6	6,7 +/- 1,0
	8	6,5 +/- 0,3

Pour un même électrolyte, les valeurs d'épaisseur des films sont moins dispersées suivant le pH d'élaboration des films par rapport aux revêtements de PPy purs. L'augmentation en concentration des particules semble entraîner une augmentation de l'épaisseur totale des revêtements. Etant donné les valeurs toujours très supérieures à la valeur calculée de $1\mu\text{m}$, les différences d'épaisseur des films sont toujours attribuées à des différences de compacité, qui semble cependant ici affectée par l'incorporation des particules.

Ces observations peuvent être mises en relation avec l'observation de la morphologie des revêtements obtenus en présence de particules anioniques à 0,1 g/L (Figure 2-39).

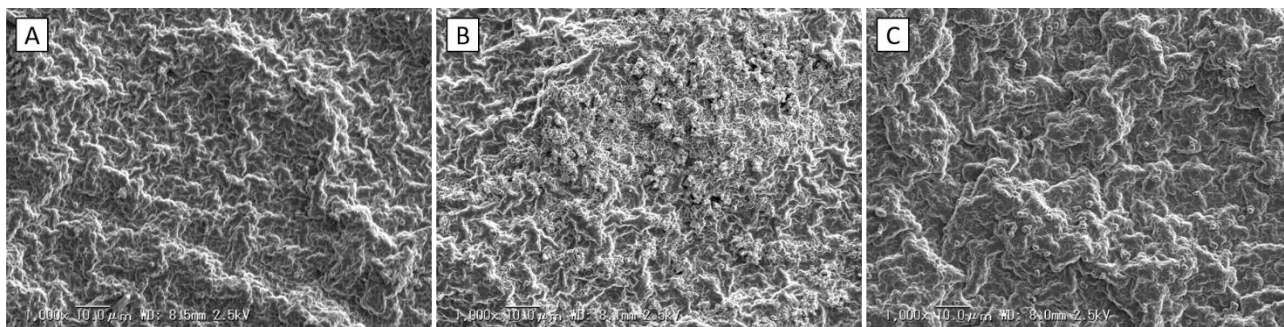


Figure 2-39 : Clichés MEB x1000 des films de polypyrrole/PMMA obtenus en présence de 0,1 g/L de particules anioniques à partir d'électrolytes à pH A :4, B :6, C :8.

Les films présentent des structures intermédiaires entre les structures granulaires et enchevêtrées observées précédemment et plus fines que celles des films de polypyrrole pur. La présence de petits nodules peut être remarquée, et ce plus particulièrement pour les revêtements élaborés à pH 6. Les morphologies de surface des films obtenus à partir d'un électrolyte contenant 1,0 g/L en particules anioniques sont présentées en Figure 2-40.

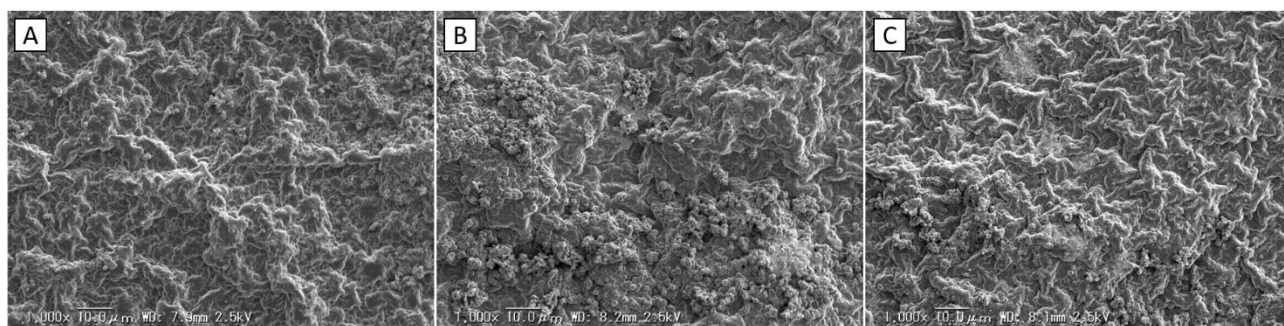


Figure 2-40 : Clichés MEB x1000 des films de polypyrrole/PMMA obtenus en présence de 1,0 g/L de particules anioniques à partir d'électrolytes à pH A :4, B :6, C :8.

Elles sont similaires à celles obtenues à partir d'électrolyte contenant 0,1 g/L de mêmes particules, mais avec une présence de nodules plus marquée. Ceci pourrait expliquer les épaisseurs plus importantes observées par rapport aux revêtements élaborés avec 0,1 g/L de particules anioniques.

Les images de surface des revêtements obtenus à partir d'un électrolyte contenant 0,1 g/L de particules cationiques sont présentées en Figure 2-41.

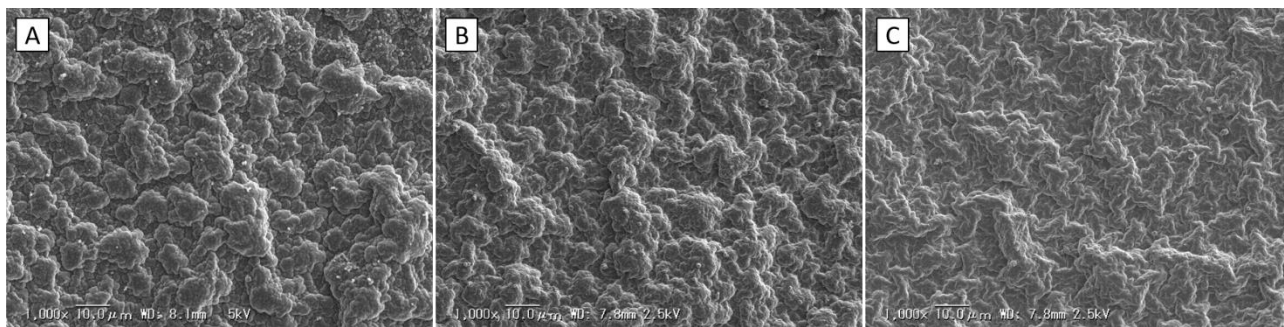


Figure 2-41 : Clichés MEB x1000 des films de polypyrrole/PMMA obtenus en présence de 0,1 g/L de particules cationiques à partir d'électrolytes à pH A :4, B :6, C :8.

A pH 4 et 6, les films présentent des morphologies semblables à celles des films de polypyrrole pur obtenus à pH 4, avec une structure granulaire. Les films composites obtenus à pH 4 présentent une structure légèrement plus fine que ceux élaborés à pH 6. La morphologie des dépôts composites obtenus à pH 8 est proche de celle des dépôts de polypyrrole purs obtenus à pH 6. Quelques nodules sont présents, à l'instar de ceux observés pour les dépôts composites obtenus à partir d'un électrolyte contenant des particules anioniques à 0,1 g/L. Leur présence est cependant moins marquée.

Les morphologies des revêtements composites obtenus à partir d'électrolytes contenant 1,0 g/L de particules cationiques sont présentées en Figure 2-42.

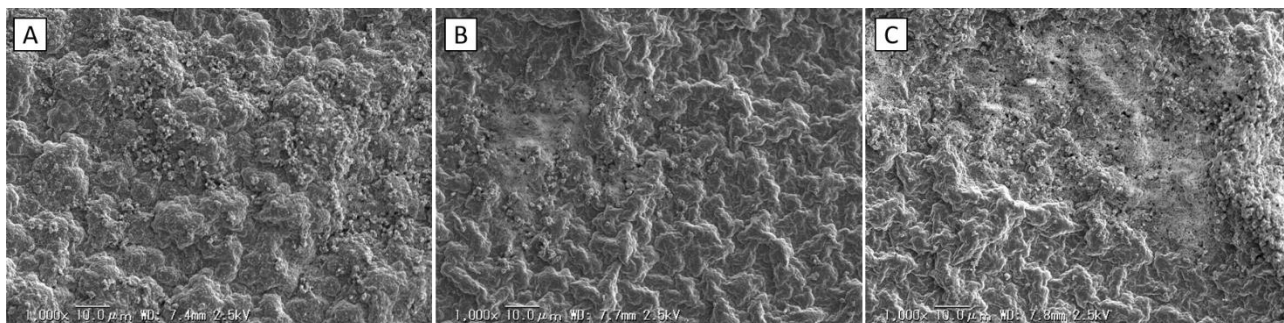


Figure 2-42 : Clichés MEB x1000 des films de polypyrrole/PMMA obtenus en présence de 1,0 g/L de particules cationiques à partir d'électrolytes à pH A :4, B :6, C :8.

A pH 4, les revêtements obtenus ont une morphologie de surface similaire à ceux obtenus à partir d'une concentration plus faible en particules au même pH. Un nombre plus important de nodules est néanmoins constaté pour la concentration en particules la plus élevée. Pour les films obtenus à pH 6 et 8 en présence de particules cationiques à 10 g/L, les morphologies sont similaires à celles obtenues dans les mêmes conditions pour les particules anioniques. La présence de nodules est dans tous les cas plus marquée qu'à une concentration plus faible en particules anioniques.

Ces observations prouvent que la présence de particules dans l'électrolyte et leur incorporation dans les films influent sur l'élaboration et la morphologie de surface des revêtements obtenus. Pour des concentrations plus élevées en particules à pH 6 et 8, la charge de surface des particules a moins d'influence sur la morphologie des revêtements. La présence des particules dans l'électrolyte à pH 8 ne permet pas l'obtention d'une structure enchevêtrée comme celle qui est obtenue en absence de particules.

Les différentes morphologies de surface des revêtements est observée en lien avec une modification des propriétés du dépôt, comme cela a pu être constaté pour les films de PPy purs. La conductivité et les valeurs d'angle de contact des films suivant le pH d'élaboration sont présentés en Figure 2-43.

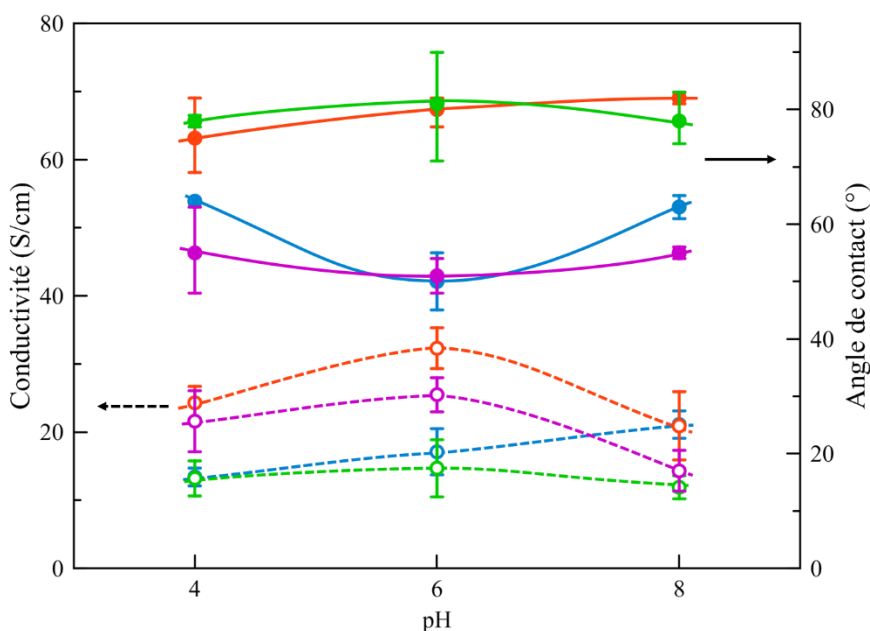


Figure 2-43 : Conductivité et angle de contact avec une goutte d'eau des films de PPy composites élaborés à différents pH. Conductivité : —○— 0,1 g/L anioniques, —○— 1,0 g/L anioniques, —○— 0,1 g/L cationiques, —○— 1,0 g/L cationiques. Angle de contact : —●— 0,1 g/L anioniques, —●— 1,0 g/L anioniques, —●— 0,1 g/L cationiques, —●— 1,0 g/L cationiques.

En termes de mouillabilité, les films composites élaborés à partir d'électrolytes contenant 0,1 g/L de particules anioniques (—●—) ou 1,0 g/L de particules cationiques (—●—) d'une part et 1,0 g/L de particules anioniques (—●—) ou 0,1 g/L de particules cationiques (—●—) d'autre part présentent des valeurs similaires. La première catégorie présente des valeurs d'angle de contact légèrement supérieure à celles obtenues avec les films de PPy pur élaborés à pH 4 et 6, et la seconde catégorie présente des valeurs légèrement inférieures. Aucun revêtement composite ne présente une aussi bonne mouillabilité que celle obtenue pour un film de PPy sans particules élaboré à pH 8 (angle de contact de 29°).

Concernant les valeurs de conductivité, les valeurs à pH 8, entre 12 et 25 S/cm, sont indépendantes du type de film obtenu en considérant les domaines d'incertitudes. Pour la conductivité des films élaborés à pH 4 ou 6, la concentration en particules dans l'électrolyte semble avoir une influence. En effet, à 1,0 g/L en particules anioniques ou cationiques, les films sont plus conducteurs (20-35 S/cm) que ceux obtenus en présence de 0,1 g/L en particules (10-20 S/cm). Comme pour la mouillabilité, les valeurs de conductivité sont moins élevées que celles du film de PPy sans particules élaboré à pH 8.

Le type de particules et leur concentration sont donc des paramètres influençant indépendamment la mouillabilité et la conductivité des revêtements électrodéposés. L'incorporation des particules ne permet pas d'obtenir de revêtements dont la morphologie de surface est semblable à celle du revêtement de PPy obtenu à pH 8. Ce dernier est le revêtement dont la mouillabilité et la conductivité sont les plus élevées par rapport à tous les revêtements de cette étude. Cependant, les revêtements élaborés à pH 6 en présence de 1,0 g/L en particules permettent de s'approcher des valeurs de conductivité de ce revêtement. Cette étude permet de montrer l'influence de l'ajout de particules dans un électrolyte permettant l'électrodéposition d'un monomère. La morphologie, les propriétés et le comportement des revêtements obtenus peuvent être très différents des revêtements de matrice pure dans des conditions par ailleurs équivalentes.

Conclusion

L'étude bibliographique a permis d'orienter la méthode de synthèse des particules de PMMA vers la polymérisation radicalaire à l'aide d'une polymérisation en suspension-dispersion ou en émulsion via émulsification acoustique séquentielle.

La première méthode, consistant à polymériser une solution saturée en MMA (15 g/L) dans un solvant où le PMMA est insoluble, il a été possible d'obtenir des taux de conversion du monomère de 1 et des particules monodisperses en taille. Cette étude a également permis de voir que la vitesse de refroidissement impacte de manière significative la taille des particules synthétisées. Le mode de refroidissement (à l'air libre ou sous un débit d'eau) permet ainsi de moduler la taille des particules obtenues.

Concernant la seconde méthode, une étude de la formation de l'émulsion et de sa stabilité a été réalisée. Une sonication basse fréquence permet de former une émulsion de MMA dans l'eau qui déphase très rapidement après arrêt de la sonication. Après un temps de déphasage de 10 min, une solution dont la concentration en MMA est plus élevée que sa limite naturelle de solubilité est obtenue (environ 22 g/L). Les sonications suivantes à 580 puis 858 kHz entraînent la diminution du taux d'émulsification d'une partie du MMA dans la solution, jusqu'à ce que sa concentration corresponde à sa limite de solubilité. Cette concentration n'est atteinte qu'après un temps de déphasage après sonication basse fréquence de plusieurs heures. Une sonication supplémentaire à 1138 kHz resolubilise le monomère désémulsifié pendant les sonications à 580 puis 858 kHz. L'évolution de la taille des particules suit celle des rendements, qui sont directement liés à la quantité de MMA dans la solution.

L'utilisation d'un autre amorceur, l'AIBA, permet de diminuer la taille des particules obtenues, que l'amorçage soit réalisé par thermo-initiation ou photo-initiation. L'utilisation d'un tensioactif solubilisant, le Tween 20, permet une émulsification totale du MMA à 10 % en masse. La conversion du monomère n'est cependant pas totale, et plusieurs populations de particules en tailles sont obtenues, ce qui n'est pas en adéquation avec les besoins de la suite du projet. La diminution de la quantité initiale de MMA à 2,5 % permet en présence de tensioactif d'obtenir des particules monodisperses en taille avec des rendements plus importants et un taux de conversion du monomère de 1 pour un amorçage thermique avec l'APS et l'AIBA.

Dans cette partie, la synthèse de particules polymères a donc pu être réalisée en adéquation avec le cahier des charges concernant leur propriétés et leur conditionnement.

Enfin, des revêtements de polypyrrole ont été synthétisés par électropolymérisation à pH 4 ; 6 ou 8 en absence ou en présence de particules de PMMA anioniques ou cationiques pour une concentration de 0,1 et 1 g/L. Il a alors été vérifié que la morphologie et les propriétés du film (mouillabilité et conductivité) sont impactées par l'incorporation des particules et par leur concentration en solution, en lien avec leur propriétés électrocinétiques.

Bibliographie

1. Aubineau, C., Audebert, R. & Champetier, G., 1905-1980 (viaf)2531968. *Les polymères organiques*. (Paris : PUF, 1974).
2. Hamley, I. W. *Introduction to soft matter: polymers, colloids amphiphiles, and liquid crystals*. (Wiley, 2000).
3. Fontanille, M. & Gnanou, Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*. (Dunod, 2014).
4. Thickett, S. C. & Gilbert, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer* **48**, 6965–6991 (2007).
5. He, G., Pan, Q. & Rempel, G. L. Synthesis of poly (methyl methacrylate) nanosize particles by differential microemulsion polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 585–588 (2003).
6. He, G. & Pan, Q. Synthesis of Polystyrene and Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1545–1548 (2004).
7. Chen, W., Liu, X., Liu, Y., Bang, Y. & Kim, H.-I. Synthesis of PMMA and PMMA/PS nanoparticles by microemulsion polymerization with a new vapor monomer feeding system. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **364**, 145–150 (2010).
8. Camli, S. T., Buyukserin, F., Balci, O. & Budak, G. G. Size controlled synthesis of sub-100 nm monodisperse poly(methylmethacrylate) nanoparticles using surfactant-free emulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **344**, 528–532 (2010).
9. Camli, S. T., Buyukserin, F., Yavuz, M. S. & Budak, G. G. Fine-tuning of functional poly(methylmethacrylate) nanoparticle size at the sub-100nm scale using surfactant-free emulsion polymerization. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **366**, 141–146 (2010).
10. Li, M. K. & Fogler, H. S. Acoustic emulsification. Part 1. The instability of the oil-water interface to form the initial droplets. *J. Fluid Mech.* **88**, 499–511 (1978).
11. Li, M. K. & Fogler, H. S. Acoustic emulsification. Part 2. Breakup of the large primary oil droplets in a water medium. *J. Fluid Mech.* **88**, 513–528 (1978).
12. Reddy, S. R. & Fogler, H. S. Emulsion stability of acoustically formed emulsions. *J. Phys. Chem.* **84**, 1570–1575 (1980).
13. Abismail, B., Canselier, J. P., Wilhelm, A. M., Delmas, H. & Gourdon, C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrason. Sonochem.* **6**, 75–83 (1999).
14. Asami, R., Atobe, M. & Fuchigami, T. Electropolymerization of an Immiscible Monomer in Aqueous Electrolytes Using Acoustic Emulsification. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13160–13161 (2005).
15. Nagatomo, D., Horie, T., Hongo, C. & Ohmura, N. Effect of ultrasonic pretreatment on emulsion polymerization of styrene. *Ultrason. Sonochem.* **31**, 337–341 (2016).
16. Nakabayashi, K., Fuchigami, T. & Atobe, M. Tandem acoustic emulsion, an effective tool for the electrosynthesis of highly transparent and conductive polymer films. *Electrochimica Acta* **110**, 593–598 (2013).
17. Hirai, Y., Nakabayashi, K., Kojima, M. & Atobe, M. Size-controlled spherical polymer nanoparticles: Synthesis with tandem acoustic emulsification followed by soap-free emulsion polymerization and one-step fabrication of colloidal crystal films of various colors. *Ultrason. Sonochem.* **21**, 1921–1927 (2014).
18. Nakabayashi, K., Kojima, M., Inagi, S., Hirai, Y. & Atobe, M. Size-Controlled Synthesis of Polymer Nanoparticles with Tandem Acoustic Emulsification Followed by Soap-Free Emulsion Polymerization. *ACS Macro Lett.* **2**, 482–484 (2013).

19. Hirai, Y., Koshino, M., Matsumura, Y. & Atobe, M. Synthesis of Spherical Polymer Nanoparticles Reflecting Size of Monomer Droplets Formed by Tandem Acoustic Emulsification. *Chem. Lett.* **44**, 1584–1585 (2015).
20. Contamine, R. F., Wilhelm, A. M., Berlan, J. & Delmas, H. Power measurement in sonochemistry. *Ultrason. Sonochem.* **2**, S43–S47 (1995).
21. Hamidi, H., Mohammadian, E., Asadullah, M., Azdarpour, A. & Rafati, R. Effect of ultrasound radiation duration on emulsification and demulsification of paraffin oil and surfactant solution/brine using Hele-shaw models. *Ultrason. Sonochem.* **26**, 428–436 (2015).
22. Antes, F. G. *et al.* Feasibility of low frequency ultrasound for water removal from crude oil emulsions. *Ultrason. Sonochem.* **25**, 70–75 (2015).
23. Bowling, B. R. Breaking petroleum emulsions, US2257997A, 1941.
24. Srinivas, N. D., Barhate, R. S., Raghavarao, K. S. M. S. & Todd, P. Acoustic field assisted enhanced demixing of aqueous two-phase systems. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Gen. Subj.* **1524**, 38–44 (2000).
25. Griffin, W. C. Classification of surface-active agents by "HLB". *J Soc Cosmet Chem* **1**, 311–326 (1949).
26. Telford, A. M., Pham, B. T. T., Neto, C. & Hawke, B. S. Micron-sized polystyrene particles by surfactant-free emulsion polymerization in air: Synthesis and mechanism. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **51**, 3997–4002 (2013).
27. Shi, L., Sun, C. & Liu, W. Electrodeposited nickel–cobalt composite coating containing MoS₂. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 6880–6885 (2008).
28. Liu, B., Fu, Z., Zhang, M. & Zhang, H. Preparation of monodisperse, sub-micrometer polymer particles by one-step emulsion polymerization under particle coagulation. *Colloid Polym. Sci.* **294**, 787–793 (2016).
29. Taouil, A. E. Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs, thèse, Université de Franche-Comté, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00839877>
30. Et Taouil, A., Lallemand, F., Hihn, J. Y. & Blondeau-Patissier, V. Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation. *Ultrason. Sonochem.* **18**, 907–910 (2011).
31. Et Taouil, A. *et al.* Relation between structure and ions mobility in polypyrrole electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation. *Electrochimica Acta* **58**, 67–75 (2011).
32. Dejeu, J. *et al.* Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique. *Synth. Met.* **160**, 2540–2545 (2010).

CHAPITRE 3

ELABORATION DES REVETEMENTS ELECTROLYTIQUES COMPOSITES A MATRICE DE ZINC

Introduction

Dans cette partie, l'étude de l'élaboration des revêtements composites est menée. Elle concerne l'élaboration de revêtements composites zinc-PMMA (Zn-PMMA), zinc-SiO₂, (Zn-SiO₂) et zinc-PMMA/SiO₂ (Zn-PMMA/SiO₂). Pour ce faire, une analyse des modèles de l'incorporation électrolytique est menée, afin de choisir quels paramètres peuvent être déterminant pour la codéposition de particules dans une matrice métallique.

Ensuite, la conception de la cellule électrochimique est réalisée. L'hydrodynamique ressortant comme un paramètre prépondérant dans l'incorporation de particules dans une matrice électrodéposée, l'utilisation d'une convection mécanique ou via irradiation ultrasonore de la cathode est envisagée. Pour ce faire, la calibration de la convection hydrodynamique au niveau de la cathode est réalisée. Une étude électrochimique des électrolytes est ensuite proposée. Elle vise à évaluer les interactions entre les particules et l'électrode polarisée négativement. En parallèle, une étude de stabilité colloïdale des particules dans l'électrolyte est réalisée.

Des revêtements composites sont ensuite élaborés. Enfin, l'impact des conditions de dépôt sur l'incorporation des particules, la morphologie des revêtements, ainsi que sur leur microstructure est évaluées.

3.1. Détermination des paramètres régissant l'incorporation électrolytique de particules et choix de l'électrolyte

Le Chapitre 01 a permis de mettre en évidence un nombre conséquent de paramètres permettant d'ajuster le taux d'incorporation de particules lors de l'électrodéposition d'un métal. Afin de mieux cibler les paramètres clés, il est possible de s'appuyer sur le modèle de Guglielmi[1].

Ce modèle est développé à partir de la comparaison des isothermes d'adsorption décrits par Langmuir[2–5]. Dans ces travaux, l'adsorption d'espèces se déroule en formant une monocouche, jusqu'à saturation de la surface à partir d'une certaine pression (adsorption de gaz), ou d'une certaine concentration (adsorption d'espèces en solution), et décrit donc un comportement asymptotique suivant la fonction du type :

$$y = \frac{kC}{1+kC} \quad 3-1$$

Avec y , la quantité d'espèces adsorbées (en g d'espèces adsorbées par gramme de substrat) k : coefficient d'adsorption décrivant l'affinité entre l'adsorbé et le substrat (m^3/mol), C : concentration de l'espèce s'adsorbant (mol/m^3). Guglielmi a observé un comportement similaire pour l'incorporation de particules de TiO_2 dans des revêtements de Nickel élaborés à partir d'un électrolyte au sulfamate (Figure 1-10). Il a pour ce système observé que le taux d'incorporation des particules diminue avec l'augmentation de la densité de courant.

Avec son modèle, Guglielmi suppose que les particules sont incorporées selon deux étapes. Lors de la première, les particules sont adsorbées faiblement à la surface de la cathode. Ainsi, il définit la fraction de la surface θ occupée par les particules déjà figées dans le dépôt (Equation 3-2), et la fraction de surface σ sur laquelle des particules faiblement adsorbées sont présentes (Equation 3-3).

$$\theta = \frac{S_i}{S} \quad 3-2$$

$$\sigma = \frac{S_a}{S} \quad 3-3$$

Avec : θ la fraction de surface occupée par des particules incorporées, S_i la surface occupée par les particules incorporées, S la surface de l'électrode de travail, σ la fraction de surface occupée par des particules faiblement adsorbées et S_a la surface occupée par les particules faiblement adsorbées.

En reprenant les observations de Langmuir, Guglielmi exprime σ en fonction de C_p , la concentration volumique de particules dans l'électrolyte, en corrigeant l'équation d'un facteur $(1-\theta)$ (Equation 3-4).

$$\sigma = \frac{k.C_p}{1+k.C_p} \cdot (1 - \theta) \quad 3-4$$

Avec : C_p la fraction volumique des particules dans l'électrolyte.

Au cours de la seconde étape, les particules sont incorporées dans le revêtement par réduction des cations métalliques au voisinage des particules. La vitesse d'incorporation des particules est alors proportionnelle à σ . Le modèle considère que le processus d'adsorption forte des particules est lié à la croissance du dépôt à l'interface particule/revêtement, il introduit donc une dépendance électronique. Pour en rendre compte, une analogie est faite avec la relation de Tafel. Elle décrit les processus à l'électrode aux fortes surtensions, dans le cas limite de description de l'évolution de la densité de courant en fonction de la surtension développée par Butler-Volmer. Un facteur exponentiel comprenant la valeur de la surtension appliquée est donc introduit (Equation 3-5).

$$\frac{dV_p}{dt} = \sigma \cdot v_0 \cdot e^{B \cdot \eta} \quad 3-5$$

Avec : dV_p/dt la vitesse d'incorporation des particules volumiques (m^3/s), V_p le volume de particules (en m^3) incorporées ou fortement adsorbées sur une surface de 1 cm^2 , η la surtension (V) et v_0 et B , des constantes. Pendant ce processus, le volume de métal déposé augmente lui aussi, et est calculé grâce à la relation de Faraday (Equation 3-6). La fraction volumique de particules dans le dépôt est reliée aux vitesses d'inclusion des particules et de formation du dépôt (Equation 3-7).

$$\frac{dV_m}{dt} = \frac{J.M_m}{z.F.\rho_m} \quad 3-6$$

Avec : dV_m/dt la vitesse d'électrocristallisation volumique du métal (m^3/s), V_m le volume de métal déposé sur une surface de 1 cm^2 (m^3), J la densité de courant appliquée (A/m^2), ρ_m la masse volumique du métal déposé (kg/m^3) et M_m : masse molaire du métal déposé (kg/mol).

$$\alpha = \frac{dV_p/dt}{dV/dt} \quad 3-7$$

Avec α la fraction volumique de particules dans le dépôt, V le volume de revêtement déposé sur une surface de 1 cm^2 (m^3), dV/dt la vitesse volumique d'élaboration du dépôt (m^3/s).

De plus la vitesse d'élaboration du revêtement est égale à la vitesse d'inclusion des particules et à la vitesse d'électrocristallisation du métal (Equation 3-8).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_m}{dt} + \frac{dV_p}{dt} \quad 3-8$$

En utilisant les équation 3-7 et 3-8, il est possible de relier la vitesse de formation du dépôt au taux d'incorporation des particules (Equation 3-9).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{J.M_m}{z.F.\rho_m.(1-\alpha)} \quad 3-9$$

Ensuite, Guglielmi utilise la relation de Butler-Volmer sous la forme de celle de Tafel pour calculer la densité de courant corrigée par la fraction surfacique des particules fortement adsorbées ou partiellement incluses dans le revêtement (Equation 3-10).

$$J = (1 - \theta).J_0.e^{A.\eta} \quad 3-10$$

Avec J_0 la densité de courant d'échange (A/m^2). En réinjectant l'équation 3-10 dans l'équation 3-9, la vitesse volumique de formation du dépôt est reliée à θ et à J_0 (Equation 3-11).

$$\alpha = \frac{M_m.J_0.e^{A.\eta}.(1-\theta)}{z.F.\rho_m.(1-\alpha)} \quad 3-11$$

En combinant les équations 3-5, 3-7 et 3-11, l'Equation 3-12 est obtenue.

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{z.F.\rho_m.v_0}{J_0.M_m}.e^{(B-A)\eta}.\frac{k.C_p}{1+k.C_p} \quad 3-12$$

Si la valeur de α devant 1 est considérée faible, la forme finale du modèle est obtenue (Equation 3-13).

$$\frac{C_p}{\alpha} = \frac{J_0.M_m}{z.F.\rho_m.v_0}.e^{(A-B)\eta}.\left(\frac{1}{k} + C_p\right) \quad 3-13$$

Comme énoncé dans le chapitre 01, le point faible de ce modèle et ses dérivés réside dans le grand nombre de constantes à déterminer. De plus, il a été mis au point à partir d'électrolytes extrêmement concentrés en particules (jusqu'à 3000 g/L de particules de dioxyde de titane pour un système Ni/TiO₂), alors que la majorité des études n'en introduisent que 1 à 50 g/L[6–22]. Or, l'augmentation de la concentration en particules dans ces concentrations ne constitue pas un levier particulier dans l'augmentation de leur incorporation [6,10,22,23]. L'hydrodynamique semble au contraire jouer de manière prépondérante sur l'incorporation des particules dans la matrice métallique dans les études qui en font mention [7,9,22,24,25]. Dans le cas des revêtements effectués sur électrode tournante, Fransaer et al. ont montré l'importance des différences de forces tangentielle au niveau de la cathode sur l'incorporation des particules [26].

Pour le présent travail, la concentration sera maintenue constante, de même que l'intensité de la convection au niveau de la cathode. Les conditions hydrodynamiques seront cependant modifiées par l'utilisation de différentes sources d'agitation. L'agitation au niveau de la cathode sera en effet assurée soit par sa rotation, soit par une irradiation ultrasonore à différentes fréquences.

Dans les travaux de Guglielmi et d'autres s'y rapportant, l'augmentation de la densité de courant entraîne une baisse de l'incorporation des particules[1,6,22]. Pour d'autres études, l'augmentation de la densité de courant favorise l'incorporation de particules[16], et il existe un optimum de densité de courant [9,27,28]. Les densités de courant utilisées sont le plus souvent comprises entre 1 et 10 A/dm².

Certaines études se sont attachées à l'importance des propriétés de surface des particules à incorporer. En effet, pour que les particules soient transportées à la cathode par électrophorèse, elles doivent soit présenter une charge de surface positive, soit pouvoir adsorber des cations métalliques à réduire à leur surface. Or, si la charge des particules minérales est généralement modulable en fonction du pH, ce dernier paramètre n'est souvent ajustable que dans une plage restreinte pour un type d'électrolyte donné. Grâce aux travaux menés dans le chapitre précédent, il sera possible d'étudier l'influence de la charge d'une particule sur son incorporation et sur les propriétés du revêtement qui en découlent à iso conditions, pour un électrolyte dont le pH est compris entre 3 et 6.

L'électrolyte de zingage idéal doit donc être un électrolyte permettant l'utilisation de densités de courant dans une plage de 1 à 10 A/dm², et fonctionnant à pH légèrement acide. Afin de limiter l'agrégation des particules, le contre-ion du sel de zinc doit être de la plus faible valence possible, afin de réduire la force ionique de la solution.

L'électrolyte de zingage au chlorure de potassium est donc tout indiqué puisqu'il permet d'utiliser des densités de courant allant jusqu'à 10 A/dm² sous un pH de 4,5 à 5, et est exempt d'anions multivalents. De plus, il s'agit d'une base robuste pour la formulation d'électrolytes de zingage acides industriels. La composition retenue est donnée dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Composition de l'électrolyte de zinc utilisé.

Constituants	Concentration (g/L)
H ₃ BO ₃ (g/L)	15
KCl (g/L)	215
ZnCl ₂ (g/L)	75

3.2. Conception de la cellule électrochimique et dispersion des particules dans l'électrolyte

3.2.1. Présentation de la cellule électrochimique

Ce chapitre vise à élaborer des revêtements de zinc composites à partir de différents électrolytes (nature, et/ou signe des particules) et de différentes sources de convection hydrodynamique de même intensité, et ce pour une gamme de densité de courant de 1 à 10 A/dm².

Les différentes conditions hydrodynamiques sont apportées par une convection au niveau de la cathode assurée par sa propre rotation, ou par irradiation ultrasonore. Dans ce dernier cas, la manière la plus adéquate est de procéder à une sonication en vis-à-vis. Pour ce faire, il a été décidé d'utiliser une cellule identique à celles utilisées dans le cadre de la synthèse des particules via émulsification acoustique séquentielle.

L'avantage est de pouvoir réaliser une irradiation de la cathode par le bas, en plaçant l'électrode de travail à une certaine distance du transducteur. L'anode doit donc être placée entre la surface émettrice des ultrasons et la cathode.

Afin de standardiser les manipulations, l'électrode de travail est placée à une distance toujours identique du fond de la cellule, de manière à figer la distance transducteur ultrasonore-cathode. Ceci correspond à une distance entre l'embout du transducteur basse fréquence 20 kHz et la cathode de 7,5 cm, soit une longueur d'onde dans l'eau. Pour le transducteur multi haute fréquence, celui-ci constituant le fond de la cellule, la distance transducteur/cathode est de 13,75 cm, correspondant respectivement pour les fréquences de 580 kHz, 858 kHz et 1138 kHz à 53,17 longueurs d'onde, 78,66 longueurs d'onde et 104,32 longueurs d'onde. Pour ces fréquences, l'onde est rapidement atténuée par absorption acoustique par le milieu, ces valeurs sont donc moins sensibles en considérant la distance transducteur/électrode. Un schéma de la cellule est donné en Figure 3-1.

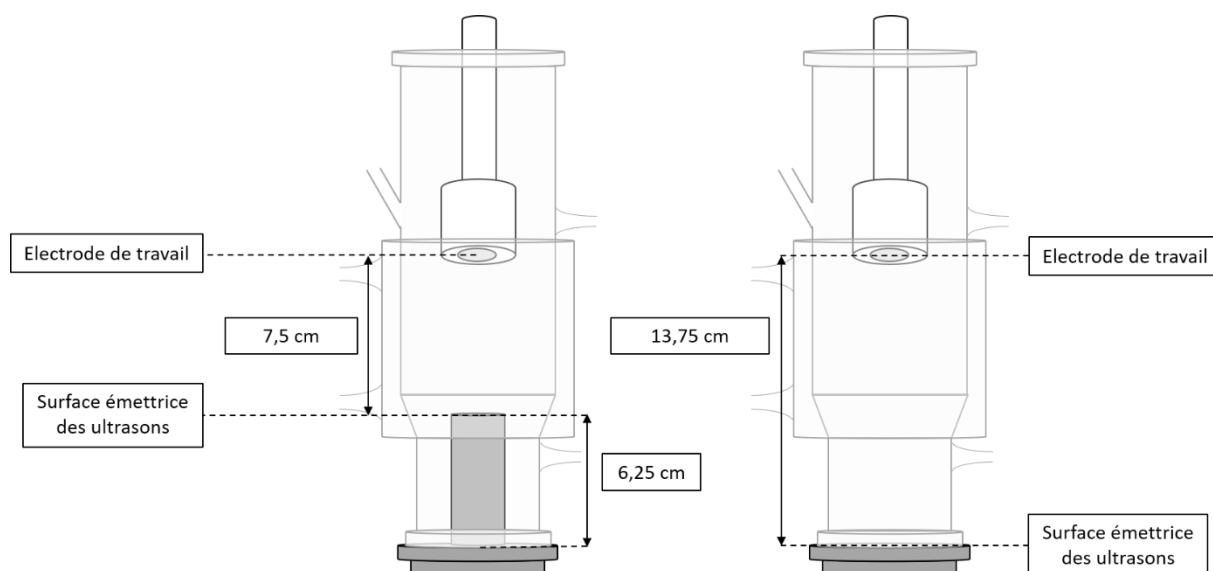


Figure 3-1 : Schéma des cellules électrochimiques montées en configuration hydrodynamique ultrasonore. Gauche : irradiation ultrasonore basse fréquence. Droite : irradiation ultrasonore haute fréquence.

Pour pouvoir comparer la contribution de l'irradiation de la cathode, le niveau de convection devra être calibré à partir de la puissance ultrasonore injectée dans le système. Une vitesse de rotation fournissant un niveau de convection équivalent sera déterminée pour pouvoir comparer les résultats à une agitation mécanique. La méthode de calibration sera détaillée dans une des sections ultérieures.

L'électrode de travail sera tout au long de l'étude un disque d'acier de type DC-01. Les disques proviennent de la société Masson's Steel, et sont livrés électrozingués pour garantir leur protection avant utilisation. Les disques sont d'un diamètre de 25 mm. Ils sont placés dans un cylindre fileté en polytétrafluoroéthylène. Ce cylindre est vissable à une autre pièce du même matériau adapté à l'extrémité d'une barre de laiton reliée à un moteur via un palier de mercure, permettant la rotation de l'ensemble. Le moteur est piloté par une unité permettant sa mise en rotation.

Les contre-électrodes utilisées sont fabriquées en interne soit à partir d'une tôle de zinc découpée (réalisation des dépôts et tracé des courbes électrochimiques à partir de solutions contenant des sels de zinc), soit à partir d'une grille de titane platiné (tracé des courbes électrochimiques à partir de solutions ne contenant pas de sel de zinc). Un schéma de réalisation des contre électrodes et des photographies sont données en Figure 3-2 et Figure 3-3.

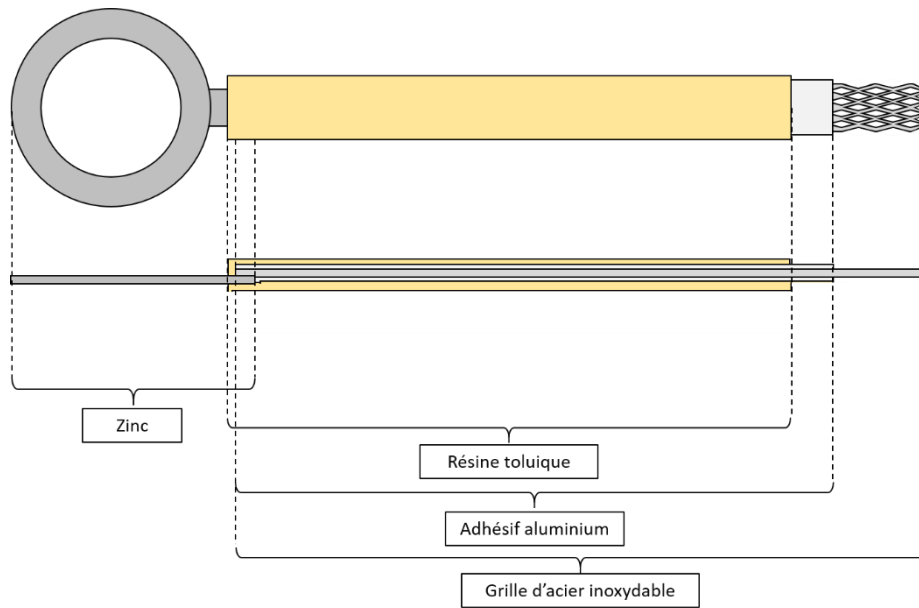


Figure 3-2 : Schéma de réalisation des contre électrodes. Exemple d'une contre électrode à surface active de zinc.

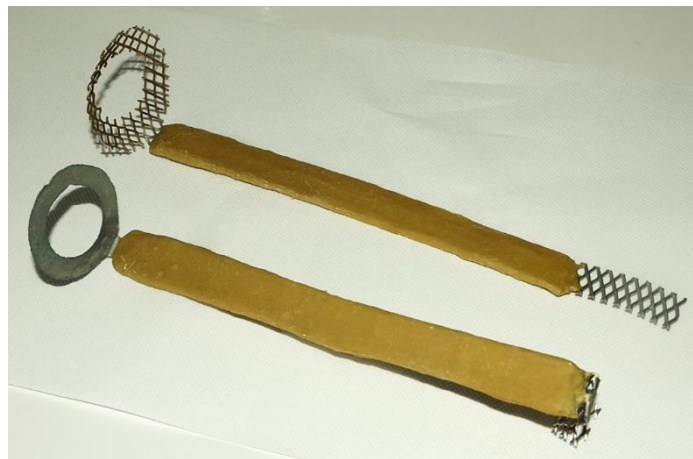


Figure 3-3 : Photographie des contre-électrodes réalisées en interne. La surface active de l'électrode supérieure est composée d'une grille de titane platiné, et celle de l'électrode inférieure de zinc.

La partie active est découpée de manière à interférer le moins possible avec l'onde ultrasonore. La terminaison du matériau en contact avec la solution est collée à une plaque de grille d'acier inoxydable à l'aide d'un ruban adhésif en aluminium. La partie immergée dans la cellule est recouverte d'une résine toluïque développée pour pouvoir être immergée dans les électrolytes de traitement de surface.

Les expérimentations sont pilotées par un potentiostat pour les études électrochimiques des électrolytes et de la convection hydrodynamique (Biologic SP-300), ou par un redresseur de courant pour la réalisation des dépôts (Micronics Labpulse). Un schéma et une photographie de la cellule complète dans sa configuration dédiée à l'électrochimie sont montrés en Figure 3-4.

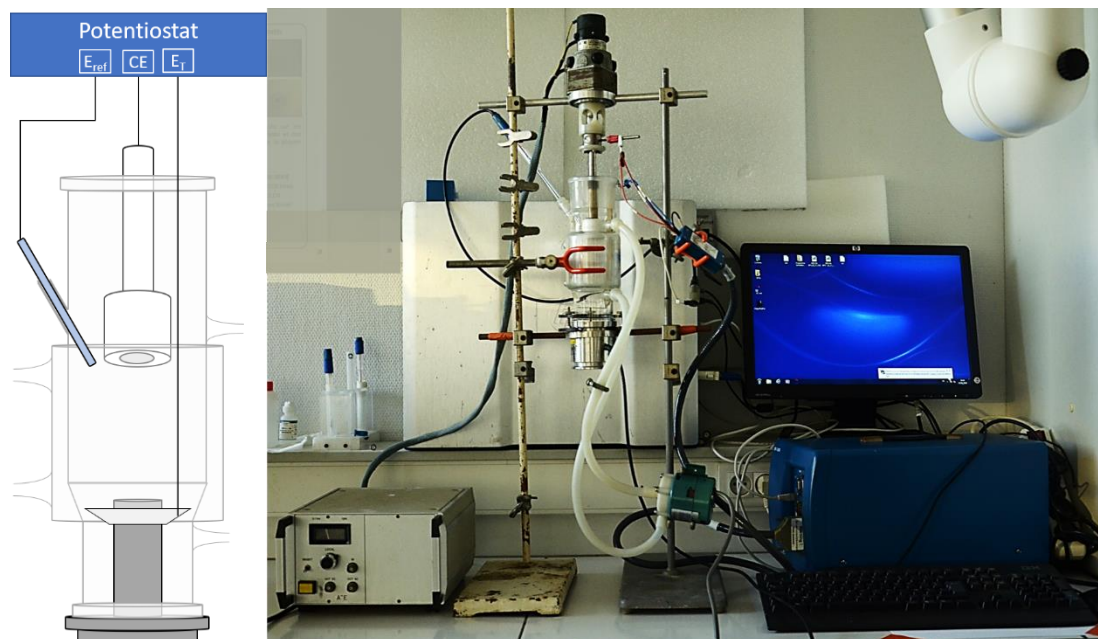
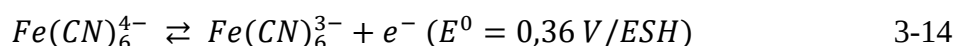


Figure 3-4 : A gauche, schéma de la cellule de dépôt. A droite, photographie du dispositif complet.

3.2.2. Calibration des conditions hydrodynamiques

Afin de pouvoir comparer la contribution des phénomènes ultrasonores à une convection mécanique conventionnelle, il convient de quantifier toutes les sources d'agitation utilisées. Une méthode consiste à uniformiser les vitesses d'agitation locales par mesure électrochimique. Il s'agit de mesurer les courants limites de diffusion d'un couple oxydant/réducteur présent en faible concentration, et dont les demi-réactions sont rapides et réversibles. C'est le cas du couple ferri/ferro cyanure (Equation 3-14).



Le courant limite de diffusion correspond au courant mesuré dans un domaine de potentiel où les espèces électroactives sont consommées dès leur migration à la cathode, et où la réaction est limitée par leur diffusion. Dans ce domaine de potentiel, le courant varie très peu. Les travaux de Pollet-Hihn ont permis de relier la convection hydrodynamique à une vitesse du fluide normale à l'électrode, et ont ainsi développé le concept de vitesse équivalente [29]. En s'appuyant sur ces travaux, Nevers *et al.* sont ainsi parvenus à déterminer les paramètres de sonication et de rotation de leur électrode permettant séparément d'obtenir les mêmes courants limites de diffusion et ainsi des niveaux de convection identiques [30–32].

Afin de réaliser cette étude, il convient de tracer des courbes intensité-potentiel de la solution contenant le système redox adéquat. Les courants obtenus traduisent l'évolution des réactions au niveau de l'électrode de travail. Par convention, les courants négatifs correspondent à des réactions de réduction, comme l'élaboration d'un revêtement métallique à partir de la réduction du cation en solution correspondant, et les courants positifs à des réactions d'oxydation, comme la dissolution du métal constituant l'électrode.

La calibration est effectuée à partir d'une solution de ferricyanure de potassium et de ferrocyanure de potassium à des concentrations de 2,5 mmol/L en présence de 200 mmol/L d'hydroxyde de sodium. L'électrode de travail est un disque d'acier nickelé puis doré au laboratoire, enchâssé dans le dispositif présenté précédemment. La contre électrode en titane platinée est élaborée suivant la méthode décrite précédemment (3.2.1), l'électrode de référence utilisée est l'ECS. L'électrode de travail sera polarisée négativement, de manière à réaliser des courbes de voltaampérométrie cathodique, pour limiter une éventuelle attaque de l'or par les rares cyanures libres en solution. Un balayage cathodique de la solution est réalisé du potentiel d'abandon (0,186 V/ECS environ) jusqu'à un potentiel de -0,35 V/ECS à une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Premièrement, les réglages de puissance du transducteur haute fréquence sont ajustés pour chacune des trois fréquences disponibles pour faire coïncider le courant au plateau de diffusion (Figure 3-5). Pour les fréquences d'irradiation de 580, 858 et 1138 kHz, des puissances transmises respectives de 24,6 ; 41,2 et 57,1 W permettent d'obtenir les mêmes courants limites.

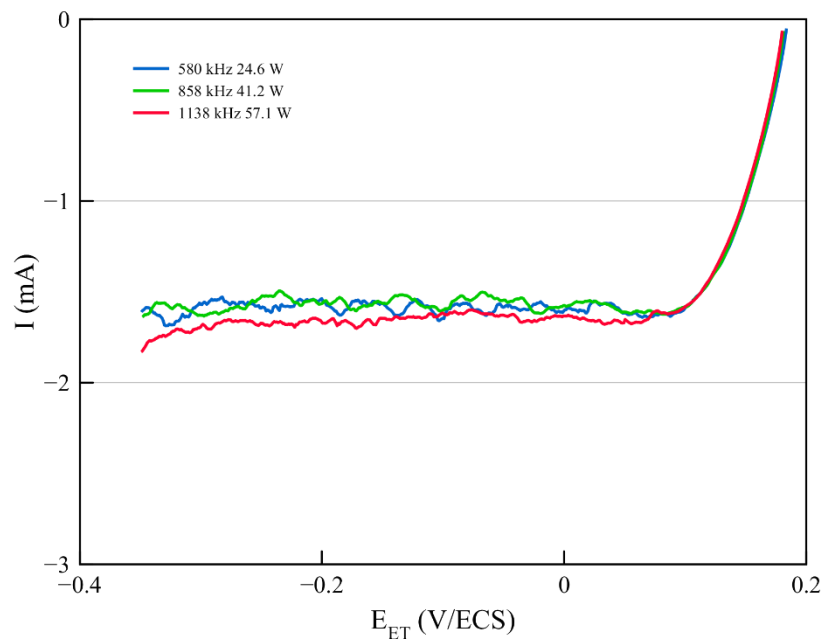


Figure 3-5 : Calibration de la convection hydrodynamique apportée par les différentes hautes fréquences ultrasonores.

Pour la calibration du courant limite et donc de la convection au voisinage de l'électrode amenée par une irradiation basse fréquence, un protocole spécifique doit être mis en place. En effet, même pour la plus faible puissance disponible, les courants limites de convection sont beaucoup plus importants que ceux obtenus précédemment (Figure 3-6).

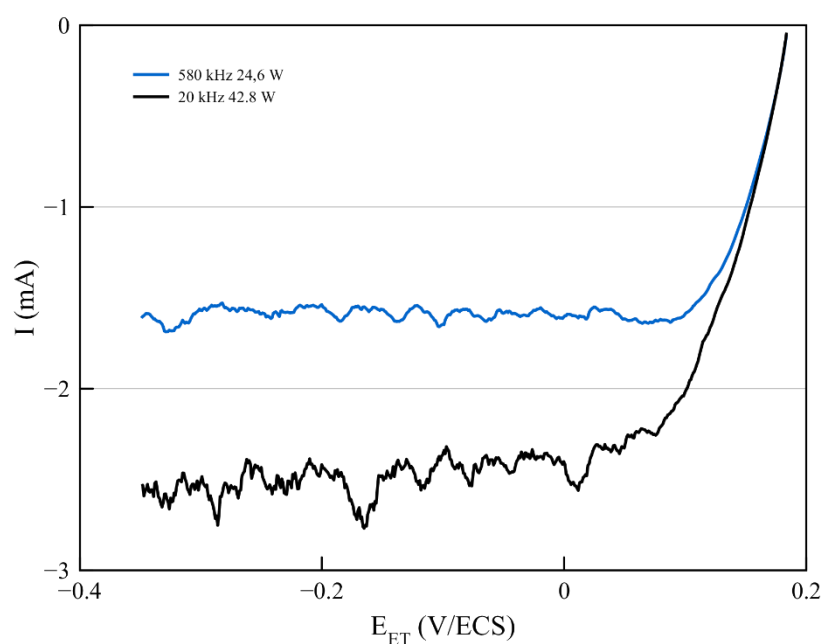


Figure 3-6: Comparaison du courant limite obtenu pour une irradiation à 580 kHz avec une irradiation ultrasonore basse fréquence de l'électrode de travail avec la plus faible puissance disponible.

Il est donc impossible de faire coïncider les niveaux de convection basse et haute fréquence. Pour pallier cette contrainte technique, une irradiation pulsée est appliquée. Le temps de cycle est très court devant le processus électrochimique relativement long d'élaboration d'un revêtement métallique par électrolyse de quelques micromètres (Figure 3-7).

