



HAL
open science

Elaboration par dépôt électrolytique de revêtements composites métal/particules pour la réalisation de fils abrasifs

Xavier Weber

► **To cite this version:**

Xavier Weber. Elaboration par dépôt électrolytique de revêtements composites métal/particules pour la réalisation de fils abrasifs. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI059 . tel-03934605

HAL Id: tel-03934605

<https://theses.hal.science/tel-03934605>

Submitted on 11 Jan 2023

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Xavier WEBER

Thèse dirigée par **Eric CHAINET**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie
des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**

dans l'École Doctorale I-MEP2

Elaboration par dépôt électrolytique de revêtements composites métal-particules pour la fabrication de fils abrasifs

Thèse soutenue publiquement le **27/02/2017**

devant le jury composé de :

M. Yves WOUTERS

Professeur, SIMAP, Grenoble, Président

M. Guy STREMSDOERFER

Professeur, Ecole Centrale de Lyon, Rapporteur

M. François LAPICQUE

Directeur de recherche, LRGP/ENSIC de Nancy, Rapporteur

Mme Laurence RICQ

Maître de conférences, Institut UTINAM, Besançon, Examineur

M. Michel LY

Ingénieur de recherche, Thermocompact, Metz-Tessy, Examineur

M. Fabrice COUSTIER

Ingénieur, CEA-LITEN, INES Le Bourget du lac, Examineur

M. Eric CHAINET

Directeur de recherche CNRS, LEPMI, Grenoble, Invité

M. Philippe DESCALLOT

Directeur général de Thermocompact, Metz-Tessy, Invité



***L'expérience est une lanterne attachée dans
notre dos, qui n'éclaire que le chemin parcouru.***

Confucius (551 av. J-C. – 479 av. J.C)

Remerciements

Ce manuscrit est un résumé des travaux menés au cours de trois années de recherche dans le cadre du développement d'une nouvelle activité de Thermocompact. Je tiens à remercier les dirigeants de Thermocompact pour m'avoir proposé cette thèse et donc pour la confiance qu'ils ont eu en mes capacités pour la mener à bien. Je remercie également Michel Ly en tant que directeur du service Recherche et Développement de Thermocompact pour son encadrement avisé.

Je souhaite également exprimer ma plus grande gratitude à mes plus proches collaborateurs Patrick Blanc et Ludovic Lafleur et à mes stagiaires Quentin Lelie et Jeremy Roult pour l'aide qu'ils m'ont apporté tout au long de ce travail mais aussi pour leurs implications dans les expériences menées malgré les incertitudes et les différents revers rencontrés.

Toute ma reconnaissance s'adresse également à l'ensemble du personnel de Thermocompact et plus particulièrement au reste de l'équipe fil diamanté : Gérald Sanchez, Cédric Michel, Olivier Taphalechat, Kalifa Diomande, Tifenn Decorps et Philippe Aumont. C'est aussi l'occasion de remercier Blanche Ouvrard et Ludovic Lafleur mes collègues de bureau pour leurs bonnes humeurs et pour les moments de décompression courts mais intenses qui ont égayé mes journées de travail.

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'un partenariat entre Thermocompact et le laboratoire de recherche INPG-LEPMI. Je remercie chaleureusement Eric Chainet pour avoir accepté d'être mon directeur de Thèse mais également pour son encadrement et ses conseils avisés. Je remercie également tous ceux du LEPMI et du CMTC qui ont participé à ce travail de manière plus ou moins lointaine, notamment : Joëlle Calabro (MEB), Frédéric Charlot (MEB), Rachel Martin (MEB) et Thierry Encinas (DRX). Je remercie sincèrement Guy Stremsoerfer, professeur de l'Ecole Centrale de Lyon, et François Lopicque, directeur de recherche au LRGP/ENSIC Nancy, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'évaluer. Mes remerciements vont aussi à Laurence Ricq, maître de conférences à l'institut UTINAM, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et à Yves Wouters, professeur au SIMAP Grenoble, pour m'avoir fait l'honneur de le présider.

Ce travail est aussi le fruit de collaboration avec des centres de recherche européens prestigieux tels que le CEA-LITEN à l'INES (France) et le Fraunhofer Institut (Allemagne). J'ai beaucoup appris à leur côté sur les aspects liés à la découpe. Je tiens à remercier tout particulièrement dans l'équipe du CEA-LITEN Fabrice Coustier, Léo Sillard, Jean-Daniel

Penot, Mathieu Debourdeau, Nicolas Velet et Roland Riva et dans l'équipe du Fraunhofer Institut Rajko Buchwald, Thomas Kaden et Marcel Fuchs.

Je terminerai en remerciant mes amis, Claire L., Caroline S., Gabriella L., Audrey O., Virginie V., Julian C., Luc M., Guillaume B. et Fred V. ainsi que tous mes autres amis rencontrés à travers l'association GUMS Annecy pour m'avoir permis de me changer les idées et de prendre un peu de hauteur sur les événements ayant parsemés ma vie annécienne. Enfin, je remercie du fond du cœur ma famille, qui m'apporte un soutien sans faille dans tout ce que j'entreprends.