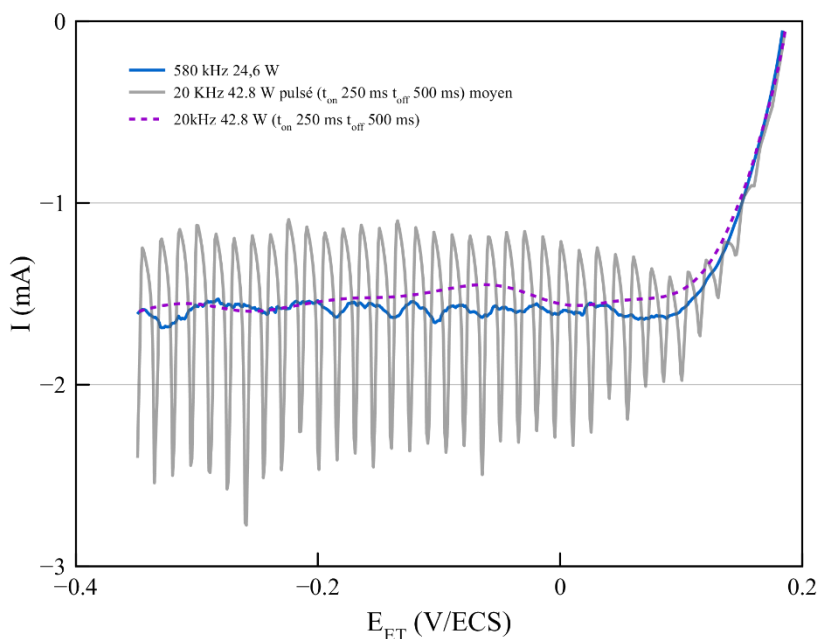


Figure 3-7 : Calibration de la convection hydrodynamique apportée par irradiation ultrasonore basse fréquence à 42,8 W pulsée (250 ms actif 500 ms inactif).

Après une série d'essais, l'irradiation de l'électrode de travail par une sonication 20 kHz à 42,8W en mode pulsé suivant un cycle 250 ms en mode irradiation et 500 ms en mode repos a été jugée satisfaisante. Pendant la partie propre à la sonication, le courant obtenu est important mais le temps de repos entraîne sa diminution à des valeurs inférieures, et ce pendant un laps de temps plus important. En traçant la droite de courant moyenne correspondante, un courant limite de diffusion proche de celui souhaité est atteint.

Concernant la vitesse de rotation de l'électrode permettant d'obtenir le même niveau de convection, il suffit de réaliser des essais à différentes vitesses jusqu'à faire coïncider le courant limite obtenu à la valeur requise (Figure 3-8).

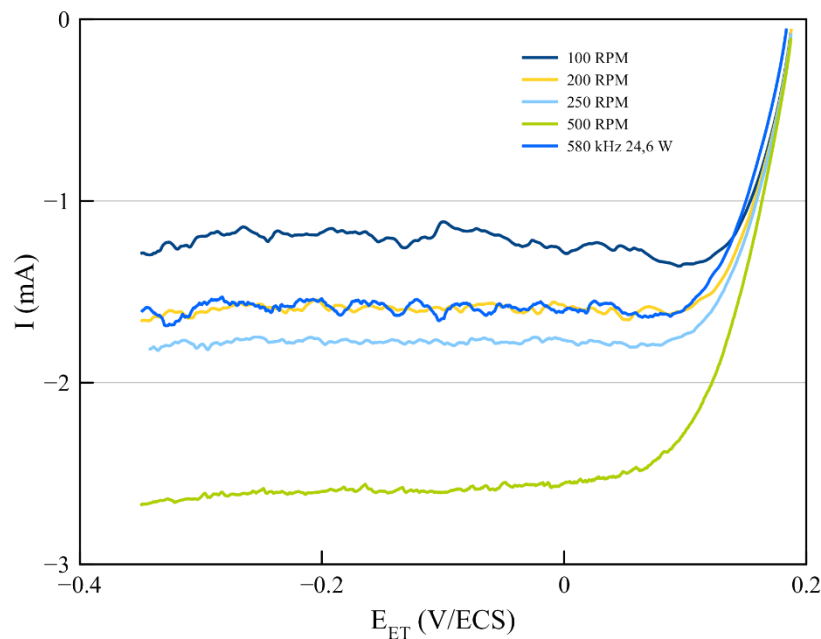


Figure 3-8 : Calibration de la vitesse de rotation de l'électrode.

Une vitesse de rotation de l'électrode de 200 rpm permet de satisfaire ces conditions. Afin de prévenir la sédimentation des particules dans l'électrolyte, une recirculation de celui-ci par pompage doit être mise en place. Le tracé des courbes intensité-potentiel dans les mêmes conditions que celles utilisées dans cette partie est donc réalisé, afin d'évaluer l'effet de l'adjonction de cette recirculation sur le courant limite de diffusion obtenu, pour une vitesse de pompage de 4 L/min (Figure 3-9).

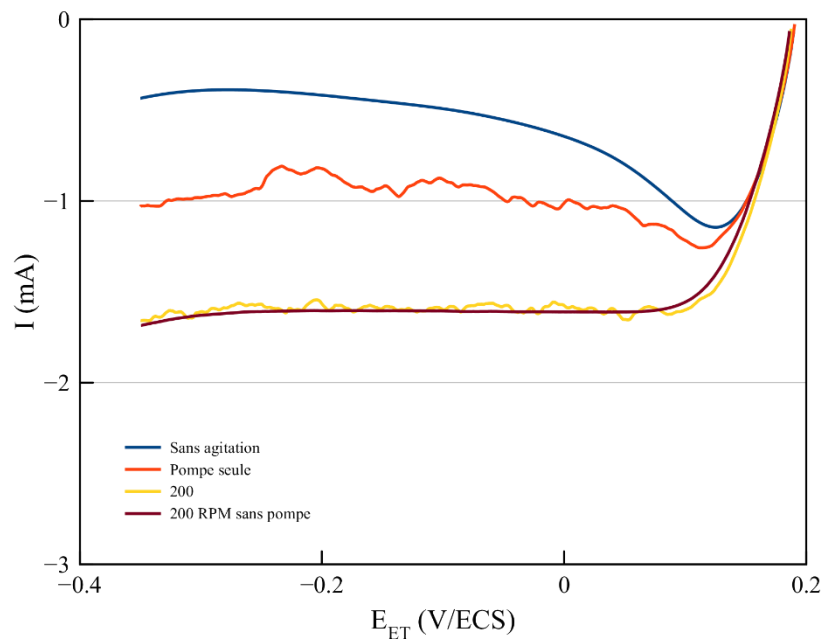


Figure 3-9 : Effet de la contribution d'un pompage sur le courant limite de diffusion en absence d'une autre source agitation et conjointement à une des conditions équivalentes déterminées précédemment.

Pour un système ne bénéficiant pas de source d'agitation supplémentaire, une recirculation par pompage augmente nettement la diffusion des espèces à l'électrode de travail. Cependant, dès qu'une autre source de convection au niveau de celle-ci existe, elle prédomine très largement sur la convection apportée par la recirculation de l'électrolyte. Ainsi, aucune différence n'est notable entre les courants au palier de diffusion pour une rotation de l'électrode à 200 rpm en présence ou en absence de la recirculation par pompage.

La Figure 3-10 représente les courbes de voltampérométrie pour les différents modes d'agitation calibrée qui seront utilisés dans cette étude.

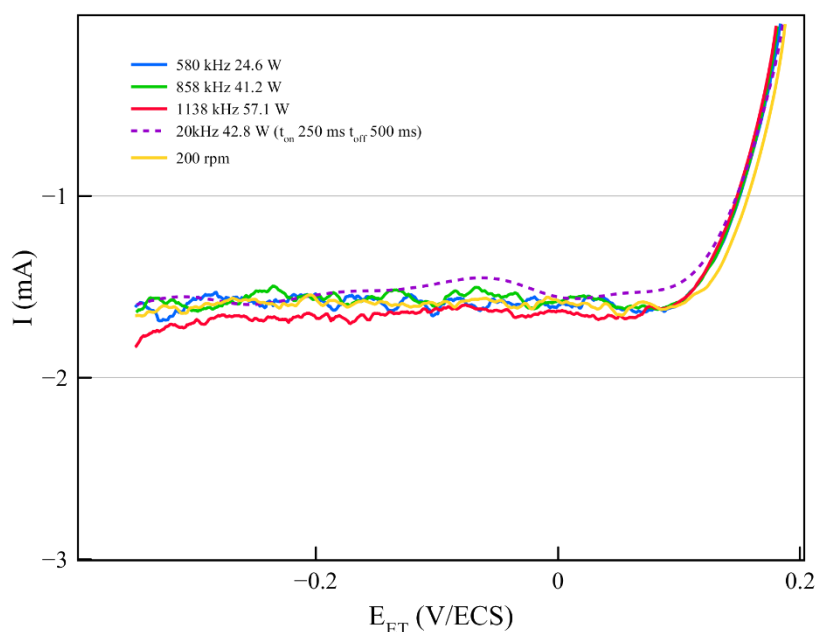


Figure 3-10 Courbes de voltampérométrie pour toutes les différentes conditions hydrodynamiques applicables calibrées.

3.2.3. Conditions de mise en suspension des particules dans la cellule électrochimique

Dans des électrolytes aussi concentrés que ceux utilisés pour l'élaboration de revêtements électrolytiques métalliques, la force ionique est souvent de plusieurs mol/L. Ceci engendre une compression de la couche diffuse, et donc une diminution de la charge nette des particules en solution. En effet, la longueur de Debye pour des forces ioniques de 1 mol/L et 10 mol/L est de 3 et 0,9 Å, respectivement.

Ceci peut engendrer une agrégation des particules entre elles puisque la stabilisation électrostatique réduite autorise leur rapprochement à une distance inférieure à celle correspondant à un minimum d'énergie, suivant la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) (Figure 3-11). Une agrégation est alors possible, mais réversible, à l'opposé de la coagulation qui intervient à des distances très faibles avec des énergies correspondantes à l'établissement d'un puits de potentiel.

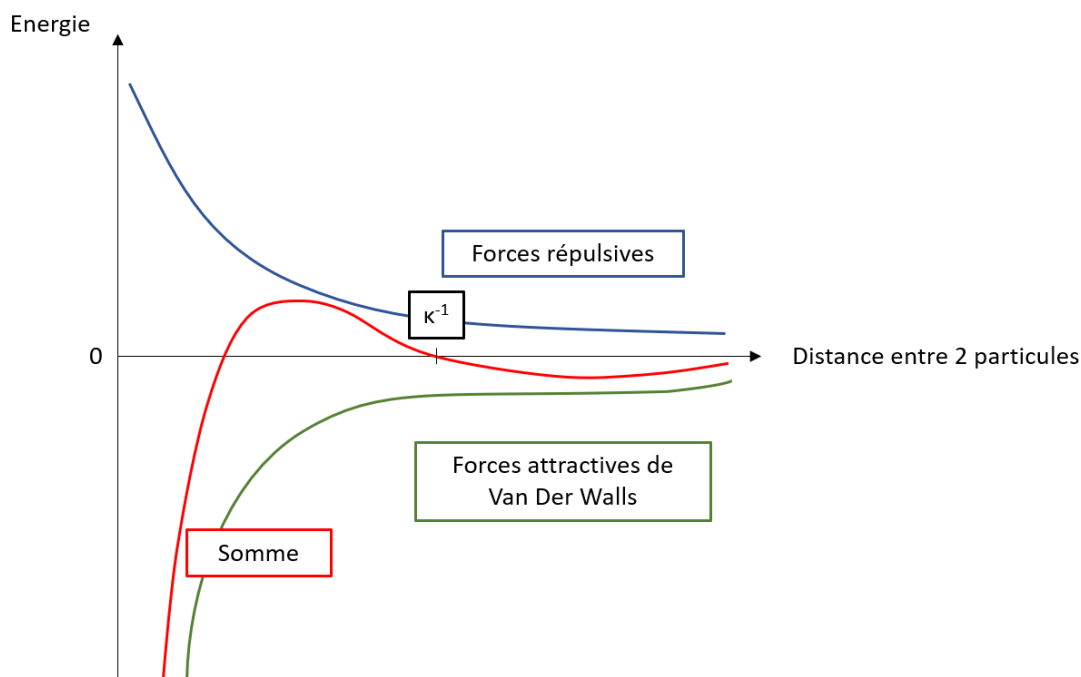


Figure 3-11 : Schématisation de l'occurrence des phénomènes d'agrégation (somme des forces inférieure à 0) suivant la distance entre deux particules d'après la concurrence des forces attractives et répulsives selon la théorie DLVO. Manifestation de l'influence de la longueur de Debye.

Une étude de la taille des particules ou des agrégats formés est réalisée par diffusion Laser. Cette technique repose sur la relation entre la taille d'un corps en suspension et l'angle de diffusion d'une source lumineuse après irradiation de l'objet par cette même source.

Un électrolyte de zingage contenant des particules de PMMA à 10 g/L est placé dans la cellule électrochimique sous un pompage de 4L/min, permettant d'éviter la sédimentation des agrégats. Les électrolytes sont ainsi brassés par recirculation au moins 30 min avant analyse. Ensuite, l'électrolyte est exposé à une irradiation discontinue à 20 kHz ou continue à haute fréquence (580 kHz), suivant les paramètres décrits à la partie précédente.

L'électrolyte est prélevé avant application des ultrasons ou à différents temps après démarrage de l'irradiation ultrasonore. Quelques gouttes sont diluées dans un électrolyte de zingage sans particules afin de satisfaire les conditions d'analyse, sans changement de la force ionique. L'analyse de la solution donne des informations sur la distribution en taille des particules. En effet, pour chaque analyse, des valeurs d'indice D10, D50 et D90 sont obtenues. Il s'agit de valeurs de tailles des particules ou dans ce cas agrégats qui permettent de diviser les particules en solution en plusieurs populations. La première englobe les 10 % de particules dont la taille est inférieure à la valeur du D10, la seconde englobe les 50 % des particules dont la taille est inférieure à la valeur du D50, et la

dernière englobe les 90 % des particules dont la taille est inférieure à la valeur du D90. Ainsi 10 % des particules ont une taille supérieure à la valeur du D90.

Les résultats obtenus pour l'électrolyte contenant 10 g/L de PMMA anioniques en fonction du temps après démarrage d'une sonication basse fréquence ou haute fréquence (580 kHz) sont donnés en Figure 3-12.

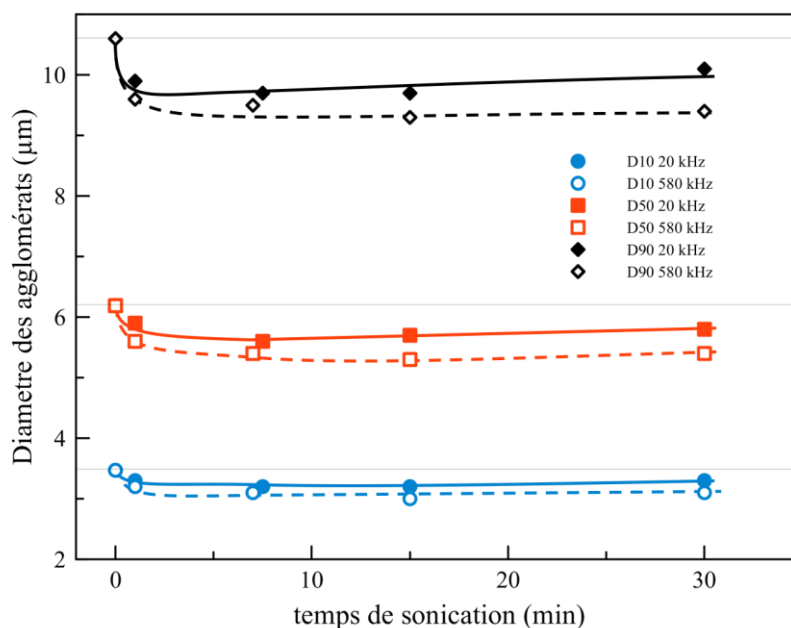


Figure 3-12 : Evolution de la taille moyenne des agrégats de particules de PMMA anioniques dans l'électrolyte de zingage pour les D10, D50 et D90 en fonction du temps de sonication pour une irradiation ultrasonore basse fréquence (lignes et points pleins) ou haute fréquence (points et ligne non pleins).

Avec le pompage seul, la gamme de taille des agrégats couvre des tailles de 1 à 10-20 microns environ. Les D90, D50 et D10 sont en effet respectivement de 10,6 ; 6,2 et 3,5 µm. Avec l'application d'une irradiation ultrasonore basse fréquence ou haute fréquence, ces indicateurs de tailles diminuent progressivement pour se stabiliser à partir de 15 min de sonication, indépendamment de la gamme de fréquence utilisée.

Avec une irradiation haute fréquence, une diminution des indicateurs D10, D50 et D90 de 11,5 à 14,0 % est observée, alors que la diminution obtenue grâce à une irradiation basse fréquence est de 4,5 à 6,0 %. Une irradiation ultrasonore permet donc de casser les agrégats pour en former de plus petits.

L'étude est ensuite réalisée pour un électrolyte contenant des particules de silice commerciale, fournies par la société Aldrich sous la dénomination Ludox TMA. Une mesure de la taille des

particules par DLS montre qu'elles sont regroupées dans une seule population de taille, et que ces particules ont une taille centrée autour de 40 nm. L'analyse de l'électrolyte contenant ces particules de silice est présentée en Figure 3-13.

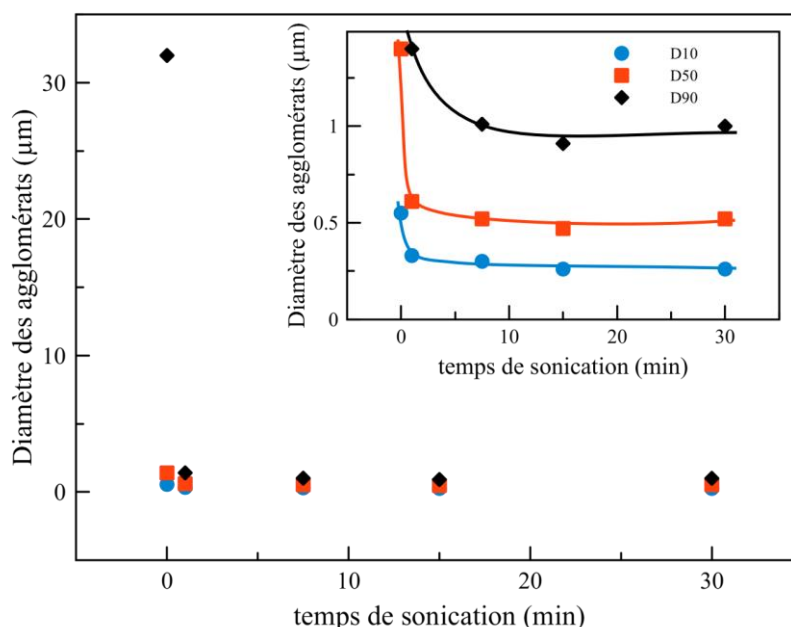


Figure 3-13 : Evolution de la taille moyenne des agrégats de particules de SiO_2 dans l'électrolyte de zingage pour les D10, D50 et D90 en fonction du temps de sonication pour une irradiation ultrasonore haute fréquence.

Cette figure montre que les particules sont agrégées dans ce milieu, comme les particules de PMMA. En absence d'ultrasons, de gros agrégats de plusieurs dizaines de microns sont présents, comme le montre la valeur du D90 avant sonication. L'encadré dans la figure permet de mieux apprécier l'effet de la sonication haute fréquence sur la diminution des D90, D50 et D10. Comme pour les particules de PMMA, une sonication permet de diminuer rapidement la taille des agrégats, avec une stabilisation encore plus rapide dans ce cas-là, dès 7,5 min de sonication.

La réalisation de revêtements composites triphasiques étant envisagée (Zn/PMMA-SiO_2), la compatibilité entre les particules de PMMA et de silice doit être établie. Pour ce faire, des solutions à 10 g/L en particules de silice, à 10 g/L en particules de PMMA (anioniques ou cationiques d'une taille de 175 nm), à 10 g/L de particules de silice et 10 g/L de particules de PMMA anioniques (175 nm) à 10 g/L et enfin à 10 g/L de particules de silice et 10 g/L de particules de PMMA cationiques (175 nm) sont réalisées. Elles sont agitées plusieurs jours. Un exemple de solutions contenant les deux types particules est présenté en Figure 3-14.



Figure 3-14 : Sédimentation d'un système constitué de (gauche) 10 g/L de particules de silice Ludox TMA et 10 g/L de particules de PMMA cationiques, et de (droite) 10 g/L de particules de silice Ludox TMA et 10 g/L de particules de PMMA anioniques, à pH 4,8.

Les solutions sont agitées pendant 2 jours, puis placées dans des éprouvettes pour la même durée. Le mélange de particules de silice et de particules de PMMA cationiques conduit à une sédimentation importante alors que la suspension réalisée avec des particules de PMMA anionique est stable. En effet, ceci provient de la charge de surface de la silice. Les particules de silice ont été largement étudiées dans la littérature, et sont connues pour être relativement acides : elles sont majoritairement sous forme protonée pour des pH inférieurs à 2, et sous forme déprotonée au-delà. Elles sont donc, au pH de la solution présentée ci-dessus et à celui de l'électrolyte de zingage, sous forme déprotonée et sont donc chargées négativement [33–35]. La sédimentation des particules de la solution contenant les particules de silice et les particules de PMMA cationiques résulte donc de l'agrégation des particules de silice avec les particules de PMMA par interaction électrostatique.

Des mesures de taille par DLS des solutions réalisées sont présentées en Figure 3-15.

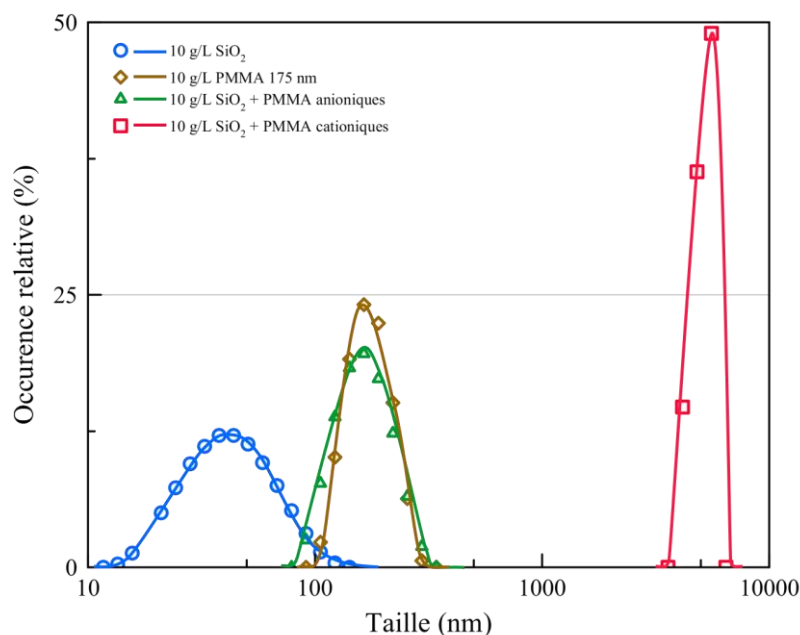


Figure 3-15 : Distribution en taille de particules dans l'eau. 10 g/L en particules de silice, 10 g/L en particules de PMMA avec une population de taille centrée sur 175 nm, 10 g/L de particules de silices et 10 g/L de particules de PMMA anioniques, 10 g/L de particules de silices et 10 g/L de particules de PMMA cationiques.

La mesure de taille des particules de silice montre une population monodisperse, mais assez étendue. Pour les particules de PMMA de 175 nm environ (indépendamment de leur charge), la distribution en taille est plus fine. Dans le cas du mélange des particules de silice et des particules de PMMA anioniques, la distribution en taille s'étale légèrement vers des valeurs moins élevées. Quant au mélange particules de silice/PMMA cationique, une population de taille de 5 μm environ est obtenue. Pour rappel, la DLS permet la mesure de taille d'objets en suspension avec une polydispersité réduite et pour des tailles de quelques micromètres au maximum. Cette dernière valeur est donc à considérer avec prudence, mais traduit l'aptitude à l'agrégation des deux particules dans le mélange. L'analyse du mélange de particules de silice/PMMA anionique ne permet pas de mettre en évidence la population de taille obtenue lors de l'analyse de la solution contenant les particules de silice seules. Les particules de PMMA semblent masquer le signal diffusé par les particules de silice.

3.2.4. Caractérisation électrochimique des électrolytes

Les électrolytes utilisés sont caractérisés par voltampérométrie. Les courbes intensité-potential sont tracées à partir de solutions contenant les sels de l'électrolyte de zingage. Le tracé des courbes à partir de solutions ne contenant pas de sels de zinc est réalisé avec une contre électrode en titane platiné, et

ceux réalisés à partir de solutions contenant des cations zinc sont réalisés avec une contre électrode en zinc. L'électrode de travail est un disque d'acier DC01 de 25 mm de diamètre enchâssé dans le dispositif présenté précédemment, et permettant la mise en rotation du disque, avec une surface active de 18 mm. Elle est systématiquement nettoyée par immersion dans une solution d'acide chlorhydrique 17% puis rincée à l'eau avant réalisation de la manipulation. Les courbes intensité-potentiel sont tracées sous une rotation de l'électrode de 200 rpm et à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Les voltampérométries obtenues à partir des solutions contenant les sels constituant l'électrolyte séparément sont présentées en Figure 3-16. Les concentrations en sels sont celles de l'électrolyte de zingage, consignées dans le Tableau 3-1, et le pH de la solution est de 4,8.

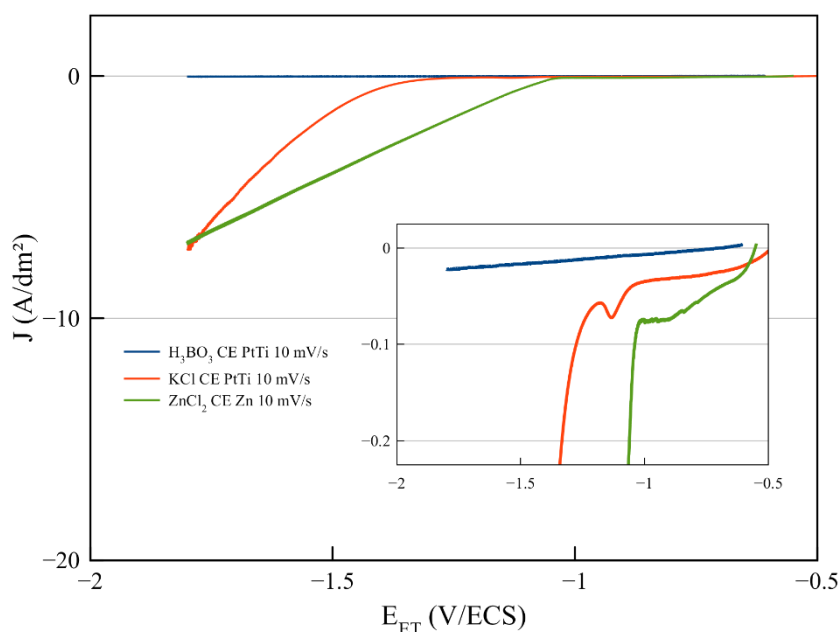


Figure 3-16 : Courbes de voltampérométrie obtenues à partir d'une solution de — 15 g/L d' H_3BO_3 , — 215 g/L de KCl, — 75 g/L de $ZnCl_2$. Vitesse de balayage 10 mV/s.

La courbe tracée à partir de la solution d'acide borique (—) est linéaire, et des densités de courant très faibles sont obtenues, quel que soit le potentiel. Ceci est dû à la faible conductivité de l'électrolyte. Le courant est négatif dès un potentiel de - 0,662 V/ECS, et correspond à la réaction de réduction des protons en solution. Le potentiel thermodynamique de réduction des protons peut être calculé suivant la loi de Nernst suivant les Equations 1-5 et la surtension suivant l'Equation 3-15.

$$\eta = E_{\text{expérimental}} - E_{\text{Thermodynamique}} \quad 3-15$$

Avec η la surtension (V), $E_{\text{expérimental}}$, le potentiel de début de réaction mesuré expérimentalement (V), et $E_{\text{Thermodynamique}}$, le potentiel calculé d'après la loi de Nernst (V). Le potentiel thermodynamique de

la réduction des protons dans une solution aqueuse à pH 4,8 est ainsi de - 0,524 V/ECS. La surtension sur la réaction de réduction du solvant est donc de - 138 mV.

La courbe obtenue à partir de la solution de KCl (—) entraîne des courants beaucoup plus importants pour les mêmes potentiels que la courbe obtenue à partir de la solution d'acide borique. Elle peut être séparée en trois domaines. Un premier où un épaulement est visible à des potentiels compris entre - 0,5 et - 1,050 V/ECS, avec des courants assez faibles (inférieures à - 0,08 A/dm²). Un pic est ensuite visible entre - 1,050 et - 1,180 V/ECS. Pour des potentiels de - 1,180 à - 1,800 V/ECS, le courant varie de - 0,08 A/dm² à - 7,2 A/dm². Ce courant de réduction peut être attribué à la réduction des protons, qui se produit à des courants beaucoup plus importants qu'avec la solution d'H₃BO₃. L'épaulement visible entre des potentiels compris entre - 0,5 et - 1,180 V/ECS est caractéristique de la réaction de réduction de l'oxygène dissout [20]. Si celui-ci n'est pas présent avec l'acide borique, il peut être avancé que la réaction de réduction de l'oxygène intervient pour un transfert de charge suffisant, ce que ne permet pas l'acide borique seul au vu des courants obtenus. La réaction de réduction des protons intervient à partir d'un potentiel de - 1,180, au lieu des - 0,524 V/ECS prédits par l'équation de Nernst, ce qui correspond à une surtension de - 656 mV.

Concernant la solution de chlorure de zinc (—), la courbe obtenue est linéaire entre - 1,002 et - 1,8 V/ECS. Entre le potentiel libre (- 0,545 V/ECS) et - 1,003 V/ECS, un épaulement semblable à celui observé avec la solution de KCl est visible. Le courant mesuré alors peut être imputé à la réaction de réduction de l'oxygène. Ensuite, le domaine linéaire de la courbe peut être attribué à la réduction du zinc, et des protons. La surtension de la réaction des protons étant très forte sur ce métal, cette réaction parasite est diminuée au profit de la réduction du cation métallique en solution. A la fin du tracé, soit - 1,800 V/ECS, la densité de courant est de - 6,9 A/dm². Le domaine linéaire débute à un potentiel très proche de - 1,003 V/ECS. Ceci correspond au potentiel thermodynamique de la réduction du zinc recalculé d'après la loi de Nernst avec une concentration en zinc de 75 g/L de chlorure de zinc (soit 0,55mol/L de zinc). La réaction se produit donc sans surtension.

Ces tracés montrent l'intérêt des différents constituants de l'électrolyte pris séparément. Le chlorure de zinc permet l'apport en cations à réduire. Les cations en solution se réduisent au détriment de la réduction du solvant dès le potentiel thermodynamique de réduction du cation métallique atteint. L'électrolyte support, ici le chlorure de potassium, assure un passage du courant très important par rapport à un électrolyte moins conducteur, comme l'acide borique, et des courants relativement importants sont atteints. L'effet inhibiteur de l'acide borique sur la réduction des protons n'a pas été mis en évidence ici.

Les courbes de voltampérométrie tracées à partir de solutions contenant deux des trois sels rentrant dans la composition de l'électrolyte de zingage, et de l'électrolyte complet, sont présentées en Figure 3-17.

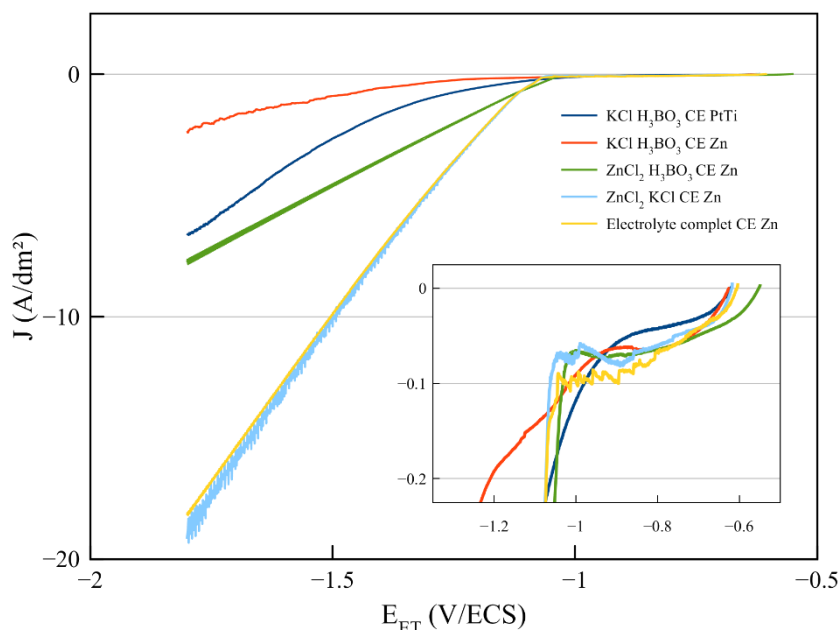


Figure 3-17 : Courbes de voltampérométries obtenues à partir de 215 g/L de KCl et 15 g/L d' H_3BO_3 et une contre électrode en titane platiné (—), 215 g/L de KCl et 15 g/L d' H_3BO_3 et une contre électrode en zinc (—), 75 g/L de $ZnCl_2$ et 15 g/L d' H_3BO_3 avec une contre électrode en zinc (—), 75 g/L de $ZnCl_2$ et 215 g/L de KCl avec une contre électrode en zinc (—), et 15 g/L d' H_3BO_3 , 75 g/L de $ZnCl_2$ et 215 g/L de KCl avec une contre électrode en zinc (—). Vitesse de balayage 10 mV/s.

Dans le cas du couple KCl/ H_3BO_3 , des courbes ont été tracées avec une contre-électrode en zinc (—) ou en titane platiné (—). Dans ce dernier cas, les courants obtenus sont beaucoup plus importants. Ceci traduit la différence de cinétique d'oxydation de la contre électrode de zinc ou du solvant. Dans le cas des autres couples de sel, l'utilisation d'une contre électrode en titane platiné ou en zinc ne modifie pas l'allure de la courbe intensité-potentiel. Dans notre cas, le facteur limitant est donc bien la vitesse de réaction à la contre électrode. Cette hausse en valeur absolue des courants obtenus n'est cependant pas valable dans un domaine de potentiels compris entre - 0,6 et - 1,1 V/ECS, où les courants sont plus faibles dans le cas d'une contre électrode en titane platiné. Dans ce domaine, le courant observé est imputable à la réaction de réduction de l'oxygène, avec la présence d'un épaulement caractéristique. A des potentiels plus négatifs, la réaction responsable de l'existence d'un courant de réduction est la réduction des protons. Elle intervient à un potentiel de - 0,920 V/ECS, soit avec une surtension de 396 mV, moins importante que pour un électrolyte uniquement constitué de KCl. Cependant, la densité de courant en fin de balayage, soit - 1,800 V/ECS, est moins importante dans le cas de l'électrolyte KCl/ H_3BO_3 que pour l'électrolyte de KCl. Elles sont respectivement de

- 6,6 et - 7,2 A/dm². Ceci traduit l'effet inhibiteur de l'acide borique sur la réaction de réduction des protons.

Pour le couple ZnCl₂/H₃BO₃ (—), les courants obtenus sont plus importants que pour le couple précédent. L'encadré montre une similitude de l'allure des courbes obtenues entre toutes les courbes avant - 1,05 V/ECS environ. Cette similitude peut être attribuée au fait que les réactions à l'électrode sont identiques entre le potentiel libre et un potentiel - 1,03 V/ECS environ, soit la réduction de l'oxygène. A partir de - 1,03 et jusqu'à - 1,800 V/ECS, la densité de courant augmente progressivement en valeur absolue, et correspond à la réaction de réduction des cations zinc et des protons.

Pour le couple ZnCl₂/KCl (—), la courbe intensité-potentiel est similaire à la précédente, mais les densités de courant obtenues dans le domaine de potentiel où se produit la réduction du zinc sont beaucoup plus importantes que pour le couple ZnCl₂/H₃BO₃. A un potentiel de - 1,800 mV, les courants sont respectivement de - 18,75 A/dm² et - 7,75 A/dm². L'augmentation de la conductivité permet d'augmenter le transfert de charge, processus limitant dans ce cas, puisqu'aucun palier de diffusion n'est observé. Les réactions de réduction sont celles des cations zinc et des protons. La réaction de réduction de l'oxygène est semblable à celle observée pour le couple précédent. La réaction de réduction du zinc se produit dès lors, avec donc une surtension de - 45 mV environ.

Pour l'électrolyte complet (—), la courbe est très proche de celle décrite précédemment. Le courant en fin de balayage est légèrement moins important pour l'électrolyte complet que pour l'électrolyte ZnCl₂/KCl, avec une différence de 0,6 A/dm² à - 1,800 V/ECS. Ceci correspond à la différence de densité de courant au même potentiel pour les électrolytes de KCl et de KCl/H₃BO₃. L'acide borique agit donc bien sur la réaction de réduction des protons mais pas sur celle du zinc. La réduction de l'oxygène se produit dans la même plage de potentiel que précédemment, mais pour des courants légèrement plus importants. La surtension sur la réduction du zinc est également de - 40, - 45 mV environ.

La cassure nette dans la courbe intensité-potentiel tracée à partir d'une solution de ZnCl₂/H₃BO₃, ZnCl₂/KCl ou de l'électrolyte de zingage complet est attribuée à la réaction de réduction du cation zinc et des protons. Les courants obtenus avec la solution de ZnCl₂/H₃BO₃ sont moins importants que ceux obtenus à partir des solutions de ZnCl₂/KCl ou d'un électrolyte de zingage complet. Ces observations montrent l'importance du sel support, ici KCl, dans les formulations d'électrolytes permettant l'élaboration de revêtements métalliques. Le caractère inhibiteur de l'acide borique sur la

réaction de réduction des protons en solution est confirmé. La nature de la contre électrode influe sur le processus électrochimique et particulièrement la cinétique dans le cas de l'oxydation et de la réduction du solvant. En effet, pour un électrolyte KCl/H₃BO₃, l'utilisation d'une contre électrode en titane platiné à la place du zinc augmente considérablement le courant à même potentiel. La réaction de réduction de l'oxygène intervient dans un domaine de potentiel du potentiel libre à - 1,050 V/ECS environ, avec une plage plus importante pour les électrolytes contenant du chlorure de zinc, et à plus forte raison si celui-ci contient du chlorure de potassium. Dans ce cas, une surtension sur la réduction du zinc existe, de - 40 à - 45 mV environ. Les densités de courant qui seront utilisées pour l'élaboration des revêtements (1-10 A/dm²) correspondant à des potentiels bien au-delà du potentiel de début de réduction du zinc, celle de l'oxygène sera minoritaire.

L'adsorption d'espèces sur l'électrode de travail est susceptible d'être détectée lors du tracé des courbes intensité-potentiel dans des conditions égales par rapport à un électrolyte sans espèces susceptibles de s'adsorber. Ces espèces adsorbées peuvent influencer la diffusion des espèces électroactives jusqu'à l'électrode de travail[36–39]. Un intérêt particulier est donc porté sur l'influence de la présence de telles espèces, dont les particules utilisées pour l'élaboration des revêtements. Pour ce faire, des particules de PMMA anioniques ou cationiques et/ou des particules de silice sont dispersées dans l'électrolyte de zingage à une concentration de 10 g/L, puis analysées par voltamétrie en balayage cathodique comme précédemment, mais avec des vitesses variables. En effet, la modification des vitesses de balayage permet d'élucider le mécanisme de réduction des espèces électroactives. La réduction d'un complexe passe par exemple par l'obtention d'un pic cathodique pour des vitesses de balayage faibles. Ce pic cathodique s'estompe pour se confondre dans le reste de la courbe à des balayages en potentiel plus rapides[40]. L'augmentation de la vitesse de balayage permet également d'augmenter la diffusion d'espèces électroactives dans des domaines de potentiel ou la réaction électrochimique est limitée par le transfert de matière. L'augmentation de la vitesse de balayage réduit l'épaisseur de la couche de diffusion des espèces électroactives, et permet d'augmenter les courants obtenus[41,42].

La Figure 3-18 montre l'influence de la vitesse de balayage sur le tracé des courbes de voltampérométrie obtenues à partir d'un électrolyte de zingage complet, sans particules.

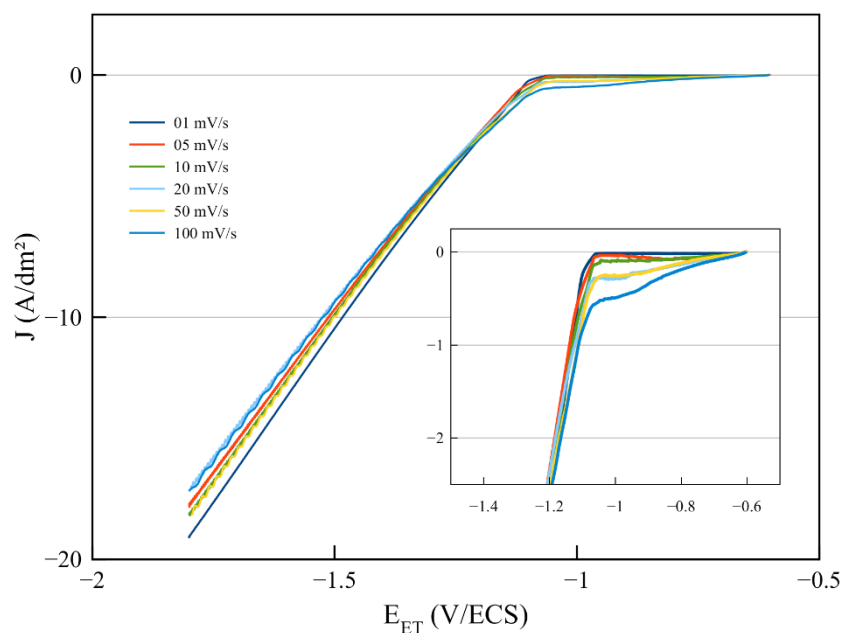


Figure 3-18 : Courbes de voltampérométrie obtenues à partir de l'électrolyte de zingage au KCl à différentes vitesses de balayage. Influence de la vitesse de balayage sur les courants obtenus.

Les courbes présentent toutes un profil similaire, et l'augmentation de la vitesse de balayage diminue le courant obtenu pour des potentiels plus négatifs que - 1,050 V/ECS, soit pour la réaction de réduction du zinc. Pour des potentiels compris entre - 0,600 et - 1,050 V/ECS, un courant de réduction inhérent à la réaction de l'oxygène existe quelle que soit la vitesse de balayage. Cependant, plus celle-ci est importante, plus la densité de courant correspondant à cette réaction est élevée. Les densités de courant obtenues en fin de balayage ($E = -1,800$ V/ECS) sont de - 17,2 à - 19,1 A/dm².

La Figure 3-19 montre les courbes intensité potentiel tracées à partir d'un électrolyte de zingage contenant 10 g/L de particules de PMMA anioniques (soit, pour rappel, des particules issues d'une synthèse avec amorçage à l'APS).

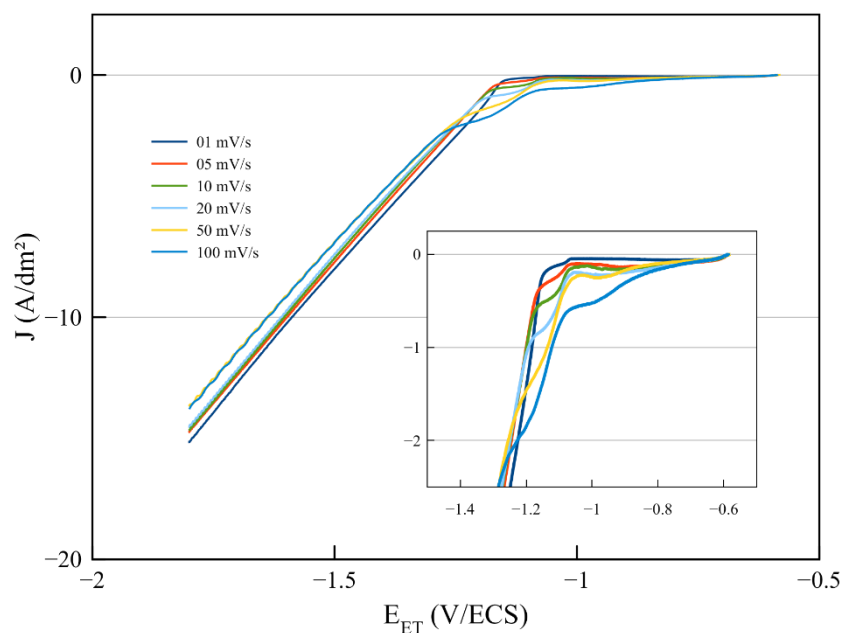


Figure 3-19 : Courbes de voltampérométrie obtenues à partir de l'électrolyte de zingage au KCl contenant 10 g/L de particules de PMMA anioniques à différentes vitesses de balayage. Influence de la vitesse de balayage sur les courants obtenus.

Une différence notable dans le domaine de potentiels correspondants à la réduction du zinc (de - 1,05 V à - 1,8 V/ECS), est remarquée. A des potentiels moins négatifs que celui de début de réduction du zinc les courbes sont similaires à celles obtenues en absence de particules. Pour des potentiels de - 1,050 à - 1,250 V/ECS, un second épaulement est visible. Plus la vitesse de balayage est importante, plus l'étendue de la plage de potentiel sur laquelle cet épaulement est présent est grande, et plus la densité de courant à la fin de l'épaulement est importante. A un potentiel de - 1,150 mV, les densités de courant mesurées augmentent avec la vitesse de balayage, pour des valeurs comprises entre - 0,25 et - 1,4 A/dm². Concernant le domaine de potentiel où la réaction de réduction de l'oxygène se produit, aucune modification significative n'est notée. De même que pour la partie linéaire des courbes.

Aucun élément dans la littérature consultée concernant les revêtements électrolytiques composites ne fait mention d'une signature aussi nette des particules sur le profil des courbes de voltampérométrie dans les potentiels de début de réduction du cation métallique. Des courants plus importants ont été obtenus pour la réduction de l'oxygène en présence de particules, et ce proportionnellement à leur concentration dans l'électrolyte. Les auteurs ont attribué cette observation à l'adsorption d'oxygène à la surface des particules, qui se désorberait une fois celles-ci au voisinage de la cathode[20]. Ici, aucune augmentation significative de ce courant de réduction n'est remarquée.

Dans un domaine de potentiel correspondant à des densités de courant relativement faibles, les particules influent sur la diffusion du cation métallique jusqu'à la cathode, puisqu'un palier de diffusion est présent et que son amplitude en densité de courant dépend de la vitesse de balayage[41,42]. Hsieh *et al.* et Ortiz-Aparicio *et al.* ont noté l'apparition de tels paliers de diffusion dans le cas de l'ajout d'additifs dans des électrolytes de zingage alcalins, tels que des polyamines ou l'alcool polyvinylique. Ils ont attribué l'existence de ces paliers à une différence de la diffusion du zincate jusqu'à la cathode à la surface de laquelle les espèces sont adsorbées [38,39].

Les courants obtenus en fin de balayage sont de - 13,8 à - 15,2 A/dm², et sont inversement proportionnels à la vitesse de balayage. Les densités de courant sont dans ce cas moins importantes que pour un électrolyte ne contenant pas de particules, avec une baisse de 15 à 20 % environ. Dans ce cas, plus la vitesse de balayage est importante, plus la densité de courant finale est faible.

Des résultats similaires sont obtenus dans le cas d'un électrolyte contenant 10 g/L de particules de PMMA cationiques. Les courbes de voltampérométrie sont présentées en Figure 3-20.

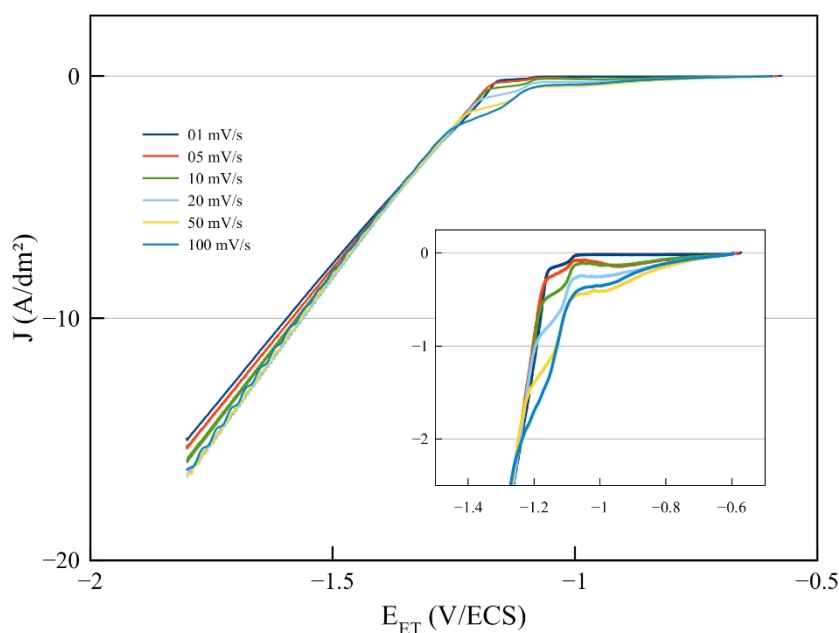


Figure 3-20 : Courbes de voltampérométrie obtenues à partir de l'électrolyte de zingage au KCl contenant 10 g/L de particules de PMMA cationiques à différentes vitesses de balayage. Influence de la vitesse de balayage sur les courants obtenus.

Pour des potentiels allant du potentiel libre jusqu'à - 1,050 V/ECS, les densités de courant mesurées sont toujours celles inhérentes à la réaction de réduction de l'oxygène.

Les seconds épaulements visibles interviennent aux mêmes potentiels. A - 1,150 V/ECS, les valeurs de densité de courant suivent toujours l'évolution de vitesse de balayage, mais pour des valeurs de - 0,17 à - 1,3 A/dm².

Les courants en fin de balayage (soit à un potentiel de - 1,800 V/ECS) sont de - 15 à - 16,6 A/dm², soit 6 à 7 % supplémentaires comparé à l'électrolyte contenant de particules anioniques, mais toujours 12 à 15 % environ inférieur à l'électrolyte de zingage sans particules.

Les tracés des courbes intensité-potential pour un électrolyte contenant 10 g/L de particules de silice pour différentes vitesses de balayages sont données en Figure 3-21.

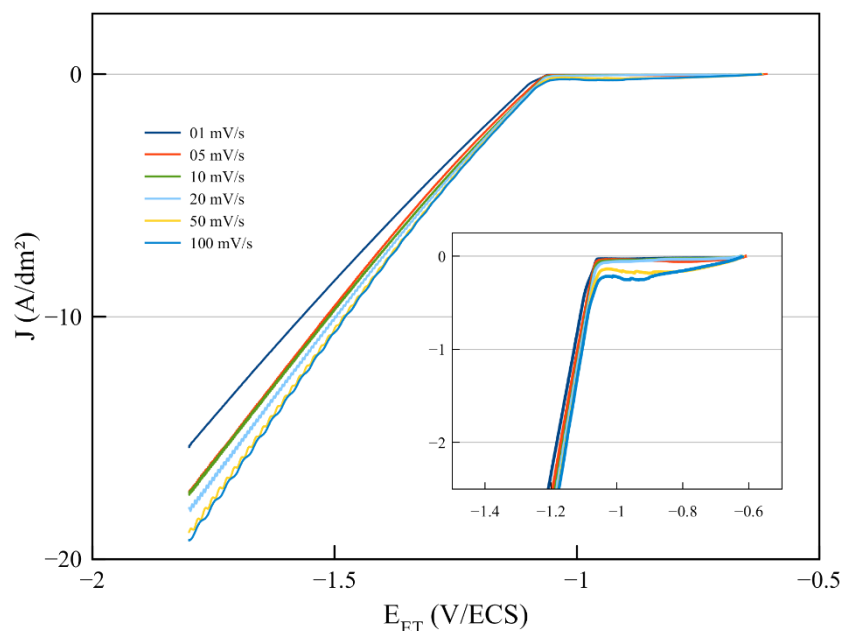


Figure 3-21 : Courbes de voltampérométrie obtenues à partir de l'électrolyte de zingage au KCl contenant 10 g/L de particules de silice à différentes vitesses de balayage. Influence de la vitesse de balayage sur les courants obtenus.

En premier lieu, les courants obtenus en fin de balayage sont beaucoup plus dispersés que pour les particules de PMMA anioniques ou cationiques. Les densités de courant en fin de balayage sont de - 15,4 à - 19,2 A/dm², et comprennent donc l'ensemble des densités de courant obtenues précédemment.

Ensuite, les densités de courant attribuées à la réduction de l'oxygène (domaine de potentiel de - 0,600 à - 1,050 V/ECS), sont moins importantes que dans le cas d'un électrolyte de zingage sans particules, ou en présence de particules de PMMA anioniques ou cationiques.

Pour terminer, aucun second épaulement n'est visible entre les domaines de potentiel de réduction de l'oxygène et la fin du balayage. Les particules de silice interagissent donc moins avec la cathode et

altèrent moins la réduction du zinc à des potentiels compris entre - 1,050 et - 1,250 V/ECS que les particules de PMMA.

Les courbes de voltampérométrie obtenues à partir d'un électrolyte contenant 10 g/L de particules de PMMA anioniques et 10 g/L de silice sont présentées en Figure 3-22.

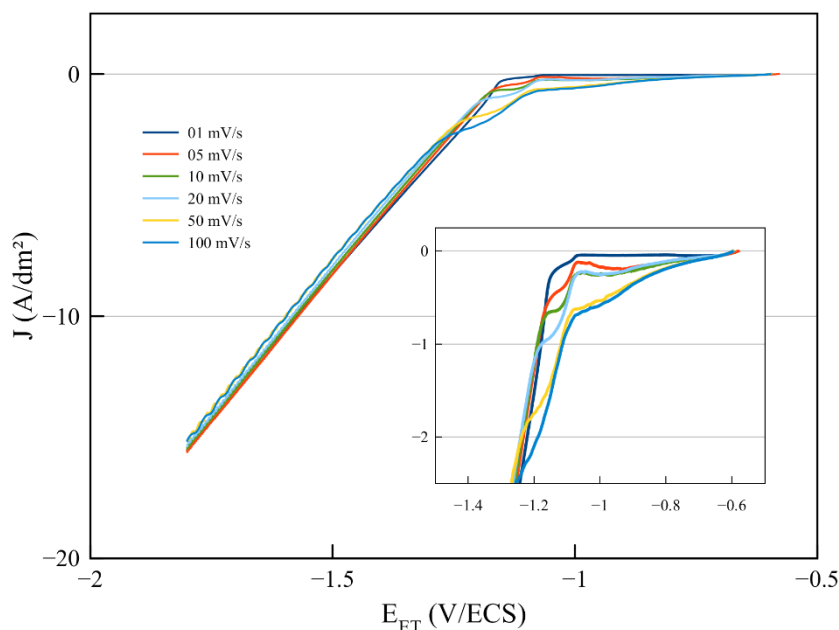


Figure 3-22 : Courbes de voltampérométrie obtenues à partir de l'électrolyte de zingage au KCl contenant 10 g/L de particules de silice et 10 g/L de particules anioniques de PMMA à différentes vitesses de balayage. Influence de la vitesse de balayage sur les courants obtenus.

Dans le cas d'un électrolyte contenant 10 g/L de particules de PMMA anioniques, et 10 g/L de particules de silice, l'influence de la dispersion de la densité de courant finale est nulle. Les densités de courant maximales sont de - 15,1 à - 15,6 A/dm². Elles se situent donc globalement à des valeurs inférieures par rapport à un électrolyte de zingage sans particules ou en présence de particules de silice, et à des valeurs comprises dans la plage de densité de courant mesurée dans le cas d'électrolyte contenant des particules de PMMA.

La réaction de réduction de l'oxygène suivant les vitesses de balayage sont identiques à ce qui a pu être observé dans le cas d'un électrolyte ne contenant que des particules de PMMA anioniques à une concentration de 10 g/L.

Concernant le second épaulement, les densités de courants mesurées suivent également l'augmentation de la vitesse de balayage. Les densités de courants mesurées à un potentiel de - 1,150 V/ECS sont de - 0,28 à - 1,5 A/dm². Ces valeurs sont très proches de celles obtenues dans le cas d'un électrolyte de zingage contenant des particules de PMMA anioniques seules. La présence

des particules de silice dans l'électrolyte ne modifie pas le processus de réduction du zinc dans cette plage de potentiel.

Cette étude montre que l'ajout de particules de PMMA dans l'électrolyte engendre une modification du mécanisme de réduction des ions Zn^{2+} dans un certain domaine de potentiel. En effet, suivant la vitesse de balayage, un épaulement est visible sur une gamme de potentiel allant de - 1,050 à - 1,250 V/ECS, soit à partir du potentiel de début de réduction du zinc. L'absence de pic cathodique permet d'affirmer que le zinc n'est pas réduit selon un mécanisme chimique-électrochimique. En revanche, la présence des particules dans l'électrolyte réduit la diffusion du zinc à l'électrode dans la gamme de potentiel où l'épaulement est visible. En effet, en l'absence de particules, la densité de courant de réduction mesuré à un potentiel de - 1,150 V/ECS va de - 1,3 à - 1,7 A/dm² indépendamment de la vitesse de balayage. En présence de particules de PMMA anioniques ou cationiques, elle varie entre - 0,17 et - 1,5 A/dm² proportionnellement à la vitesse de balayage. Les particules de PMMA entravent donc la diffusion des cations zinc à la cathode pour des potentiels proches du potentiel de début de réduction du zinc, en accord avec la littérature[41,42]. Cependant, la présence de particules de silice dans les électrolytes ne modifie pas de manière significative les mécanismes de réduction du zinc à la cathode.

Néanmoins, pour rappel, les particules de PMMA utilisées sont synthétisées en présence d'un tensioactif solubilisant, le Tween 20. Les solutions n'étant pas purifiées avant usage, cette espèce est susceptible d'interagir avec la cathode et donc de modifier les processus électrochimiques s'y déroulant. Il convient donc d'estimer l'impact de la présence de ce composé sur ceux-ci.

Ainsi, des courbes de voltampérométrie sont réalisées à partir d'un électrolyte contenant des particules de PMMA anioniques synthétisées sans tensioactif. Les particules sont synthétisées par émulsification acoustique séquentielle avec trois sonications (20 kHz, 580 kHz puis 858 kHz), avec un volume polymérisé de 250 mL. La polymérisation est réalisée par amorçage thermique à l'APS. Ceci a permis l'obtention de particules anioniques d'une taille de 180 nm. Cette taille est donc similaire à celle des particules synthétisées selon les paramètres optimums définis au chapitre 02.

Les courbes de voltampérométrie obtenues à partir de l'électrolyte contenant ces particules de PMMA anioniques sans Tween 20 sont présentées à la Figure 3-23.

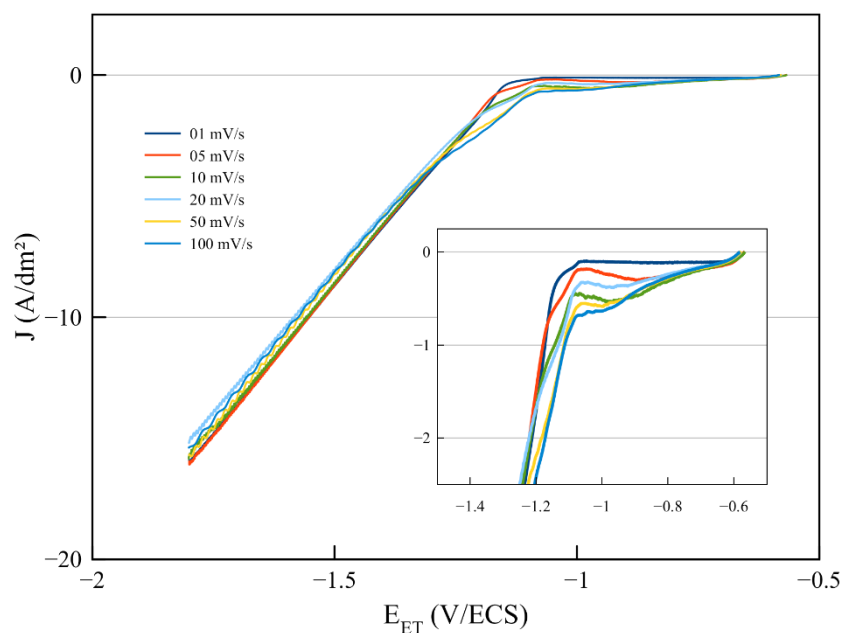


Figure 3-23 : Courbes de voltampérométrie obtenues à partir de l'électrolyte de zingage au KCl contenant 10 g/L de particules de PMMA anioniques sans Tween 20 à différentes vitesses de balayage. Influence de la vitesse de balayage sur les courants obtenus.

Pour le domaine de potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène, les courbes sont identiques à celles obtenues en présence de Tween 20.

Un second épaulement est visible dans un domaine de potentiel de - 1,050 à - 1,250 V/ECS. A un potentiel de - 1,150 V/ECS, les densités de courants sont de - 0,4 à - 1,6 A/dm² en suivant l'augmentation de la vitesse de balayage. Même si elle est toujours visible, la limitation de la diffusion des cations zinc est donc réduite par rapport à un électrolyte formulé avec des particules contenant du Tween 20.

Concernant les densités de courant obtenues en fin de balayage, ils sont relativement peu dispersés, avec des valeurs allant de - 15,1 à - 16,1 A/dm². Les courants obtenus sont donc globalement plus importants et moins dispersés que pour un électrolyte semblable, mais contenant du Tween 20. Ils sont cependant moins élevés que pour un électrolyte de zingage classique.

La présence de Tween 20 engendre donc bien une modification du processus de réduction du cation zinc. Pour mettre en évidence son influence, les courbes de voltampérométrie sont tracées à partir d'un électrolyte de zingage ne contenant pas de particules, mais 0,75 g/L de ce tensioactif (Figure 3-24). Les solutions de particules utilisées pour l'élaboration des électrolytes étant concentrées à 20-25 g/L en particules, la concentration en tensioactif est en effet de 0,75-1,0 g/L dans les électrolytes contenant des particules de PMMA.

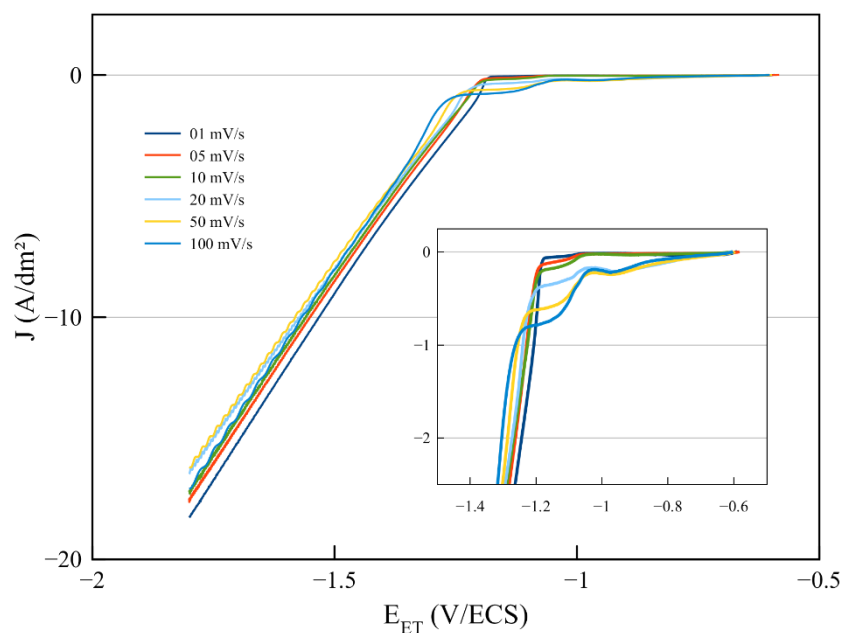


Figure 3-24 : Courbes de voltampérométrie obtenues à partir de l'électrolyte de zingage au KCl contenant 0,75 g/L de Tween 20 à différentes vitesses de balayage. Influence de la vitesse de balayage sur les courants obtenus.

Dans le domaine correspondant à la réduction de l'oxygène, les courants mesurés sont plus faibles que ceux obtenus avec un électrolyte sans particules ou tensioactif ou un électrolyte contenant des particules de PMMA. Les courants sont cependant semblables à ceux mesurés pour un électrolyte contenant 10 g/L de silice. Les densités de courants maximums mesurées dans cette plage de potentiel augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage, et sont comprises entre -0,02 et -0,24 A/dm².

Dans ce cas, un deuxième épaulement est également visible, dans le même domaine de potentiel. A -1,150 V/ECS, les densités de courant mesurées augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage, et sont comprises entre -0,06 à -0,72 A/dm². Les courants mesurés dans cette plage de potentiel sont donc beaucoup plus faibles que ceux obtenus en présence de particules de PMMA. De plus, l'augmentation de la vitesse de balayage ne permet pas de retourner à des valeurs de densité de courant proche de celles mesurées pour un électrolyte sans particules ou sans tensioactif à ce potentiel. Le Tween 20 contrôle donc fortement la diffusion du zinc dans cette plage de potentiel.

En fin de balayage, les densités de courant mesurées sont comprises entre -16,2 et -18,2 A/dm². La différence avec un électrolyte de zingage classique est donc moins marquée que pour un électrolyte contenant des particules.

Ces dernières analyses permettent de prouver l'interaction des particules avec la cathode. En effet, la présence d'un épaulement caractéristique et l'obtention de densités de courant moins importantes

comparée à un électrolyte ne contenant pas de particules permet d'affirmer que les particules influent sur le processus de réduction des cations zinc. La déconvolution des contributions respectives des particules et du tensioactif utilisé pour leur synthèse permet d'appuyer cette observation.

De plus, l'impact net de l'utilisation de Tween 20 seul sur la réponse en courant mesurée permet de faire une hypothèse sur la conformation du Tween 20 dans l'électrolyte. En effet, les courbes de voltampérométrie obtenues à partir d'électrolyte contenant des particules anioniques ou cationiques et du Tween 20 et celles obtenues à partir d'électrolyte contenant des particules sans Tween 20 sont très semblables. Du moins, les différences entre elles ne sont pas significatives devant les différences entre ces courbes et celles obtenues en présence de Tween 20 seul. Ainsi, il peut être supposé que le Tween 20 est présent en grande majorité autour des particules et non libre dans la solution, et n'interagit pas de manière significative avec la cathode.

3.3. Elaboration des revêtements

La surface des échantillons est préparée de manière à ce qu'elle soit exempte de pollution et parfaitement mouillable pour la bonne élaboration des revêtements. Pour cela, un dégraissage chimique alcalin Prelik 1000 10 min 60 °C est réalisé, suivi d'un décapage à l'acide chlorhydrique à 17 % en masse pendant 5 min à température ambiante. Un dégraissage électrolytique alcalin Prelik 1170 pendant 5 min à 5 A/dm² et à température ambiante est ensuite réalisé en polarisant la pièce en anode, suivi d'une activation à l'acide chlorhydrique 5 % w/w 30 sec. Enfin, les disques sont séchés et pesés en prévision du calcul du rendement de l'électrolyse.

La surface active des disques est de 25,4.10⁻² dm². Les revêtements sont élaborés à charge constante de manière à obtenir une épaisseur de dépôt de 10 µm. Les densités de courant sont de 1, 3, 5, 8 et 10 A/dm², soit des courants de 0,025 ; 0,076 ; 0,127 ; 0,204 et 0,254 A respectivement. Les temps de dépôts sont calculés d'après la loi de Faraday. Les temps nécessaires de dépôts correspondants sont respectivement de 35 min 7s, 11 min 42s, 7 min 1s, 4min 23s et 3 min 31s. Ceci correspond à une masse de zinc déposée de 0,0178 g. Les électrolytes de dépôt sont ceux qui ont été caractérisés dans la partie précédente (3.2.4).

Les dépôts sont d'abord réalisés sous agitation mécanique par rotation de la cathode à vitesse équivalente. La contribution du tensioactif utilisé dans la synthèse des particules aux modifications structurales et morphologiques des revêtements sera alors évaluée. Les revêtements composites sont ensuite élaborés sous irradiation ultrasonore.

3.3.1. Elaboration des revêtements sous agitation mécanique

L'électrolyte choisi présente la particularité de fournir de très hauts rendements. Pour rappel, afin d'estimer le rendement faradique, les disques sont pesés après la préparation de surface et après l'application du revêtement. La masse obtenue est divisée par la masse de dépôt théorique calculée à partir de la loi de Faraday.

Les revêtements sont systématiquement observés au microscope optique numérique haute résolution à un grossissement de x100 et x2000 pour un premier contrôle visuel. Tous les revêtements réalisés

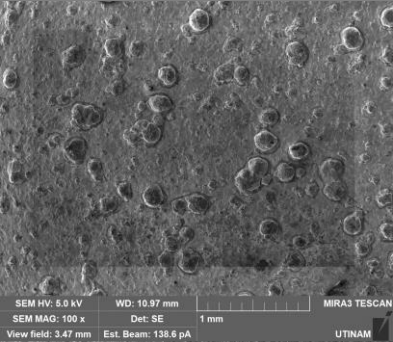
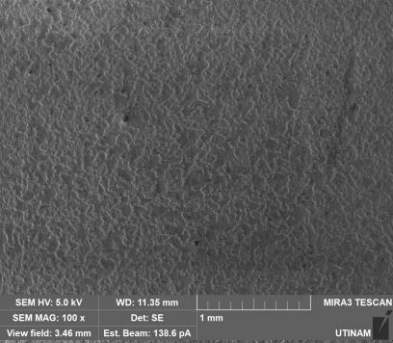
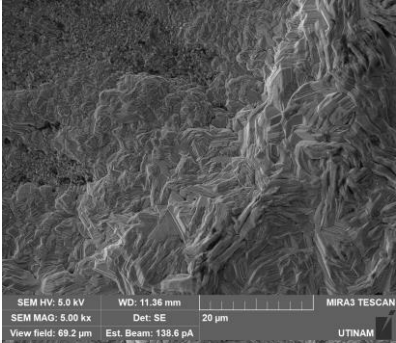
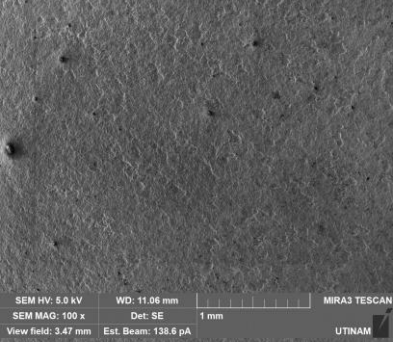
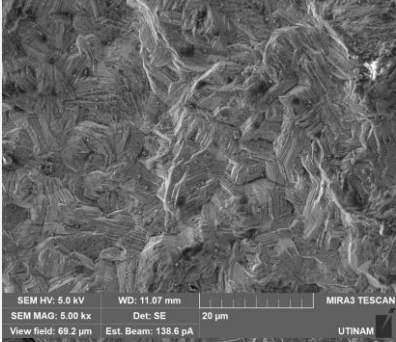
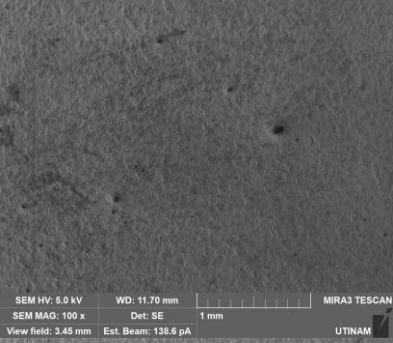
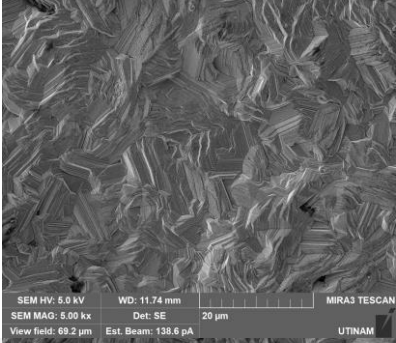
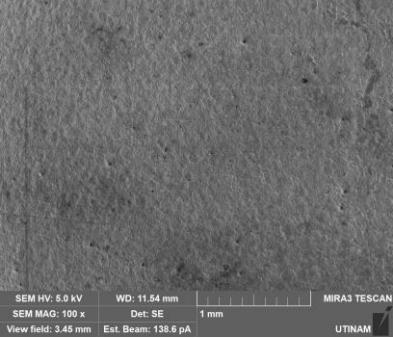
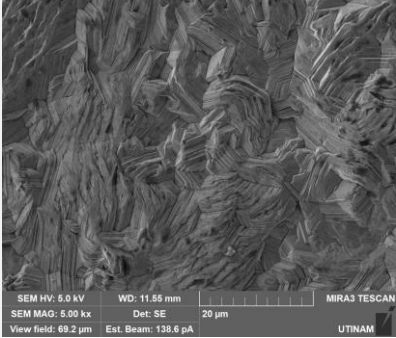
dans cette configuration sont élaborés avec un rendement supérieur ou égale à 95 % pour les revêtements élaborés à une densité de courant de 3 à 10 A/dm², et supérieurs à 90 % pour les revêtements élaborés à une densité de courant de 1 A/dm². La microscopie MEB est alors utilisée pour caractériser les dépôts, et d'observer leur morphologie. Le MEB utilisé provient de la société Tescan (modèle MIRA 3). Le principe de fonctionnement de cette technique est décrit en Annexes 2. Les revêtements obtenus (zinc pur et zinc composites quel que soit la densité de courant et les conditions hydrodynamiques) sont homogènes, les images MEB présentées sont donc représentatives de la totalité de la surface revêtue.

La microstructure des revêtements est ensuite analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette analyse permet de caractériser la matière cristallisée. Le principe de fonctionnement de la DRX est donné en Annexes 2. L'appareil utilisé est un D8 Advance de la société Bruker. La source de rayons X est constituée de cuivre. Dans notre cas, la DRX permet de remonter à la texturation relative des revêtements par rapport à un échantillon de poudre de zinc idéal, où tous les cristaux sont orientés aléatoirement. Dans le cas d'un revêtement, la structure est figée et sa croissance peut être préférentielle dans un plan atomique compris dans les mailles cristallines suivant lesquelles les atomes sont agencés en fonction des paramètres du procédé. L'orientation des cristaux est alors également préférentielle dans ce ou ces plans cristallins. Le but est ici de mettre en évidence l'influence de l'incorporation des particules sur la microstructure des revêtements. Ceci est réalisé en comparant l'intensité des pics de l'échantillon à l'intensité de ceux d'un échantillon de zinc sous forme de poudre. Dans ce dernier cas, les cristaux sont en effet orientés aléatoirement, l'intensité des pics dépend alors uniquement de la densité d'atome dans le plan diffractant. En normalisant l'intensité des pics d'intérêt de l'échantillon théorique et en comparant celle des échantillons analysés, il est possible de quantifier le taux de texturation dans un plan cristallographique donné.

3.3.1.1. Elaboration des revêtements de zinc purs

Les morphologies avec un grossissement de x100 et x5000 des revêtements obtenus en absence de particules dans l'électrolyte et sous convection mécanique sont présentées en Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Images MEB des revêtements de zinc pur obtenus sous agitation mécanique pour différentes densités de courant. Grossissements x100 et x5000.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000
1 A/dm ²		
3 A/dm ²		
5 A/dm ²		
8 A/dm ²		
10 A/dm ²		

Pour un grossissement de x100 et à 1 A/dm², des nodules de zinc sont présents sur le substrat sans qu'il ne soit totalement recouvert par le dépôt. De 3 à 10 A/dm², le substrat est totalement recouvert par le dépôt de zinc. Le dépôt est de plus en plus lisse en suivant l'augmentation de la densité de courant. Quelques rugosités importantes sont néanmoins observées sur les échantillons élaborés de 3 à 10 A/dm². Pour observer la morphologie des revêtements à une échelle inférieure, les mêmes revêtements sont observés à un grossissement de x5000. A ce grossissement, un nodule de zinc de petite taille peut être observé sur le substrat pour le revêtement obtenu à 1 A/dm². A ce grossissement, il est possible de voir que la morphologie du revêtement obtenu à 3 A/dm² est constituée d'une structure duplex, avec une couche de zinc lisse recouvrant l'intégralité du substrat, et des massifs constitués de plaquettes hexagonales de zinc typique de l'électrocristallisation de ce métal. Pour des densités de courant plus élevées, seule cette structure compacte composée de plaquettes de zinc est visible.

Les diffractogrammes obtenus pour les revêtements présentés précédemment sont présentés à la Figure 3-25.

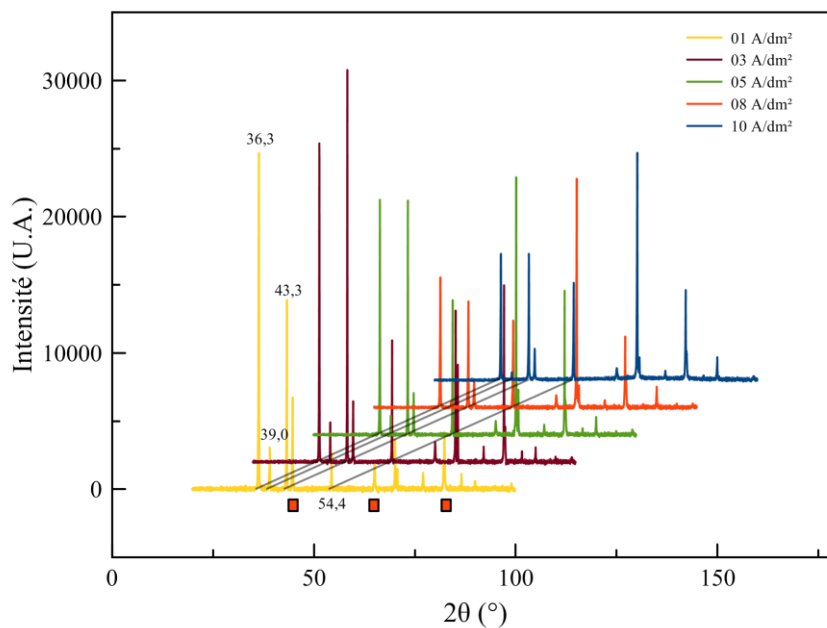


Figure 3-25 : Diffractogrammes obtenus à partir des revêtements de zinc pur aux différentes densités de courant. Les cubes rouges (■) indiquent sur le diffractogramme obtenu à 1 A/dm² les pics correspondant à une phase cubique centrée de l'acier.

Les pics obtenus correspondent à la présence de la phase η du zinc, soit une phase hexagonale et à la présence de fer dans une phase cubique centrée. Les différences entre les différents diffractogrammes résident dans la hauteur relative des différents pics entre eux. Pour étudier ces différences de texture,

les 4 pics les plus intenses et sans risque de chevauchement sont utilisés, c'est-à-dire les 4 pics traduisant la présence de la phase hexagonale de zinc présents aux angles 36,3 ; 39,0 ; 43,3 et 54,4°. Ces pics traduisent une diffraction selon les indices de Miller suivant 002 ; 100 ; 101 et 102. Une représentation de la maille hexagonale est proposée ci-dessous pour permettre de visualiser les plans interatomiques considérés (Figure 3-26).**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

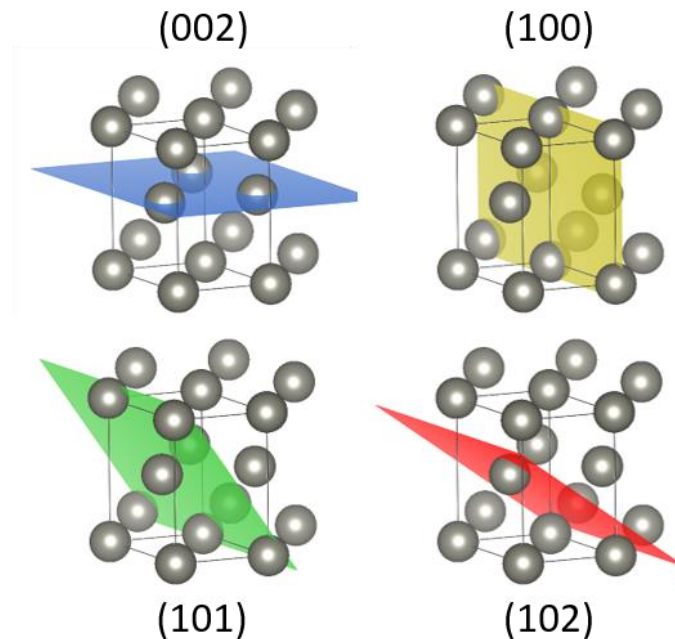


Figure 3-26 : Représentation de la maille hexagonale de zinc et des plan interatomiques considérés dans cette étude.

Pour calculer les coefficients de texture, les hauteurs relatives de ces 4 pics dans le cas d'un échantillon théorique de zinc sous forme de poudre sont normées, de manière à ce que la somme des intensités relatives soit de 100 % et que la hauteur relative des 4 pics soit chacune de 25 %. Si le revêtement de zinc n'est pas texturé, la hauteur relative des pics sera identique. Dans le cas contraire, des valeurs différentes seront obtenues, traduisant une croissance préférentielle du revêtement dans un ou plusieurs des plans considérés. Les taux de texturation des disques revêtus de zinc pur sous convection mécanique sont présentés en Figure 3-27.

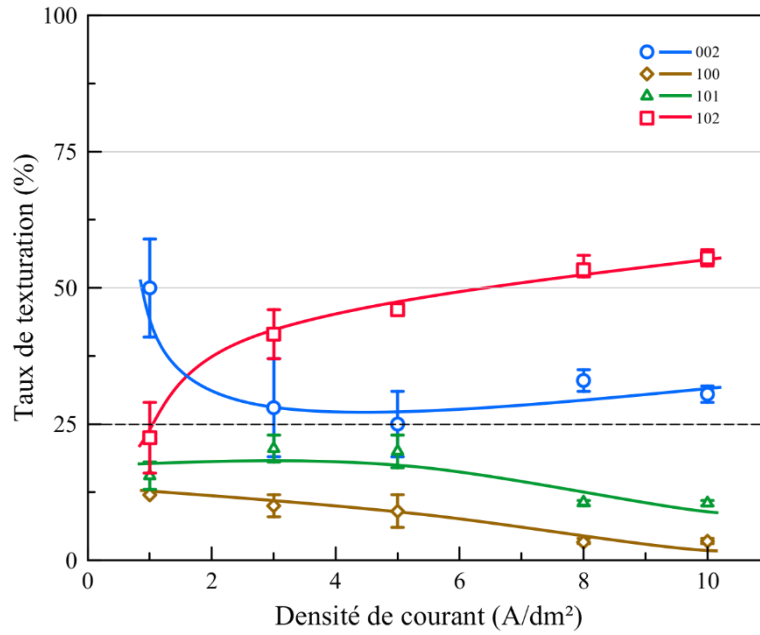


Figure 3-27 : Orientation préférentielle des revêtements de zinc purs élaborés sous agitation mécanique en fonction de la densité de courant.

Pour les revêtements élaborés sous agitation mécanique, la texturation des revêtements est fonction de la densité de courant appliquée. A faible ampérage, le revêtement présente une orientation marquée dans le plan 002 (50 %), et ce au détriment du plan 101 (15,5 %) et plus encore du plan 100 (12 %). Le taux de texturation dans le plan 102 est proche de celle d'un échantillon théorique. Pour des densités des courant supérieures à 1 A/dm², le plan dominant devient le plan 102, au détriment du plan 002. La texturation dans les deux autres plans considérés, 100 et 101, diminue par rapport à celle constatée à faible densité de courant, au profit des deux autres plans. Ces texturations relatives sont concordantes avec celles observées dans la littérature[15,18,20].

La DRX permet également de remonter à la taille des cristallites constituant le matériau analysé, soit les éléments constitutifs des grains métallurgiques. Cette détermination est réalisée par calcul avec la formule de Scherrer, qui utilise la largeur à mi-hauteur des pics du diffractogramme et leur position en 2θ (Equation 3-16).

$$\tau = \frac{K\lambda}{L_{1/2}\cos\theta} \quad 3-16$$

Avec τ la taille des cristallites (nm), K un coefficient géométrique lié au pic du diffractogramme, λ la longueur d'onde des rayons X émis par le tube, $L_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur du pic considéré, et θ l'angle sur lequel est centré le pic considéré. Dans cette formule, les cristallites sont considérées comme étant sphériques. Ainsi, la valeur obtenue peut être considérée comme le diamètre d'une

cristallite sphérique de volume équivalent à celui des cristallites constituant l'échantillon. Les tailles de cristallites des revêtements de zinc purs élaborés sous rotation de la cathode en fonction de la densité de courant sont présentées en Figure 3-28.

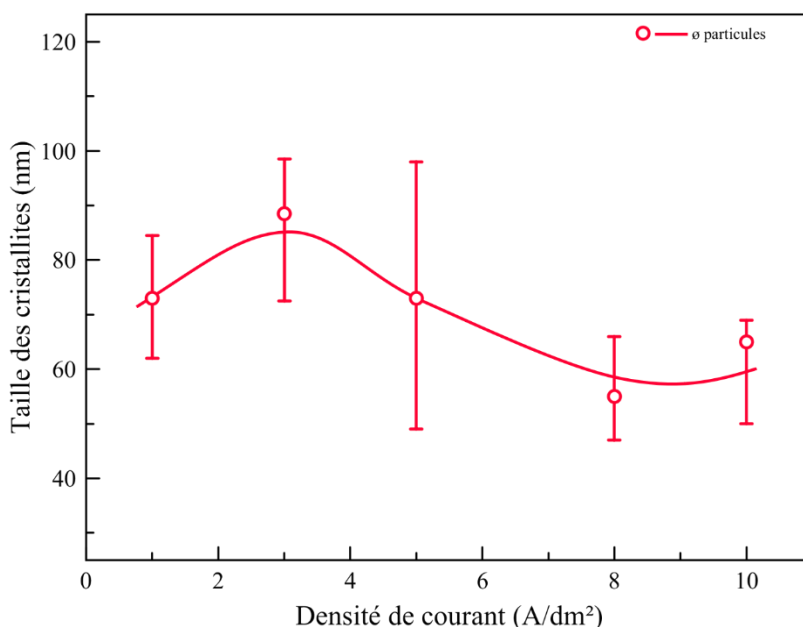


Figure 3-28 : Tailles des cristallites des revêtements de zinc pur en fonction de la densité de courant d'élaboration.

En considérant les domaines d'incertitude, une légère diminution de la taille des cristallites en suivant l'augmentation de la densité de courant est constatée, ce qui traduit la facilité du phénomène de germination à plus haute densité de courant. Cet effet a été rapporté dans la littérature[43].

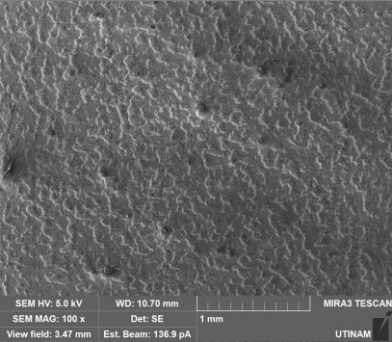
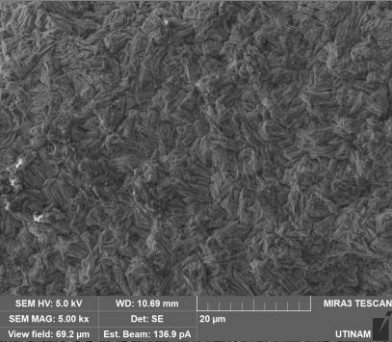
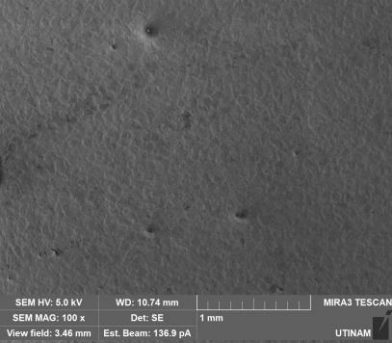
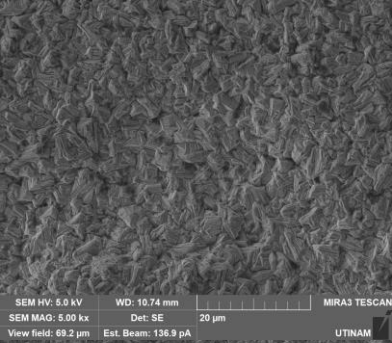
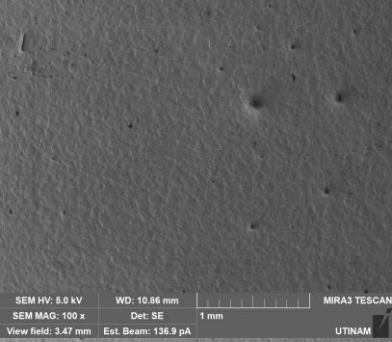
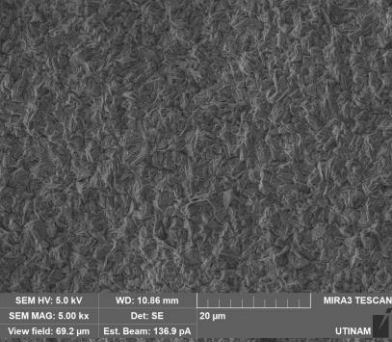
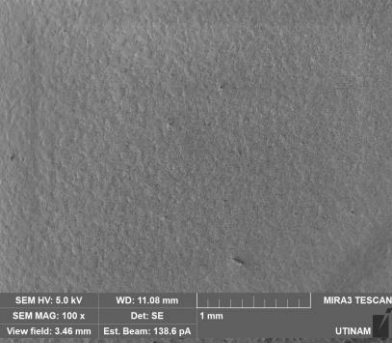
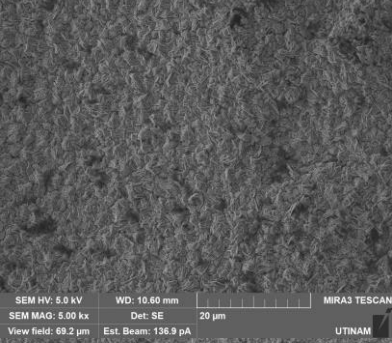
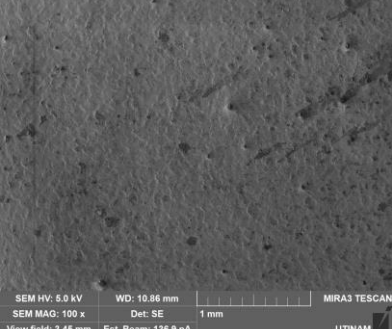
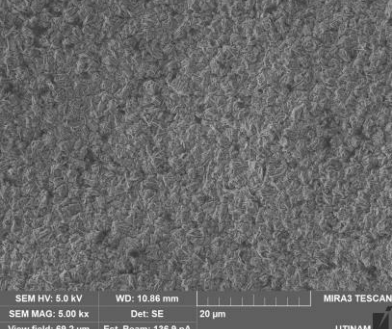
3.3.1.2. Elaboration des revêtements de zinc/PMMA

Les dépôts composites Zn/PMMA (particules anioniques) sont ensuite réalisés et observés par MEB (Tableau 3-3), et le taux d'incorporation massique des particules de PMMA est calculé d'après le pourcentage de carbone dans les dépôts déterminé par Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Cette technique de caractérisation met à profit le bombardement électronique qui survient lors d'une analyse MEB. Le bombardement d'un matériau par des électrons peut engendrer l'expulsion d'un électron des couches électroniques des atomes constituant celui-ci. Un électron d'une couche externe va descendre d'un niveau d'énergie pour prendre sa place, et libérer un rayon d'énergie caractéristique de l'élément chimique bombardé. Des informations quantitatives sur la composition de l'échantillon sont donc obtenues. Cette technique ne permet cependant pas de quantifier les éléments légers de

manière absolue, mais permettra de comparer dans notre cas les taux d'incorporation en PMMA et/ou silice pour les différents échantillons. L'analyse renseigne les taux de carbone et de silicium qui sont utilisés pour calculer les taux d'incorporation massiques respectifs des particules de PMMA et de silice. L'EDS utilisée provient de la société SAMx, et est équipée d'un détecteur SSD (Solid State Detector). Des méthodes d'estimation de l'incorporation en profondeur des particules ont été mises au point, mais n'ont pas été mises en œuvre systématiquement. Ces méthodes sont présentées en Annexes 3.

Les images des revêtements de zinc/PMMA obtenus sous agitation mécanique et les taux d'incorporation correspondants sont données dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA anioniques) sous agitation mécanique pour différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 13,4
3 A/dm ²			% _m PMMA 8,4
5 A/dm ²			% _m PMMA 3,9
8 A/dm ²			% _m PMMA 4,9
10 A/dm ²			% _m PMMA 7,0

Les dépôts obtenus à partir d'un électrolyte contenant 10 g/L de particules de PMMA anioniques sont plus fins et plus homogènes à densité de courant équivalente que pour les revêtements de zinc pur. Le revêtement obtenu à 1 A/dm² est encore une fois le plus rugueux de la série, même si les autres dépôts présentent toujours quelques hétérogénéités. A plus fort grossissement, des morphologies beaucoup plus fines que pour les revêtements de zinc pur sont observées, celles-ci s'affinant en suivant l'augmentation de la densité de courant. Un fort pourcentage d'incorporation est obtenu avec une densité de courant de 1 A/dm² (13,4 % en masse), et pour des densités de courant de 3 à 10 A/dm², le taux d'incorporation est de 4 à 8 % en masse environ.

La présence des particules en surface peut être mise en évidence grâce à l'utilisation de grossissements plus importants (Figure 3-29).

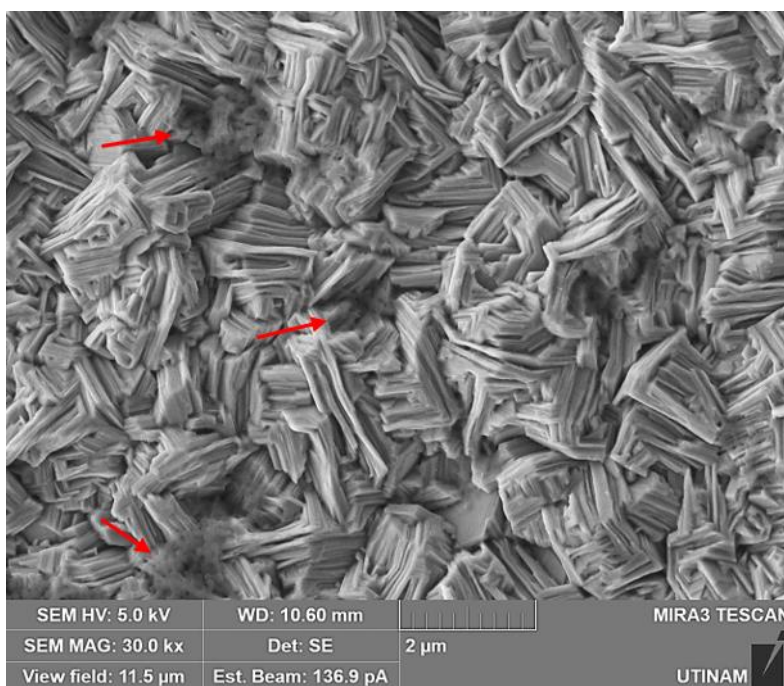


Figure 3-29 : Image MEB d'un revêtement de Zinc PMMA (particules de PMMA anioniques) obtenu à 8 A/dm². Grossissement x30000.

Ce cliché MEB est représentatif de ceux réalisés à fort grossissement pour cette série. Les particules sont présentes en surface par agglomérat de quelques dizaines d'entre elles, et sont pointées par les flèches rajoutées sur l'image. Elles semblent être figées entre les pyramides constituant la morphologie du revêtement. La répartition des particules est donc en accord avec certaines études de la littérature, où les particules sont incorporées entre les lamelles de zinc en croissance[20,21,23,44].

Les taux de texturation des revêtements obtenus à partir d'un électrolyte contenant 10 g/L de particules de PMMA anioniques sont donnés en Figure 3-30.

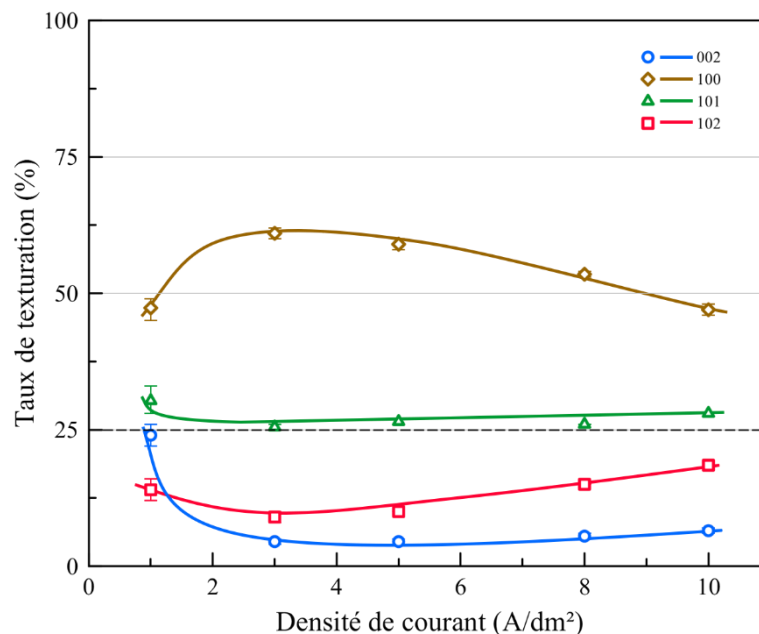


Figure 3-30 : Orientation préférentielle des revêtements de Zn/PMMA (particules de PMMA anioniques) élaborés sous agitation mécanique en fonction de la densité de courant.

En présence de 10 g/L de particules de PMMA anioniques, une texturation dans le plan 100 est observée, alors que pour le zinc pur, la croissance dans ce plan est minoritaire. La croissance dans le plan 101 est plus marquée. Ces texturations sont possibles grâce à une croissance inhibée dans les plans 002 et 102, alors qu'elle est majoritaire en absence de particules de PMMA anioniques. Une texturation similaire pour un système comparable (Zn/PMMA, pH 4 et 2 A/dm²) a été noté par Vasilakopoulos *et al.*[18]. D'une manière plus générale, l'orientation préférentielle des dépôts de zinc dans les plans 100 et 101 en présence d'une espèce s'adsorbant à la cathode a été observée[39].

Les morphologies des revêtements obtenus à partir d'un électrolyte contenant des particules de PMMA, chargées cette fois positivement et leur taux d'incorporation sont présentés en Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA anioniques) sous agitation mécanique pour différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 12,3
3 A/dm ²			% _m PMMA 5,7
5 A/dm ²			% _m PMMA 11,4
8 A/dm ²			% _m PMMA 11,1
10 A/dm ²			% _m PMMA 11,0

Les morphologies obtenues en présence de particules de PMMA cationiques sont similaires à celles obtenues en présence de particules de PMMA anioniques. Le substrat est totalement recouvert dans tous les cas, même à 1 A/dm^2 , même si ce dépôt est moins lisse que ceux élaborés à plus hautes densités de courant. Les dépôts obtenus à des densités de courant égales ou supérieures à 3 A/dm^2 sont lisses, quelle que soit la densité de courant d'élaboration.

L'observation à un grossissement $\times 5000$ du revêtement obtenu à 1 A/dm^2 présente une structure duplex composée d'un lit de zinc finement cristallisé, sur lequel reposent des nodules dont la taille atteint plusieurs microns. Pour les autres revêtements, la structure est homogène et compacte. Une fois de plus, un affinement de la morphologie en suivant l'augmentation de la densité de courant est noté.

Concernant le taux d'incorporation, il est d'environ 11 %, sauf pour les revêtements élaborés à 3 A/dm^2 , où la composition relative en PMMA de 5,4 %. Une image MEB à un grossissement de $\times 30000$ d'un revêtement élaboré en présence de 10 g/L de particules de PMMA cationiques à 10 A/dm^2 est présentée en Figure 3-31.

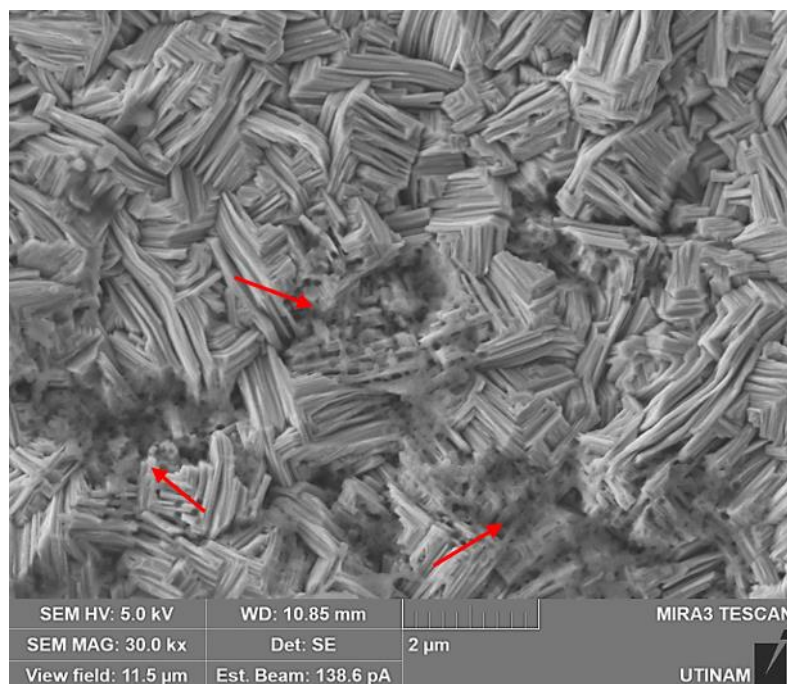


Figure 3-31 : Image MEB d'un revêtement de Zinc PMMA (particules de PMMA cationiques) obtenu à 10 A/dm^2 . Grossissement $\times 30000$.

Ce cliché MEB est également représentatif de ceux réalisés à fort grossissement pour cette série. Les particules sont localisées entre les pyramides de différentes orientations, comme pour les revêtements

élaborés avec des particules de PMMA anioniques. Sous agitation mécanique, le signe de la charge de surface des particules de PMMA ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie des revêtements élaborés aux mêmes densités de courant. Les taux d'incorporation ne varient cependant pas de la même manière suivant la densité de courant et suivant le signe de la charge.

L'orientation préférentielle des revêtements de Zn/PMMA (particules cationiques) est présentée en Figure 3-32.

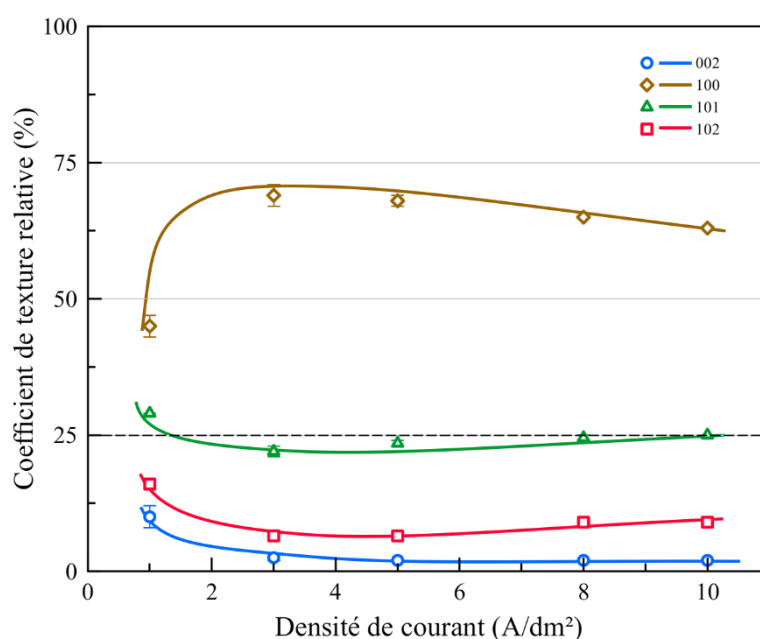


Figure 3-32 : Orientation préférentielle des revêtements de Zn/PMMA (particules de PMMA cationiques) élaborés sous agitation mécanique en fonction de la densité de courant.

En présence de 10 g/L de particules de PMMA cationiques, les observations concernant la texturation des revêtements élaborés en présence de 10 g/L de particules anioniques sont maintenues. La texturation dans le plan 100 est identique à 1 A/dm² par rapport aux revêtements élaborés avec des particules de PMMA anioniques à la même densité de courant. Pour des densités de courant supérieures, elle est plus prononcée, et ceci au détriment de la croissance dans tous les autres plans.

Les tailles de cristallites obtenues pour des revêtements de zinc/PMMA, avec des particules anioniques et cationiques aux différentes densités de courant d'élaboration sont présentées Figure 3-33.

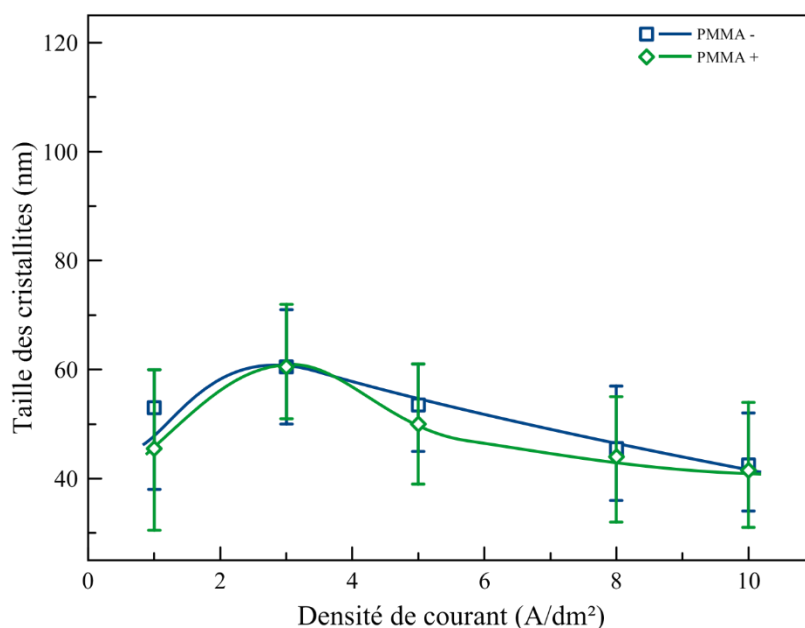


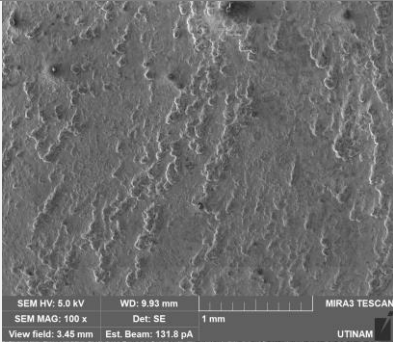
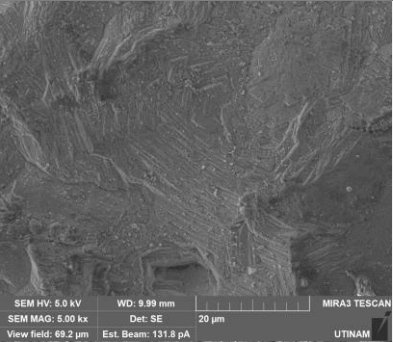
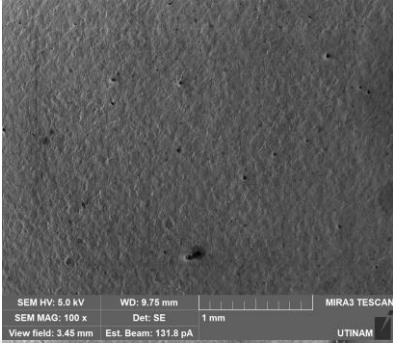
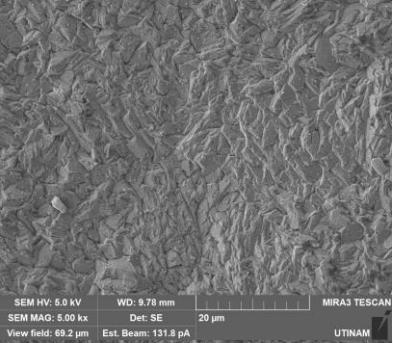
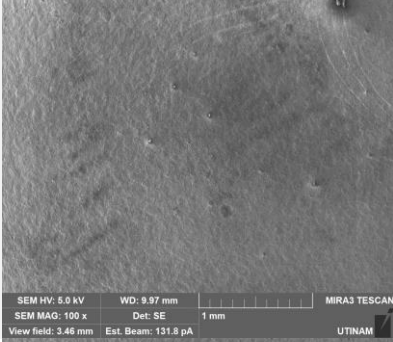
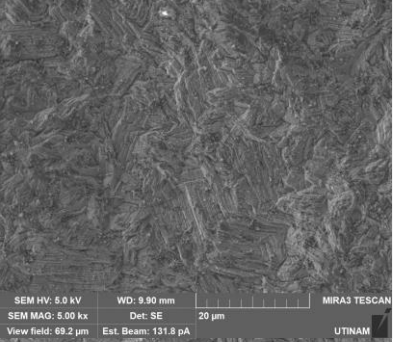
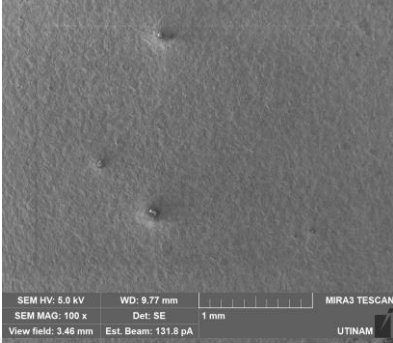
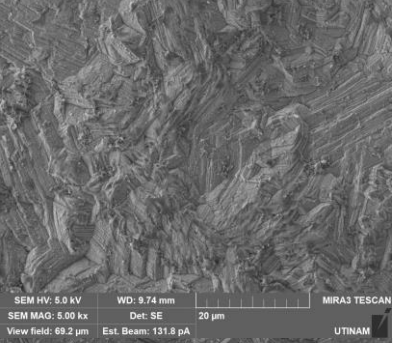
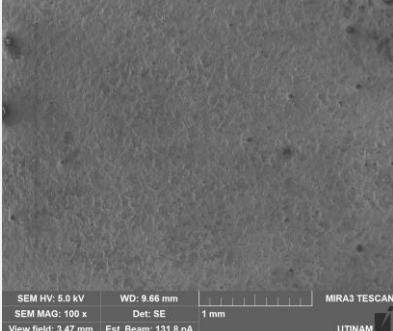
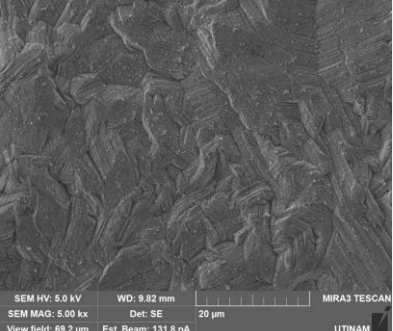
Figure 3-33 : Tailles des cristallites des revêtements de zinc/PMMA en fonction de la densité de courant d'élaboration. Particules de PMMA anioniques (PMMA -) et particules cationiques (PMMA +).

Les tailles de cristallites sont plus petites que pour les revêtements de zinc pur. Ceci peut être expliqué par une morphologie de surface plus fine des revêtements. La tendance de l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la densité de courant est la même que précédemment : une augmentation de la taille de cristallite est notée pour un passage de 1 A/dm² à 3 A/dm², puis la taille des cristallites décroît en suivant l'augmentation de la densité de courant. La charge des particules de PMMA n'influe pas sur la taille des cristallites des revêtements.

3.3.1.3. Elaboration des revêtements de Zn/SiO₂

L'élaboration de revêtements composites de Zn/SiO₂ est ensuite investiguée. Les morphologies des revêtements obtenus à partir d'un électrolyte contenant 10 g/L de Ludox TMA ainsi que les taux d'incorporation correspondants sont présentés en Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Images MEB des revêtements de zinc/SiO₂ sous agitation mécanique pour différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			%mSiO ₂ 2,8
3 A/dm ²			%mSiO ₂ 3,1
5 A/dm ²			%mSiO ₂ 3,7
8 A/dm ²			%mSiO ₂ 3,6
10 A/dm ²			%mSiO ₂ 2,8

Pour un grossissement x100, il est clair qu'à 01 A/dm², le zinc recouvre entièrement le substrat, mais avec une rugosité relativement importante. Les observations faites précédemment concernant les revêtements élaborés à des densités de courant plus importantes sont encore une fois valables. Les dépôts obtenus subissent un affinement avec l'augmentation de la densité de courant.

Avec un grossissement x5000, des dépôts à morphologie pyramidale sont obtenus, typique des revêtements de zinc, mais avec une morphologie moins anguleuse et plus compacte que pour les revêtements de zinc pur. Entre 3 et 10 A/dm², une augmentation de la densité de courant semble conduire à une augmentation de la taille des grains. De plus, la présence de points blancs sur les échantillons semble indiquer la présence des particules de silice de manière uniforme à la surface des revêtements.

Les taux d'incorporation sont de 2,1 à 2,8 % indépendamment de la densité de courant d'élaboration. L'observation d'un revêtement à très fort grossissement permet de confirmer que les points blancs sont les particules qui tapissent la surface de l'échantillon (Figure 3-34).

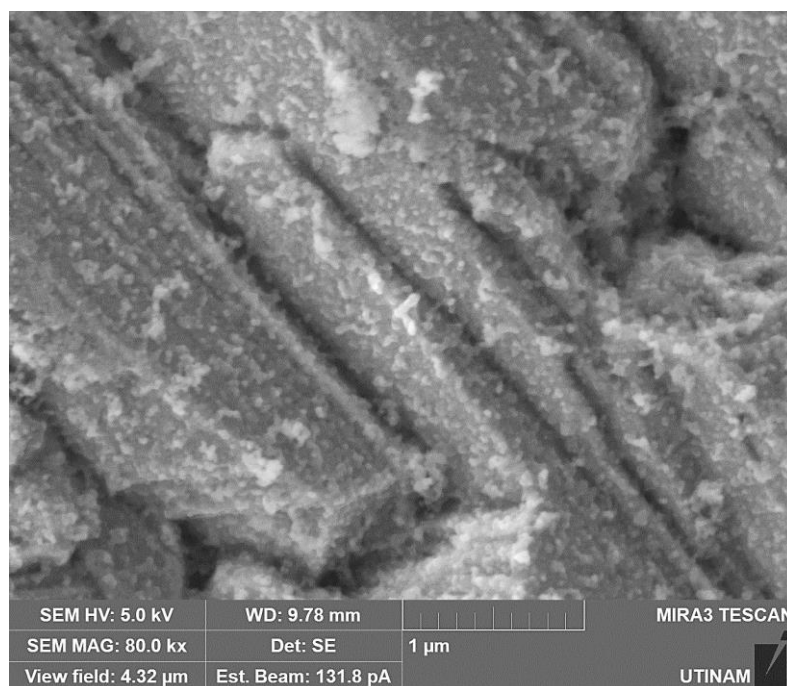


Figure 3-34 : Image MEB d'un revêtement de Zn/SiO₂ obtenu à 03 A/dm². Grossissement x80000.

En effet, cette image permet l'observation directe des particules, qui sont d'une taille unitaire inférieure à 100 nm. Comme pour les particules de PMMA, des agglomérats sont présents.

La texturation de ces dépôts, dont la morphologie de surface est différente par rapport à ceux élaborés avec des particules de PMMA, est présentée en Figure 3-35.

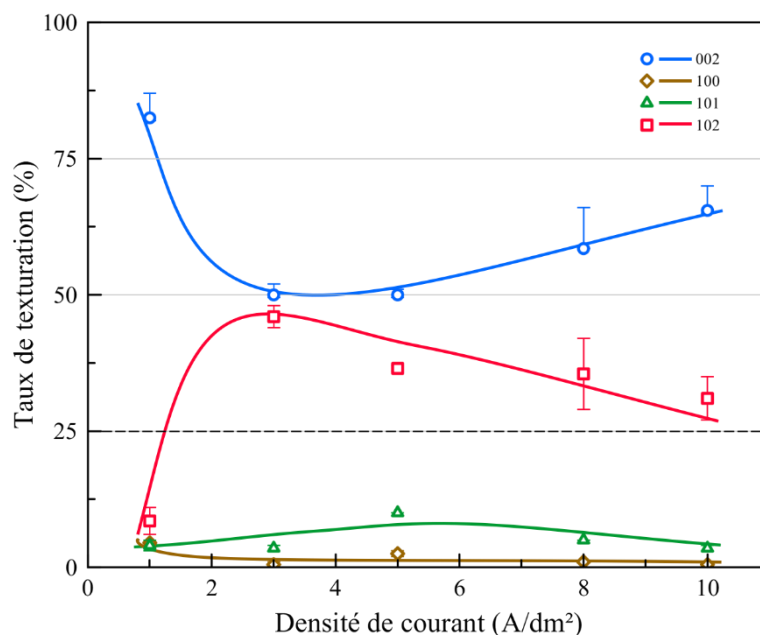


Figure 3-35 : Orientation préférentielle des revêtements de Zn/SiO₂ élaborés sous agitation mécanique en fonction de la densité de courant.

En présence de 10 g/L de particules de silice chargée négativement au pH de l'électrolyte et pour une densité de courant de 1 A/dm², une orientation préférentielle dans le plan 002 est observée, au détriment des plans 100, 102 et 101. Pour une densité de courant de 3 A/dm², la texturation dans le plan 002 est moins prononcée, au profit du plan 102. Entre 5 et 10 A/dm², la prédominance de la texturation dans le plan 002 se rétablit progressivement en suivant l'augmentation de la densité de courant, au détriment de la texturation dans le plan 102. Cette orientation préférentielle se manifeste dans les mêmes plans que pour les revêtements de zinc pur. A forte densité de courant, l'ajout de particules de silice nanométriques engendre une diminution de l'orientation dans le plan 002 au profit de celle dans le plan 102 [21]. Dans le cas des particules de silice, l'inverse est constaté, cas qui est également rapporté dans la littérature. En effet, la diminution de l'orientation dans le plan 101 au profit de celle dans le plan 002 lors de l'incorporation a été notée dans le cas d'un système Zn/TiO₂ avec des particules de 20 à 30 nm, pour des dépôts élaborés à 2 A/dm²[17].

Les tailles de cristallites pour les revêtements de Zn/SiO₂ sont présentées en Figure 3-36.

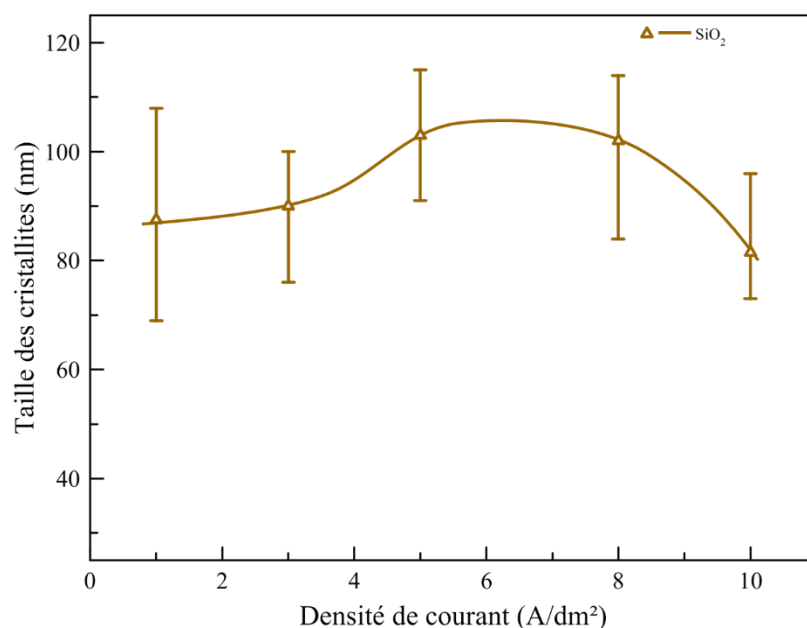


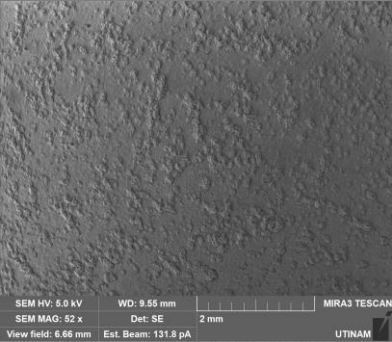
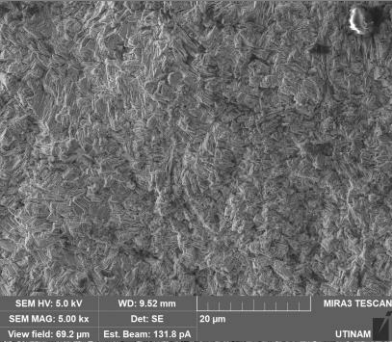
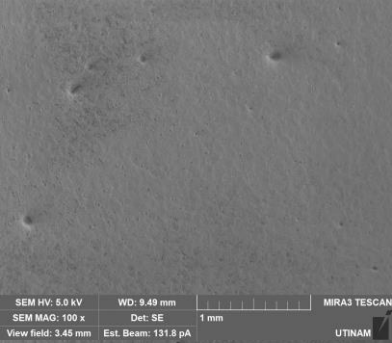
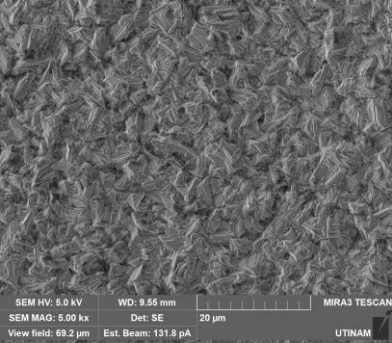
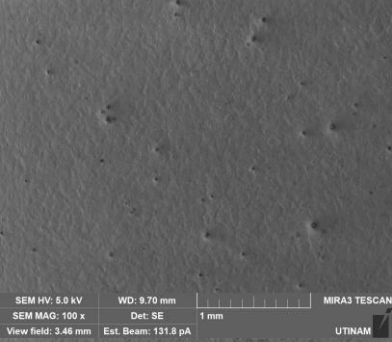
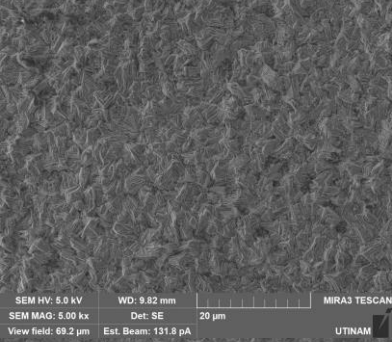
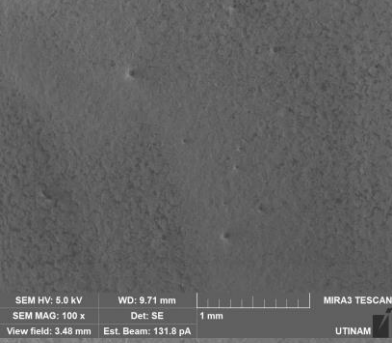
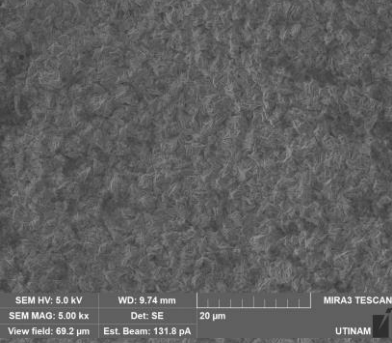
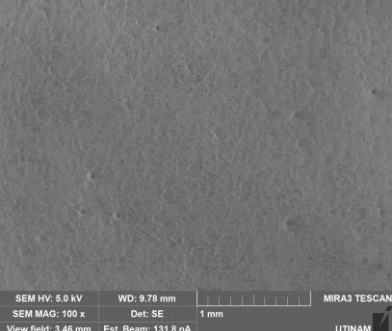
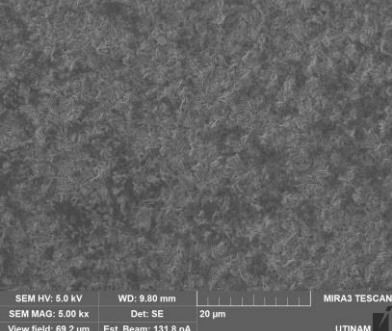
Figure 3-36 : Tailles des cristallites des revêtements de zinc/SiO₂ en fonction de la densité de courant d'élaboration.

Avec les particules de silice, les tailles de cristallites sont plus importantes que pour les revêtements de zinc pur ou de zinc/PMMA, reflétant une taille de grains plus importante. L'évolution de la taille des cristallites des revêtements suivant l'augmentation de la densité de courant est moins nette, considérant les domaines d'incertitude.

3.3.1.4. Elaboration des revêtements de Zn/PMMA-SiO₂

Concernant l'élaboration de revêtements à partir d'électrolyte contenant un mélange de 10 g/L de particules de PMMA anioniques et 10 g/L de particules de silice, les morphologies et les taux d'incorporation sont présentés dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA-SiO₂ sous agitation mécanique pour différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
01 A/dm ²			% _m PMMA 2,6 % _m SiO ₂ 0,6
03 A/dm ²			% _m PMMA 3,0 % _m SiO ₂ 1,0
05 A/dm ²			% _m PMMA 3,6 % _m SiO ₂ 0,4
08 A/dm ²			% _m PMMA 5,6 % _m SiO ₂ 2,3
10 A/dm ²			% _m PMMA 11,1 % _m SiO ₂ 2,6

A un grossissement de x100, la morphologie du revêtement élaboré à une densité de courant rappelle celle observée dans le cas d'un électrolyte contenant des particules de silice seule. Le revêtement de zinc couvre l'intégralité du substrat, mais une certaine rugosité est présente, par le biais de la présence de nodules de petites tailles. Les dépôts obtenus à densité de courant plus importante sont d'apparence lisses.

A x5000, la morphologie des dépôts de Zn/PMMA-SiO₂ est fine et ce dès 1 A/dm². A cette densité de courant, le revêtement est plus fin que ceux élaborés à partir d'autres électrolytes. Pour des densités de courant plus importantes, la dépendance des revêtements à la densité est proche de celle des revêtements de Zn/PMMA. Les taux d'incorporation des particules de silice et de PMMA changent peu entre 1 et 5 A/dm², mais augmentent à 8 et 10 A/dm². Cependant, l'observation des revêtements à fort grossissement ne permet pas de mettre en évidence la présence de particules de PMMA. (Figure 3-37).

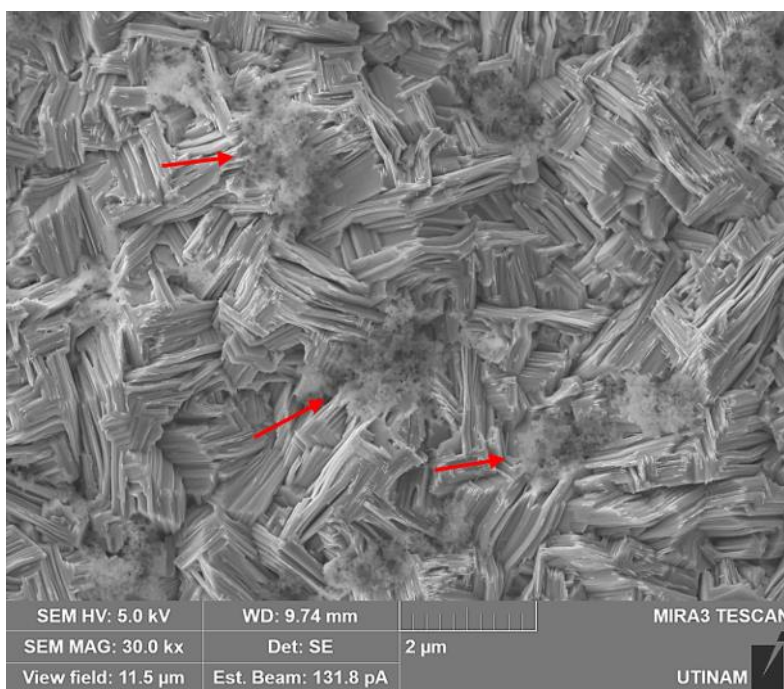


Figure 3-37 : Image MEB d'un revêtement de Zn/PMMA-SiO₂ obtenu à 8 A/dm². Grossissement x30000.

Les amas de particules ne semblent pas constitués de PMMA comme précédemment, mais de particules de silice, d'aspect floconneux. Néanmoins, étant donné la morphologie de la matrice métallique électrodéposée, il est possible que ces amas de particules de silice se soient formés autour de particules de PMMA. Cette hypothèse tient au fait que les morphologies des revêtements obtenus sont semblables à celles observées pour les revêtements Zn/PMMA. Dans le cas des revêtements avec des particules de silice seule, des structures beaucoup plus grossières sont en effet obtenues. Enfin,

l'organisation des particules en aussi gros amas n'a pas été observée dans le cas de revêtements de Zn/SiO₂, où les particules étaient distribuées sur toute la surface des revêtements. Cette hypothèse peut être étayée par les analyses EDS réalisées : une augmentation du taux d'incorporation d'un type de particules est toujours accompagnée par l'augmentation de l'incorporation de l'autre.

Les taux de texturation de ces composites triphasiques est présentée en Figure 3-38.

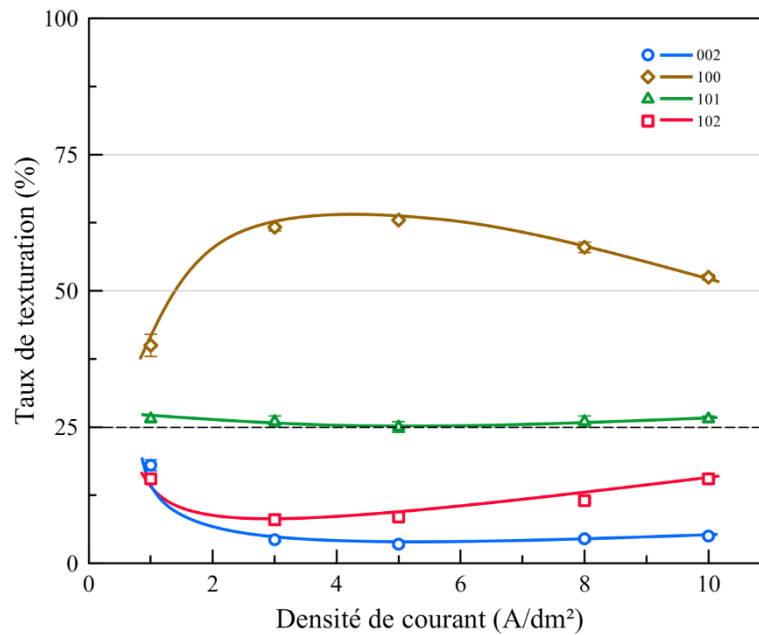


Figure 3-38 : Orientation préférentielle des revêtements de Zn/PMMA-SiO₂ élaborés sous agitation mécanique en fonction de la densité de courant.

La texturation des revêtements est semblable à celles des revêtements de Zinc/PMMA avec particules anioniques ou cationiques : elle est très prononcée dans le plan 100 au détriment de celle dans les plans 002 et 102. L'influence des particules de PMMA sur la morphologie et la structure des revêtements prédomine sur celle des particules de silice. Enfin, les tailles de cristallites obtenues pour des revêtements de Zn/PMMA-SiO₂ sont présentées en Figure 3-39.

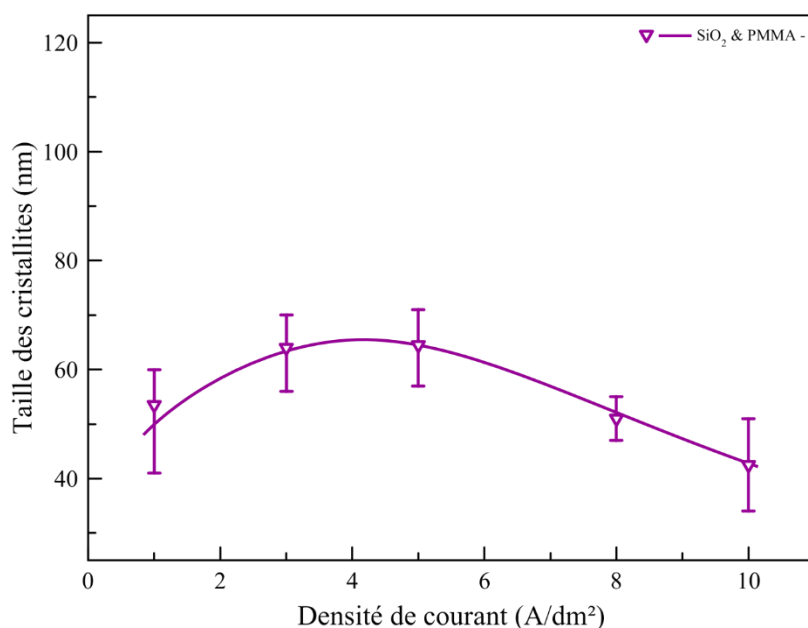


Figure 3-39 : Tailles des cristallites des revêtements de zinc/PMMA-SiO₂ en fonction de la densité de courant d'élaboration.

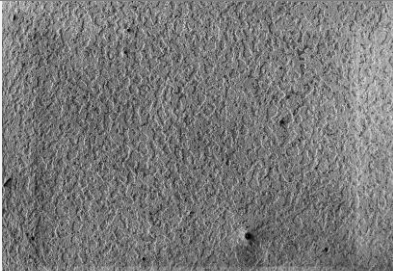
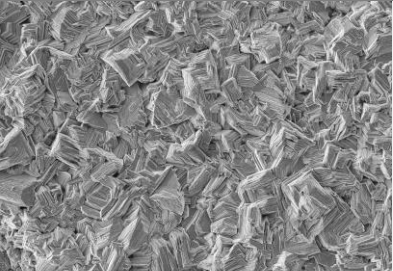
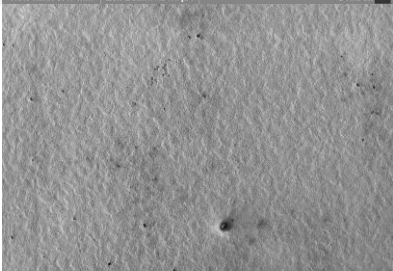
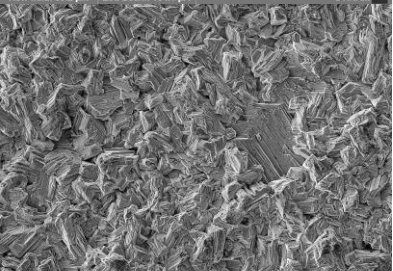
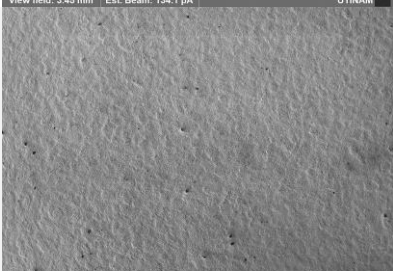
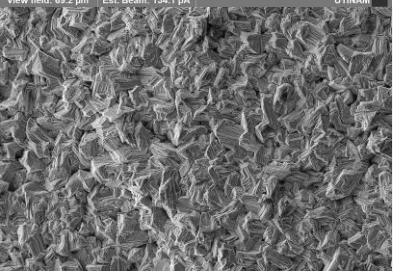
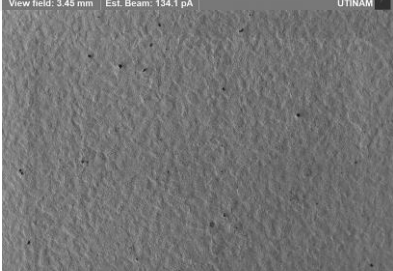
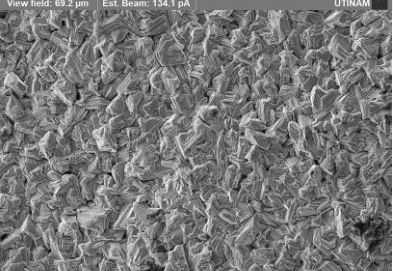
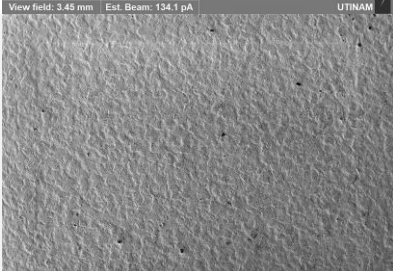
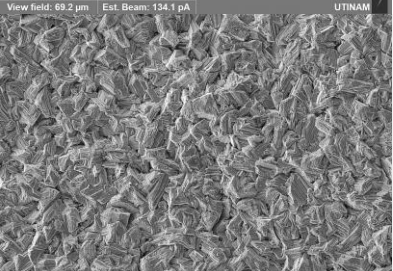
Les tailles de cristallites obtenues sont dans la même plage de valeurs que celles obtenues en présence des particules de PMMA anioniques ou cationiques seules. La tendance de l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la densité de courant est intermédiaire entre celles constatées pour les revêtements de Zn/PMMA et de Zn/SiO₂. Comme pour les analyses de texturation des revêtements et de comportement électrochimique des électrolytes, l'influence des particules de PMMA semble prédominer sur celle des particules de silice.

Il a été observé que l'agencement des particules de PMMA à la surface des revêtements influence fortement celui des particules de silice. L'ascendant des particules de PMMA a été montré électrochimiquement (3.2.4), et se manifeste également dans cette partie. Précédemment, il avait été supposé que le tensioactif pouvait être responsable des phénomènes d'adsorption observés à la cathode. L'influence de celui-ci est de nouveau vérifiée.

3.3.1.5. Déconvolution de l'influence des particules de PMMA et du Tween 20 sur les caractéristiques des revêtements

Des revêtements de Zn/PMMA sont réalisés à partir d'un électrolyte contenant des particules de PMMA anioniques sans tensioactif. La morphologie des revêtements et leur teneur en particules sont consignées dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (anioniques sans tensioactif) sous agitation mécanique pour différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 2,5
3 A/dm ²			% _m PMMA 1,9
5 A/dm ²			% _m PMMA 1,9
8 A/dm ²			% _m PMMA 2,1
10 A/dm ²			% _m PMMA 2,5

L'observation des revêtements à un grossissement de x100 montre qu'ils semblent plus rugueux que ceux élaborés en présence de tensioactif. Ceci est confirmé par l'observation de leur surface à x5000, avec une structure moins fine que leurs homologues élaborés en présence de Tween 20. La morphologie reste cependant plus fine que celle des revêtements de zinc pur. Le taux d'incorporation des particules est plus faible que ceux obtenus précédemment, puisqu'il est de 1,9 à 2,5 % en masse, indépendamment de la densité de courant.

Une image obtenue à plus fort grossissement permet de visualiser la localisation des particules à la surface de ces revêtements (Figure 3-40).

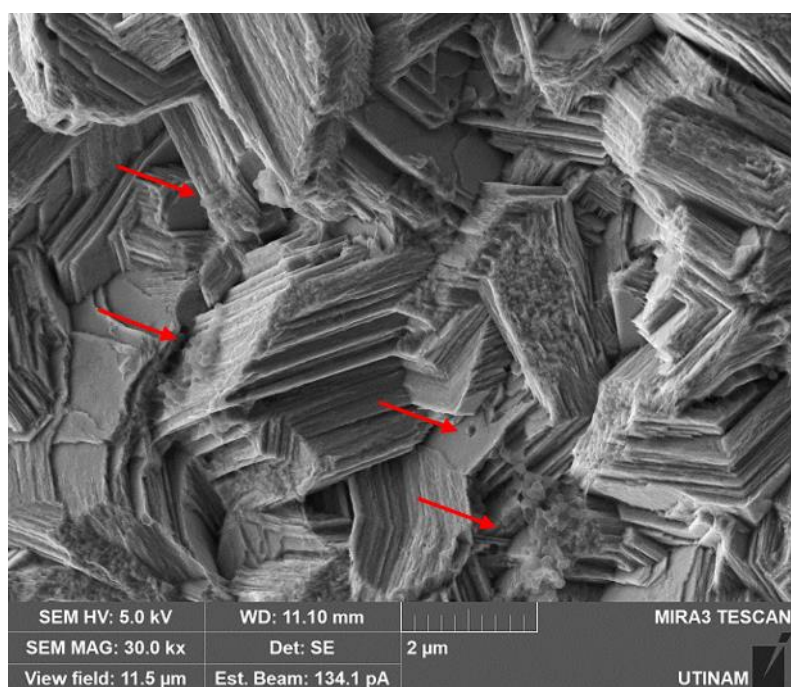


Figure 3-40 : Image MEB d'un revêtement de Zn/PMMA obtenu en absence de Tween 20 à 10A/dm^2 à un grossissement de x30000.

Les particules sont présentes sur la surface dans une quantité moindre, isolées ou formant des agrégats plus petits. Une image prise à plus fort grossissement permet de voir que dans ce cas, des particules en cours d'incorporation peuvent être délogées de la surface (Figure 3-41).

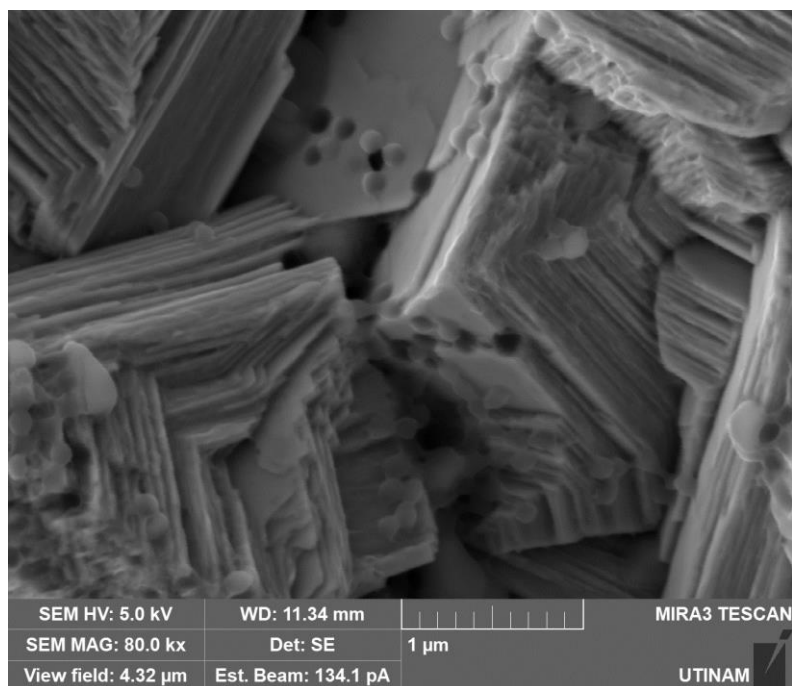


Figure 3-41 : Image MEB d'un revêtement de Zn/PMMA obtenu en absence de Tween 20 à 10 A/dm^2 à un grossissement de $\times 80000$.

L'orientation préférentielle des revêtements de Zn/PMMA élaborés en absence de tensioactif est ensuite étudiée (Figure 3-42).

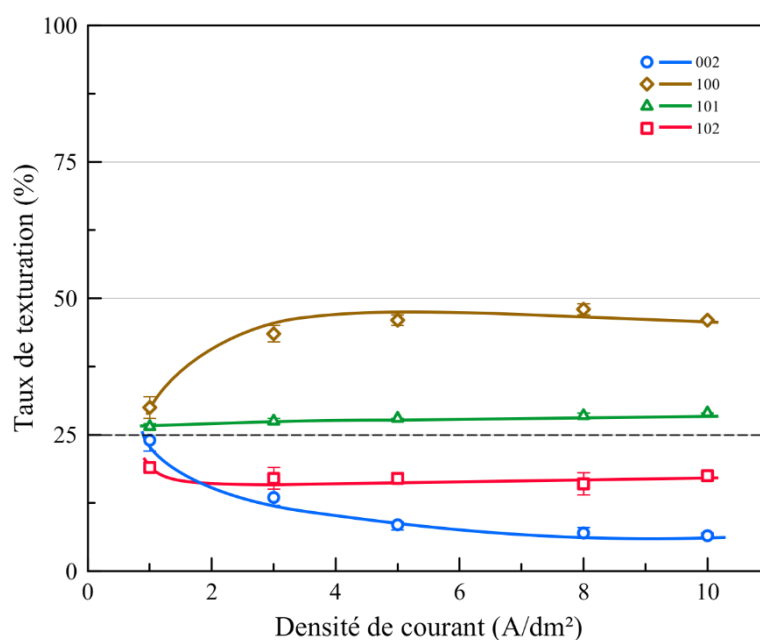
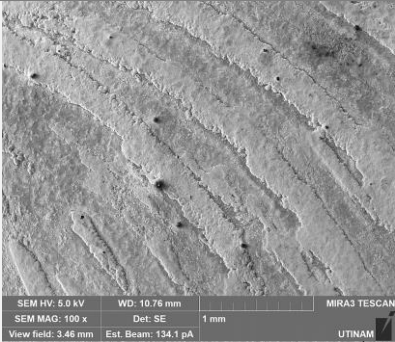
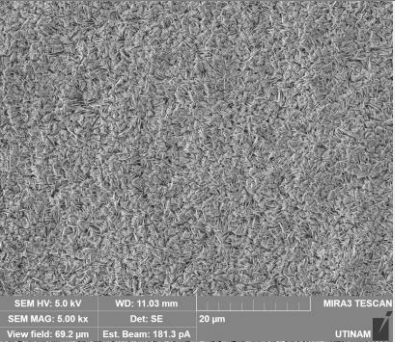
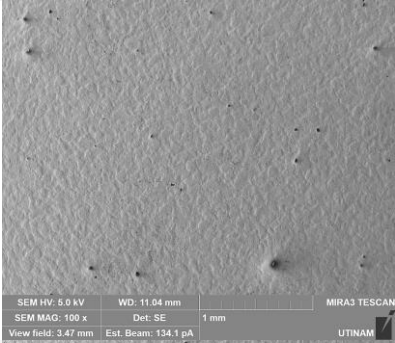
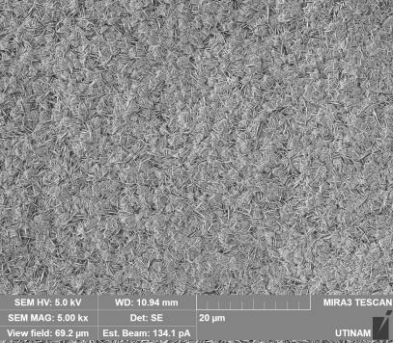
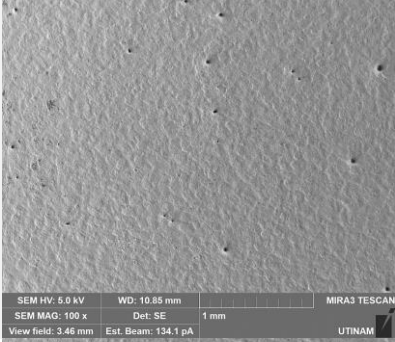
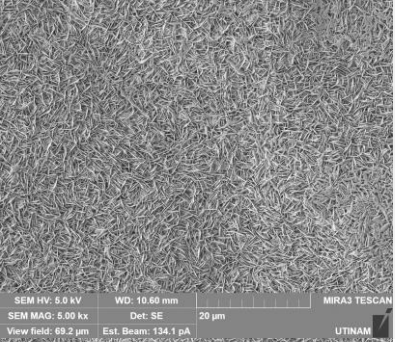
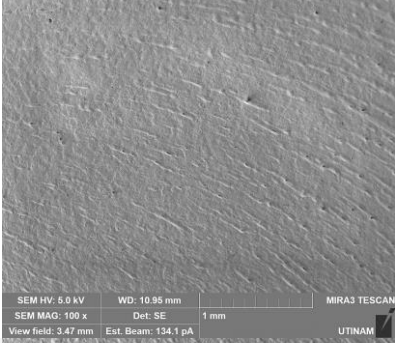
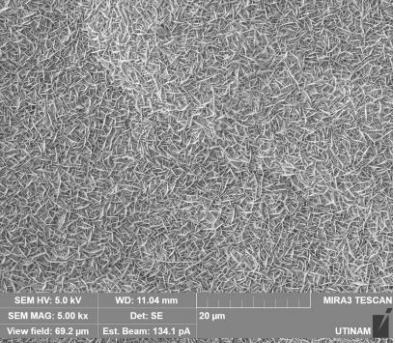
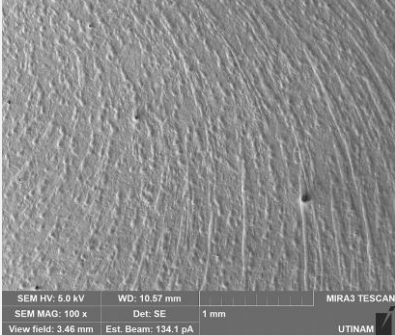
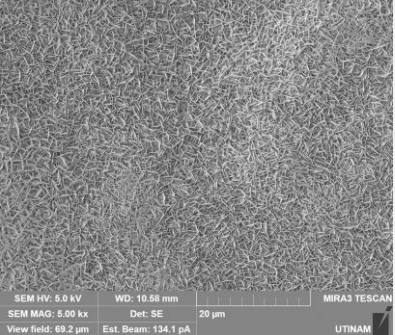


Figure 3-42 : Orientation préférentielle des revêtements de Zn/PMMA (particules anioniques en absence de tensioactif) élaborés sous agitation mécanique en fonction de la densité de courant.

En absence de tensioactif, l'orientation préférentielle observée pour les revêtements Zn/PMMA (anioniques ou cationiques) est conservée par rapport à l'étude en présence de Tween 20 : la croissance du revêtement s'opère dans le plan 100 au détriment des plans 002 et 102. Cependant, le revêtement est très peu texturé à 1 A/dm². Pour les autres revêtements Zn/PMMA, les orientations préférentielles étaient plus marquées à cette densité de courant, même si comme elles s'accroissaient en suivant l'augmentation de la densité de courant. La texturation des revêtements élaborés sans tensioactif est moins prononcée pour les densités de courant plus importantes comparées aux revêtements élaborés en présence de Tween 20.

Pour les revêtements de zinc pur élaborés en présence de 0,75 g/L de Tween 20, les morphologies sont très différentes (Tableau 3-8).

Tableau 3-8: Images MEB des revêtements de zinc en présence de 0,75 g/L de Tween 20 sous agitation mécanique pour différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000
1 A/dm ²		
3 A/dm ²		
5 A/dm ²		
8 A/dm ²		
10 A/dm ²		

Il est en effet visible que la morphologie est très sensible aux conditions hydrodynamiques, (ici la rotation de la cathode), des lignes courbes étant nettement visibles sur les revêtements élaborés à 1, 8 et 10 A/dm². Les dépôts obtenus à des densités de courant de 3 à 10 A/dm² sont lisses, alors qu'à 1 A/dm², seule une partie de la surface est recouverte, formant des stries de zinc à la surface de l'échantillon. A un grossissement plus important, il est possible de voir que la morphologie des revêtements passe d'une structure fine et pyramidale déjà observée pour des revêtements de Zn/PMMA vers une morphologie constituée de lamelles très fines. Ces morphologies sont semblables à celles observées par Vasilakopoulos *et al.* dans le cas de revêtements composites de Zn/PMMA élaborés sous courants pulsés en présence de dodécylsulfate de sodium[18]. Les taux de carbone ont été mesurés par EDS pour évaluer une éventuelle incorporation du tensioactif dans les dépôts. Cependant, les pourcentages massiques de carbone obtenus sont dans la limite de détection de la technique (0,5 % massique environ). Le tensioactif ne s'incorpore donc pas dans le revêtement. Une image à plus fort grossissement est présentée pour pouvoir observer en détail cette morphologie (Figure 3-43).

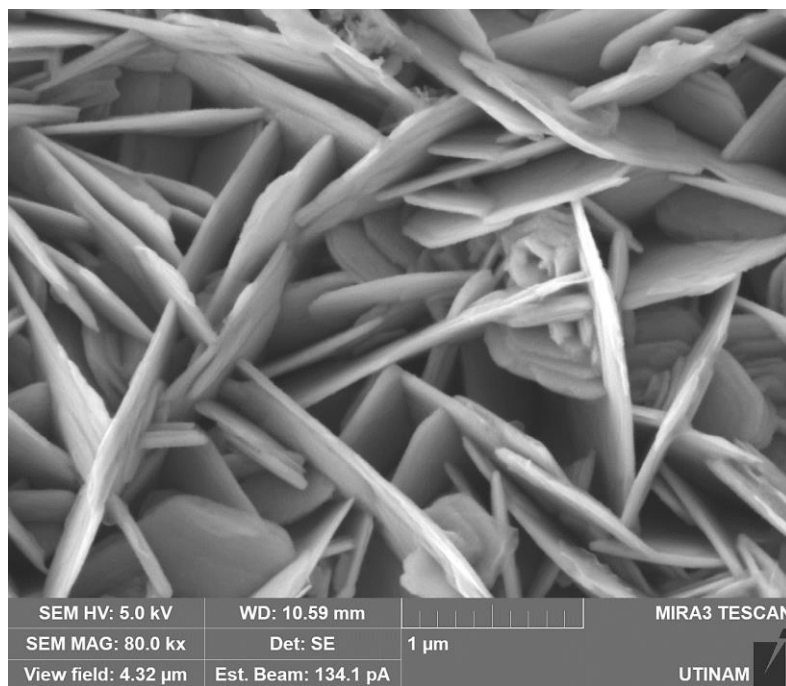


Figure 3-43 : : Image MEB d'un revêtement de Zn obtenu en présence de Tween 20 à 3 A/dm². Grossissement x80000.

L'orientation préférentielle des revêtements de zinc pur obtenus en présence de Tween 20 est présentée en Figure 3-44.

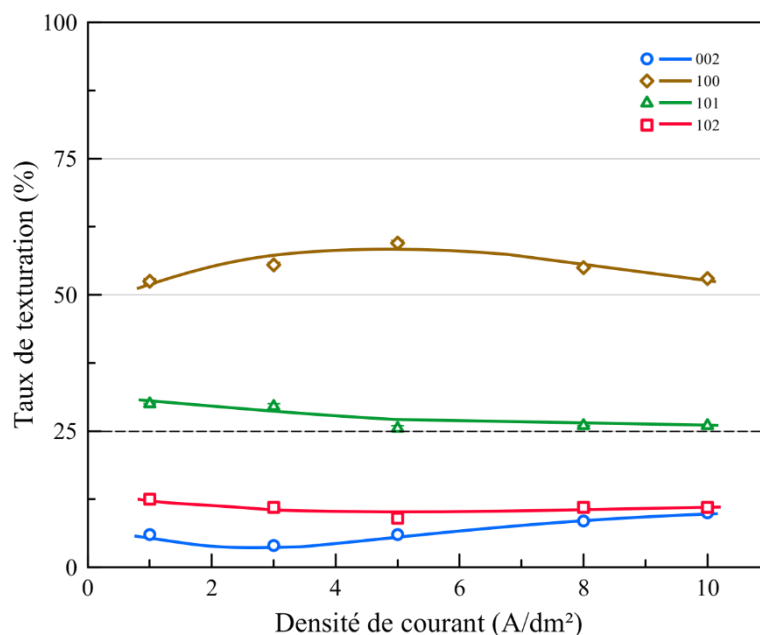


Figure 3-44 : : Orientation préférentielle des revêtements de zinc en présence de 0,75 g/L de Tween 20 élaborés sous agitation mécanique en fonction de la densité de courant.

Les taux de texturation évoluent peu en fonction de la densité de courant par rapport aux systèmes précédents. La croissance des revêtements est, comme pour les revêtements composites incluant des particules de PMMA, favorisée dans le plan 100 au détriment des plans 002 et 102. Dans le cas des revêtements Zn/PMMA sans tensioactif, le dépôt est très peu orienté à 1 A/dm², alors qu'il l'est légèrement pour les mêmes matériaux déposés en présence de tensioactif. Ceci prouve que la croissance des revêtements est impactée à la fois par la présence des particules de PMMA, et par celles du Tween 20. Cependant, les particules seules engendrant des différences d'orientation à 1 A/dm² par rapport aux autres densités de courant, et le Tween 20 seul menant à des orientations identiques quelle que soit la densité de courant, il est possible que l'influence des particules soit prédominante.

La taille des cristallites des revêtements de zinc élaborés en présence de Tween 20 seul et en présence de particules de PMMA seules sont présentées en Figure 3-45.

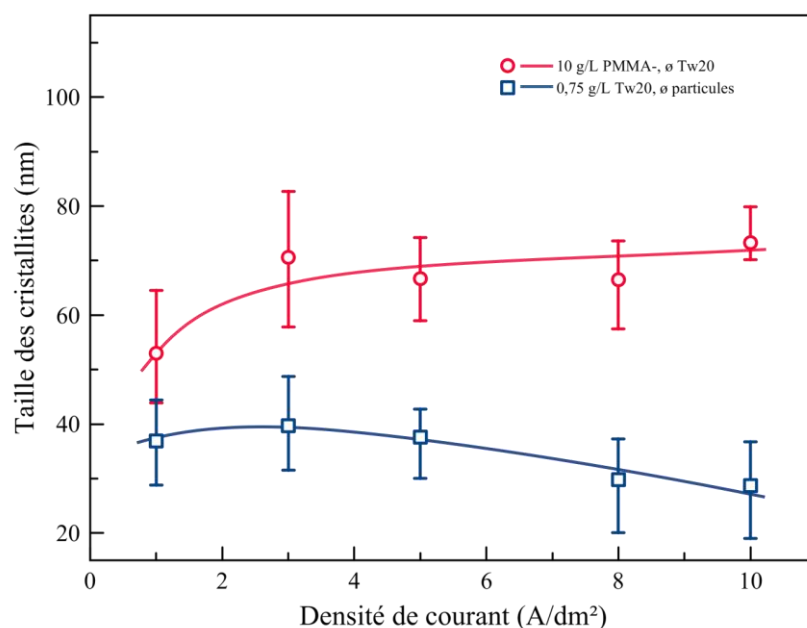


Figure 3-45 : Tailles des cristallites des revêtements de (○) zinc/PMMA sans tensioactif et de (□) Zn pur en présence de Tween 20 en fonction de la densité de courant d'élaboration.

La gamme de taille de cristallites obtenues pour chacun des types de revêtement ne correspond pas à celles obtenues dans le cas de revêtements de Zn/PMMA en présence de tensioactif. En effet, dans ce dernier cas, la taille des cristallites est de 60 à 40 nm. Ici, pour les revêtements de Zn/PMMA élaborés sans tensioactif, elle varie de 53 à 73 nm. Pour les revêtements de zinc pur élaborés en présence de Tween 20, elle varie de 29 à 40 nm. Ces tailles de cristallites sont cependant inférieures à celles des revêtements de zinc pur élaborés sans additifs (55 à 89 nm avec de plus grandes incertitudes). Une fois de plus, la diminution de la taille des cristallites peut être attribuée à la fois à l'incorporation des particules et à la présence de Tween 20 dans l'électrolyte. Cependant, il est probable que le Tween 20 ne soit que peu présent sous forme libre dans les électrolytes contenant des particules de PMMA synthétisées avec le tensioactif. Ceci est cohérent avec les études électrochimiques réalisées précédemment.

En résumé, les particules de PMMA et de silice sont incorporées dans les revêtements de zinc. Les premières s'agencent à la surface sous forme d'amas, et les particules de silice tapissent la surface des échantillons. Chacun a sa propre influence sur la microstructure des revêtements. Dans ces conditions de dépôts, la charge de surface des particules de PMMA n'a pas d'influence sur la morphologie ou la structure des dépôts. Les taux d'incorporation sont cependant plus importants et constants avec les particules de PMMA cationiques. L'élaboration d'un composite triphasique (Zn/PMMA-SiO₂) semble dominée par la codéposition des particules de PMMA : celles-ci s'incorporent comme dans le cas d'un revêtement de Zn/PMMA, mais contrôlent l'agencement des

particules de silice. La microstructure des revêtements est alors très proche de celle des revêtements de Zn/PMMA. L'influence du tensioactif utilisé pour la synthèse des particules de PMMA sur l'élaboration des revêtements est finalement évaluée. Il a un impact peu prononcé sur la microstructure des revêtements élaborés à partir de PMMA ayant été synthétisés avec du Tween 20. Il influe plus significativement le mécanisme et le taux d'incorporation des particules. En effet, en absence de tensioactif, celles-ci s'incorporent en moins grande quantité, et peuvent se déloger du revêtement. Cependant, la dépendance du taux d'incorporation à la densité de courant est très faible, et les particules sont incorporées de manière plus isolée.

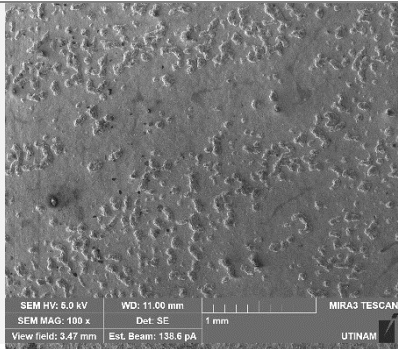
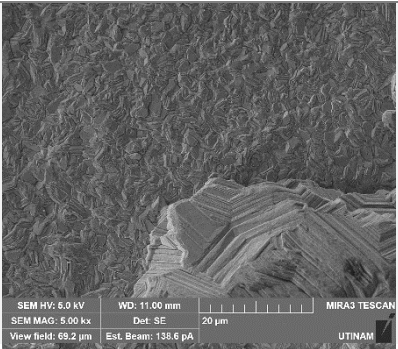
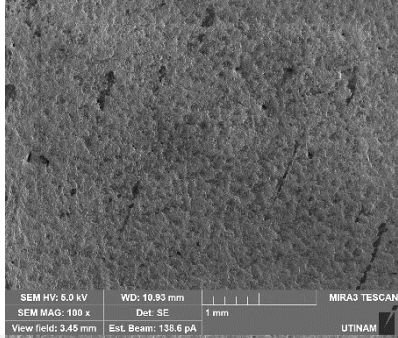
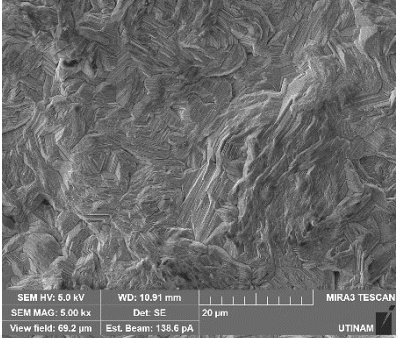
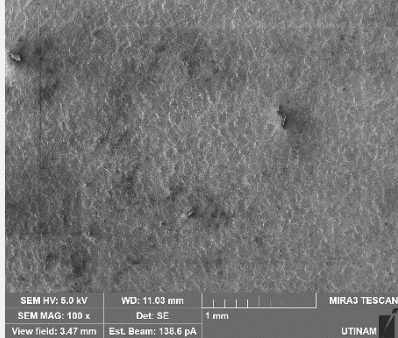
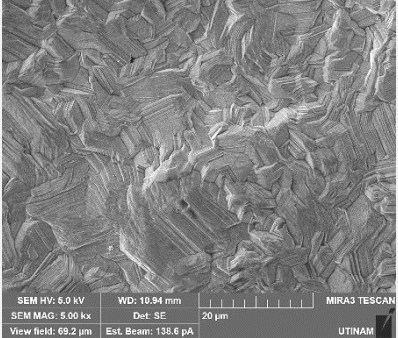
3.3.2. Influence d'une irradiation ultrasonore sur l'élaboration des revêtements

Les revêtements élaborés sous irradiation ultrasonore prennent en compte les paramètres déterminés dans la partie 3.2.2 qui garantissent une agitation « équivalente ». Les méthodes de caractérisation des revêtements sont identiques à celles développées dans le cas des revêtements élaborés sous agitation mécanique. L'évolution de la morphologie des revêtements en fonction de la densité de courant décrivant la même tendance que celle observée dans le cas d'une agitation mécanique, seules les morphologies des revêtements élaborés aux densités de courant extrêmes (1 et 10 A/dm²) et à la densité de courant médiane (5 A/dm²) seront présentées. Les taux d'incorporation et la microstructure des revêtements (orientation préférentielle, taille de cristallites) sont présentés en suivant.

3.3.2.1. Revêtements de zinc pur

Le Tableau 3-9 montre les revêtements de zinc pur élaborés sous irradiation ultrasonore à une fréquence de 20 kHz.

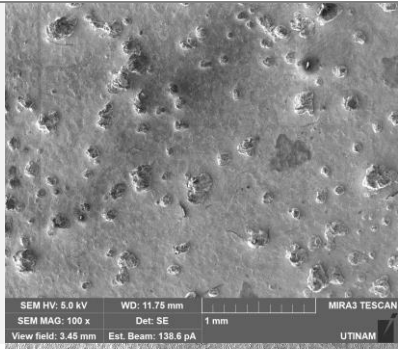
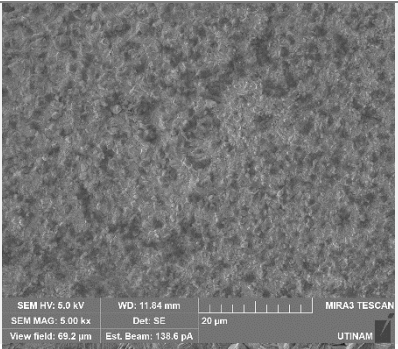
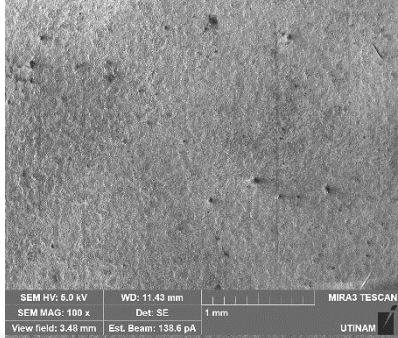
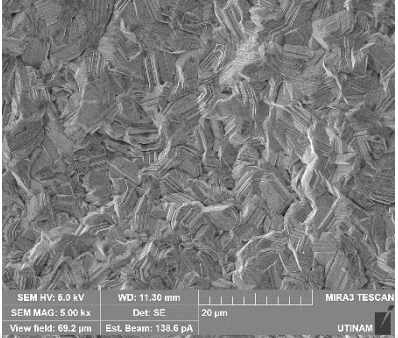
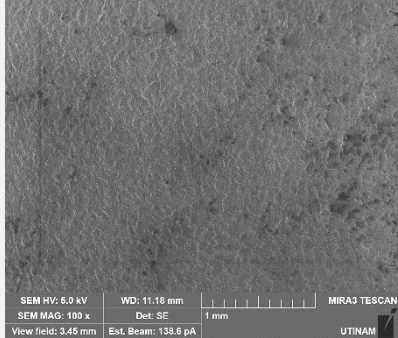
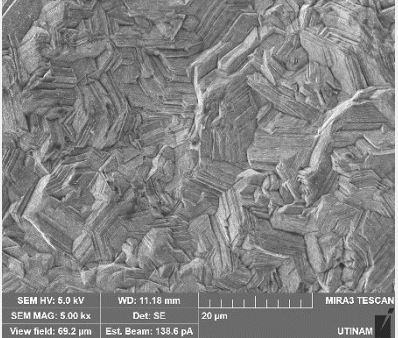
Tableau 3-9 : Images MEB des revêtements de zinc pur sous irradiation ultrasonore 20 kHz et différentes densités de courant à grossissements $\times 100$ et $\times 5000$.

Densité de courant	Grossissement $\times 100$	Grossissement $\times 5000$
1 A/dm ²		
5 A/dm ²		
10 A/dm ²		

Comme pour les revêtements de zinc pur élaborés sous agitation mécanique à 1 A/dm², la surface de l'échantillon élaboré sous irradiation ultrasonore est couverte de nodules. Cependant, un grossissement de $\times 5000$ permet de voir que les nodules reposent sur une couche de zinc de structure pyramidale fine, semblable à celle observée pour les revêtements élaborés sous agitation mécanique à haute densité de courant. Concernant les revêtements élaborés sous irradiation 20 kHz à des densités de courant de 3 à 10 A/dm², les morphologies restent quant à elles semblables à celles observées avec une agitation mécanique.

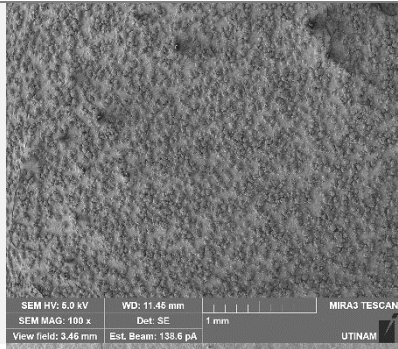
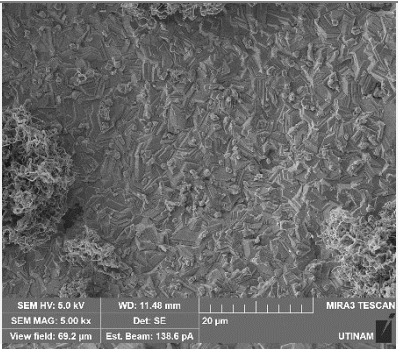
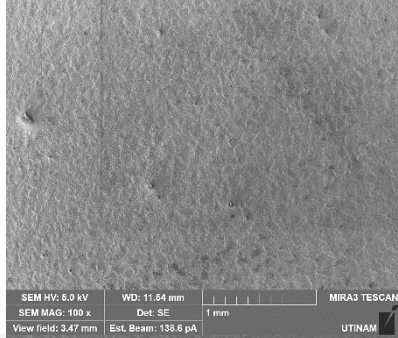
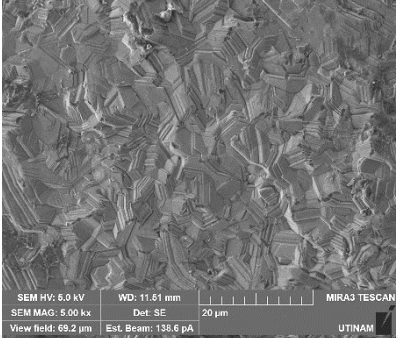
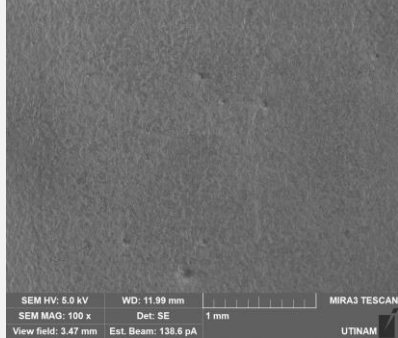
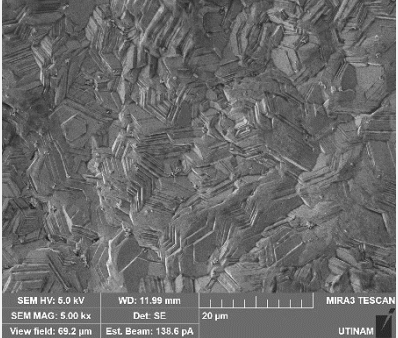
Les morphologies de surface des échantillons obtenus sous irradiation haute fréquence à 580 kHz sont présentées dans le Tableau 3-10.

Tableau 3-10 : Images MEB des revêtements de zinc pur sous irradiation ultrasonore 580 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000
1 A/dm ²		
5 A/dm ²		
10 A/dm ²		

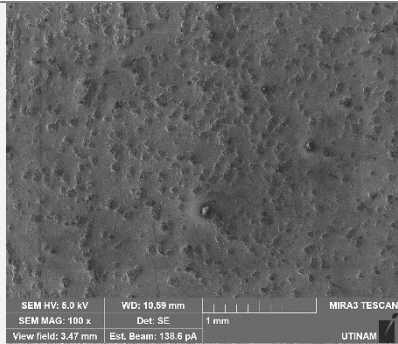
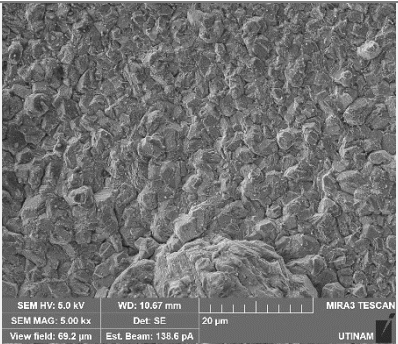
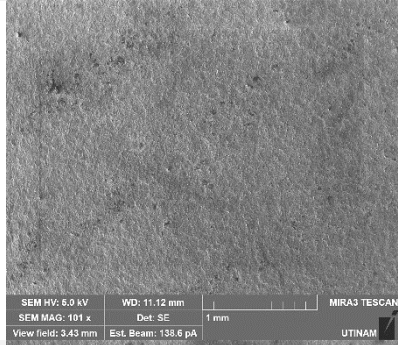
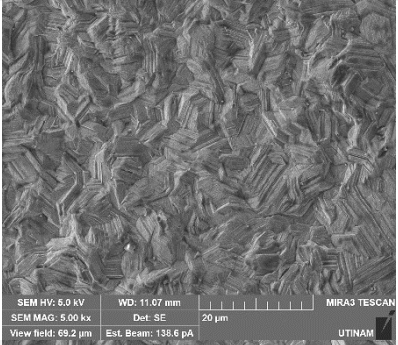
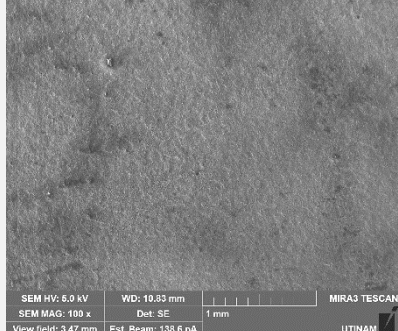
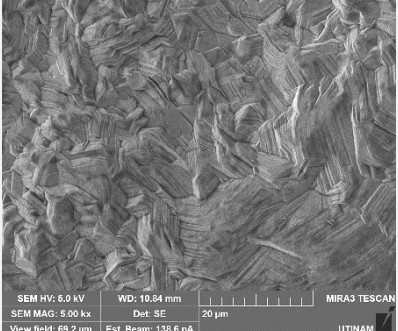
Les observations sont similaires à celles faites pour les revêtements élaborés sous irradiation 20 kHz. Ici, pour une irradiation à 580 kHz et une densité de courant d'élaboration de 1 A/dm², des nodules sont présents sur la surface des échantillons et visibles à faible grossissement. A fort grossissement, l'observation de la surface permet de voir que le substrat est totalement recouvert par le dépôt de zinc et que sa structure est pyramidale et fine. Les revêtements élaborés à plus haute densité de courant présentent une morphologie de surface similaire à celles des dépôts présentés précédemment. Ces observations sont également valables pour les revêtements élaborés sous irradiation 858 kHz (Tableau 3-11).

Tableau 3-11 : Images MEB des revêtements de zinc pur sous irradiation ultrasonore 858 kHz et différentes densités de courant à grossissements $\times 100$ et $\times 5000$.

Densité de courant	Grossissement $\times 100$	Grossissement $\times 5000$
1 A/dm ²		
5 A/dm ²		
10 A/dm ²		

Les revêtements élaborés à une densité de courant de 3 à 10 A/dm² ont en effet des structures semblables à celles des dépôts élaborés sous irradiation ultrasonore à des fréquences inférieures ou sous agitation mécanique. A 1 A/dm², la surface est recouverte de nodules, mais ceux-ci ont une morphologie différente par rapport aux dépôts précédant élaborés sous ultrasons. Dans ce cas, les nodules présentent une structure en pelote constituée de minces filaments regroupée sous forme d'amas sphériques. Cette structure diffère de celles observées précédemment dans le cas du zinc pur à 1 A/dm², qui n'est constituée que de nodules, soit directement déposés sur le substrat d'acier (agitation mécanique) soit sur une couche de zinc finement structurée (irradiation ultrasonore). Cette comparaison est également valable pour les revêtements élaborés à 1138 kHz (Tableau 3-12).

Tableau 3-12 : Images MEB des revêtements de zinc pur sous irradiation ultrasonore 1138 kHz et différentes densités de courant à grossissements $\times 100$ et $\times 5000$.

Densité de courant	Grossissement $\times 100$	Grossissement $\times 5000$
1 A/dm ²		
5 A/dm ²		
10 A/dm ²		

Dans ce cas, la structure des revêtements est similaire à celles des revêtements élaborés sous ultrasons pour des densités de courant de 3 à 10 A/dm². A 1 A/dm², des nodules sont présents, et reposent sur une couche de zinc, comme pour les dépôts élaborés à cette même densité de courant sous irradiation 20 kHz ou 580 kHz ou sous agitation mécanique. Cependant, la morphologie de la couche de zinc supportant ces nodules est légèrement moins fine.

Des modifications de morphologie des revêtements sont engendrées par l'irradiation ultrasonore par rapport aux revêtements obtenus par rotation à vitesse équivalente. Ces modifications interviennent à une densité de courant de 01 A/dm², les autres densités de courant d'élaboration menant à des morphologies similaires pour toutes les conditions hydrodynamiques. La microstructure des revêtements de zinc pur élaborés sous ultrasons est ensuite analysée (Figure 3-46).

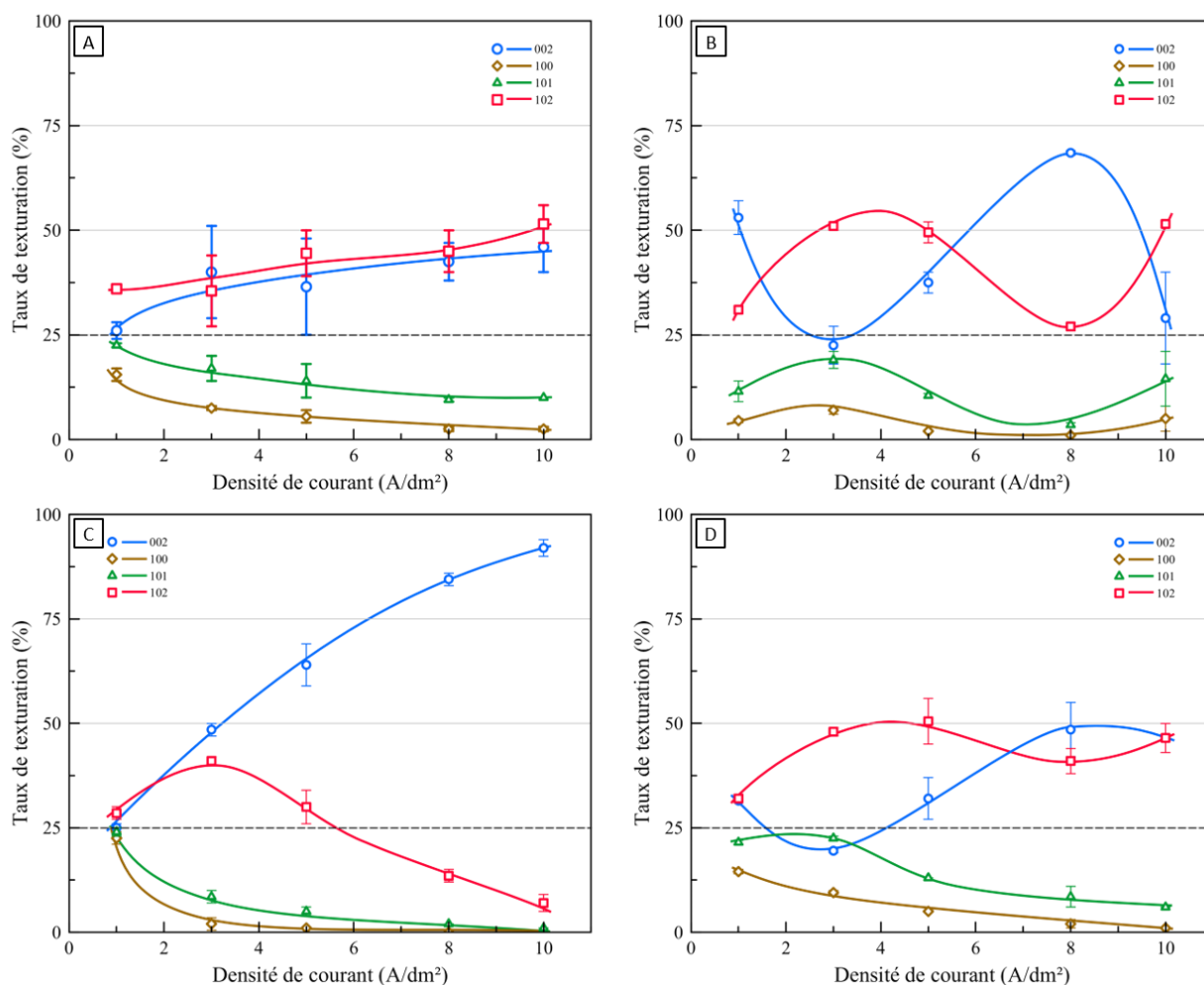


Figure 3-46 : Coefficient de texture relatif des revêtements de zinc pur en fonction de la densité de courant pour différentes conditions hydrodynamiques A : 20 kHz, B : 580 kHz, C : 858 kHz, D : 1138 kHz.

Comme pour le zinc pur élaboré sous agitation mécanique, l'orientation préférentielle concerne soit le plan 002, soit le plan 102. Dans le cas du zinc pur élaboré sous agitation mécanique, l'orientation est prédominante dans le plan 002 à 1 A/dm², et dans le plan 102 pour les plus hautes densités de courant. Sous irradiation ultrasonore, la compétition entre ces deux orientations dépend de la fréquence d'irradiation, et pour les fréquences de 580 et 1138 kHz de la densité de courant. A 1 A/dm², la texturation du revêtement élaboré sous sonication 858 kHz est très faible.

L'irradiation ultrasonore de la cathode influe également sur la taille des cristallites par rapport à une agitation mécanique (Figure 3-47).

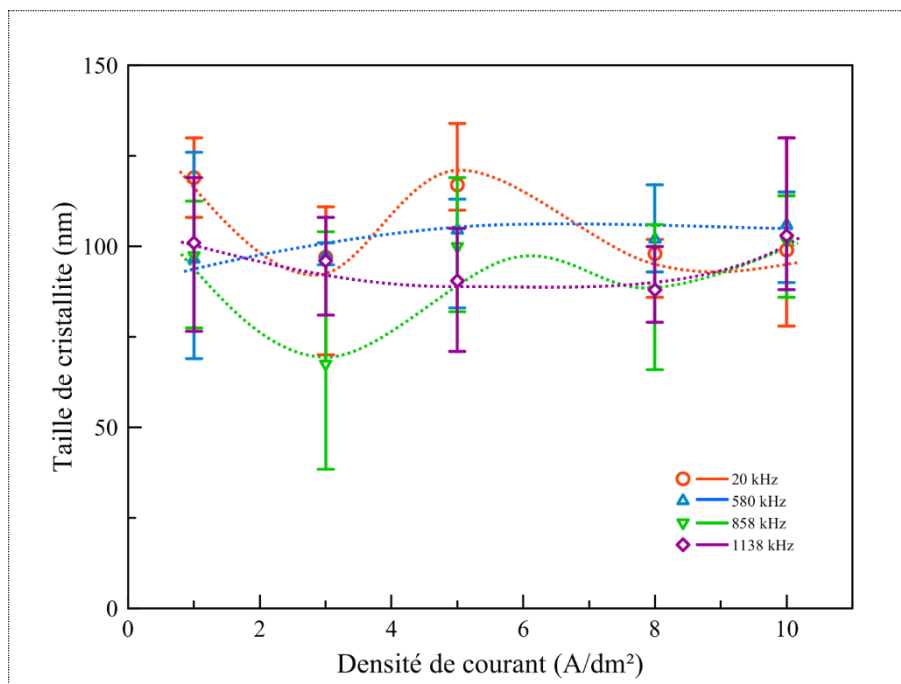


Figure 3-47 : Taille des cristallites des revêtements de zinc pur obtenus sous différentes irradiations ultrasonores en fonction de la densité de courant d'élaboration.

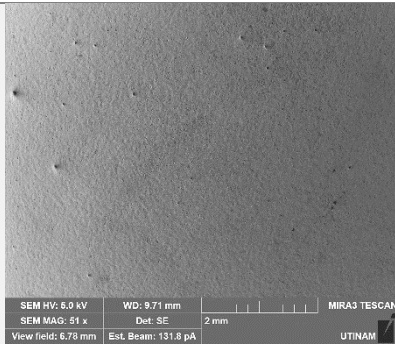
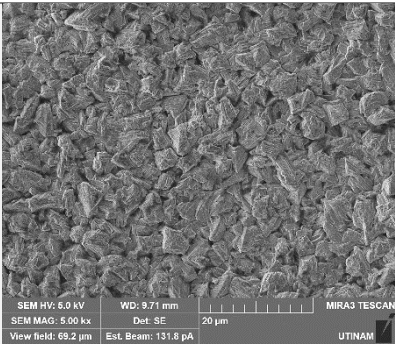
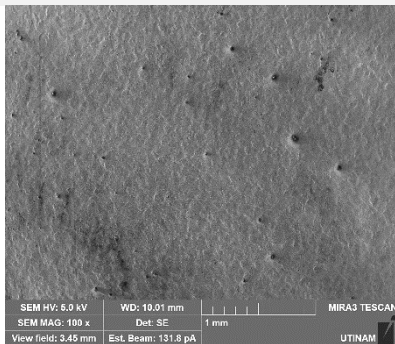
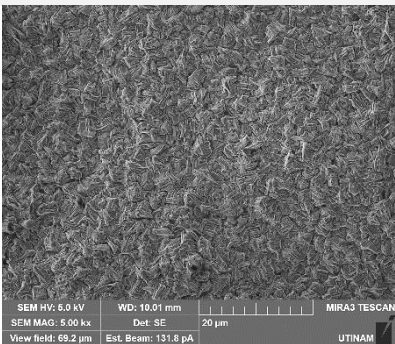
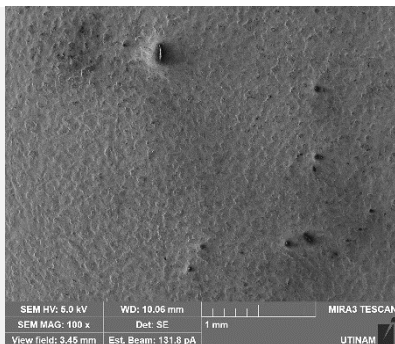
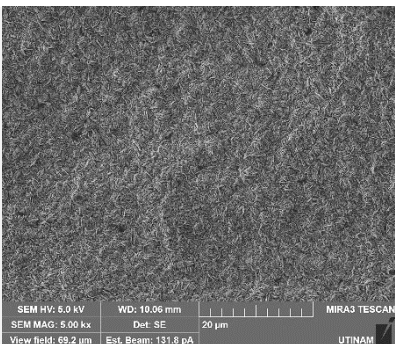
En considérant les domaines d'incertitude, la taille des cristallites est peu impactée par la fréquence de l'irradiation ultrasonore. Néanmoins, les cristallites sont d'une taille légèrement plus importante que pour les revêtements élaborés sous agitation mécanique.

Il est utile de remarquer que l'utilisation d'ultrasons pour l'élaboration de zinc pur permet de couvrir totalement le substrat quelle que soit la densité de courant et indépendamment de la fréquence d'irradiation. L'orientation préférentielle des revêtements suivant les plans cristallins de la maille est observée dans les mêmes plans que pour l'élaboration des revêtements sous agitation mécanique, les plans 002 et 102. Cependant, la compétition de l'orientation préférentielle dans ces deux plans est différente en fonction de la densité de courant pour une fréquence d'irradiation donnée. Enfin, une convection au niveau de la cathode assurée par sonication augmente légèrement la taille des cristallites composant le revêtement.

3.3.2.2. Revêtements de Zn/PMMA (particules anioniques)

L'effet de l'irradiation ultrasonore de la cathode sur l'élaboration des revêtements composites est ensuite évalué pour les composites Zn/PMMA (particules anioniques) dans un premier temps. Les morphologies de surface des revêtements obtenus en fonction de la densité de courant d'élaboration sont présentées dans le Tableau 3-13.

Tableau 3-13 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA anioniques) sous irradiation ultrasonore 20 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 5,1
5 A/dm ²			% _m PMMA 5,2
10 A/dm ²			% _m PMMA 4,6

Les morphologies des revêtements sont identiques à celles de ceux obtenus sous agitation mécanique. Cependant, les taux d'incorporation de particules sont différents sous irradiation ultrasonore (Tableau 3-16). kHz

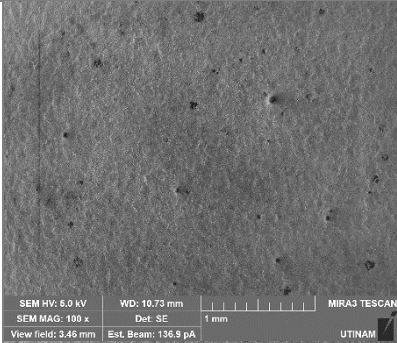
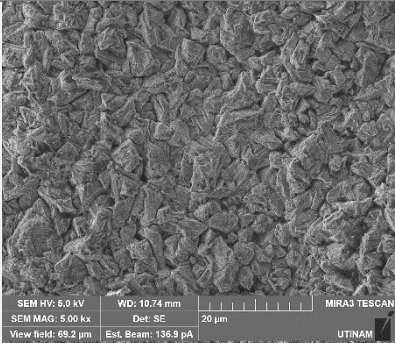
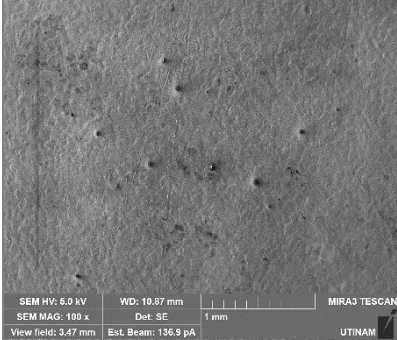
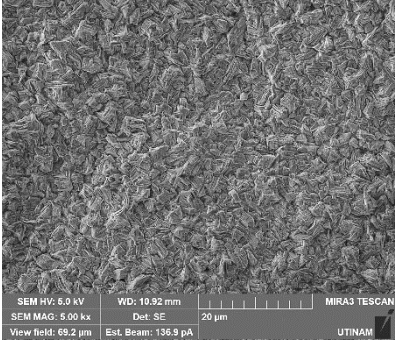
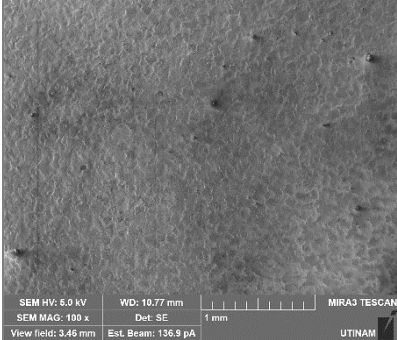
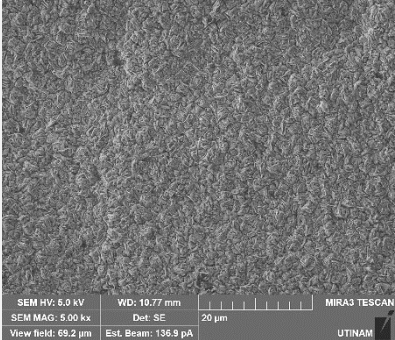
Tableau 3-14 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques calculés sur la base des mesures de taux de carbone par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 20 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _m PMMA	5,1	5,1	5,2	2,2	4,6

Les taux d'incorporation obtenus pour une irradiation 20 kHz sont en effet inférieurs à ceux obtenus sous agitation mécanique. Concernant les revêtements Zn/PMMA (particules anioniques) obtenus

sous irradiation 580 kHz, les morphologies de surface obtenues sont également similaires à celles des revêtements obtenus par agitation mécanique Tableau 3-15.

Tableau 3-15 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA anioniques) sous irradiation ultrasonore 580 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 9,6
5 A/dm ²			% _m PMMA 5,4
10 A/dm ²			% _m PMMA 9,2

Celle-ci suit la même évolution suivant la densité de courant, avec un affinement des dépôts suivant l’augmentation de la densité de courant. Les taux d’incorporation sont plus proches de ceux obtenus par agitation mécanique qu’avec une irradiation 20 kHz (Tableau 3-16).

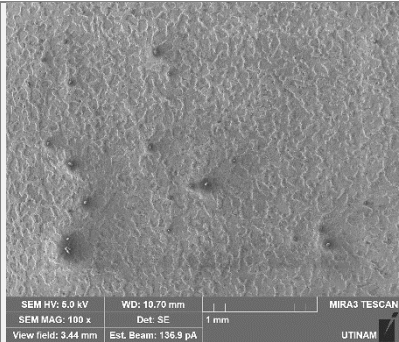
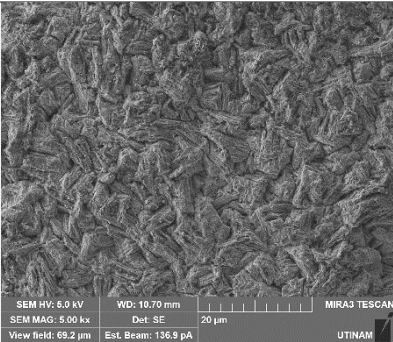
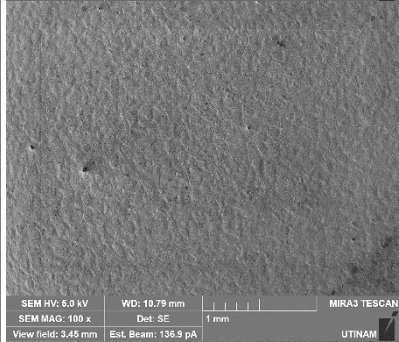
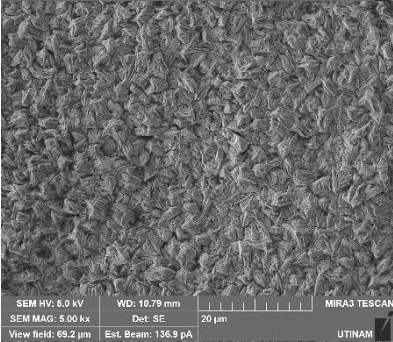
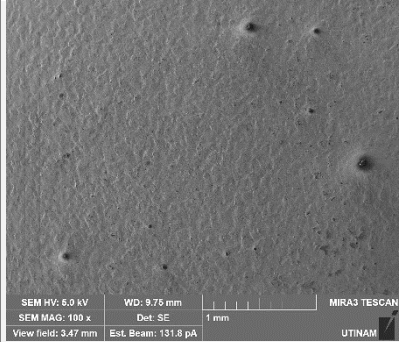
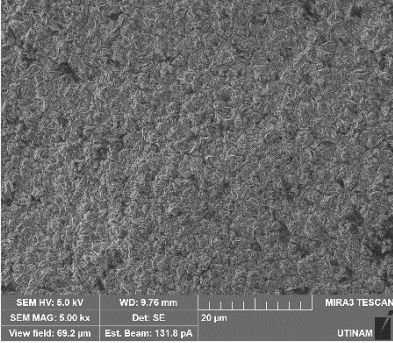
Tableau 3-16 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques calculés sur la base des mesures de taux de carbone par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 580 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _m PMMA	9,6	7,8	5,4	8,1	9,2

La dispersion des résultats est réduite par rapport aux revêtements obtenus par vitesse équivalente, mais est plus importante qu’avec une irradiation basse fréquence. L’évolution du taux d’incorporation en fonction de la densité de courant est cependant plus marquée et progressive : il diminue entre 1 et 5 A/dm² pour augmenter pour 8 puis 10 A/dm².

Les morphologies de surface des revêtements obtenus à 858 kHz sont également semblables à celles obtenues en conditions silencieuses (Tableau 3-17).

Tableau 3-17 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA anioniques) sous irradiation ultrasonore 858 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d’incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 8,7
5 A/dm ²			% _m PMMA 6,8
10 A/dm ²			% _m PMMA 5,5

Concernant les taux d’incorporation, les valeurs sont proches de celles obtenues avec une irradiation 580 kHz Tableau 3-18.

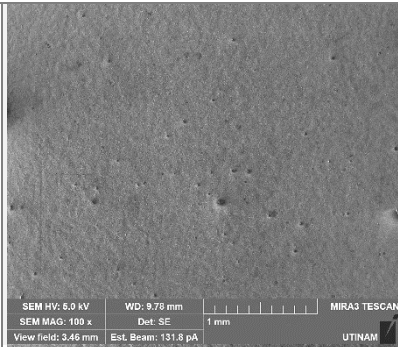
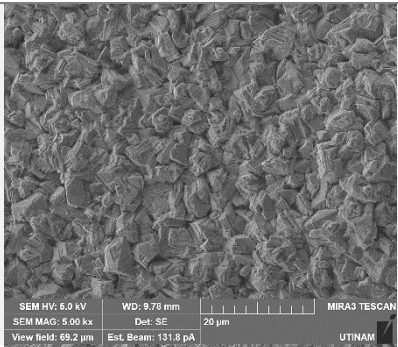
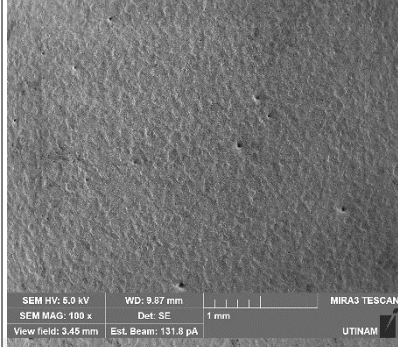
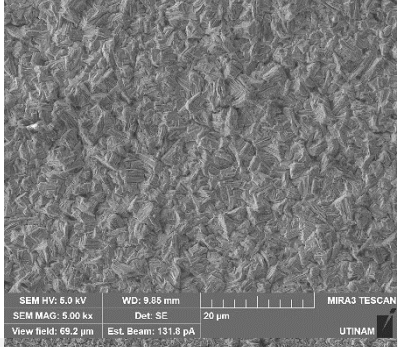
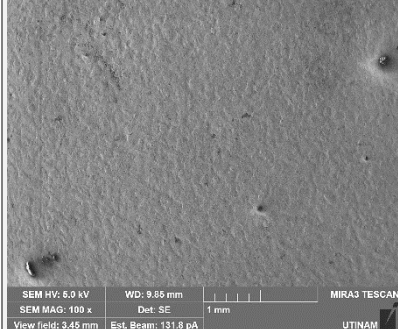
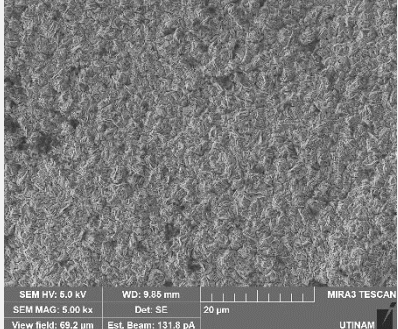
Tableau 3-18 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques calculés sur la base des mesures de taux de carbone par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 858 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _m PMMA	8,7	10,7	6,8	6,2	5,5

L'évolution du taux d'incorporation est cependant différente. Il varie peu entre les dépôts élaborés à 1 et 3 A/dm², mais diminue pour des densités de courant d'élaboration de 5, 8 ou 10 A/dm².

Les observations des revêtements élaborés sous irradiation à 1138 kHz, sont consignées dans le Tableau 3-19.

Tableau 3-19 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA anioniques) sous irradiation ultrasonore 1138 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 6,8
5 A/dm ²			% _m PMMA 4,1
10 A/dm ²			% _m PMMA 4,9

Les morphologies de surface sont encore une fois similaires à celles obtenues en conditions silencieuses. Les analyses EDS montrent qu'il y a peu d'écart entre les taux d'incorporation pour les

dépôts élaborés sous irradiation 1138 kHz et ceux élaborés avec agitation ultrasonore à 858 kHz (Tableau 3-20).

Tableau 3-20 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques calculés sur la base des mesures de taux de carbone par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 1138 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _m PMMA	6,8	8,2	4,1	4,6	4,9

Concernant la microstructure des revêtements de Zn/PMMA (particules anioniques) obtenus sous irradiation ultrasonore, les taux de texturation sont présentés en Figure 3-48.

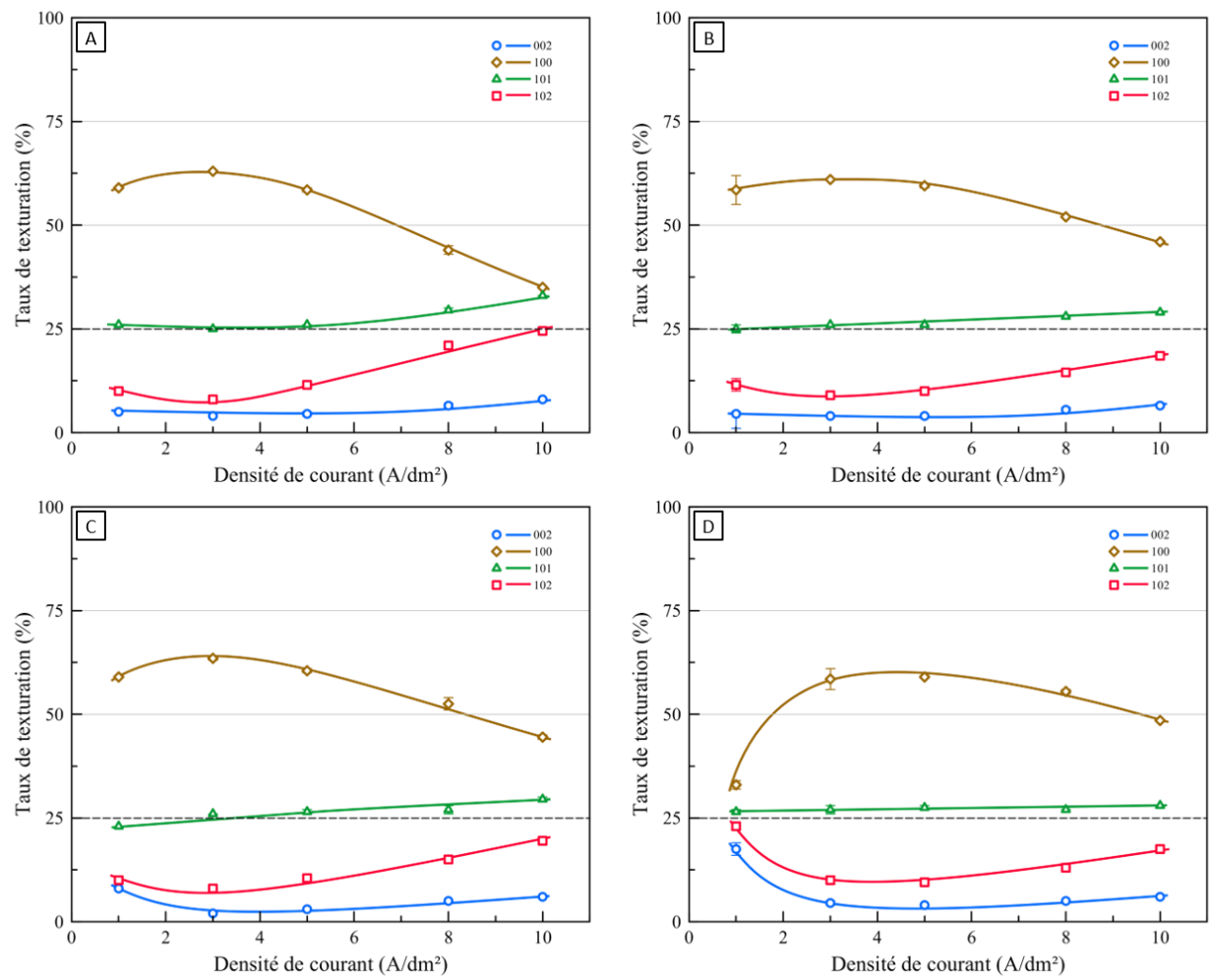


Figure 3-48 : Coefficient de texture relatif des revêtements de Zn/PMMA (particules de PMMA anioniques) en fonction de la densité de courant pour différentes conditions hydrodynamiques A : 20 kHz, B : 580 kHz, C : 858 kHz, D : 1138 kHz.

Peu de différences sont relevées par rapport à l’agitation mécanique, si ce n’est une orientation légèrement plus prononcée dans le plan 102, compensée par une orientation légèrement moins marquée dans le plan 100. Le revêtement élaboré sous irradiation ultrasonore à 1138 Hz à 1 A/dm²

est néanmoins très peu texturé. L'influence des ultrasons sur la microstructure des revêtements en fonction de la densité de courant d'élaboration est plus nette dans le cas de la détermination de la taille des cristallites (Figure 3-49).

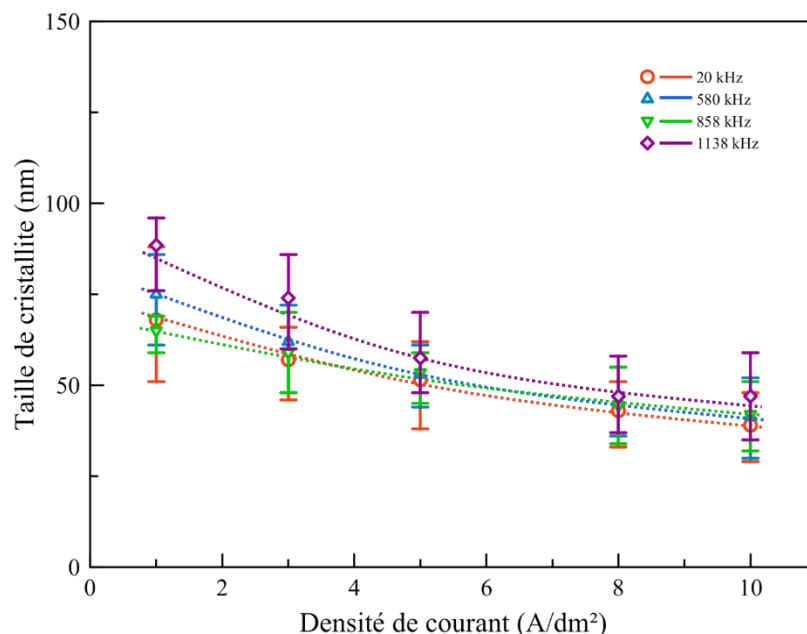


Figure 3-49 : Tailles des cristallites des revêtements de Zn/PMMA (particules de PMMA anioniques) obtenus sous différentes irradiations ultrasonores

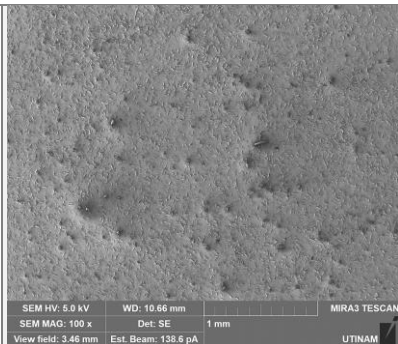
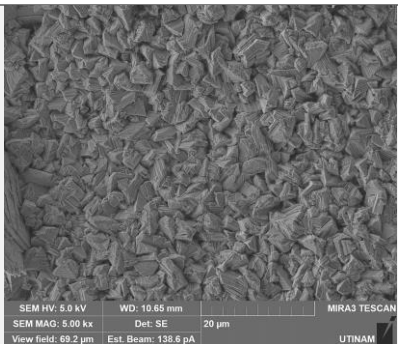
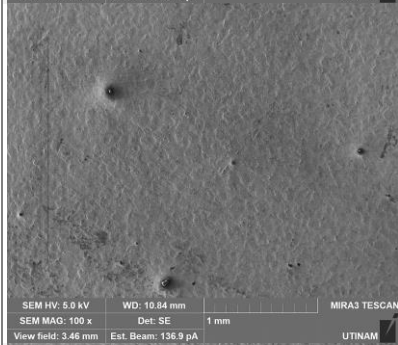
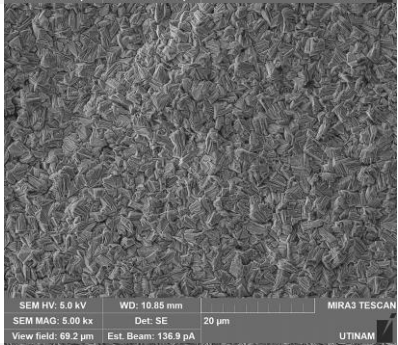
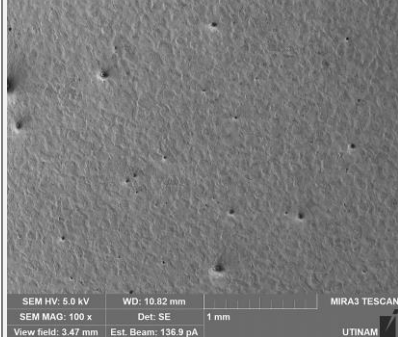
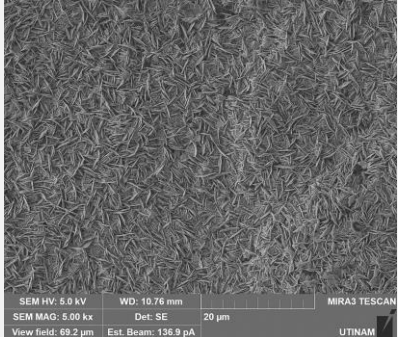
Avec les ultrasons, un effet monotone de la densité de courant sur la taille des cristallites est noté, avec une diminution de la taille des cristallites visible pour une augmentation de la densité de courant. La gamme de taille est cependant plus étendue (80 à 40 nm) qu'avec une convection mécanique (60 à 40 environ).

Dans le cas d'élaboration de revêtements de Zn/PMMA (particules anioniques), la morphologie et la microstructure des dépôts sont peu impactées par le type de convection (mécanique ou ultrasonore). Une légère modification de la taille des cristallites en fonction de la densité de courant est notée. En revanche, l'utilisation d'ultrasons modifie la quantité de particules incorporées, avec une variabilité réduite en fonction de la densité de courant.

3.3.2.3. Revêtements de Zn/PMMA (particules cationiques)

L'incorporation de particules de PMMA cationiques sous irradiation ultrasonore est ensuite investiguée. Dans un premier temps, des dépôts sont réalisés sous une sonication de 20 kHz, et les morphologies de surface sont observées par MEB (Tableau 3-21).

Tableau 3-21 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA cationiques) sous irradiation ultrasonore 20 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			%mPMMA 5,1
5 A/dm ²			%mPMMA 4,9
10 A/dm ²			%mPMMA 1,5

Les morphologies de surface des échantillons sont identiques à celles de ceux préparés sous agitation mécanique pour des densité de courant de 1 à 8 A/dm². A 10 A/dm², une différente est obtenue. Une observation de la surface à un grossissement plus important (Figure 3-50) permet de voir que la morphologie est composée de plaquettes fines, ressemblant à la structure obtenue pour le zinc pur en présence de Tween 20 pour des densités de courant de 5 à 10 A/dm².

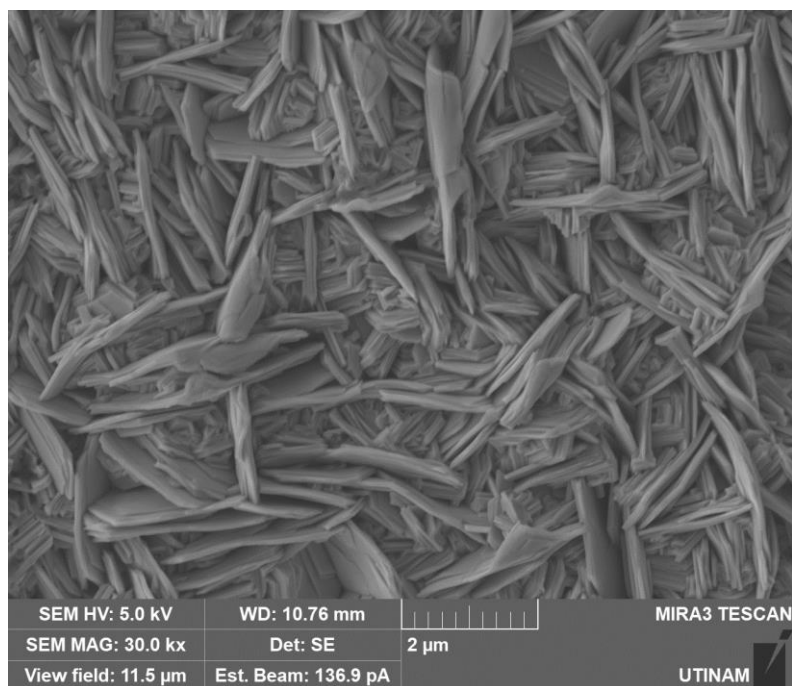


Figure 3-50 : Image MEB d'un revêtement de Zn/PMMA (particules cationiques) obtenu sous irradiation ultrasonore 20 kHz à 10 A/dm² à un grossissement de x30000.

Les mesures de taux d'incorporation correspondants sont consignées dans le Tableau 3-22.

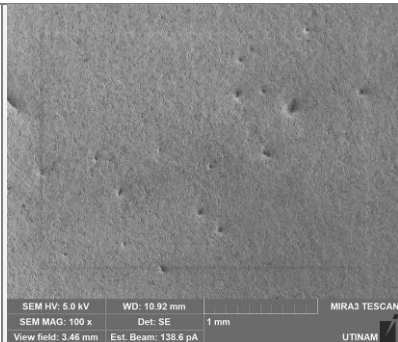
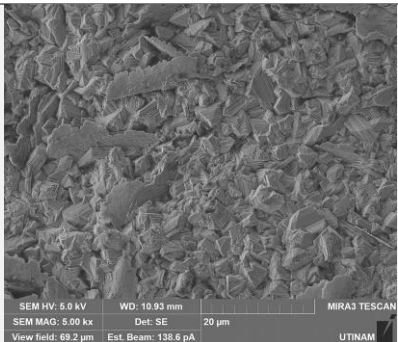
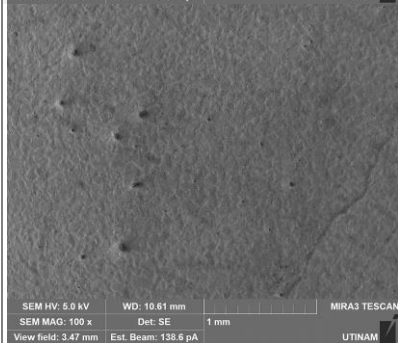
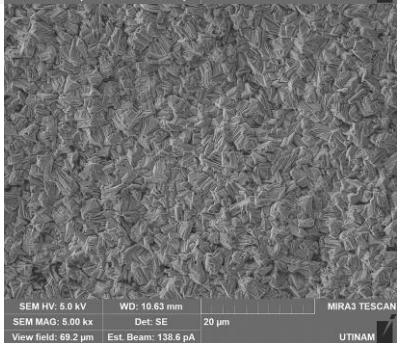
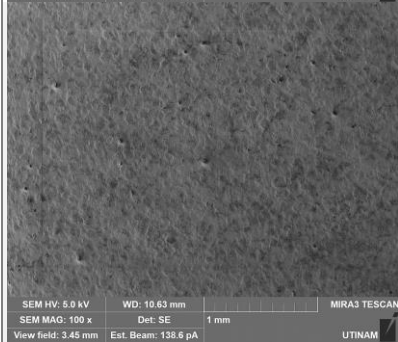
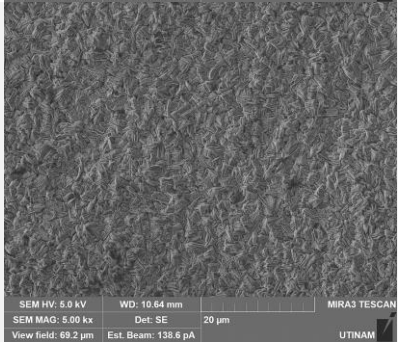
Tableau 3-22 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA cationiques calculés sur la base des mesures de taux de carbone par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 20 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _{mPMMA}	5,1	3,3	4,9	4,6	1,5

Concernant les mesures de taux d'incorporation, ils sont globalement similaires pour les revêtements élaborés entre 1 et 8 A/dm², bien que légèrement plus faible pour le revêtement élaboré à 3 A/dm². A 10 A/dm², le taux d'incorporation est cependant nettement plus faible, ce qui peut être attribué à la morphologie de surface induite par la sonication 20 kHz et la densité de courant de 10 A/dm².

Pour les dépôts élaborés sous sonication 580 kHz, d'autres différences de morphologies superficielles par rapport aux revêtements élaborés sont notables (Tableau 3-23).

Tableau 3-23 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA cationiques) sous irradiation ultrasonore 580 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 22,3
5 A/dm ²			% _m PMMA 5,5
10 A/dm ²			% _m PMMA 6,0

Les morphologies observées sur les échantillons obtenus à des densités de courant de 3 à 10 A/dm² sont semblables à celles observées dans le cas de revêtements élaborés avec le même électrolyte en conditions silencieuses. Cependant, à 1 A/dm², où une structure plus grossière par rapport aux autres densités de courant est obtenue en conditions silencieuses, des lamelles fines perpendiculaires aux substrats sont visibles dans le cas d'une convection assurée par irradiation ultrasonore à 580 kHz. Une image à plus fort grossissement de ce revêtement est présentée à la Figure 3-51.

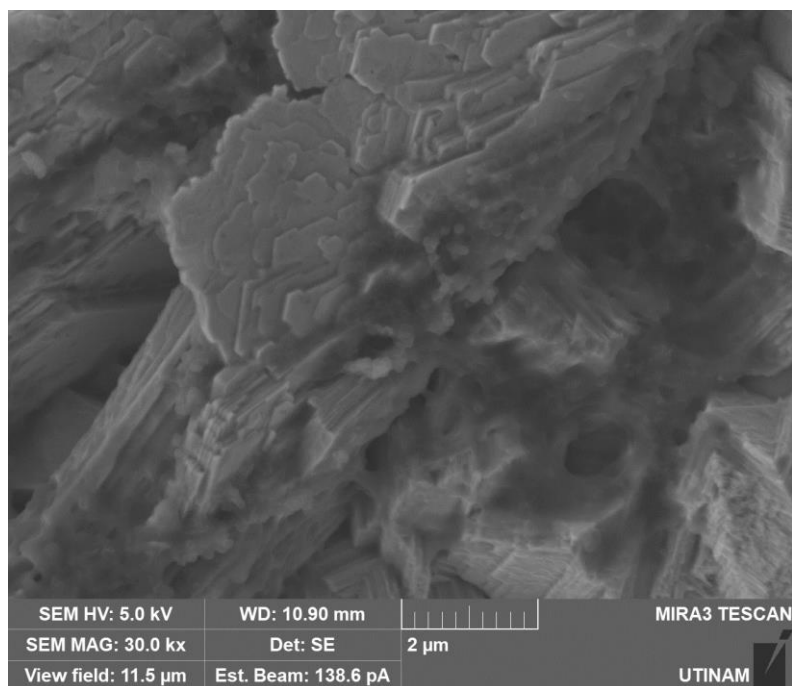


Figure 3-51 : Image MEB d'un revêtement de Zn/PMMA (particules cationiques) obtenu sous irradiation ultrasonore 580 kHz à 1A/dm² à un grossissement de x30000.

A ce grossissement, les particules sont visibles, et il semble qu'elles soient localisées préférentiellement autour et sur les plaquettes fines et perpendiculaires présentes à la surface de l'échantillon. Cette hypothèse est corroborée par les mesures des taux d'incorporation (Tableau 3-24).

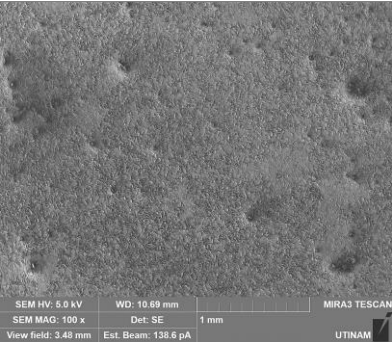
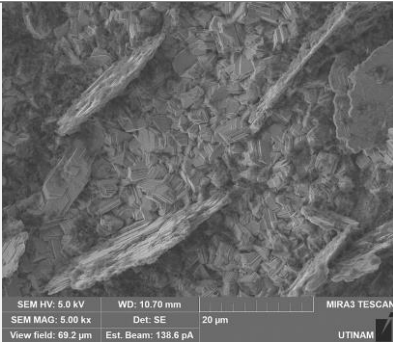
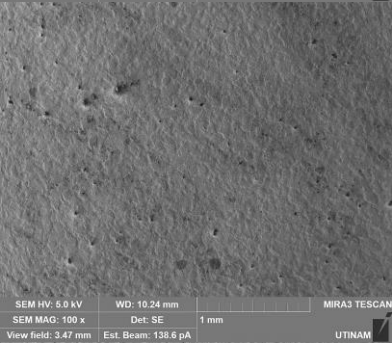
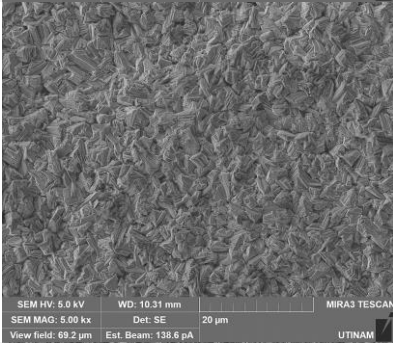
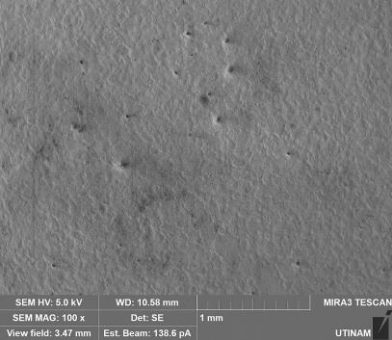
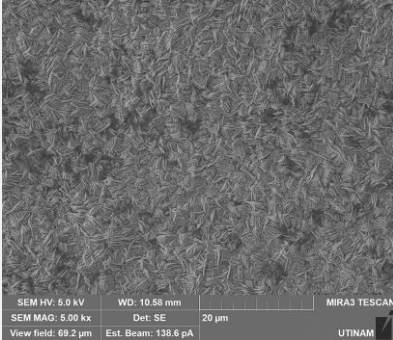
Tableau 3-24 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA cationiques calculés sur la base des mesures de taux de carbone par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 580 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _{mPMMA}	22,3	12,5	5,5	5,4	6,0

En effet, à 1 A/dm², le taux d'incorporation des particules atteint 22,3 %. Il décroît à 3 A/dm² et passe à 12,5 %, sans que la morphologie atypique ne soit observée. Des taux d'incorporation de valeurs similaires ont par ailleurs été obtenus précédemment (10 à 12 %), sans présence de plaquettes perpendiculaires au substrat. Il peut donc être proposé que c'est la forte incorporation des particules qui engendre la formation de ces massifs. Les valeurs d'incorporation à des densités de courant de 5 à 10 A/dm² sont de 5,5 % environ.

L'évolution des morphologies suivant la densité de courant suit la même tendance pour une irradiation de la cathode à 858 kHz (Tableau 3-25).

Tableau 3-25 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA cationiques) sous irradiation ultrasonore 858 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 21,3
5 A/dm ²			% _m PMMA 4,7
10 A/dm ²			% _m PMMA 6,8

La structure des dépôts s'affine avec l'augmentation de la densité de courant, mais dans le cas d'une irradiation ultrasonore de la cathode à 858 kHz, des plaquettes métalliques fines et perpendiculaires au substrat sont présentes. Les valeurs d'incorporation suivent également les mêmes tendances que pour les revêtements élaborés sous irradiation à 580 kHz Tableau 3-26.

Tableau 3-26 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA cationiques calculés sur la base des mesures de taux de carbone par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 858 kHz.

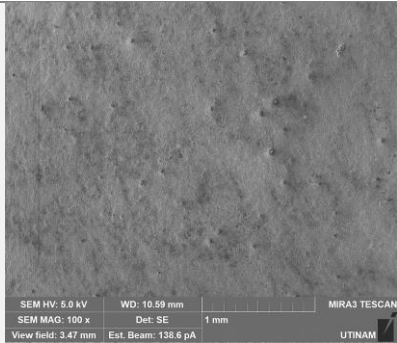
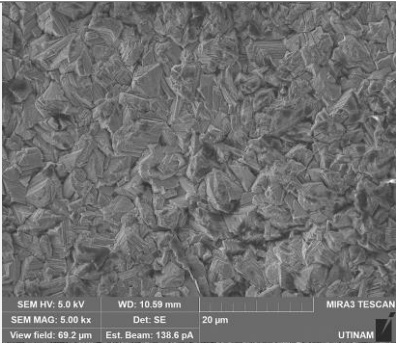
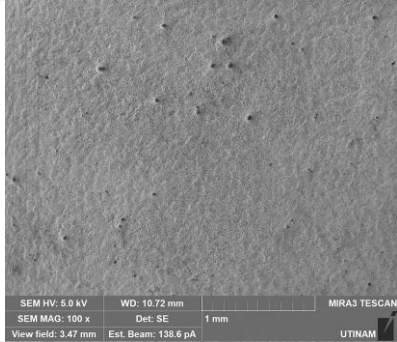
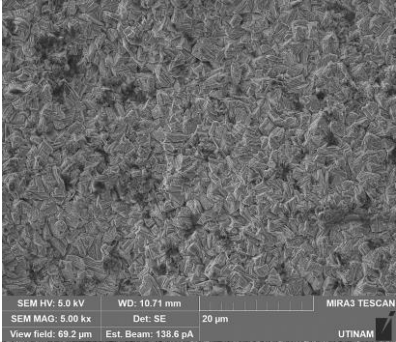
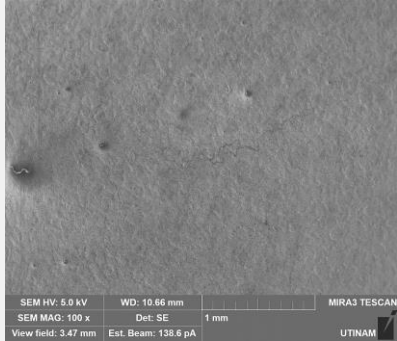
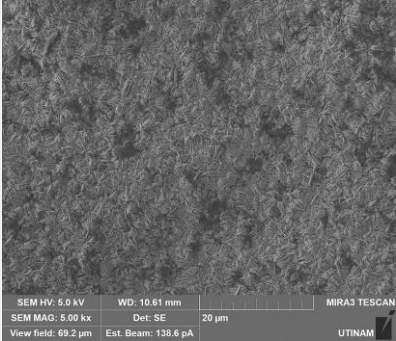
Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _m PMMA	21,3	9,2	4,7	6,8	6,8

Le taux d'incorporation obtenu à 1 A/dm² est en effet de 21,3 %, c'est encore une fois le seul taux d'incorporation associé à la présence des plaquettes perpendiculaires au substrat. A 3 A/dm², il chute

de nouveau de moitié, et reste à des les valeurs d'environ 6 % pour des densités de courant supérieures.

Les revêtements obtenus sous irradiation par la plus haute fréquence (1138 kHz) sont ensuite élaborés, et leurs morphologies sont montrées dans le Tableau 3-27.

Tableau 3-27 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA (particules de PMMA cationiques) sous irradiation ultrasonore 1138 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 11,0
5 A/dm ²			% _m PMMA 5,4
10 A/dm ²			% _m PMMA 9,9

Pour ces revêtements, l'évolution de la morphologie suivant l'augmentation de la densité de courant suit fidèlement ce qui a été observé dans le cas de l'élaboration des revêtements en conditions silencieuses. De même, l'évolution des taux d'incorporation des particules suivant la densité de courant est différente de celle observée pour des revêtements élaborés sous irradiation 580 ou 858 kHz (Tableau 3-28).

Tableau 3-28 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA cationiques calculés sur la base des mesures de taux de carbone par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 1138 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _m PMMA	11,0	4,3	5,4	2,2	9,9

Dans ce cas, les teneurs en particules aux densités de courant extrêmes (1 et 10 A/dm²) sont les plus importantes, de l'ordre de 10 %. Pour les densités de courant intermédiaires, la teneur varie entre 5 et 2 % environ. Cette évolution du taux d'incorporation rappelle celle observée dans le cas d'incorporation de particules de PMMA anioniques en conditions silencieuses. Ces différences de comportement morphologique ou d'incorporation ne sont cependant pas visibles en termes d'orientation préférentielle (Figure 3-52).

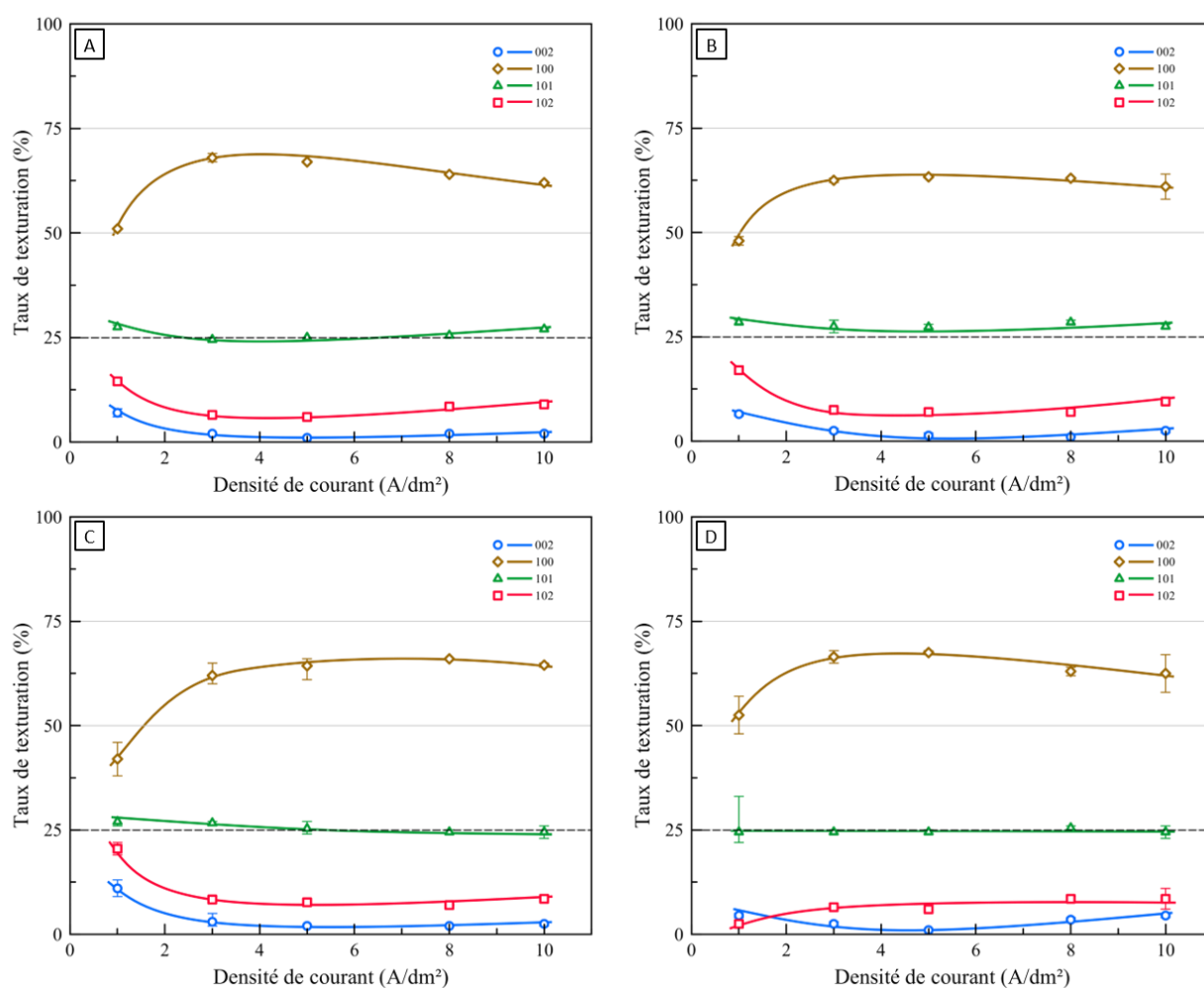


Figure 3-52 : Coefficient de texture relatif des revêtements de Zn/PMMA (particules de PMMA cationiques) en fonction de la densité de courant pour différentes conditions hydrodynamiques A : 20 kHz, B : 580 kHz, C : 858 kHz, D : 1138 kHz.

En effet aucune différence marquante d'orientation préférentielle ne peut être dégagée pour les revêtements de Zn/PMMA (particules anioniques) qu'ils soient élaborés avec une convection mécanique ou ultrasonore.

Concernant les valeurs de taille de cristallites, elles sont proches de celles mesurées dans le cas des revêtements de Zn/PMMA (particules anioniques) élaboré sous agitation ultrasonore. (Figure 3-53).

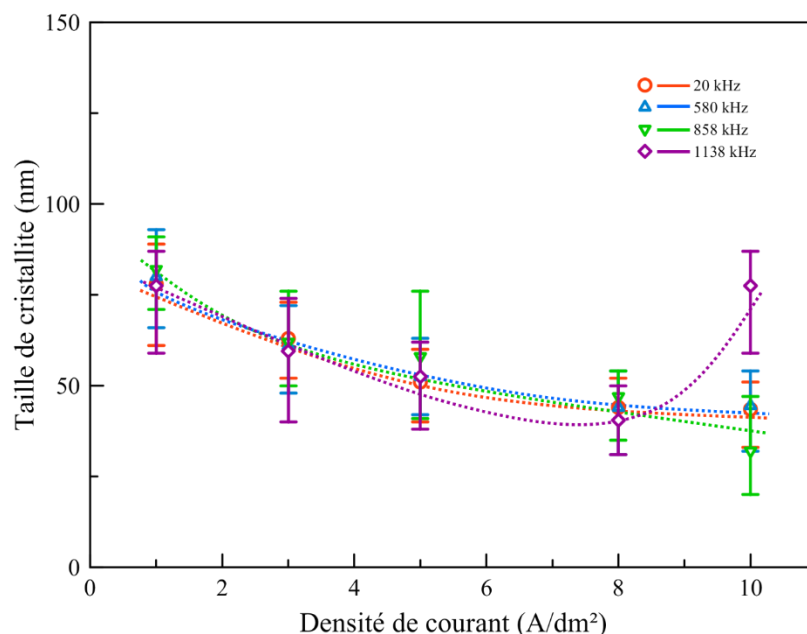


Figure 3-53 Taille des cristallites des revêtements de Zn/PMMA (particules de PMMA cationiques) obtenus sous différentes irradiations ultrasonores

En effet, la taille des cristallites diminue légèrement avec une augmentation de la densité de courant de manière monotone. La taille des cristallites du revêtement élaboré à 10 A/dm² sous irradiation 1138 kHz est en marge par rapport aux autres résultats avec des valeurs plus importantes.

Les ultrasons ont une influence plus marquée sur l'élaboration de revêtements de Zn/PMMA lors de l'utilisation de particules cationiques. En effet, les morphologies à haute densité de courant obtenues sous irradiation basse fréquence et à basse densité de courant sous irradiation 580 et 858 kHz présentent des spécificités. Dans le cas du revêtement élaboré à 10 A/dm² sous irradiation 20 kHz, une morphologie de surface homogène constituée de fines plaquettes perpendiculaires au substrat est obtenue, avec un taux d'incorporation faible. Dans le cas de revêtements obtenus sous irradiation 580 ou 858 kHz à 1 A/dm², la présence de fines et hautes lamelles perpendiculaires au substrat est notée sur la surface du substrat. Cette structure est associée à de fort taux d'incorporation (plus de 20 % en masse). Dans le cas d'autres taux d'incorporation importants (10-12 %), cette structure n'est pas obtenue, il est donc possible que cet important taux d'incorporation induise la croissance de ces

massifs fins et pas l'inverse. Néanmoins, cette morphologie ne se traduit par aucun changement de l'orientation préférentielle des revêtements par rapport à une agitation mécanique. La taille des cristallites ne diffère pas de manière significative avec celle obtenue dans le cas de revêtements composites Zn/PMMA (particules anioniques) élaborés sous ultrasons.

3.3.2.4. Revêtements de Zn/SiO₂

L'élaboration des revêtements sous ultrasons ultrasonores est ensuite étudiée dans le cas des revêtements Zn/SiO₂. Les morphologies obtenues sous irradiation ultrasonore à 20 kHz sont données dans le Tableau 3-29.

Tableau 3-29 : Images MEB des revêtements de zinc/SiO₂ sous irradiation ultrasonore 20 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			%mSiO ₂ 6,2
5 A/dm ²			%mSiO ₂ 4,2
10 A/dm ²			%mSiO ₂ 33,7

A 1 A/dm², la morphologie est différente celle est obtenue en utilisant une convection mécanique. Ici, une structure granulaire est obtenue, contre une morphologie compacte en conditions silencieuses.

Les morphologies obtenues à 3 et 5 A/dm² sont semblables à celles obtenues avec une agitation mécanique, mais à 8 et 10 A/dm², la morphologie de surface des revêtements est masquée par la présence d'amas de particules avec un taux de recouvrement important. Ces observations sont corroborées par les analyses EDS (Tableau 3-30).

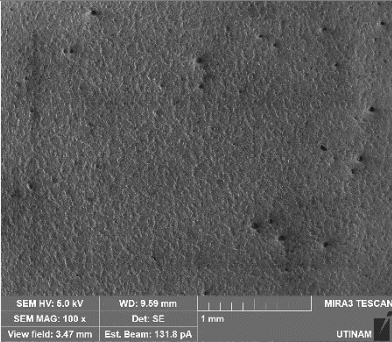
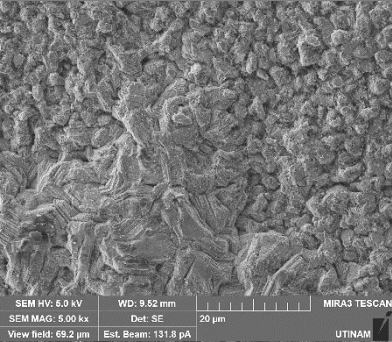
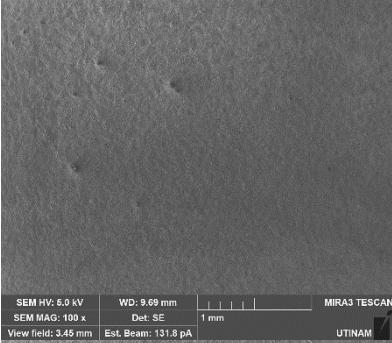
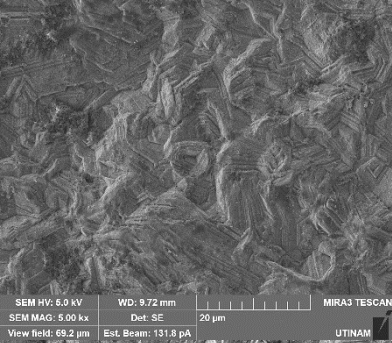
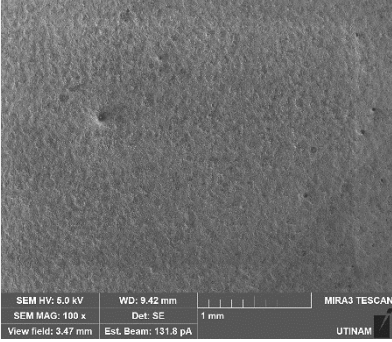
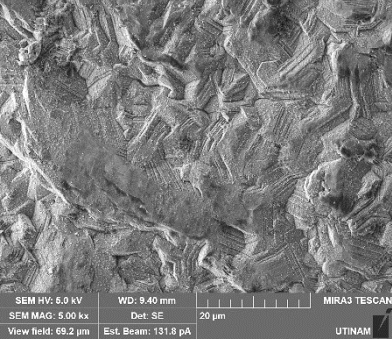
Tableau 3-30 : Taux d'incorporation massiques des particules de SiO₂ calculés sur la base des mesures de taux de silicium par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 20 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _{mSiO₂}	6,2	1,5	4,2	20,2	33,7

En effet, les taux d'incorporation varient entre 6 et 1,5 % pour des densités de courant inférieures ou égales à 5 A/dm², et sont de 20 et 34 % pour des densités de courant respectives de 8 et 10 A/dm².

L'effet d'une irradiation haute fréquence 580 kHz est ensuite investigué. Les morphologies des revêtements sont présentées dans le Tableau 3-31.

Tableau 3-31 : Images MEB des revêtements de zinc/SiO₂ sous irradiation ultrasonore 580 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			%mSiO ₂ 4,3
5 A/dm ²			%mSiO ₂ 5,4
10 A/dm ²			%mSiO ₂ 3,9

Les morphologies obtenues sont identiques à celles obtenues sous agitation mécanique à densité de courant équivalente, sauf à 1 A/dm². Dans ce cas, cette morphologie laisse apparaître une morphologie partiellement composée de grains, et assez rugueuse même à faible grossissement. Les valeurs de taux d'incorporation sont présentées dans le Tableau 3-32.

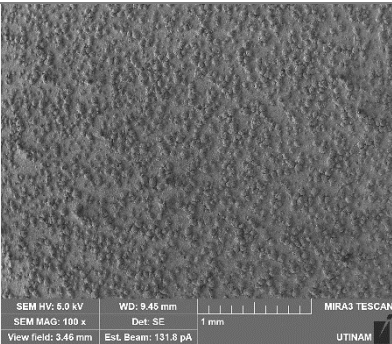
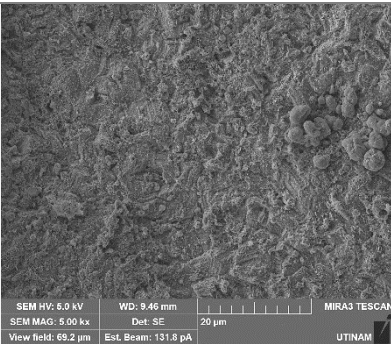
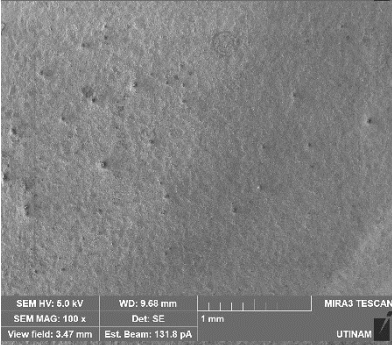
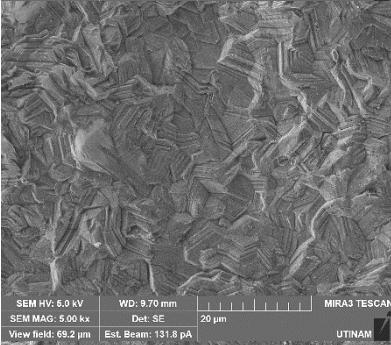
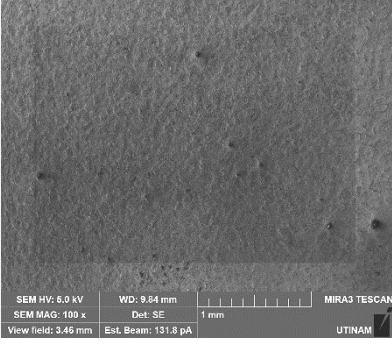
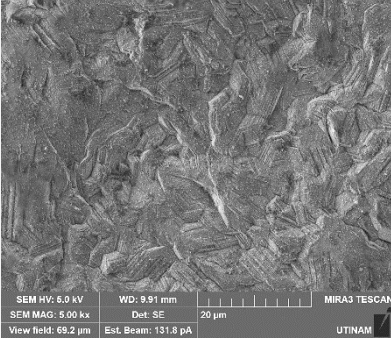
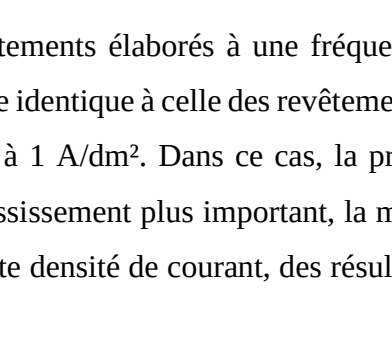
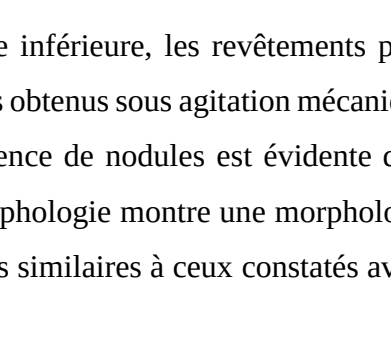
Tableau 3-32 : Taux d'incorporation massiques des particules de SiO₂ calculés sur la base des mesures de taux de silicium par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 580 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
%mPMMA	4,3	3,2	5,4	4,4	3,9

Les valeurs obtenues présentent peu de variabilité suivant la densité de courant d'élaboration du revêtement composite. Cependant, les valeurs mesurées sont plus importantes que celles obtenues par agitation mécanique.

L'utilisation d'une irradiation à plus haute fréquence (858 kHz) permet d'obtenir les morphologies consignées dans le Tableau 3-33.

Tableau 3-33 : Images MEB des revêtements de zinc/SiO2 sous irradiation ultrasonore 858 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			%mSiO ₂ 11,1
			
5 A/dm ²			%mSiO ₂ 3,2
			
10 A/dm ²			%mSiO ₂ 4,3

Comme pour les revêtements élaborés à une fréquence inférieure, les revêtements présentent une morphologie de surface identique à celle des revêtements obtenus sous agitation mécanique, sauf pour le revêtement élaboré à 1 A/dm². Dans ce cas, la présence de nodules est évidente dès les faibles grossissements. A grossissement plus important, la morphologie montre une morphologie nodulaire hétérogène. A plus forte densité de courant, des résultats similaires à ceux constatés avec irradiation 580 kHz sont obtenus.

Les taux d'incorporation correspondants à l'élaboration de ces revêtements sont donnés dans le tableau Tableau 3-34.

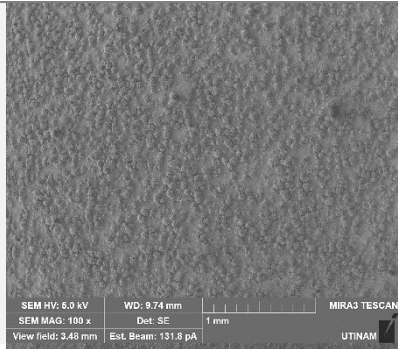
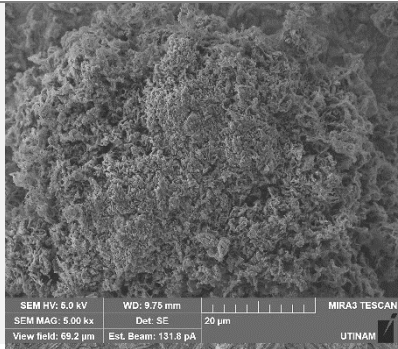
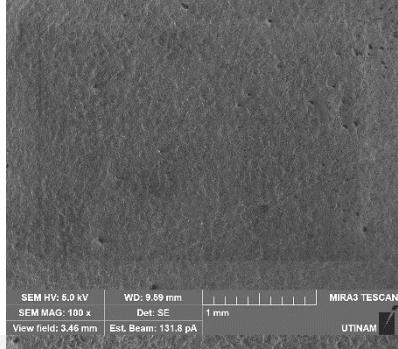
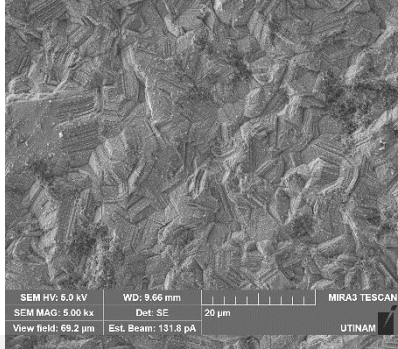
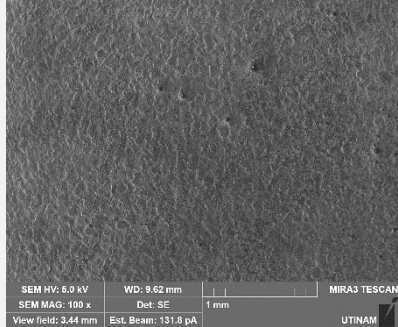
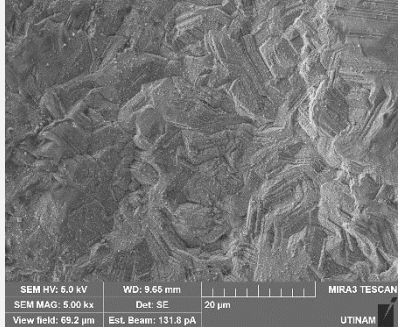
Tableau 3-34 : Taux d'incorporation massiques des particules de SiO₂ calculés sur la base des mesures de taux de silicium par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 858 kHz.

Densité de courant	1 A/dm²	3 A/dm²	5 A/dm²	8 A/dm²	10 A/dm²
%_mPMMA	11,1	4,3	3,2	3,4	4,3

Les valeurs de taux d'incorporation sont également identiques à celles obtenues pour les revêtements élaborés sous irradiation 580 kHz, sauf pour le revêtement élaboré à 1 A/dm². La présence de nodules est en effet associée à une plus haute incorporation des particules de silice.

Concernant une irradiation à fréquence plus élevée (1138 kHz), les morphologies obtenues (Tableau 3-35) sont similaires à celles présentées précédemment (irradiation 858 kHz).

Tableau 3-35 : Images MEB des revêtements de zinc/SiO₂ sous irradiation ultrasonore 1138 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			%mSiO ₂ 9,1
5 A/dm ²			%mSiO ₂ 5,0
10 A/dm ²			%mSiO ₂ 3,9

Les taux d'incorporation Tableau 3-36 sont eux aussi très semblables.

Tableau 3-36 : Taux d'incorporation massiques des particules de SiO₂ calculés sur la base des mesures de taux de silicium par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 1138 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
%mPMMA	9,1	4,2	5,0	3,2	3,9

Comme pour les autres irradiations hautes fréquences, le taux d'incorporation obtenu à 1 A/dm² se démarque, avec des valeurs plus importantes. Aux densités de courant plus importantes, des valeurs de l'ordre de 4 % d'incorporation sont obtenues.

L'effet de l'irradiation de la cathode sur la microstructure par rapport à une agitation mécanique sur le taux de texturation des revêtements de Zn/SiO₂ est ensuite étudié (Figure 3-54).

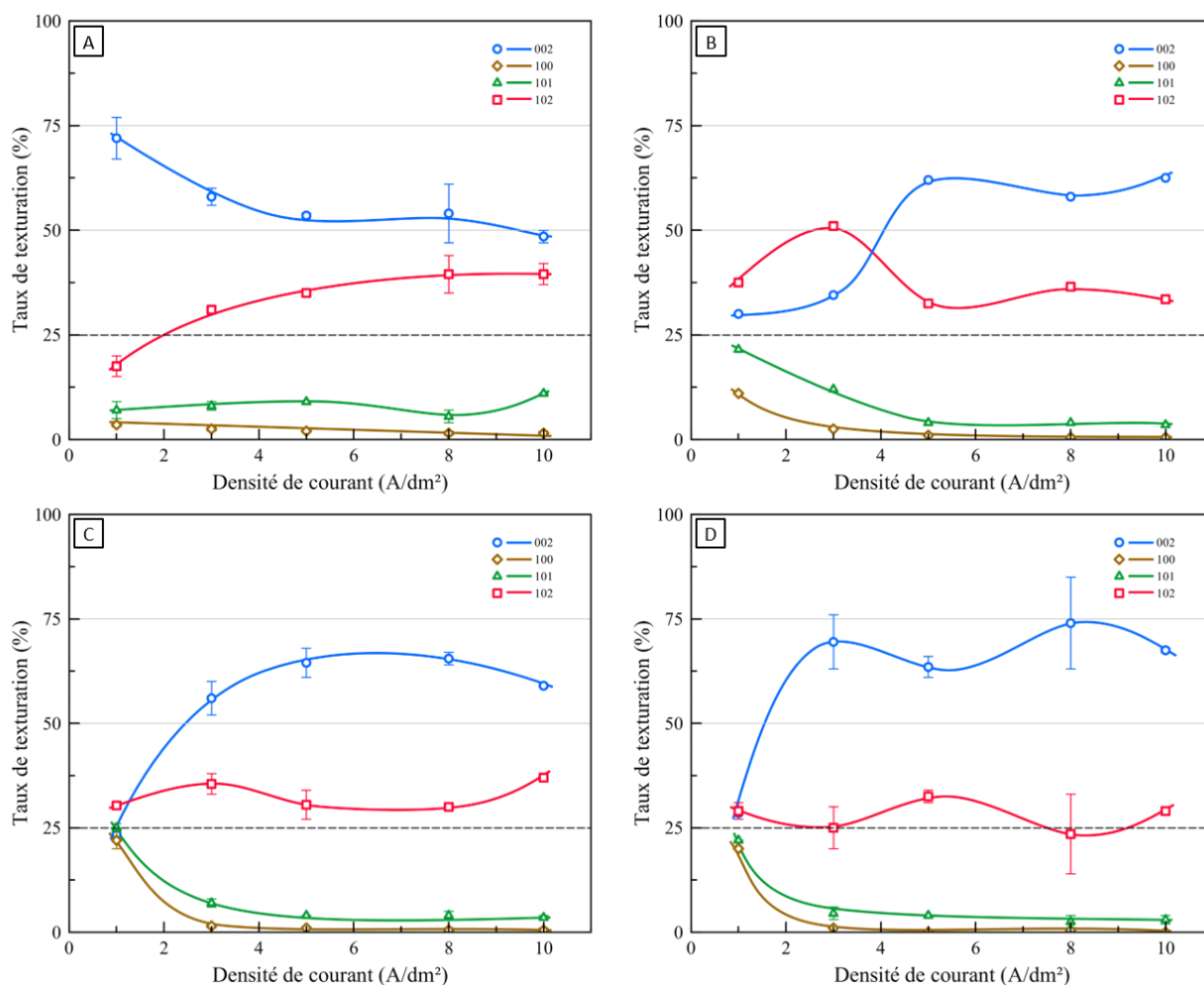


Figure 3-54 : Compile orientation US 10 g/L SiO₂ (A : 20 kHz, B : 580 kHz, C : 858 kHz, D : 1138 kHz)

Une fois de plus, l'orientation majoritaire des dépôts est constatée dans les mêmes plans que dans le cas d'une agitation mécanique, soit les plans 002 et 102. Dans le cas des revêtements de Zn/SiO₂ élaborés sous ultrasons, la compétition entre les orientations préférentielles dans les plans 002 ou 102 n'est pas la même suivant la densité de courant pour les différentes fréquences d'irradiation, à l'identique des revêtements de zinc pur élaborés sous sonication. A 1 A/dm² pour une irradiation de 858 ou 1138 kHz, les revêtements sont cependant très peu texturés.

Concernant les tailles de cristallites des revêtements, les valeurs changent peu par rapport à une agitation mécanique (Figure 3-55).

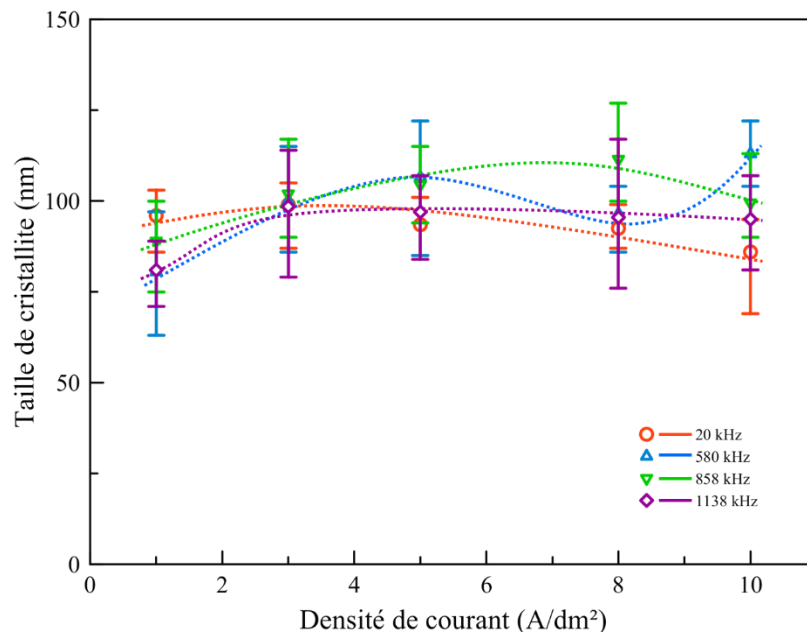


Figure 3-55 Tailles des cristallites des revêtements de Zn/SiO₂ obtenus sous différentes irradiations ultrasonores

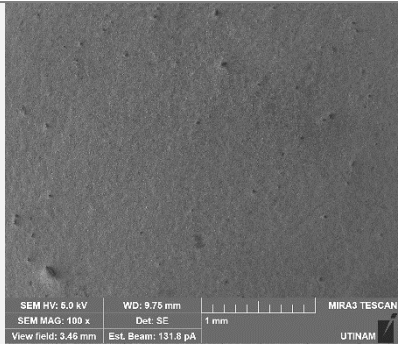
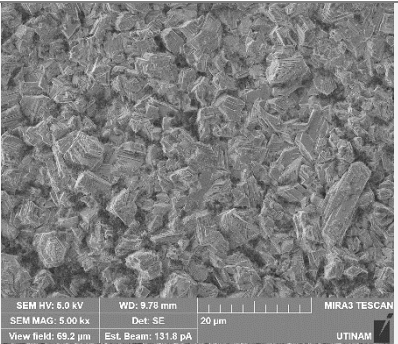
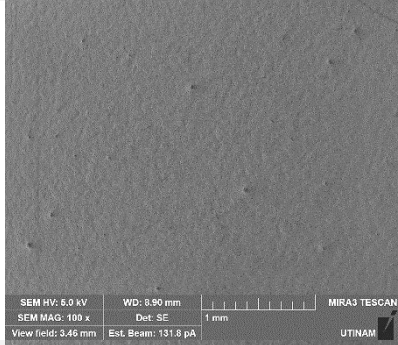
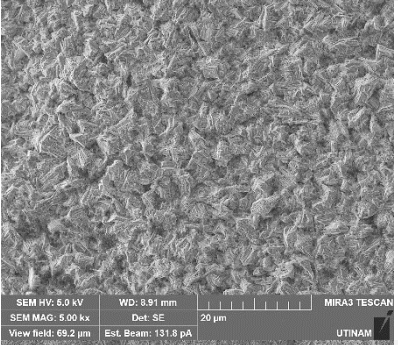
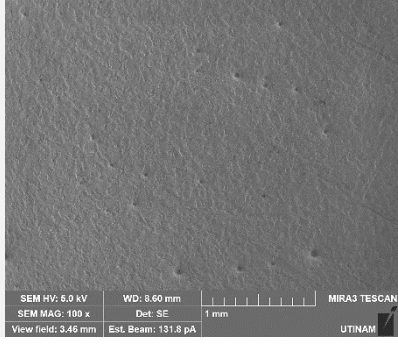
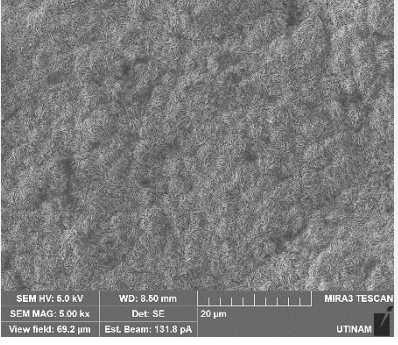
Les tailles de cristallites sont moins sensibles à la variation de la densité de courant, même pour des taux d'incorporation beaucoup plus importants.

En résumé, les ultrasons ont un impact sur l'incorporation des particules de silice dans le cas d'une irradiation ultrasonore de 858 ou 1138 kHz pour une faible densité de courant avec la présence de nodules macroscopiques et des taux d'incorporation élevés. Pour une irradiation basse fréquence, des taux d'incorporation très élevés sont obtenus à 8 et 10 A/dm², associés à un tapissage dense et épais de la surface par les particules de silice. Globalement, des taux d'incorporation plus importants sont obtenus dans le cas d'une irradiation haute fréquence quelle que soit la densité de courant. L'orientation préférentielle des revêtements est légèrement impactée, ce qui n'est pas le cas de la taille des cristallites.

3.3.2.5. Revêtements de Zn/PMMA-SiO₂

Finalement, les revêtements composites Zn/PMMA-SiO₂ sont également élaborés sous agitation ultrasonore. Les morphologies des revêtements élaborés sous irradiation 20 kHz sont présentées dans le Tableau 3-37.

Tableau 3-37 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA-SiO₂ sous irradiation ultrasonore 20 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 7,0 % _m SiO ₂ 1,8
5 A/dm ²			% _m PMMA 4,2 % _m SiO ₂ 1,7
10 A/dm ²			% _m PMMA 3,6 % _m SiO ₂ 0,8

Les morphologies obtenues sont identiques à celles observées pour une agitation mécanique équivalente, excepté à 10 A/dm² où la morphologie est composée de fines plaquettes de zinc orientées perpendiculairement par rapport au substrat (Figure 3-56).

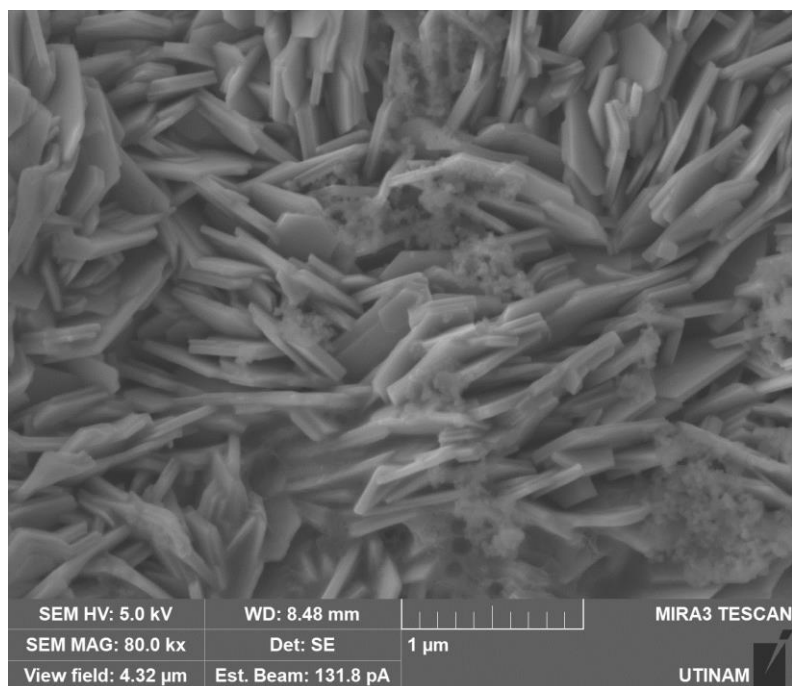


Figure 3-56 : Image MEB d'un revêtement de Zn/PMMA-SiO₂ obtenu sous irradiation ultrasonore 20 kHz à 10 A/dm² à un grossissement de x80000.

Quant à la variation des taux d'incorporation suivant la densité de courant, elle est différente de celle qui est constatée pour une agitation mécanique (Tableau 3-38).

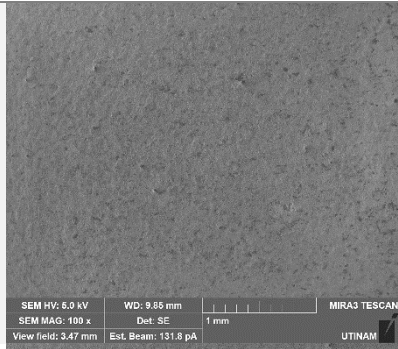
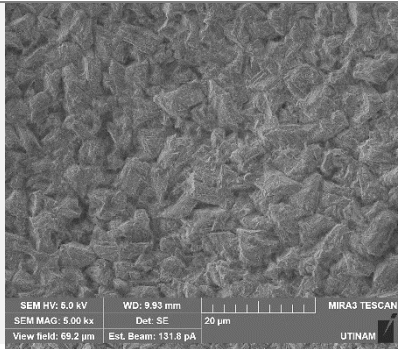
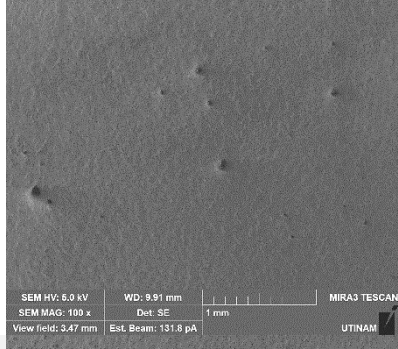
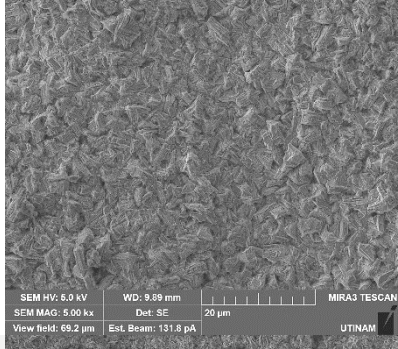
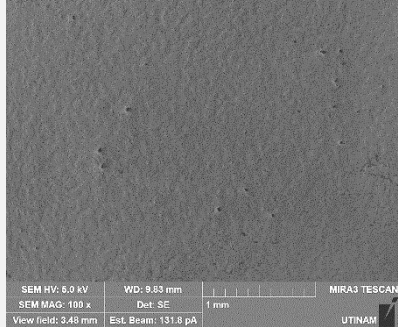
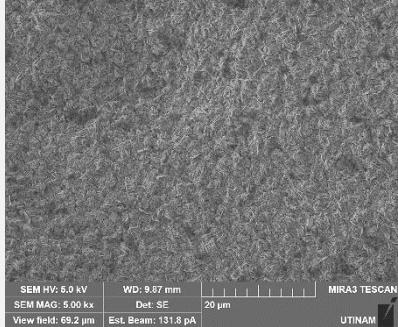
Tableau 3-38 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques et SiO₂ calculés sur la base des mesures de taux de carbone et de silicium par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 20 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _{mPMMA} / % _{mSiO₂}	7,0 / 1,8	4,7 / 1,5	4,2 / 1,7	3,3 / 1,0	3,6 / 0,8

Contrairement à ce qui est mesuré à vitesse équivalente par voie mécanique, la quantité de particules incorporées est inversement proportionnelle à la densité de courant d'élaboration. Cependant, la quantité de particules de PMMA et de silice évoluent de la même manière. De même, la quantité de particules de silice est plus faible qu'en absence de particules de PMMA, surtout comparé à ce qui a été mesuré dans le cas d'une convection identique, avec des taux d'incorporation très importants.

L'étude est poursuivie pour une élaboration des revêtements Zn/PMMA-SiO₂ sous irradiation ultrasonore haute fréquence à 580 kHz. Les morphologies des revêtements obtenus sont présentées dans le Tableau 3-39.

Tableau 3-39 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA-SiO₂ sous irradiation ultrasonore 580 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 4,3 % _m SiO ₂ 2,3
5 A/dm ²			% _m PMMA 3,9 % _m SiO ₂ 0,8
10 A/dm ²			% _m PMMA 3,0 % _m SiO ₂ 1,5

Pour cette fréquence d'irradiation, aucun changement morphologique n'est constaté comparé à une agitation mécanique. Les taux d'incorporation sont cependant différents (Tableau 3-40).

Tableau 3-40 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques et SiO₂ calculés sur la base des mesures de taux de carbone et de silicium par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 580 kHz.

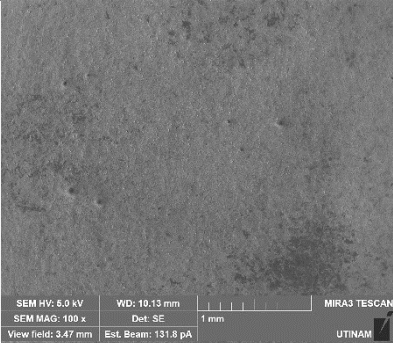
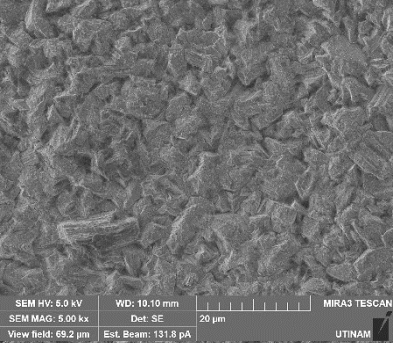
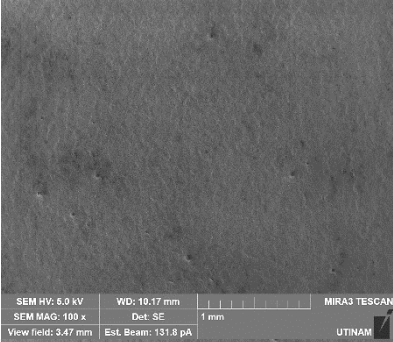
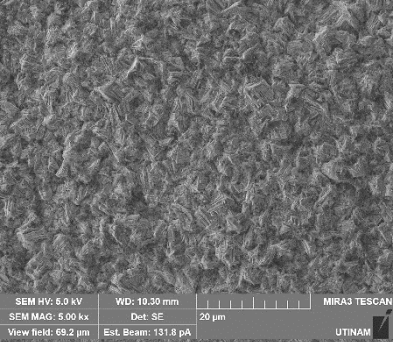
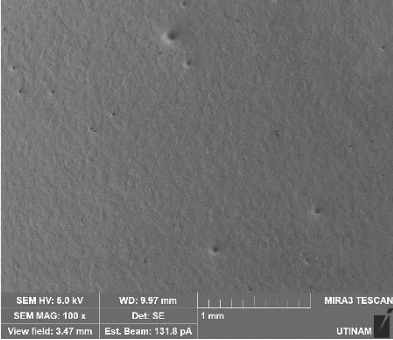
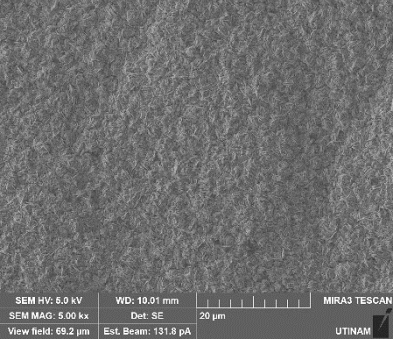
Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _m PMMA / % _m SiO ₂	4,3 / 2,3	2,1 / 0,6	3,9 / 0,8	5,9 / 2,5	3,0 / 1,1

Dans ces conditions d'agitation, le taux d'incorporation des particules de PMMA varie entre 2 et 6 %, et le taux d'incorporation des particules de SiO₂ de 0,6 à 2,5 %. Une fois de plus, le taux

d'incorporation des particules de silice évolue suivant la même tendance que celui des particules de PMMA.

Concernant les revêtements élaborés sous irradiation 858 kHz, les mêmes observations concernant la morphologie des dépôts peuvent être faites (Tableau 3-41).

Tableau 3-41 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA-SiO₂ sous irradiation ultrasonore 858 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 4,8 % _m SiO ₂ 1,8
			% _m PMMA 8,1 % _m SiO ₂ 2,0
10 A/dm ²			% _m PMMA 1,6 % _m SiO ₂ 0,4

La variation de la morphologie de ces revêtements en fonction de la densité de courant est en effet une évolution rigoureusement identique à celle décrite par les revêtements élaborés sous rotation de l'électrode.

Concernant les taux d'incorporation, leur évolution en fonction de la densité de courant est consignée dans le Tableau 3-42.

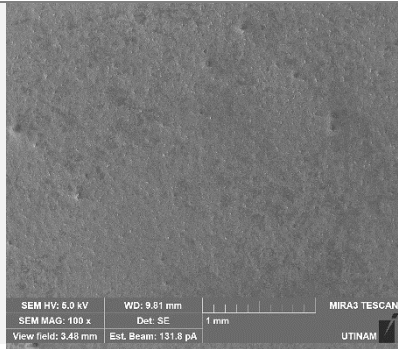
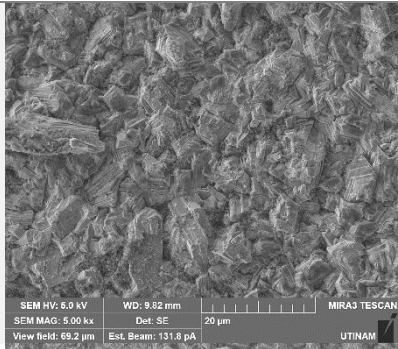
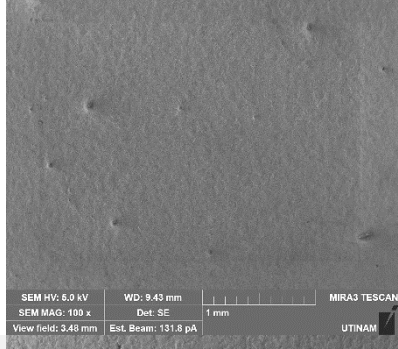
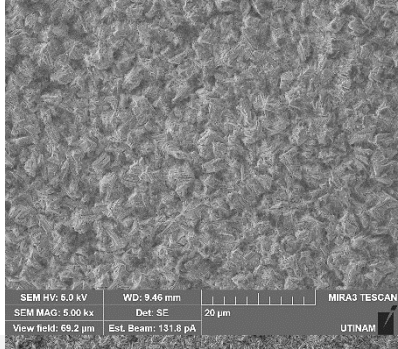
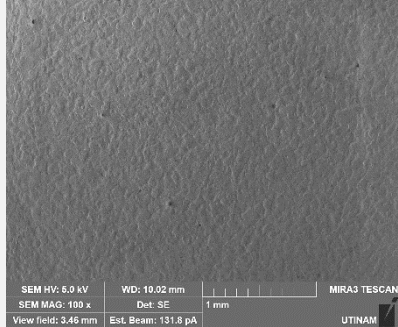
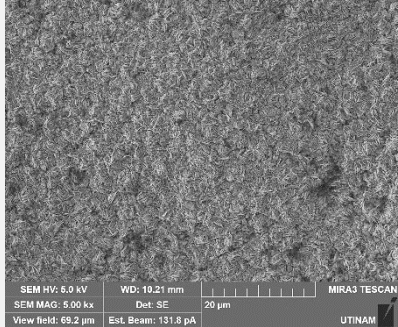
Tableau 3-42 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques et SiO₂ calculés sur la base des mesures de taux de carbone et de silicium par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 858 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _{mPMMA} / % _{mSiO₂}	4,8 / 1,8	6,6 / 2,5	8,1 / 2,0	6,4 / 2,1	1,6 / 0,4

L'évolution des taux d'incorporation de la silice et des particules de PMMA décrivent une fois de plus la même tendance : ils augmentent entre 1 et 3 A/dm² pour la silice et de même entre 1 et 5 A/dm² pour les particules de PMMA. Pour la silice, le taux d'incorporation diminue légèrement à 5 A/dm², mais est identique à 8 A/dm². A 10 A/dm², il chute de manière importante. Entre 5 et 10 A/dm², le taux d'incorporation diminue, et de manière plus marquée à 10 A/dm².

Pour les revêtements de Zn/PMMA-SiO₂ élaborés sous irradiation ultrasonore 1138 kHz, les remarques portant sur l'évolution des morphologies des dépôts en fonction de la densité de courant sont identiques à celles proposées pour les autres sonications haute fréquence (580 et 858 kHz) (Tableau 3-43).

Tableau 3-43 : Images MEB des revêtements de zinc/PMMA-SiO₂ sous irradiation ultrasonore 1138 kHz et différentes densités de courant à grossissements x100 et x5000 et taux d'incorporation massiques correspondants.

Densité de courant	Grossissement x100	Grossissement x5000	EDS
1 A/dm ²			% _m PMMA 9,5 % _m SiO ₂ 1,4
			% _m PMMA 7,4 % _m SiO ₂ 2,2
10 A/dm ²			% _m PMMA 2,0 % _m SiO ₂ 0,6

Comme dans le cas d'une agitation mécanique, la morphologie s'affine avec une augmentation de la densité de courant. L'évolution des taux d'incorporation en fonction de la densité de courant est cependant différente de ce qui a pu être constaté précédemment (Tableau 3-44).

Tableau 3-44 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques et SiO₂ calculés sur la base des mesures de taux de carbone et de silicium par EDS pour les revêtements obtenus sous irradiation 1138 kHz.

Densité de courant	1 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	8 A/dm ²	10 A/dm ²
% _m PMMA / % _m SiO ₂	9,5 / 1,4	7,3 / 2,9	7,4 / 2,2	6,0 / 1,7	2,0 / 0,6

En effet, le taux d'incorporation des particules de PMMA diminue en fonction de la densité de courant, sauf entre 3 et 5 A/dm² où les valeurs mesurées sont identiques. Concernant le taux d'incorporation des particules de silice, il augmente entre 1 et 3 A/dm² de 1,4 à 2,9 % puis chute progressivement jusqu'à 0,6 % à 10 A/dm².

Concernant l'orientation préférentielle des revêtements obtenus, les résultats sont présentés en Figure 3-57.

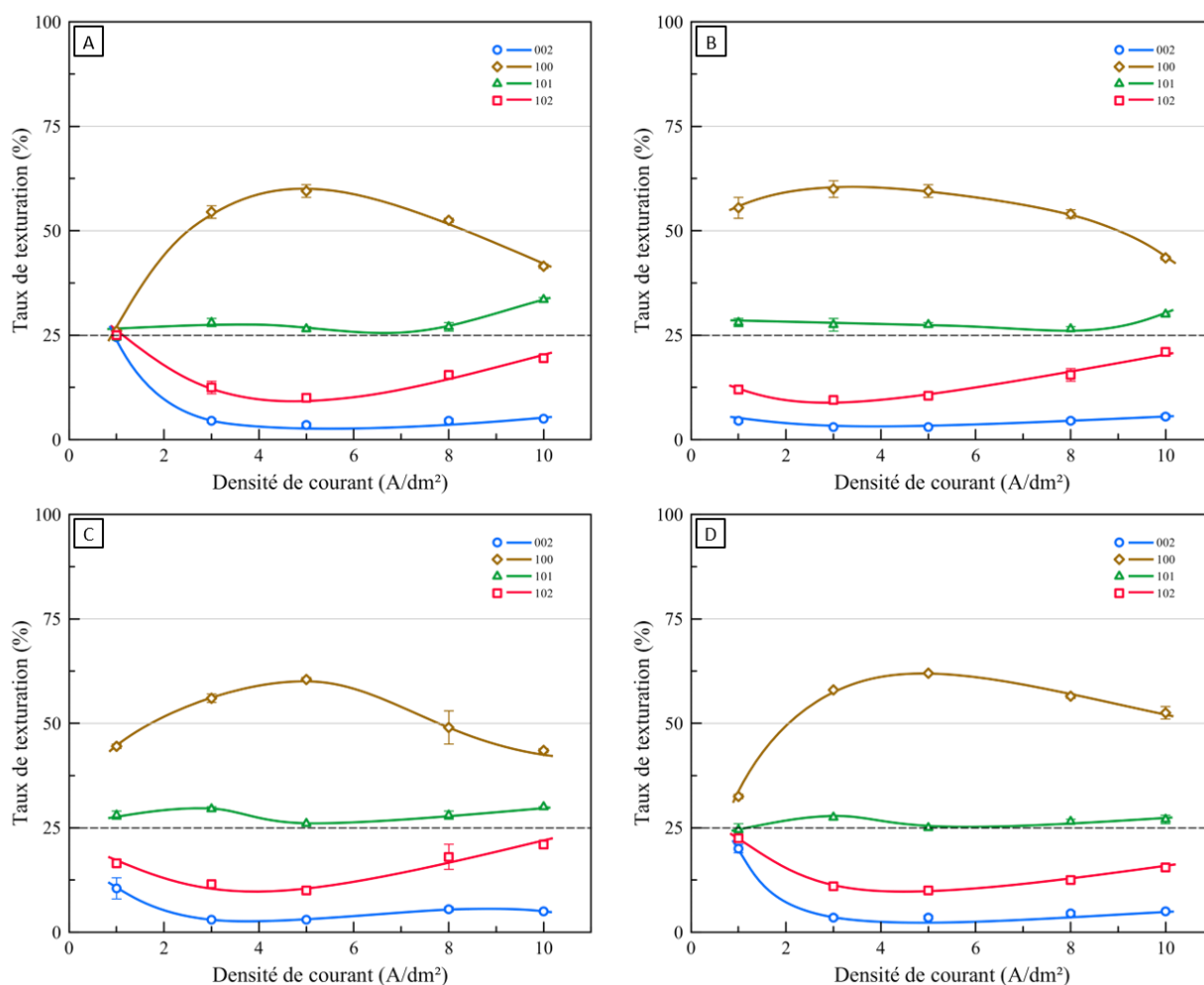


Figure 3-57 : Compile orientation US 10 g/L PMMA anioniques et 10 g/L de particules SiO₂ (A : 20 kHz, B : 580 kHz, C : 858 kHz, D : 1138 kHz)

La texturation des revêtements est similaire celles observées pour des dépôts de même nature élaborés en conditions silencieuses. L'orientation préférentielle est marquée dans le plan 100, au détriment des plans 102 et 002. A 1 A/dm², les revêtements sont très peu texturés pour des irradiations ultrasonores à 20 et 1138 kHz.

Les tailles de cristallites et leur évolution suivant la densité de courant d'élaboration sont similaires à celles mesurées dans le cas de l'élaboration de revêtements de Zn/PMMA sous ultrasons (Figure 3-58).

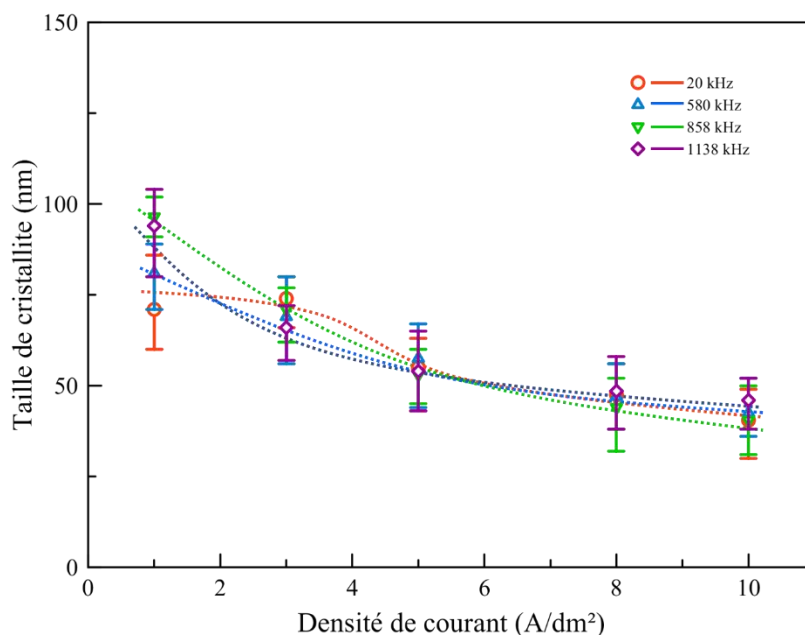


Figure 3-58 : Tailles des cristallites des revêtements de Zn/PMMA-SiO₂ (particules de PMMA anioniques) obtenus sous différentes irradiations ultrasonores

La gamme de tailles de cristallites est plus étendue (100-50 nm) que pour les mêmes revêtements élaborés sous agitation mécanique (70-40 nm). De même, l'évolution de la taille des cristallites monotone avec l'évolution de la densité de courant : l'augmentation de la densité de courant entraîne une diminution de la taille des cristallites.

En résumé, les ultrasons ont peu d'influence sur la morphologie des revêtements Zn/PMMA-SiO₂, excepté les basses fréquences 20 kHz pour des densités de courant élevées, où des plaquettes de zinc perpendiculaires au substrat sont visibles. Pour une agitation mécanique, les taux d'incorporation augmentent avec la densité de courant. Ici, les taux d'incorporation dépendent de la fréquence d'irradiation, et peuvent être inversement proportionnels à la densité de courant, ou non monotone.

3.3.3. Synthèse sur l'influence des paramètres hydrodynamiques sur l'incorporation des particules

Dans l'objectif d'une comparaison quantitative de l'influence des paramètres opératoires sur l'incorporation des particules, un traitement des résultats a été réalisé à l'aide des modèles d'incorporation décrits dans la partie 3.1. En se basant sur la détermination du taux d'incorporation calculé à partir du modèle de Gugliemi, il est possible de fixer la plupart des paramètres ($z = 2$, $F =$

96500 C/mol, $\rho_m = 7140 \text{ kg/m}^3$, $M_m = 0,0653 \text{ kg/mol}$, η la surtension correspondant à la densité de courant utilisée) et d'observer la dépendance du taux d'incorporation massique des particules α_m à la densité de courant J_0 .

$$\frac{C_p}{\alpha} = \frac{J_0 \cdot M_m}{z \cdot F \cdot \rho_m \cdot v_0} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left(\frac{1}{k} + C_p \right) \quad (3-13)$$

Ce travail est d'abord fait pour le système Zn/PMMA, élaboré avec des particules anioniques (Figure 3-59). Ainsi, le taux d'incorporation massique des particules α_m est exprimé en fonction de la densité de courant, et ce pour différents modes d'agitation.

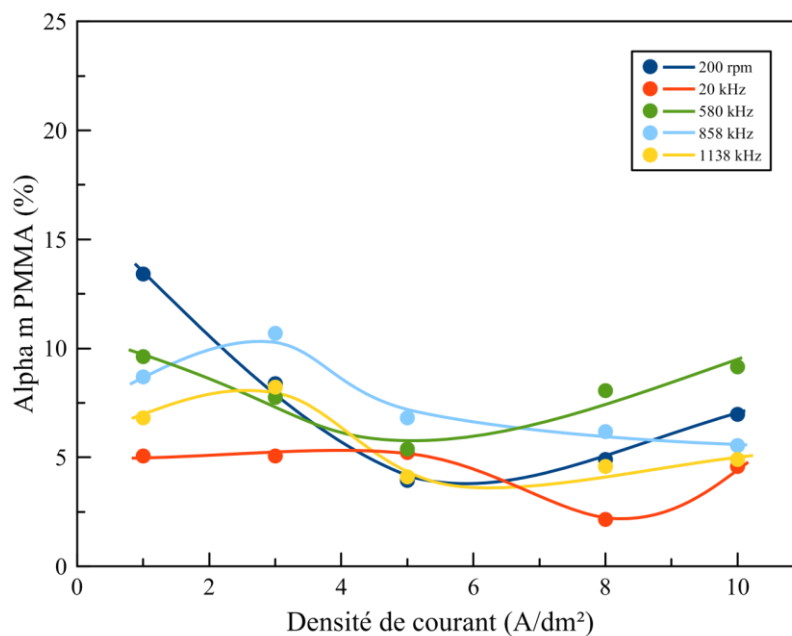


Figure 3-59 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques en fonction de la densité de courant pour différentes conditions hydrodynamiques.

Les variations sont contenues entre 4 et 13% pour une agitation mécanique suivant la densité de courant. Dans le cas d'une irradiation basse fréquence de la cathode, il fluctue entre 5 et 2 % environ. Pour une irradiation haute fréquence, le taux d'incorporation est compris entre 11 et 5 % environ, soit une légère baisse en présence d'ultrasons. Ces résultats sont tout à fait conformes à ce qui était attendu pour des essais réalisés à vitesses équivalentes, ce qui a pour effet de normaliser les conditions d'agitation.

Le cas suivant concerne le système Zn/PMMA pour les dépôts réalisés avec des particules cationiques (Figure 3-60).

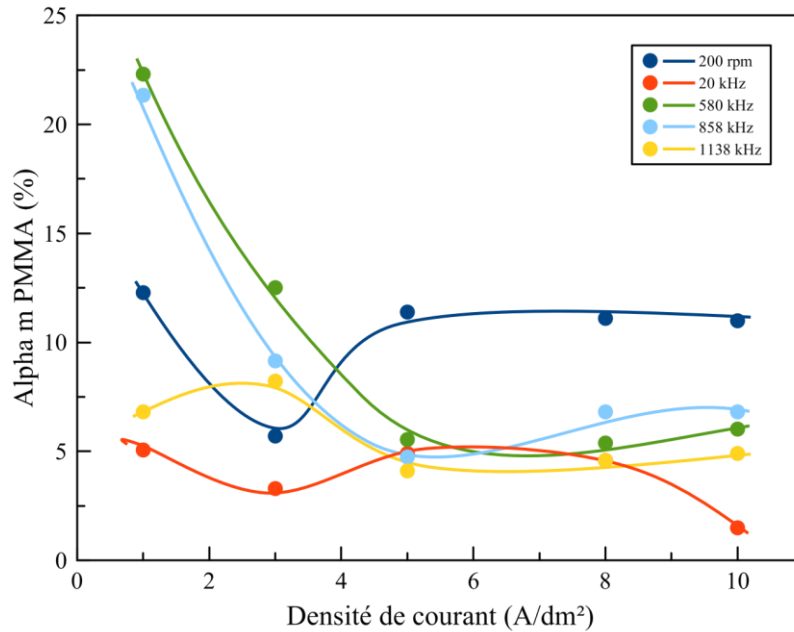


Figure 3-60 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA cationiques en fonction de la densité de courant pour différentes conditions hydrodynamiques.

Cette fois-ci, malgré des conditions d'agitation macroscopiquement équivalentes, une sensibilité différente suivant les modes d'agitation est constatée.

Pour une agitation mécanique, les vitesses volumiques de dépôt sont peu dépendantes de la densité de courant employé entre 12,5 et 10 % environ (sauf un point particulier à 3 A/dm²). En présence d'une irradiation basse fréquence (20 kHz) comme pour la plus haute (1138 kHz), l'incorporation des particules est comprise entre 5 et 2,5 % suivant la densité de courant. Au contraire, l'utilisation de fréquences intermédiaire (580 et 858 kHz) montre une influence particulière, avec une inclusion très importante pour les plus faibles densités de courant. L'agitation microscopique utile à l'incorporation se trouve donc ainsi pour des longueurs d'onde d'ordre de grandeur du mm dans l'eau. Ceci est à mettre en regard de la taille des particules qui sont d'un dixième de cette longueur d'onde, permettant plus d'interaction que par exemple avec les basses fréquences dont la longueur d'onde dans l'eau est de plusieurs cm.

L'étude est poursuivie avec les dépôts Zn/SiO₂ (Figure 3-61).

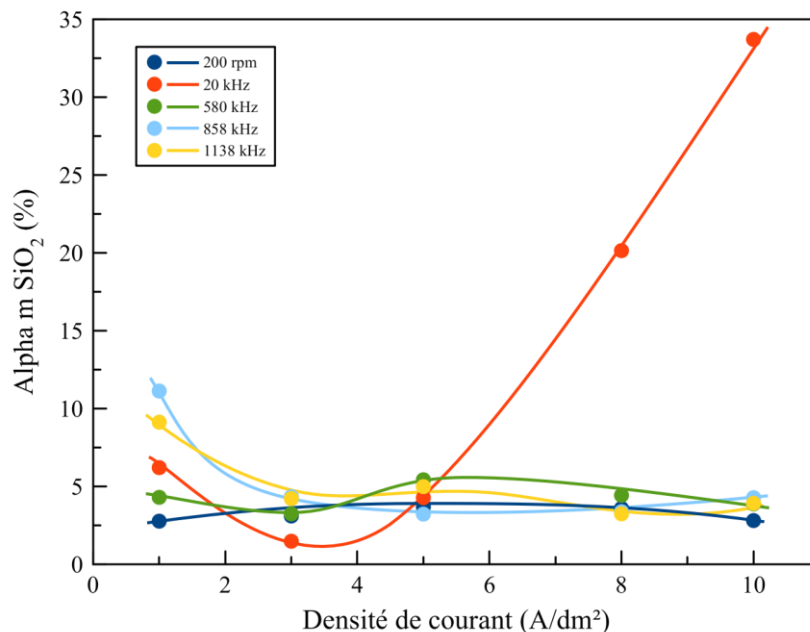


Figure 3-61 : Taux d'incorporation massiques des particules de silice en fonction de la densité de courant pour différentes conditions hydrodynamiques.

Concernant les revêtements Zn/SiO₂, pour les revêtements élaborés sous agitation mécanique comme pour toutes les hautes fréquences (500 kHz ; 858 ou 1138 kHz), le taux d'incorporation varie peu en fonction de la densité de courant. Cette fois, c'est l'irradiation à 20 Hz qui semble constituer une exception, car elle permet d'obtenir une gamme de taux d'incorporation très importante, allant de 1,5 % environ à presque 35 % selon la densité de courant utilisée. Dans un cas, un tout autre mécanisme pourrait être proposé pour l'incorporation des particules du fait du mode de fonctionnement pulsé des ultrasons à basse fréquence. Pour ces situations qui correspondent aux fortes densités de courant, les particules pourraient être incorporées lors d'une phase de repos de l'irradiation ultrasonore 20 kHz pulsée, alors qu'elles sont encore animées par la phase d'irradiation sous une vitesse de formation du dépôt importante.

Pour terminer, les taux d'incorporation des particules de PMMA anioniques et de silice pour l'élaboration des revêtements composites Zn/PMMA-SiO₂ suivant la densité de courant et pour les différentes conditions hydrodynamiques sont présentées (Figure 3-62).

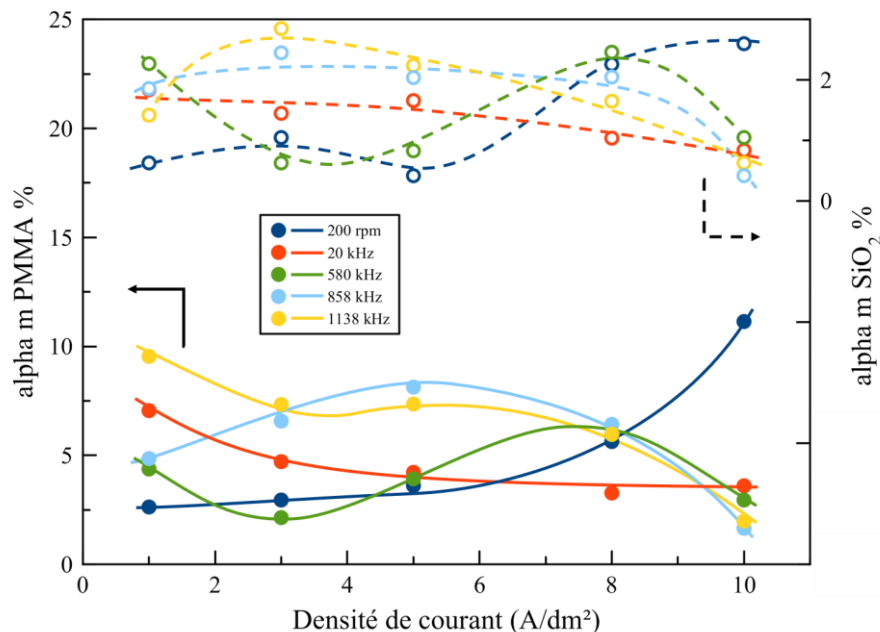


Figure 3-62 : Taux d'incorporation massiques des particules de PMMA anioniques (courbes et traits pleins) et de silice (courbes en pointillés et points creux) en fonction de la densité de courant pour différentes conditions hydrodynamiques.

Les interactions entre les deux types de particules sont très fortes, puisque les vitesses volumiques de dépôt des particules de silice sont beaucoup plus importantes que lorsqu'elles sont seules en solution. Dans ce cas, les interactions ont pour effet de niveler l'influence de l'agitation, puisque aucune tendance ne se dégage, que ce soit en fonction de la densité de courant ou du mode d'agitation.

Ces résultats démontrent la complexité que représentent les mécanismes de codéposition de particules. En effet, l'hydrodynamique n'a pas le même effet sur deux particules de nature différentes pour un même électrolyte, même quand les particules ne diffèrent que par leur signe de charge de surface ou leur nature. De même, le mélange des deux particules bouleverse totalement les observations réalisées dans le cas de la présence d'un seul type de particules. Il est cependant intéressant de constater que le système est très stable lorsque les deux particules sont en présence, ce qui permet d'envisager une plus grande robustesse des systèmes industriels.

Conclusion

Étape par étape, ce chapitre propose une mise en place des protocoles conduisant à des revêtements dans des conditions maîtrisées, qui permettent l'étude séparée de plusieurs paramètres sur l'incorporation des particules et ses conséquences sur les caractéristiques des revêtements.

Après la conception de la cellule électrochimique, son comportement hydrodynamique est calibré pour chaque source de convection, qu'il s'agisse de la rotation de l'électrode tournante ou de l'irradiation ultrasonore à différentes fréquences. Il est ainsi possible d'avoir le même niveau de convection à la cathode avec toutes les fréquences ultrasonores disponibles, même s'il faut une irradiation pulsée pour la sonication basse fréquence. Une vitesse équivalente par rotation de l'électrode a été déterminée à 200 rpm.

Grace à une étude de stabilité des particules dans l'électrolyte, il a été possible de constater que les particules forment des agrégats dans l'électrolyte de dépôt. Les ultrasons permettent de réduire la taille des agrégats présents dans la solution, avec un effet plus prononcé pour une irradiation haute fréquence continue. Le mélange des particules de PMMA et de silice est possible, mais uniquement avec les particules de PMMA anioniques. Dans le cas contraire, les particules de silice et les particules de PMMA cationique s'agrègent. En effet, au pH de l'électrolyte, les particules de silice sont chargées négativement, et forment des agrégats avec les particules de PMMA cationiques par interactions électrostatiques.

Ensuite, l'effet des particules sur les processus électrochimiques cathodique a été évalué. Une signature de l'adsorption des particules de PMMA est visible à des potentiels correspondant à de faibles densités de courant cathodique, et cela indépendamment de la présence du tensio-actif utilisé pour la synthèse.

L'étude de l'élaboration des revêtements de zinc composite montre que l'incorporation des particules change la microstructure du dépôt (orientation préférentielle et taille des cristallites). Les particules de PMMA s'agencent à la surface sous forme d'agrégats dispersés sur la surface, alors que les particules de silice la tapissent de manière uniforme. Dans le cas du mélange PMMA/silice, les particules sont dispersées sur la surface du revêtement, de la même manière que les particules de PMMA seules.

Ces observations restent valides pour les dépôts élaborés sous agitation mécanique comme sous ultrasons. Ces derniers induisent cependant des différences morphologiques, le plus souvent liées à des différences de composition, avec des taux d'incorporation des particules plus élevées. Ils ne modifient cependant pas significativement la microstructure des revêtements comparativement à ceux élaborés sous vitesse équivalente.

Bibliographie

- [1] N. Guglielmi, Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1009–1012. doi:10.1149/1.2404383.
- [2] I. Langmuir, The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum, *Phys. Rev.* 2 (1913) 450–486. doi:10.1103/PhysRev.2.450.
- [3] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids., *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002.
- [4] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids.1, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 1848–1906. doi:10.1021/ja02254a006.
- [5] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [6] Y. Sun, I. Flis-Kabulska, J. Flis, Corrosion behaviour of sediment electro-codeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings, *Mater. Chem. Phys.* 145 (2014) 476–483. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.02.051.
- [7] P.R. Webb, N.L. Robertson, Electrolytic Codeposition of Ni - γ Al₂O₃ Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 669–673. doi:10.1149/1.2054789.
- [8] Y.-J. Xue, X.-Z. Jia, Y.-W. Zhou, W. Ma, J.-S. Li, Tribological performance of Ni–CeO₂ composite coatings by electrodeposition, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5677–5681. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.002.
- [9] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, L. Nikzad, Electrodeposition of Ni–SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 315 (2008) 176–182. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.07.027.
- [10] E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, M. Salvo, F. Smeacetto, G. Gautier, R. Seddon, R. Martin, Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 2556–2562. doi:10.1016/j.electacta.2008.04.064.
- [11] H. Ataee-Esfahani, M.R. Vaezi, L. Nikzad, B. Yazdani, S.K. Sadrnezhaad, Influence of SiC nanoparticles and saccharin on the structure and properties of electrodeposited Ni–Fe/SiC nanocomposite coatings, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 540–544. doi:10.1016/j.jallcom.2009.04.146.
- [12] R. Sen, S. Das, K. Das, Synthesis and Properties of Pulse Electrodeposited Ni–CeO₂ Nanocomposite, *Metall. Mater. Trans. A.* 43 (2012) 3809–3823. doi:10.1007/s11661-012-1170-0.
- [13] D. Eroglu, A. Vilinska, P. Somasundaran, A.C. West, Effect of a Cationic Polymer, Polyethyleneimine, on Ni/SiC Co-Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D35–D40. doi:10.1149/2.041302jes.
- [14] D. Eroglu, A. Vilinska, P. Somasundaran, A.C. West, Use of dispersants to enhance incorporation rate of nano-particles into electrodeposited films, *Electrochimica Acta.* 113 (2013) 628–634. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.113.
- [15] X. Xia, I. Zhitomirsky, J.R. McDermid, Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 2632–2640. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.06.031.
- [16] O. Kammona, K. Kotti, C. Kiparissides, J.P. Celis, J. Fransaer, Synthesis of polymeric and hybrid nanoparticles for electroplating applications, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 2450–2457. doi:10.1016/j.electacta.2008.05.017.

- [17] A. Vlasa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L.M. Muresan, Electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion behavior, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1519–1527. doi:10.1007/s10800-010-0130-x.
- [18] D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, Electrochemical codeposition of PMMA particles with zinc, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 110–117. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.011.
- [19] K. Vathsala, T.V. Venkatesha, Zn–ZrO₂ nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8929–8936. doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.067.
- [20] L. Exbrayat, Nouveaux revêtements nanocomposites Zn/CeO₂: élaboration, caractérisation, propriétés, thèse, Université de La Rochelle, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01174982/> (accessed January 22, 2016).
- [21] M.K. Camargo, I. Tudela, U. Schmidt, A.J. Cobley, A. Bund, Ultrasound assisted electrodeposition of Zn and Zn–TiO₂ coatings, *Electrochimica Acta.* 198 (2016) 287–295. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.078.
- [22] P. Berçot, E. Peña-Muñoz, J. Pagetti, Electrolytic composite Ni–PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation, *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 282–289. doi:10.1016/S0257-8972(02)00180-9.
- [23] A. Hovestad, R. Heesen, L.J.J. Janssen, Electrochemical deposition of zinc–polystyrene composites in the presence of surfactants, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 331–338.
- [24] C. Buelens, J.-P. Celis, J.R. Roos, Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particles, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 541–548.
- [25] R. Sen, S. Das, K. Das, Effect of stirring rate on the microstructure and microhardness of Ni–CeO₂ nanocomposite coating and investigation of the corrosion property, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3847–3855. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.01.057.
- [26] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 413–425. doi:10.1149/1.2069233.
- [27] J.P. Celis, J.R. Roos, Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulfate Plating Baths, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1508–1511. doi:10.1149/1.2133102.
- [28] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1402–1408. doi:10.1149/1.2100680.
- [29] B.G. Pollet, J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, J.P. Lorimer, A. Mandroyan, T.J. Mason, Transport Limited Currents Close to an Ultrasonic Horn Equivalent Flow Velocity Determination, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) E131–E138. doi:10.1149/1.2766645.
- [30] A. Nevers, L. Hallez, F. Touyeras, J.-Y. Hihn, Effect of ultrasound on silver electrodeposition: Crystalline structure modification, *Ultrason. Sonochem.* (n.d.). doi:10.1016/j.ultsonch.2017.02.033.
- [31] A. Nevers, L. Hallez, F. Touyeras, J.-Y. Hihn, Use of Ultrasound to Modified Electrodeposited Silver and Silver-Tin Microstructures and Composition without Chemical Additives, *ECS Trans.* 77 (2017) 865–873. doi:10.1149/07711.0865ecst.
- [32] A. Nevers, Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines, thèse, Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01816923/document> (accessed January 17, 2019).
- [33] Florian Jurin, Croissance et propriétés de films minces conducteurs par auto-assemblage de polyélectrolytes, thèse, Université de Franche-Comté, 2014. <http://www.theses.fr/197061869> (accessed February 27, 2019).
- [34] B. Popping, A. Deratani, B. Sebillé, N. Desbois, J.M. Lamarche, A. Foissy, The effects of electrical charge on the adsorption of a weak cationic polyelectrolyte onto silica, silicon

- carbide and calcium fluoride, *Colloids Surf.* 64 (1992) 125–133. doi:10.1016/0166-6622(92)80091-F.
- [35] G.M. Lindquist, R.A. Stratton, The role of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the adsorption and flocculation of colloidal silica with polyethylenimine, *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 45–59. doi:10.1016/0021-9797(76)90007-2.
- [36] S.J. Banik, R. Akolkar, Suppressing Dendrite Growth during Zinc Electrodeposition by PEG-200 Additive, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D519–D523. doi:10.1149/2.040311jes.
- [37] S.J. Banik, R. Akolkar, Suppressing Dendritic Growth during Alkaline Zinc Electrodeposition using Polyethylenimine Additive, *Electrochimica Acta*. 179 (2015) 475–481. doi:10.1016/j.electacta.2014.12.100.
- [38] J.-C. Hsieh, C.-C. Hu, T.-C. Lee, Effects of polyamines on the deposition behavior and morphology of zinc electroplated at high-current densities in alkaline cyanide-free baths, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3111–3115. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.03.035.
- [39] J.L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T.W. Chapman, E. Chainet, Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 289–300. doi:10.1007/s10800-012-0518-x.
- [40] J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, John Wiley & Sons, 2006.
- [41] C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2006.
- [42] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 edition, Wiley, New York, 2000.
- [43] A.M. Rashidi, A. Amadeh, The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3772–3776. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.01.018.
- [44] D. Aslanidis, J. Fransaer, J.-P. Celis, The Electrolytic Codeposition of Silica and Titania Modified Silica with Zinc, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2352–2357. doi:10.1149/1.1837817.

CHAPITRE 4

MONTEE EN ECHELLE DU PROCEDE ET EVALUATION DES PROPRIETES FONCTIONNELLES DES REVETEMENTS

Introduction

Ce chapitre décrit les méthodes visant à amener le procédé de dépôt à un niveau de maturité industrielle. Après une nouvelle étape de développement du système, des revêtements composites de zinc sont élaborés pour différentes conditions. Des plaquettes test ont été produites pour l'évaluation des propriétés anti corrosion au moyen d'un banc de qualification industriel, ainsi que pour leurs propriétés d'adhérence. Des pièces commerciales sont également traitées, afin de réaliser chez le client concerné l'évaluation des propriétés d'adhésion. Le système complet après assemblage a également été testé par le client, suivant les normes de qualification de son donneur d'ordre.

Pour des raisons de confidentialité, seule une partie des résultats sera présentée ici.

4.1. Conception du pilote pour la réalisation des revêtements

Sur le site d'Electro-Recherche (Isigny-le-Buat), une cuve de forme cubique d'un volume de 50 L constitue la base du pilote, complétée par un redresseur de courant permettant d'atteindre 50 A. Les moyens d'agitation de l'électrolyte sont assurées par un bullage d'air comprimé grâce à un tuyau percé placé en fond de cuve. Les échantillons sont des plaques d'acier faiblement allié, d'une dimension de 10 x 7 cm et d'une épaisseur de 2 mm. Pour le traitement, ils sont disposés sur un rack permettant le maintien des échantillons en les pinçant entre 2 crochets, six plaques pouvant être traitées simultanément. Un dessin du rack est proposé en Figure 4-1. Les crochets de suspension en cuivre permettant le contact avec le redresseur de courant n'ont pas été dessinés sur cette esquisse.

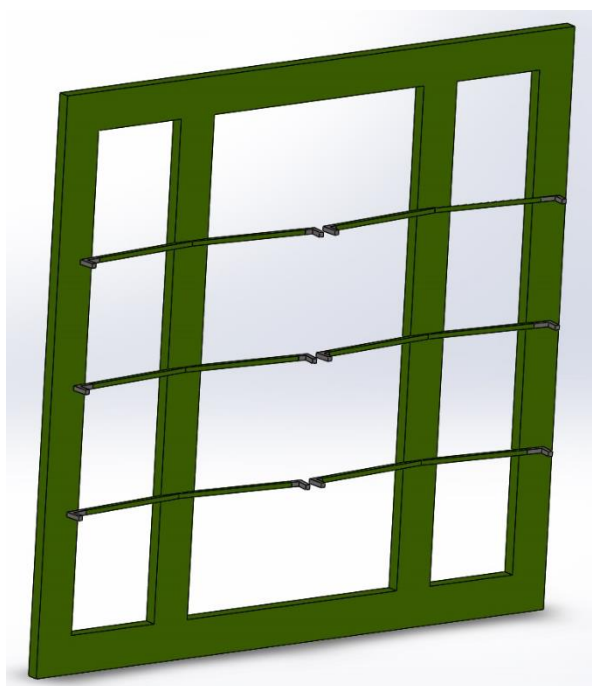


Figure 3-63 : Dessin du rack permettant la réalisation des dépôts.

Afin de pouvoir évaluer certains paramètres sur les performances des dépôts, une étape de conception est réalisée, de manière à reproduire le plus fidèlement possible à une échelle plus importante les études précédentes. Les points concernés sont :

- La recirculation de l'électrolyte.

- La dispersion des particules par irradiation ultrasonore, qui peut être dissociée de l'irradiation de la cathode.
- L'irradiation ultrasonore de la cathode, qui peut être déconvoluée de la dispersion des particules.

Comme la taille de l'installation ne permet pas une vidange de l'électrolyte entre deux campagnes d'essais et que les particules doivent être dispersées de manière continue tant que l'électrolyte séjourne dans la cuve, il a été décidé de placer un dispositif de technologie SinapTec équipé d'une sonotrode fonctionnant à 20 kHz dans la boucle de recirculation de l'électrolyte.

Le pompage est réalisé depuis un coin en fond de cuve, et le retour est effectué en diagonale, pour assurer un brassage maximal de l'électrolyte. Après un passage par la pompe, la solution traverse le dispositif de dispersion, constitué d'une colonne creuse de 50 cm de hauteur, dans laquelle est immergée la sonotrode. En position haute, une déverse est soudée de manière à permettre le déversement de la solution dans la cuve. Le débit de pompage est réglé à 4 L/min. La solution est ainsi en contact avec la sonotrode pendant un temps suffisant pour la dispersion des particules. Pour limiter l'augmentation de température, une irradiation dont la puissance transmise en irradiation continue de 130 W est réalisée en mode pulsé suivant un cycle de 500 ms d'irradiation et 500 ms de repos. Ainsi, la solution ne chauffe pas, même avec la mise en contact avec le corps de pompe. Une photographie du pilote est proposée en Figure 4-2.

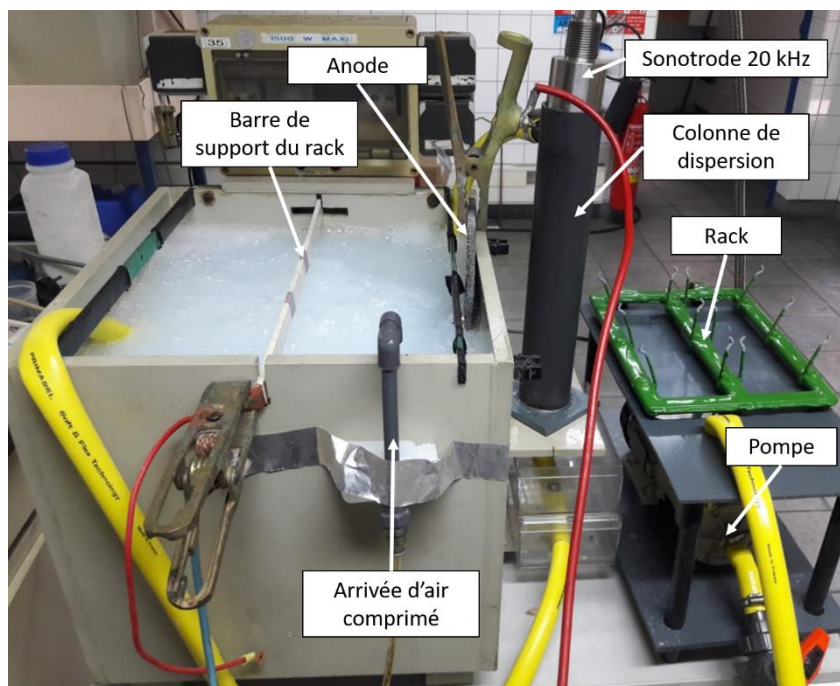


Figure 3-64 : Photographie et description du pilote.

Au dispositif d'agitation par ultrasons s'ajoute un deuxième équipement ultrasonore permettant d'irradier les échantillons pendant l'élaboration des revêtements. Il s'agit d'un dispositif prêté par la société Sonosys, entièrement submersible, permettant une sonication 400 kHz. Placé en fond de cuve sous le rack sur lequel les échantillons sont positionnés, il permet une irradiation de l'ensemble du rack pendant le traitement. Une photographie d'un dispositif ultrasonore submersible est montrée en Figure 4-3. Le modèle utilisé contient 2 transducteurs 400 kHz, contre 4 transducteurs pour le modèle présenté.



Figure 3-65 : Photographie d'un transducteur submersible de la société Sonosys.

La puissance transmise par le dispositif a été mesurée par calorimétrie, en fonction du gain programmé sur le générateur (Figure 4-4).

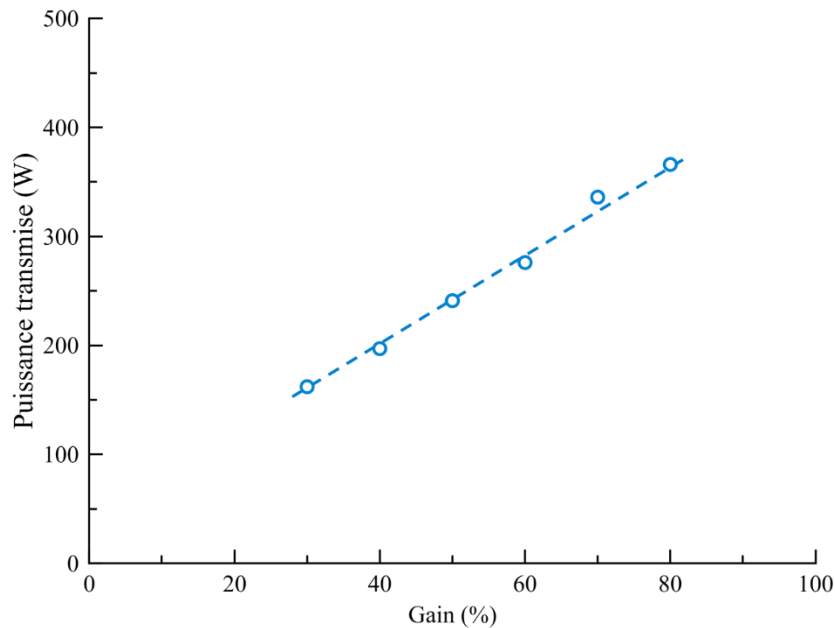


Figure 3-66 : Puissance transmise en fonction du gain par le dispositif ultrasonore Sonosys.

Comme pour le dispositif 20 kHz de la société SinapTec, la variation de la puissance transmise en fonction du gain peut -être considérée comme linéaire dans la plage d'utilisation. La puissance transmise la plus haute mesurée sera celle utilisée (365 W), puisqu'elle permet d'irradier le milieu sans toutefois entraîner une élévation de la température de l'électrolyte pendant la durée d'élaboration d'un revêtement.

4.2. Propriétés des revêtements de zinc composite

Cette partie concernant la mise en œuvre du procédé de revêtement s'accompagne de l'évaluation des propriétés fonctionnelles des revêtements produits dans le cadre de ces travaux : les propriétés d'adhérence pour l'adhésion de caoutchouc par surmoulage et la résistance à la corrosion.

4.2.1. Propriétés d'adhérence : adhésion de caoutchouc

L'adhésion est un procédé qui vise à assembler un caoutchouc d'une forme donnée sur une surface métallique. Le terme utilisé en anglais est plus explicite : *Rubber to metal bonding*. Ce procédé fait l'objet d'un nombre réduit d'études académiques, et relève du domaine de l'industrie et de la production. Néanmoins, des travaux récents ont contribué à la compréhension des phénomènes mis en jeux[1].

Le procédé d'adhésion se décompose en une succession de trois étapes. La première consiste à enduire la pièce à adhérer d'un primaire d'adhérence. Une seconde couche dite d'adhésif est ensuite appliquée pour assurer l'adhérence du caoutchouc. La pièce est ensuite placée dans un moule, et le caoutchouc, naturel ou synthétique et additivé ou non de charges ou d'autres composés, est injecté sous pression et à chaud. La couche de primaire assure la cohésion entre la pièce métallique et l'adhésif, et celui-ci assure celle entre le premier primaire et le caoutchouc surmoulé.

Ne disposant que d'un nombre réduit d'outils nécessaires à l'étude de l'adhésion, l'aptitude des revêtements élaborés dans le cadre de cette étude sera réalisée en deux temps. Le premier consiste en un test développé en interne, par l'assemblage de deux plaques d'acier revêtue du même dépôt par application d'une couche de primaire. L'ensemble est ensuite éprouvé grâce à un essai de traction. Le second consiste à traiter des pièces chez un des clients du groupe Electropoli, qui sont ensuite adhésées suivant leur procédé. L'assemblage est ensuite également éprouvé suivant la procédure interne du client en question, avec ses propres moyens.

4.2.1.1. Méthode d'évaluation développée en interne

Ce test a pu être réalisé grâce à la contribution de la société Lord, qui après une demande formulée pendant le projet a bien voulu fournir une quantité suffisante de primaire d'adhérence et d'adhésif. L'applicabilité des primaires a été éprouvée sur des plaques d'acier revêtues de zinc par galvanisation à chaud suivant les spécifications de la société Lord. Une couche de primaire est appliquée, et séchée à l'air pendant 1h, puis l'élaboration d'une couche d'adhésif est ensuite réalisée, avec un séchage à l'air de 1h. L'application des couches est réalisée au pinceau. Grâce à un système d'épargne, il a été possible de mesurer l'épaisseur des couches par profilométrie mécanique.

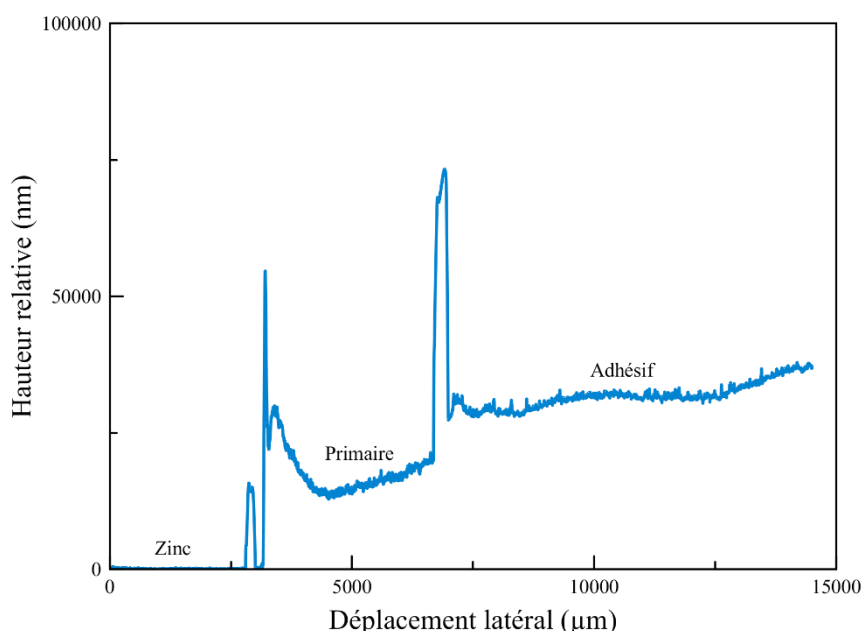


Figure 3-67 : Profils de hauteur relatifs mesurés sur plaquette de zinc revêtue de primaire d'adhésion puis d'adhésif avec un système d'épargne.

Il peut être noté que les promoteurs d'adhésion sont déposés avec une épaisseur très fine et régulière, et ce malgré une application au pinceau. Pour l'évaluation des propriétés d'adhérence, deux plaquettes d'acier revêtues d'un dépôt de zinc composite seront enduites du primaire, assemblées, puis séchées pendant 1 jour au moins avec application d'une force de 500 N. L'ensemble est ensuite passé à l'étuve pour assurer la cuisson du primaire à 150°C pendant 1h. L'assemblage est enfin éprouvé en traction en cisaillement afin de mesurer la force à la rupture de l'ensemble.

4.2.1.2. Méthode d'évaluation réalisée par le client

Les pièces en acier du client en question sont constituées d'un cylindre creux d'un diamètre extérieur de 7 cm environ et d'une épaisseur de 0,5 mm environ. Les pièces sont revêtues avec le zinc composite, puis adhésivées. Pour cette étude, des pièces revêtues sont également passivées avec une passivation au chrome trivalent exempt de cobalt. Après retour chez le client, un cylindre plein en caoutchouc à extrémité conique est adhésivé sur la surface interne du cylindre métallique.

La méthode de mesure, propre au client, n'a pas été partagée de manière complète, mais les assemblages ont été expertisés et les résultats ont été communiqués à l'équipe de projet. Les essais consistent en un décollement sous une pression de 3 bars, et des essais de rupture en cisaillement par torsion, où l'assemblage doit supporter une force supérieure à 5000 N suivant les standards de la société concernée.

4.2.2. Evaluation des propriétés anticorrosion

L'évaluation de la corrosion peut être réalisée de plusieurs manières. Des mesures électrochimiques par immersion des échantillons peuvent être réalisées, comme des essais de polarisation, qui permettent de remonter aux potentiels et courants de corrosion.

Néanmoins, les clients et donneurs d'ordre demandent généralement aux façonniers de tenir un suivi du procédé des revêtements par exposition en atmosphère corrosive contrôlée, le plus souvent en brouillard salin neutre suivant la norme ISO 9227.

4.2.2.1. Exposition en Brouillard Salin neutre suivant la norme ISO 9227

Les essais en corrosion suivant cette norme sont réalisés dans des conditions bien précises. Une solution de NaCl à 50 g/L à pH 7 est pulvérisée sous forme de très fines gouttelettes qui percolent à la surface des échantillons dans l'enceinte thermostatée à 35°C. La pulvérisation est réalisée à une vitesse correspondant à une collecte dans l'enceinte grâce à un entonnoir de diamètre de 10 cm dans une éprouvette de 1,5 mL/h. Le pH de la solution collectée doit être de 7. Ceux-ci sont orientés suivant un angle de 20° par rapport à la verticale.

La corrosivité de la chambre est vérifiée par exposition d'éprouvettes d'acier dont le taux de surface corrodée est évalué en fonction du temps d'exposition.

Ces essais de corrosion constituent le moyen comparatif le plus répandu pour vérifier les performances des revêtements élaborés industriellement. Ils servent également pour la qualification des procédés auprès des donneurs d'ordres. Néanmoins, ils sont appliqués le plus souvent à la caractérisation de systèmes complets, c'est à dire des revêtements passivés dans le cas des dépôts sacrificiels. Cette méthode est néanmoins choisie pour évaluer les performances des dépôts réalisés car elle permet de communiquer des résultats facilement comparables pour Electro-Recherche et aux clients concernés par l'étude. Ces caractérisations sont par ailleurs assurées par la société Electro Recherche avec ses propres moyens de caractérisation. Le critère de performance est basé sur le temps d'apparition des produits de corrosion du fer, désignés sous le terme de « rouille rouge » (RR).

4.3. Elaboration des dépôts

4.3.1. Description du procédé

Les plaquettes sont disposées sur le rack puis nettoyées. La préparation de surface est réalisée sur une chaîne de traitement industriel, et consiste en un dégraissage chimique et un décapage à l'acide chlorhydrique. A ce stade, les plaquettes sont rincées, séchées puis pesées, afin d'évaluer le rendement de dépôt après sa réalisation. Une face des plaquettes est recouverte d'un ruban adhésif. Les éprouvettes sont alors remontées sur le rack puis activée par immersion dans de l'acide chlorhydrique dilué.

Pour les plaquettes de test, les revêtements sont réalisés à des densités de courant de 3, 5 ou 10 A/dm², ce qui correspond à des ampérages de 12,6 ; 21 ; et 42 A respectivement. Les temps de traitement correspondant aux densités de courant sont donc les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre 03. L'épaisseur de dépôt visée est donc comme précédemment de 10 µm. L'impact des ultrasons sur les propriétés des revêtements sera évalué pour les revêtements élaborés à une densité de courant de 5 A/dm². Il n'a cependant pas pu être évalué pour un électrolyte de Zn/PMMA élaboré avec un électrolyte à 10 g/L en particules. L'anode est une plaque de zinc.

Les électrolytes de dépôt sont des électrolytes de zingage contenant soit des particules de silice, soit des particules de PMMA, soit les deux. Etant donné que les particules de PMMA cationiques ne sont électrostatiquement pas compatibles avec les particules de silice, seules les particules de PMMA anioniques sont utilisées. Les particules sont introduites à une concentration de 10 g/L comme précédemment, mais également à une concentration de 1 g/L, afin de savoir si une quantité moindre en particules permet d'obtenir un bénéfice en termes de performances. Pour pouvoir synthétiser les particules de PMMA plus rapidement, les volumes de solution polymérisés sont de 1 L, des particules d'une taille plus importante de 250-300 nm sont obtenues.

Dans le cas des pièces client, un rack permettant l'attache des cylindres est utilisé pour assurer le traitement simultané de 6 pièces. Une densité de courant de 5 A/dm² est utilisée, pour une épaisseur visée de 10 µm. Trois des six pièces traitées sur un même rack sont passivées.

4.3.2. Caractérisation des revêtements

4.3.2.1. Etude des rendements d'électrolyse

Les rendements sont mesurés par gravimétrie. Ils sont de l'ordre de 70 % environ, avec des épaisseurs de dépôt moyennes de 7 μm . Comme ces rendements sont très inférieurs à ceux obtenus précédemment, une étude de simulation du procédé de dépôt a été réalisée à l'aide du logiciel de simulation Comsol. En effet, des défauts liés à la focalisation des lignes de courant sur les crochets de maintien des plaques était suspectée, un revêtement de zinc pulvérulent étant visible à leur surface après traitement.

Cette étude a été réalisée par l'équipe SRS de l'institut UTINAM. Pour ce faire, les données d'entrée sont les suivantes : les courbes de voltampèremètre cathodique de l'électrolyte, ainsi que les rendements obtenus dans la configuration ayant servi au tracé de ces courbes intensité-potentiel. Ensuite, le dessin du volume utile de dépôt et des électrodes est entré dans le logiciel. Enfin, la surface active de l'électrode de travail est renseignée, soit la face avant et les bords des plaques et les crochets de contact.

Ainsi, une distribution des lignes de courant et donc des épaisseurs est obtenue pour chacune des densités de courant de dépôt (3, 5 et 10 A/dm^2). La Figure 4-6 montre un exemple de la répartition d'épaisseur sur les surfaces électroactives dans le cas d'une densité de courant de 5 A/dm^2 et un temps de traitement de 421 s (7 min et 1s). Les simulations réalisées à 3 et 10 A/dm^2 prédisent des répartitions d'épaisseur similaires.

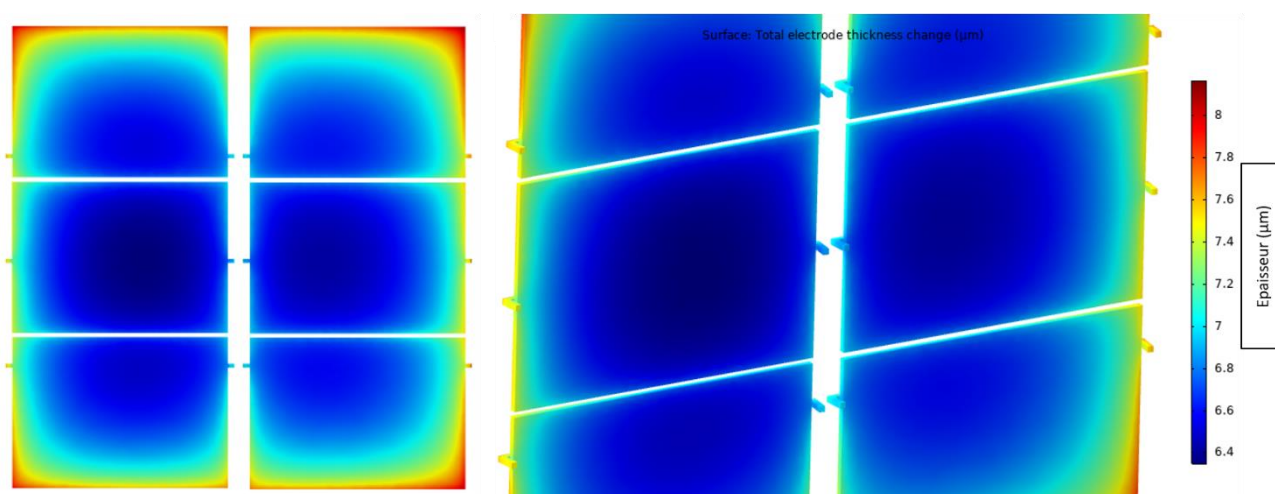


Figure 3-68 : Simulation de la répartition en épaisseur du revêtement de zinc.

Une épaisseur moyenne de 6,7 à 6,9 μm est prédite. Cette étude de simulation montre donc que, contrairement à ce qui est attendu, les crochets de contact ne sont pas en cause et une remédiation rapide n'est pas possible. Certains paramètres du procédé (distance et ratio surfacique anode/cathode, hydrodynamique au sein de la cuve) devront être étudiés pour améliorer les rendements.

4.3.2.2. Composition des revêtements

L'étude de la composition des revêtements est réalisée par ICP (*Induced Coupled Plasma*) ou par TOC (*Total Organic Carbon*). Les revêtements sont dissous dans 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique puis analysés. Les solutions concernées sont analysées par ICP pour le dosage du silicium, permettant ainsi de remonter à la quantité de particules de silice incorporée. Pour la mesure du taux d'incorporation des particules de PMMA, le carbone est dosé par TOC (*Total Organic Carbon*), la concentration obtenue permettant de remonter à la quantité de particules.

Les valeurs de taux d'incorporation sont très faibles, avec un maximum de 0,3 % pour les particules de silice et 0,01 % pour les particules de PMMA. Ces valeurs sont en retrait par rapport à celles mesurées en coupe transverse sur les échantillons concernés. Il est possible que l'échantillonnage ait conduit à une perte importante de particules. Comme mentionné dans le chapitre précédent, les taux d'incorporation mesurés par EDS en surface des échantillons doivent donc être exploités de manière comparative. Il a cependant alors été démontré qu'une quantité importante de particules est présente en surface, ce qui constitue un résultat important en vue des applications visées.

Les revêtements élaborés sur plaquettes ont également été étudiés par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL), mais la faible quantité de particules dans les revêtements n'a pas permis d'obtenir de résultats exploitables.

4.4. Evaluation des propriétés des revêtements composites

Rappel : les résultats sont confidentiels et ne figurent pas dans cette version publique de la thèse

4.4.1. Adhérence

4.4.1.1. Essais de traction

Les performances d'adhérence évaluées par encollage puis traction des revêtements composites semblent supérieures à celles des revêtements de zinc-pur, ou des revêtements industriels de zinc-nickel, passivés ou non. Cela dépend cependant de la composition du revêtement composite (type de particules et concentration), et de la densité de courant d'élaboration, certains essais montrant des performances en retrait par rapport à la matrice de zinc pur ou la référence industrielle.

4.4.1.2. Essais d'adhésion réalisés chez le client

Ces essais, réalisés sur des pièces cibles du projet, ont permis de fournir des informations supplémentaires par rapport à la méthode d'évaluation précédente. En particulier, l'intérêt de la passivation est confirmé. L'aptitude à l'adhésion est en effet améliorée. Il ressort de plus que le composite Zn/PMMA-SiO₂ présente les meilleurs résultats pour l'adhésion. En effet, le taux de conformité pour ces revêtements surpasse très largement ceux obtenus avec les autres composites, et pourrait donc être satisfaisant dans le cadre de cette étude.

4.4.2. Corrosion

Certains composites présentent des propriétés anticorrosion supérieures à la matrice de zinc pur, mais cela dépend fortement des paramètres de traitement. Attention toutefois aux concentrations élevées en particules qui, si elles favorisent l'adhésion, dégradent souvent la résistance à la corrosion. On trouve cependant des résultats prometteurs, en particulier avec les composites Zn/PMMA-SiO₂.

Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que les performances des revêtements composites de zinc peuvent constituer une alternative prometteuse aux revêtements de zinc-nickel. En effet, les propriétés d'adhérence peuvent être améliorées par rapport à la matrice de zinc pur ou à un dépôt de zinc nickel. Le type de revêtements déposés semble présenter une synergie avec le type de sollicitation et/ou d'assemblage. Dans le cas d'une adhésion de caoutchouc sur un revêtement de Zn/PMMA-SiO₂, l'assemblage est conforme dans tous les cas d'après les tests réalisés chez un client d'Electropoli sur une pièce cible de l'étude. Les revêtements composites peuvent également présenter de meilleures propriétés anticorrosion que la matrice de zinc pur.

Bibliographie

1. Soud, A. Analyse de l'adhésion des pièces caoutchouc-métal lors du moulage, thèse, Université de Nantes, 2013. <http://www.theses.fr/2013NANT2005>

Conclusion générale

Cette étude a permis d'élaborer des revêtements composites à matrice de zinc permettant d'améliorer les propriétés anticorrosion et d'adhérence par rapport à la matrice de zinc pur et un revêtement métallique de zinc-nickel. Pour ce faire, le renfort de la matrice avec des particules de PMMA et/ou de silice a été étudié et évalué.

Le rapport coût/quantité des particules de PMMA disponible commercialement dans une gamme de taille adaptée (1 nm à 500 nm) n'étant pas adapté à la visée industrielle du projet, une étude de leur synthèse a été réalisée. Il a été montré que la synthèse des particules par polymérisation en solution du MMA est possible, mais la concentration en particules obtenues est limitée par la solubilité du monomère dans l'eau. Par ailleurs, la taille des particules obtenues par ce mode de synthèse est fortement dépendante du mode et de la vitesse de refroidissement après polymérisation, avec une gamme de taille de 100 à 200 nm. La synthèse des particules par polymérisation en émulsion via émulsification acoustique séquentielle permet d'obtenir des particules plus rapidement, dans une gamme de taille comparable, et ce pour des concentrations supérieures de 60 % environ. Cela a également permis de mettre en évidence un moyen de contrôle du signe de la charge de surface des particules, par le choix de l'amorceur de polymérisation utilisé. L'influence de la charge de surface des particules a d'abord été vérifiée sur l'élaboration et les propriétés de films électropolymérisés.

Concernant l'élaboration des revêtements composites à matrice de zinc, elle a été conduite sous agitation mécanique et ultrasonore. D'après la littérature, les ultrasons permettent de modifier les propriétés des revêtements électrodéposés, et en particulier par la désagrégation des renforts dans les revêtements composites. La cellule de dépôt a été conçue de manière à pouvoir étudier l'impact de l'irradiation ultrasonore de la cathode suivant plusieurs fréquences. Ainsi, la convection au niveau de la cathode est calibrée pour les différentes fréquences d'irradiation étudiée, et comparée à une agitation de la cathode assurée par sa propre rotation assurant un niveau de convection identique suivant le concept de vitesse équivalente. La stabilité des particules dans les électrolytes de dépôt est évaluée : les ultrasons permettent de diminuer la taille des agrégats dans l'électrolyte, les ultrasons haute fréquence étant plus efficaces. Les particules de silice et de PMMA peuvent être dispersées conjointement dans l'électrolyte, mais uniquement pour des particules de PMMA anioniques. Une étude électrochimique a ensuite permis de montrer que les particules de PMMA anioniques s'adsorbent à la cathode, limitant ainsi la diffusion du zinc pour des potentiels correspondant à des densités de courant faibles. Les particules de silice ne montrent pas d'interaction avec la cathode de

manière significative. L'étude de l'élaboration des revêtements composites montre que la densité de courant permet d'affiner la morphologie des dépôts de zinc pur, de Zn/PMMA et de Zn/PMMA-SiO₂. Dans le cas des revêtements Zn/SiO₂, les revêtements obtenus présentent des structures à gros grains très compactes et lisses. L'utilisation d'ultrasons permet globalement d'augmenter les taux d'incorporation des particules de PMMA et de silice, sauf pour les revêtements Zn/PMMA-SiO₂. Dans tous les cas cependant, la dispersion des taux d'incorporation en fonction de la densité de courant diminue pour les dépôts élaborés sous ultrasons. L'orientation préférentielle des revêtements n'est pas impactée de manière significative par l'utilisation d'ultrasons, mais elle conduit à des tailles de cristallites supérieures. Les ultrasons engendrent des modifications ponctuelles de la morphologie des revêtements, avec notamment la mise en évidence d'une différence entre les revêtements élaborés à 1 A/dm² sous irradiation 580 kHz et 858 kHz suivant l'incorporation de particules de PMMA anioniques ou cationiques. Dans ce dernier cas, des massifs perpendiculaires au substrat, fins et de taille importante sont éparpillés à la surface des échantillons.

Le procédé de revêtement est ensuite porté à un niveau de maturité supérieur lors de la réalisation des revêtements dans un pilote à l'échelle semi industrielle d'une capacité de 50 L. Après une adaptation des moyens de production d'échantillons et de prototypes présents sur le site d'Electro-Recherche, les dépôts composites sont réalisés avec les mêmes concentrations en particules que précédemment de 10 g/L et avec une concentration de 1 g/L. La mesure des rendements de dépôt montre qu'ils sont plus faibles que ceux obtenus (60-70 % environ). Une simulation du procédé de dépôt donnant les mêmes résultats indique que cette chute du rendement est liée à des paramètres procédés : ratio surfacique et distance anode/cathode, ou encore l'hydrodynamique, qui n'est pas aussi bien maîtrisée qu'à l'échelle laboratoire. Les taux d'incorporation sont mesurés après dissolution des revêtements par ICP (*Induced Coupled Plasma*) pour la mesure du taux d'incorporation en Silice ou par TOC (*Total Organic Carbon*) pour la mesure du taux d'incorporation en PMMA. Ils sont beaucoup plus faibles par rapport à ceux mesurés par EDS, laissant penser que les particules incorporées le sont majoritairement en surface. Les études de corrosion en brouillard salin neutre montrent que les revêtements composites ont des propriétés anticorrosion supérieures à la matrice de zinc pur. Une nette amélioration est apportée aux propriétés d'adhérence par rapport aux revêtements de zinc ou de zinc nickel pour le composite Zn/SiO₂. Des tests réalisés chez un client du groupe Electropoli sur des pièces représentative de la cible de l'étude, montrent que les composites Zn/PMMA-SiO₂ permettent une adhésion de caoutchouc conforme au cahier des charges du donneur d'ordre avec les propriétés anticorrosion attendues.

Ces résultats sont encourageants, et des études complémentaires sont envisagées dans la poursuite du partenariat Electro-Recherche – UTINAM. En effet, les résultats obtenus sur pièces client permettent d'entrevoir une alternative industriellement viable aux revêtements de zinc nickel, après optimisation des paramètres de dépôt et une caractérisation plus fine des propriétés des revêtements. Du point de vue académique, des travaux complémentaires sont envisagés : l'influence des ultrasons sur les interactions particules/cathode pourraient constituer une étude intéressante pour comprendre l'influence des conditions hydrodynamiques au voisinage de l'électrode sur les mécanismes d'incorporation. Du point de vue de la synthèse, des études ont été menées concernant le dopage des particules avec un chromophore fluorescent. Le but était d'incorporer ces particules fluorescentes pour les observer en coupe par microscopie confocale et à épifluorescence. Ces travaux préliminaires pourraient constituer un moyen original de détecter les renforts dans la matrice métallique.

ANNEXES

Annexe 1 : Les ultrasons

Généralités sur les ondes et le son

Les ondes sont définies comme la propagation d'une perturbation dans un milieu, par transport d'énergie sans transport de matière, ce dernier pouvant cependant être résultant. Les ondes peuvent être de deux natures :

- Les ondes électromagnétiques, qui se propagent dans le vide. Il est possible de citer les rayons X, la lumière infrarouge, visible ou ultraviolet, les microondes.
- Les ondes mécaniques, telles que les ondes sismiques ou les ondes sonores, qui se propagent uniquement dans des milieux élastiques. Elles perturbent mécaniquement l'état d'équilibre du milieu.

Les ondes sonores

Les ondes sonores sont des ondes mécaniques produites par la vibration d'un corps et propagées dans un milieu de manière élastique. Les sons de fréquence comprise entre 16 Hz et 16 kHz sont perçus par l'oreille humaine. La fréquence et l'amplitude des ondes, la richesse en harmonique et la multiplicité des ondes, forment un signal sonore provoquant une sensation propre à chaque individu. Du point de vue physique, les ondes sonores sont caractérisées par leur fréquence et leur intensité. Les ondes acoustiques sont répertoriées sous trois classes :

- Les infrabasses, caractérisées par une fréquence de 20 Hz ou moins. Ces ondes sont générées naturellement par des phénomènes sismiques et météorologiques, peuvent être d'origine animale (baleine et certains vocalistes humains) ou artificielle (enceintes spécifiques). Par ailleurs, des études ont montré que même si ces ondes ne sont pas audibles, elles sont perçues par l'Homme et peuvent selon l'individu provoquer des sentiments de malaise et d'inconfort.
- Les sons, qui sont détectés en tant que tels par l'oreille humaine, et caractérisés par une fréquence de 16 Hz à 16 kHz.
- Les ultrasons, dont la fréquence se situe entre 16 kHz et plusieurs MHz, et qui seront détaillés en suivant.

Les ultrasons

Les ultrasons étant inaudibles par l'Homme, ils ne furent exploités que tardivement. La première utilisation des ultrasons est le sifflet de Galton, en 1876, dont les fréquences émises sont audibles pour certains animaux. L'étude des ultrasons commence avec la découverte du phénomène de piézo-électricité par Pierre et Jacques Curie en 1880. Ils ont découvert que certains matériaux (ici des cristaux de quartz), se polarisent lorsqu'ils sont déformés. La déformation des matériaux piézoélectriques entraîne une déformation de la maille cristalline qui a la particularité d'être accompagnée d'un déplacement des charges constituant le matériau. En absence de déformation le barycentre des charges positives et négatives se confondent.

L'effet piézoélectrique inverse, étudié 1 an plus tard par Lippman, s'appuie sur la réciproque de ce phénomène. En appliquant un champ électrique alternatif aux bornes de ces matériaux, ceux-ci vont se polariser électriquement et se déformer en phase avec la période du champ électrique pour rétablir l'équilibre des charges. La conception des dispositifs générateurs d'ultrasons contemporains utilisés en industrie ou en recherche intègre le plus souvent des transducteurs piézoélectriques, car ils permettent d'obtenir des rendements élevés.

Les premières applications des ultrasons sont le sifflet Galton et le sonar développé par Paul Langevin. Ce dernier utilisait un transducteur composé de lamelles de Quartz collées entre deux plaques d'acier.

A partir des années 40, la recherche s'articule autour des applications domestiques, industrielles et militaires, et subit un bon avec la découverte des Zirconotitanates de Plomb (PZT) en 1954, céramiques piézoélectriques permettant d'atteindre des rendements qui n'ont toujours pas été dépassés aujourd'hui.

Caractéristiques et usage

Les ondes ultrasonores sont subdivisées en 2 sous-catégories :

- Les ultrasons de faible puissance, caractérisés par une fréquence de quelques Mégahertz à plusieurs Gigahertz et par une intensité de quelques watts par cm^2 . Ils furent les premiers à trouver une application, avec les sonars. Ils sont également utilisés pour l'imagerie médicale (échographie), la mesure de distance, la mesure de propriétés élastiques de matériaux ou l'imagerie d'échantillons plans ou présentant une incurvation régulière. Ces ondes acoustiques ne génèrent pas d'altérations irréversibles dans le milieu.

- Les ultrasons de puissance, caractérisés par une fréquence de 16 kHz à quelques Mégahertz et par une intensité allant de quelques watts par cm^2 à plusieurs centaines de watts par cm^2 . Ces ondes génèrent des modifications importantes dans le milieu de propagation, parfois de manière irréversible. Les ultrasons de puissance sont divisés en deux catégories, les ultrasons de puissance basse fréquence (16 à 100 kHz) et les ultrasons de puissance haute fréquence (100 kHz à quelques Mégahertz). Ces deux catégories sont utilisées pour réaliser ou assister certaines applications comme le dégraissage, l'émulsification, la découpe, la soudure, l'extraction, la sonoélectrochimie ou encore la sonochimiluminescence.

Propagation des ultrasons dans un fluide et effets résultants

La propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide engendre l'oscillation des particules qui le composent autour de leur position d'équilibre. Des phénomènes de dépression et de surpression sont donc provoqués localement (Figure des annexes 1).

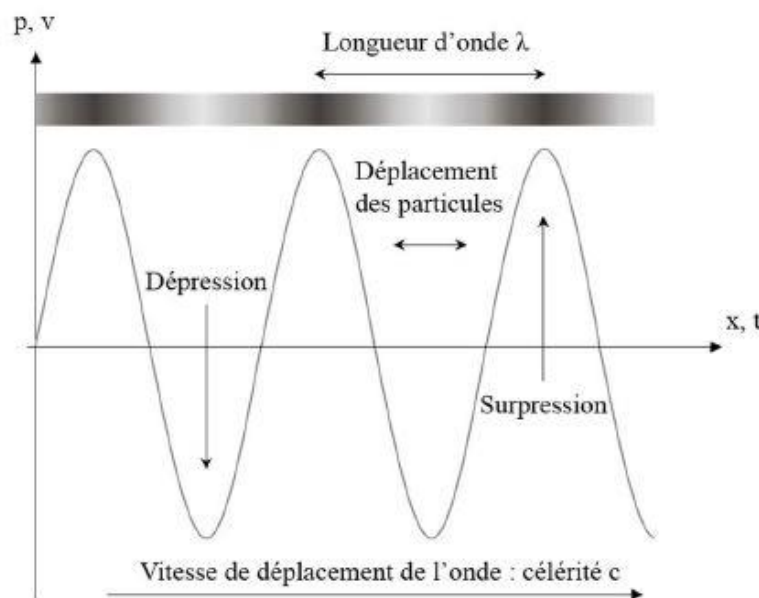


Figure des annexes 1 : Propagation d'une onde ultrasonore. [1]

Les ondes acoustiques peuvent être caractérisées par un certain nombre de paramètres : la fréquence (Hz), la longueur d'onde (m), la période (s), la pulsation (rad/s), le nombre d'onde (rad/m), la célérité (m/s)... Suivant la distance entre la surface émettrice et la fin du milieu de propagation et sa propre nature, une onde stationnaire s'établit par réflexion, et des effets différents interviennent à l'interface (Figure des annexes 2)[1].

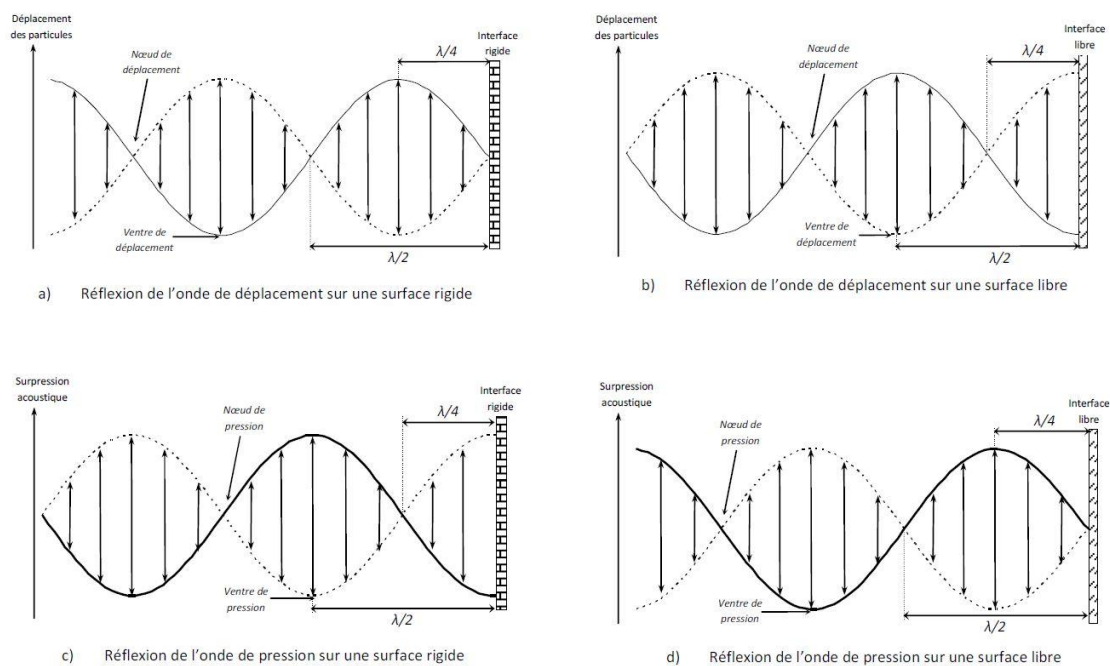


Figure des annexes 2: Nœuds et ventre de déplacement et de pression suivant la nature de l'interface délimitant le milieu [1].

Dans le cas d'une interface rigide, il ne peut y avoir de déplacement de particules, ce qui se traduit par l'existence d'un ventre de pression, où celle-ci oscille entre un maximum de dépression et un maximum de compression. Si le delta de pression est suffisamment important, il peut y avoir rupture des forces de cohésion du liquide et création d'une bulle de gaz dissout dans le liquide et de vapeur de celui-ci. C'est le phénomène de cavitation, qui est responsable en grande partie des phénomènes liés à la propagation des ultrasons dans les milieux liquides.

La bulle de cavitation est prise dans les cycles de compression/dépression, sa taille diminuant et augmentant jusqu'à atteindre une taille critique suivie de son implosion (Figure des annexes 3). Une grande quantité d'énergie est alors libérée dans le milieu. Elle peut être mise à profit dans des procédés d'émulsification pour favoriser le mélange de composés difficilement miscibles.

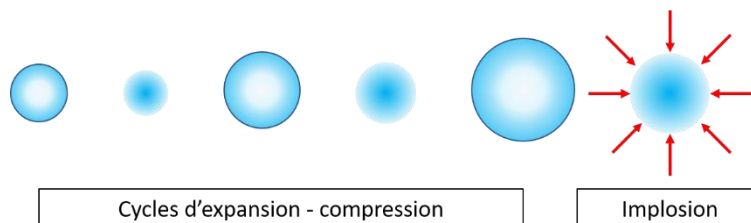


Figure des annexes 3 : Cycles d'expansion - compression d'une bulle de cavitation suivie de son implosion.

Dans le cas où une bulle de cavitation est produite au voisinage d'une interface rigide, la partie de la bulle de cavitation proche de l'interface n'est pas soumise aux cycles de compression/dépression. A

la dernière compression que subit la bulle après avoir atteint sa taille critique, l'implosion est asymétrique (Figure des annexes 4).

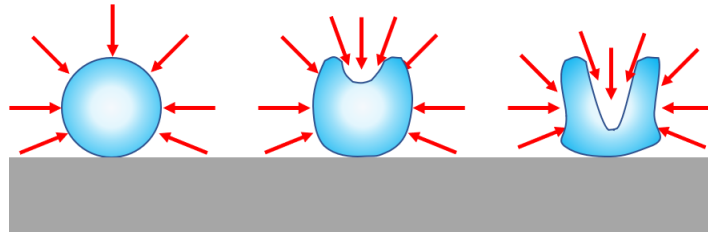


Figure des annexes 4 : Processus d'implosion d'une bulle de cavitation au voisinage d'une surface rigide

Le liquide s'engouffre donc dans la bulle en direction de la surface avec une vitesse de quelques centaines de m/s (Figure des annexes 5).

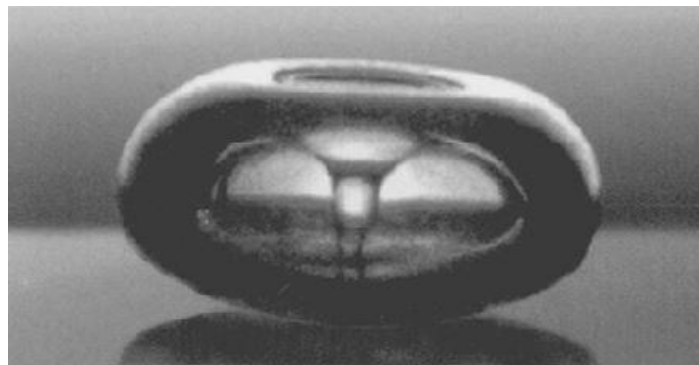


Figure des annexes 5 : Implosion d'une bulle de cavitation au voisinage d'une surface rigide [2].

Le terme de microjet est utilisé. Ce phénomène est exploité industriellement dans les procédés de nettoyage en immersion. Il peut également être à l'origine de modifications importantes de phénomènes électrochimiques s'il intervient à la surface d'une électrode de travail.

Annexe 2 : Techniques de caractérisation

Mesure de taille de particules par DLS

La mesure de taille des particules est réalisée par DLS (Dynamic Light Scattering, ou Diffusion Dynamique de la Lumière). Cette technique de mesure repose sur l'effet de la taille d'une particule sur sa vitesse de déplacement par agitation thermique. La taille d'un élément est donc reliée à son coefficient de diffusion par l'Equation des annexes 1.

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad 17$$

Avec : d_H le diamètre hydrodynamique de la particule (m), k la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K), η la viscosité dynamique du milieu (Pa.s), D le coefficient de diffusion de la particule (m/s).

Pour ce faire, un faisceau LASER illumine un échantillon. Les particules vont diffuser la lumière dans toutes les directions. Un détecteur placé va recevoir des informations résultantes de la diffusion correspondant à la diffusion de la lumière induite par la position des particules à un temps t . Après un intervalle de temps de quelques dizaines ou centaines de nanosecondes, les particules se seront déplacées par l'action du mouvement brownien, et la figure de diffusion reçue par le détecteur varie. Pour des particules les plus petites ayant un coefficient de diffusion plus élevé, la diffusion varie plus rapidement. Une fonction mathématique de corrélation de l'information lumineuse reçue en fonction du temps permet ainsi de remonter à la taille des particules dans l'échantillon.

Cette technique de mesure de taille ne permet cependant pas d'obtenir d'information quant à leur forme. La taille obtenue correspond au diamètre équivalent d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion que la particule dans le milieu. De plus, la taille étant calculée à partir du coefficient de diffusion de l'objet dans un milieu donné, les espèces adsorbées à la surface de celui-ci sont prises en compte, le résultat correspond donc à un diamètre hydrodynamique plus important que le diamètre réel de l'objet, ce dernier pouvant être mesuré directement par microscopie par exemple. La technique de DLS permet de mesurer la taille de particules en solution de quelques nanomètres à quelques micromètres. Au-delà, le mouvement brownien de particules de taille plus importante peut devenir

moins prépondérant que le mouvement induit par la sédimentation ou la flottation de ces grosses particules.

Le diamètre des particules est exprimé sous le terme « *z average* », qui correspond à une taille moyenne quelque soit la distribution de taille des particules. Dans le cas d'une population monodisperse, cette valeur est très proche de la valeur de taille sur laquelle est centrée la répartition gaussienne du diamètre des particules. Il est alors possible de calculer un indice de polydispersité, le *PdI* (*Polydispersity Index*), qui correspond au carré du rapport de l'écart type de la valeur de *z-average* sur la valeur de *z-average* (Equation des annexes 2).

$$PdI = \left(\frac{Std}{z-av} \right)^2 \quad 2$$

Avec *Std*, l'écart type de la valeur de *z-average* (nm), et *z-av* la valeur moyenne de diamètre des particules de l'échantillon (nm).

Microscopie électronique à balayage et microsonde (MEB et EDS)

Le microscope électronique à balayage permet d'étudier la morphologie de surface des revêtements à l'échelle microscopique. Couplée à la microsonde EDS (*Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy*), elle permet d'obtenir des informations sur la topographie et la composition élémentaire des échantillons. L'appareillage se compose d'un canon à électrons, de lentilles, d'une bobine de déflexion et de trois détecteurs. Le canon à électrons permet de générer le faisceau incident jusqu'à l'échantillon, focalisé grâce aux lentilles. La bobine de déflexion impose au faisceau un balayage par lignes successives. Les détecteurs permettent d'accéder à différentes informations données par l'échantillon puisqu'ils permettent la détection d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés ou de rayons X. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur les interactions électron/matière. Les électrons incidents pénètrent en effet plus ou moins dans le matériau en fonction de sa composition et de l'énergie des électrons incidents. Suite à cette irradiation, plusieurs natures d'interactions sont possibles, pouvant conduire entre autres à l'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. L'analyse des électrons secondaires émis après interaction avec le faisceau d'électrons primaires avec la matière informe sur la topographie de l'échantillon. Ces électrons possèdent une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles de la surface (10 nm), pour cette raison, ils sont très sensibles aux variations du profil de surface et permettent de remonter à la morphologie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont

émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ils peuvent provenir d'une grande profondeur du fait de leur forte énergie et ils permettent une meilleure résolution lors de la génération de l'image. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, permettant l'obtention d'un contraste entre les différences de composition de l'échantillon.

Diffraction des Rayons-X (DRX)

Microscopie électronique à balayage et microsonde (MEB et EDS)

Le microscope électronique à balayage permet d'étudier la morphologie de surface des revêtements à l'échelle microscopique. Couplée à la microsonde EDS (*Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy*), elle permet d'obtenir des informations sur la topographie et la composition élémentaire des échantillons. L'appareillage se compose d'un canon à électrons, de lentilles, d'une bobine de déflexion et de trois détecteurs. Le canon à électrons permet de générer le faisceau incident jusqu'à l'échantillon, focalisé grâce aux lentilles. La bobine de déflexion impose au faisceau un balayage par lignes successives. Les détecteurs permettent d'accéder à différentes informations données par l'échantillon puisqu'ils permettent la détection d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés ou de rayons X. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur les interactions électron/matière. Les électrons incidents pénètrent en effet plus ou moins dans le matériau en fonction de sa composition et de l'énergie des électrons incidents. Suite à cette irradiation, plusieurs natures d'interactions sont possibles, pouvant conduire entre autres à l'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. L'analyse des électrons secondaires émis après interaction avec le faisceau d'électrons primaires avec la matière informent sur la topographie de l'échantillon. Ces électrons possèdent une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles de la surface (10 nm), pour cette raison, ils sont très sensibles aux variations du profil de surface et permettent de remonter à la morphologie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ils peuvent provenir d'une grande profondeur du fait de leur forte énergie et ils permettent une meilleure résolution lors de la génération de l'image. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, permettant l'obtention d'un contraste entre les différences de composition de l'échantillon.

Diffraction des Rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant de caractériser la matière cristallisée. Les propriétés des matériaux sont définies par l'arrangement des atomes les constituant, leur microstructure et la nature des liaisons physico-chimiques. La cristallinité est caractérisée par l'agencement des atomes dans un réseau périodique où les atomes sont ordonnés. Ce réseau est constitué de plans parallèles et équidistants : les plans réticulaires dont les coordonnées sont définies par les indices de Miller (h,k,l). Un faisceau incident de rayon X va interagir avec les atomes du matériau étudié suivant différentes natures d'interaction. Celle qui est utilisée dans ce cas est la « diffusion élastique » ou « diffusion de Rayleigh » : les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique et sont diffusés dans toutes les directions en gardant les mêmes caractéristiques. Si les rayons diffusés sont en phase, les interférences sont constructives : les rayons X diffractent (Figure des annexes 6 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

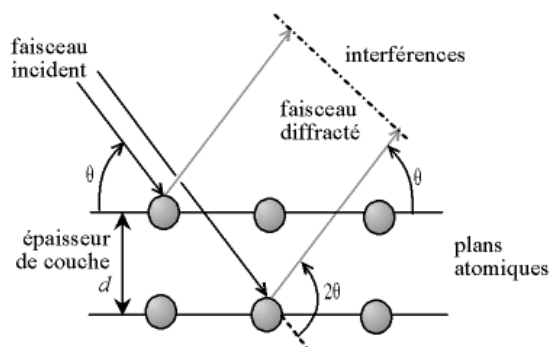


Figure des annexes 6 Schéma des conditions de diffraction répondant à la loi de Bragg, avec θ l'angle de Bragg.

Ces rayons X diffractés sont obtenus suivant différents angles θ entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident, qui sont directement liés aux plans réticulaires de la structure cristalline. Ce phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg (Equation des annexes 3)

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad 3$$

Avec d : la distance inter-réticulaire (m), θ : l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident ($^\circ$), n : l'ordre de diffraction et λ : la longueur d'onde des rayons X (m). L'indexation des pics des diffractogrammes est réalisée par comparaison avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

Total Organic Carbon (TOC)

Cette technique d'analyse permet de doser le carbone d'origine organique, par opposition aux sources minérales, constituées majoritairement de carbonates. La solution à analyser est purgée des carbonates et du CO₂ qu'elle contient par une acidification du milieu. Pour mesurer la quantité de carbone organique dans l'échantillon, la matière organique est oxydée de manière à former du CO₂ et d'autres gaz, qui sont détectés et quantifiés par infrarouge. Une première méthode d'oxydation consiste en une oxydation chimique par l'utilisation d'agents oxydants comme les persulfates. Cette première méthode n'est pas adaptée dans le cadre de ces travaux puisque cet agent chimique est utilisé pour la synthèse des particules qui constituent la source de carbone à analyser. Une autre méthode, celle qui est utilisée pour ces travaux, consiste à oxyder par voie thermique la matière organique. Cette technique permet la mesure de taux de carbone jusqu'à 10⁻⁷ %.

Inductively Coupled Plasma (ICP)

Les techniques d'analyses à plasma induit permettent de mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau dont les concentrations varient entre 10⁻⁷ et 1 % en masse. L'échantillon à analyser, dans le cas d'un échantillon métallique, est mis en solution par dissolution en milieu généralement acide. La solution ainsi obtenue est alors ionisée et atomisée à l'aide d'un plasma d'argon induit à partir de radiofréquences. L'argon est introduit dans la torche et l'ionisation est faite par une étincelle provenant d'une bobine Tesla. Les ions et électrons du plasma peuvent ainsi interagir avec le champ magnétique produit par la bobine d'induction. La température dans le plasma peut atteindre 8000 K. Cette température élevée permet une atomisation, une ionisation et une excitation des substances à analyser. Un détecteur permet de mesurer les quantités des éléments présents après étalonnage. Deux types de détecteurs peuvent être utilisés : un spectromètre à émission optique (OES) ou un spectromètre de masse (MS). Lorsqu'ils sont à l'état excité, les électrons des couches extérieures des ions passent à des niveaux électroniques supérieurs. Cet état est instable, et conduit au retour à l'état fondamental des électrons accompagnés de l'émission d'un photon caractéristique de l'élément considéré. Un photomultiplicateur est alors utilisé pour identifier les spectres de raies de chaque atome et leurs intensités respectives, et ainsi remonter la concentration dans l'échantillon. La détection à spectrométrie de masse utilise quant à elle la masse des ions pour les distinguer et les quantifier. Après ionisation des atomes de l'échantillon, les ions sont transférés dans le détecteur via un système de cônes, de lentilles, et de multipôles maintenus à faible pression. Un quadripôle permet

de trier les ions selon leurs ratios masse/charge (m/z). Ils sont ensuite identifiés et quantifiés. Cette technique est très sensible et permet donc des seuils de détection très bas pour de nombreux éléments. Un ICP couplé MS est utilisé dans le cadre de cette étude, au laboratoire Qualio.

Annexe 3 : méthodes d'estimation de la profondeur d'incorporation des particules

Par observation de coupes métallographiques

Certains échantillons ont été découpés, enrobés et polis pour pouvoir observer le revêtement par MEB en coupe, le but étant d'estimer la profondeur d'incorporation des particules dans la matrice de zinc. Cependant, les grandes différences de dureté des matériaux constituant l'échantillon ont rendu l'obtention d'une surface lisse difficile (Figure des annexes 7). Figure des annexes 7 : images MEB d'un revêtement de Zn/SiO₂ en coupe.

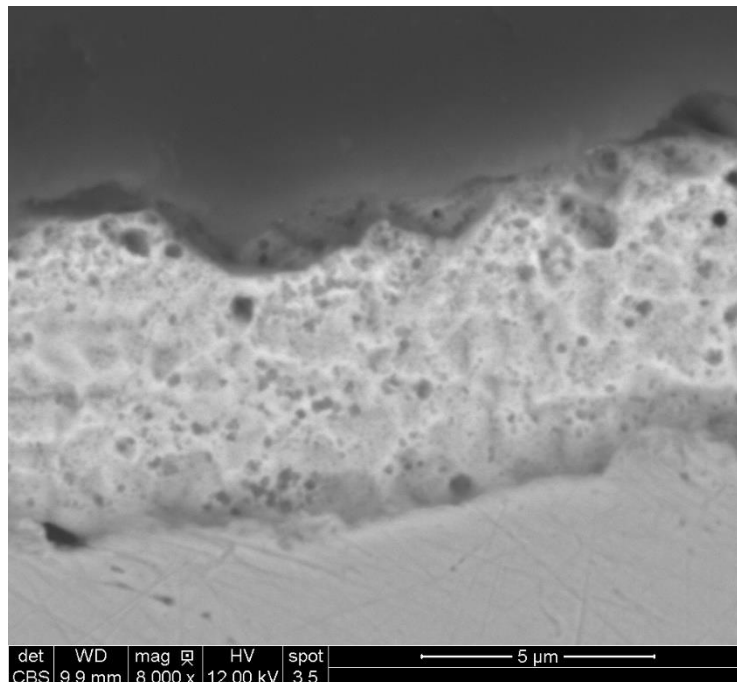


Figure des annexes 7 : images MEB d'un revêtement de Zn/SiO₂ en coupe.

Des marches sont en effet notées entre le substrat (partie claire inférieure sur l'image) et le revêtement et entre la résine (partie sombre supérieure sur l'image) et le revêtement. Des porosités sont visibles dans toute l'épaisseur du revêtement, et sont attribuées à l'arrachement des particules de silice incorporées dans la matrice lors des étapes de polissage. Des pointés EDS ont été réalisés dans toutes l'épaisseur du revêtement et ont permis de confirmer la présence de particules de silice dans celui-ci, avec un taux d'incorporation massique d'environ 1% sur toute l'épaisseur.

Par spectroscopie infrarouge

Cette méthode consiste à mettre en évidence la présence des particules dans le revêtement brut puis après différentes étapes d'amincissement de celui-ci par polissage par spectroscopie infra-rouge. La spectroscopie infrarouge repose sur le fait que certaines fonctions chimiques sont excitées par une énergie lumineuse à une longueur d'onde précise, absorbant une partie de l'énergie conduisant à une vibration et/ou une rotation des liaisons de la fonction considérée. Par irradiation d'un échantillon à plusieurs longueurs d'onde, la différence d'intensité par rapport au faisceau incident à des longueurs d'onde données correspond une absorption par l'échantillon, et met donc en évidence l'existence de fonctions chimiques absorbant à ces longueurs d'onde. Dans cette étude, les liaisons chimiques d'intérêt sont la double liaison carbone-oxygène de la fonction carbonyle (bande fine à 1750 cm^{-1} environ) portée par la chaîne polymère des particules de PMMA et la liaison silicium-oxygène des particules de silice (bande large et intense 1100 cm^{-1} environ).

Les échantillons sont analysés par infrarouge en mode ATR (Attenuated Total Reflectance), permettant de caractériser les échantillons solides et compacts. Des analyses sont réalisées sur échantillon brut puis après amincissement par polissage jusqu'à une épaisseur de $2\mu\text{m}$. Un exemple de spectre obtenu est présenté en Figure des annexes 8.

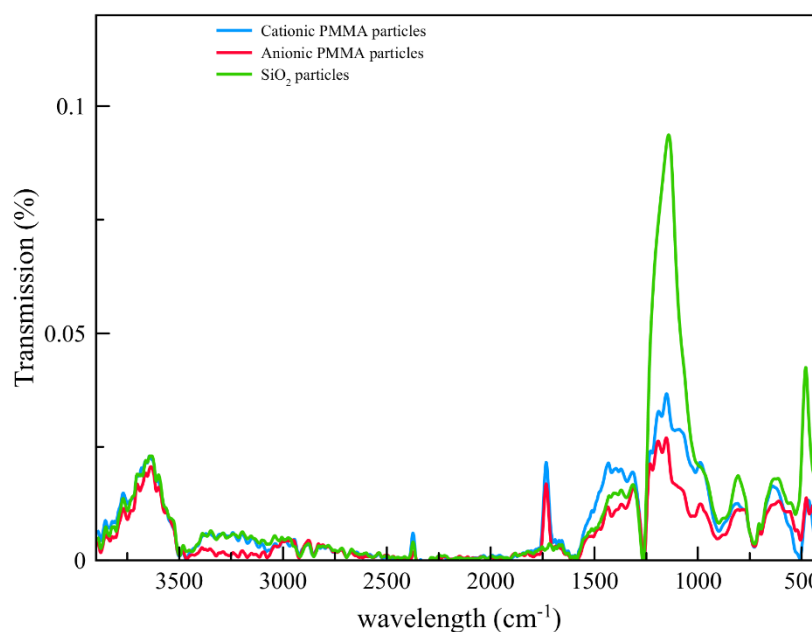


Figure des annexes 8 : Spectres infrarouges obtenus pour des revêtements de (spectre bleu) Zn/PMMA (particules cationiques), (spectre rouge) Zn/PMMA (particules anioniques) et (spectre vert) Zn/SiO₂.

Les pics caractéristiques des liaisons portées par les particules sont retrouvés quel que soit l'amincissement des revêtements, prouvant l'incorporation en profondeur des particules dans la matrice métallique.

Bibliographie

- [1] L. Hallez, Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie : application à l'irradiation de polymères, thèse, Université de Franche-Comté, 2009.
- [2] L.A. Crum, Cavitation Microjets as a Contributory Mechanism for Renal Calculi Disintegration in Eswl, J. Urol. 140 (1988) 1587–1590. doi:10.1016/S0022-5347(17)42132-X.

Titre : Compréhension des mécanismes d'élaboration de revêtements de zinc électrolytiques composites (nano et microparticules) pour la protection vis-à-vis de la corrosion de l'acier et les propriétés d'adhésion

Mots clés : Dépôts de zinc, composite, codéposition, sonochimie, émulsification, nanoparticules

Résumé : Les revêtements électrodéposés d'alliages zinc-nickel, sont très utilisés pour protéger l'acier de la corrosion et dans la production de pièces d'assemblage avec des caoutchoucs adhésifs. Cependant, ils présentent l'inconvénient de coûts élevés et sont visés par l'évolution des normes européennes qui cherchent à restreindre l'usage des sels de nickel. Ce travail propose d'incorporer des particules de silices et/ou de PMMA à une matrice de zinc, de dimensions respectivement nano et submicrométriques. Si la disponibilité commerciale des particules de silice n'est pas un problème, ce n'est pas le cas des particules polymères. Une méthodologie originale de synthèse des particules a donc été développée. Elle est basée sur l'émulsification du monomère dans l'eau par irradiation ultrasonore en exposant le mélange à plusieurs sonication de fréquences croissantes, permettant de maîtriser la taille des particules dans une gamme de 100 à 300 nm, et le signe de leur charge de surface. L'influence de ce dernier paramètre a pu être vérifié lors d'une étude préliminaire de leur incorporation dans une matrice organique. Les particules sont ensuite dispersées dans des électrolytes qui sont caractérisés par voie électrochimique. Ceci a permis de mettre en évidence une

interaction entre les particules de PMMA et le substrat d'acier lors de sa polarisation cathodique. Ensuite, les revêtements composites sont réalisés sous agitation mécanique ou sous irradiation ultrasonore. La convection au niveau de la cathode est au préalable calibrée de manière à pouvoir comparer la contribution du type d'agitation, grâce au concept de vitesse équivalente. L'impact de l'incorporation des particules sur la morphologie et la microstructure des revêtements est alors évalué suivant les conditions hydrodynamiques et le type de particule incorporé. L'incorporation de particules entraîne un affinement de la morphologie des revêtements par modification de l'orientation de leur structure cristalline. Les ultrasons, comme le signe de la charge de surface des particules de PMMA, permettent de moduler la morphologie et la structure des revêtements. La transposition du procédé de revêtement est ensuite opérée dans une cellule pilote d'une capacité de 50L. Une exposition en brouillard salin permet de constater que les meilleures performances anticorrosion sont obtenues pour les revêtements composites Zn/PMMA. Les meilleures propriétés d'adhérence sont obtenues pour le revêtement composite Zn/SiO₂.

Title : Elaboration mechanisms of electrodeposited composite zinc (inclusion of nano and microparticles) for the protection of steels against corrosion, and their adhesion properties improvement

Keywords : Zinc plating, composite, codeposition, sonochemistry, emulsification, nanoparticles

Abstract : Electrodeposited zinc nickel alloy coatings are widely used for steel protection against corrosion and for assembly by rubber to metal bonding. However, ZnNi technologies cost and the possible restriction for its use due to European legislation strengthening are serious drawbacks. This work proposes particles codeposition of silica and polymethyl methacrylate together with zinc, of respectively nanometric and submicronic size. If silica particles are available on the market, polymer particles are not in a reasonable cost. Thus, a synthesis protocol had been developed. It consists in emulsifying monomer into water by sonication of the mixture with successive sonications of increasing frequencies. After polymerization, monodisperse PMMA spherical particles of 100 to 300 nm in diameter are obtained. Moreover, the proposed synthesis allows the choice of particles charge signs. This parameter is a key one in particles codeposition in electrodeposited matrix. After a preliminary study with conductive polymers, particles are dispersed into the electrolytes and then characterized by

electrochemistry. It appears that PMMA particles interact with the steel substrate if polarized as a cathode. Composite coatings are elaborated, under mechanical steering or ultrasound irradiation, with convection intensity near the cathode previously homogenized to compare the contribution of the different kinds of convection, thanks to the concept of equivalent velocity. The influence off the particles' incorporation on the morphology and the microstructure off the coatings are evaluated, related to the hydrodynamic conditions and the type of particle incorporated. PMMA particles incorporation leads to the refinement of the coating, the opposite being observed for silica particles. Ultrasound as well as the surface charge sign of PMMA particles influenced significantly morphology and microstructure off the coatings. The scale up off the plating process is led in a pilot cell of 50L. An exposure to Neutral Salt Spray test showed that Zn/PMMA composite coatings exhibit the best corrosion properties, while the better adhesion results are obtained with Zn/SiO₂ composite.