Tables des Matières

Introduction générale	13
Chapitre 1. Introduction	17
I. Contexte.....	19
II. Généralité sur la découpe par abrasion	20
1) L'abrasion deux ou trois corps	20
2) Cas de l'abrasion filaire : le couple fil/machine.....	21
3) Conclusion	22
III. Nature des substrats à découper.....	23
1) Elaboration du saphir synthétique et sa découpe	24
2) Procédé d'élaboration du silicium et sa transformation en wafers	26
3) Enjeux, potentiels et objectifs.....	28
4) Conclusion	32
IV. Le fil abrasif.....	33
1) Choix de l'âme	33
2) Choix des particules abrasives à incorporer.....	49
3) Le choix du liant.....	54
4) Conclusion	55
V. La ligne de traitement de surface en continu	56
1) Les modules de préparation.....	56
2) Les modules n°1 et n°2.....	57
3) Conclusion	58
VI. Conclusion et enjeux de la thèse.....	59
VII. Références bibliographiques.....	60

Chapitre 2. L'électrodéposition	63
I. Introduction	65
1. Principe du dépôt électrolytique	65
2. Calcul de la masse électrodéposée ou dissoute	66
3. Application au dépôt électrolytique d'un métal sur un fil	67
4. Choix du métal ou de l'alliage de métal à électrodéposer.....	70
5. Conclusion	70
II. Bains de nickel électrolytique	71
1. Applications	71
2. Caractéristiques du dépôt	73
3. Conclusion	89
III. Eléments d'addition	90
1. Choix des éléments à ajouter.....	90
2. Alliages nickel – cobalt réalisés pour la thèse	91
3. Conclusion	106
IV. Conclusion	107
V. Références bibliographiques	108

Chapitre 3. Codépôts métal-particules	111
I. Introduction	113
1) Interactions bains-particules-cathode.....	113
2) Méthodes d'analyse des fluides diphasiques liquide-particules	121
3) Mécanisme du codépôt métal-particules	126
4) Paramètres influant sur le codépôt métal-particules.....	127
5) Conclusion	134
II. Fluide diphasique bain de nickel au sulfamate concentré - particules de diamant revêtues Ni-P	136
1) Revêtements Ni-P des particules de diamant.....	136
2) Analyse du fluide diphasique liquide-particules revêtues.....	147
3) Corrosion du revêtement Ni-P.....	152
4) Conclusion	162
III. Evolution du taux d'incorporation des particules de diamant.....	164
1) Les moyens à disposition pour analyse.....	164
2) Impact des paramètres de production	165
3) Relation entre le dépôt Ni-P et le taux d'incorporation.....	172
4) Conclusion	180
IV. Conclusion	182
V. Nomenclature	183
VI. Références bibliographiques	185

Chapitre 4. La découpe aux fils abrasifs	189
I. Etat de l'art	191
1. Grandeurs caractéristiques des wafers de silicium.....	192
2. Comparatif des wafers en sortie de découpe au slurry et au fil abrasif.....	195
3. Processus d'enlèvement de matière	198
4. Impact du couple fil-machine et de la matière sur la qualité des wafers	206
5. Conclusion	207
II. Les caractéristiques liées aux propriétés abrasives	208
1. Etude préliminaire de l'épaisseur	208
2. Capabilité de la machine de découpe Takatori WSD-K2.....	210
3. Optimisation des propriétés du liant	212
4. Le diamant.....	214
5. Conclusion	218
III. La découpe sur des machines industrielles	219
1. Les machines rétrofittées	220
2. La machine DW 288+série 3 de Meyer Burger.....	231
3. Conclusion	240
IV. Conclusion	241
V. Références bibliographiques	243
Conclusion et perspectives	245

Introduction générale

Depuis les révolutions industrielles, les humains ont basculé d'une société majoritairement agraire et artisanale vers une société commerciale et industrielle. Ce changement a été possible par les avancées technologiques majeures exploitant les énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz...) puis dans un second temps les réactions nucléaires. Depuis quelques décennies, la forte consommation de ces énergies fossiles a engendré des modifications environnementales telles que l'élévation de la température de la planète par la production massive des gaz à effet de serre, majoritairement par la production de dioxyde de carbone. De plus, les énergies fossiles étant présentes en quantité limitée et non renouvelable, leurs pénuries sont programmées dans un avenir plus ou moins proche ; par ailleurs, en raison de la très forte demande en provenance des pays comme la Chine et l'Inde, les prix de ces énergies ne cessent d'augmenter. Les politiques du monde entier ont ainsi poussé les recherches visant à diminuer la consommation d'énergie, à consommer l'énergie de façon plus optimale et à exploiter les énergies vertes telles que l'éolien, l'hydraulique et le solaire. L'énergie éolienne n'est toutefois pas assez rentable, au sens qu'elle ne permet pas de produire beaucoup d'énergie par unité de surface (zones propices limitées, production discontinue). L'énergie hydroélectrique a un bon rendement mais un fort impact écologique et humain et elle n'est pas disponible sur tous les territoires. Quant à l'énergie solaire, elle est disponible presque partout à la surface du globe et possède un bon rendement grâce aux technologies actuelles. Elle est par ailleurs plus facile à exploiter et apparaît en conséquence être l'énergie la plus prometteuse pour l'avenir.

Afin d'exploiter cette énergie solaire, différentes technologies ont été développées et déployées à une échelle industrielle. Elles peuvent être classées en deux catégories : le solaire thermique et le solaire photovoltaïque. La première catégorie permet de convertir le flux solaire directement en chaleur. Les applications sont les fours solaires, le chauffage solaire et l'eau chaude solaire. Quant à la seconde catégorie, elle consiste à transformer le rayonnement solaire en électricité à l'aide de modules photovoltaïques. Ces modules photovoltaïques peuvent être fabriqués à l'aide de différentes technologies dont trois se démarquent particulièrement : la première exploite le silicium qui peut être soit sous forme monocristallin ou multicristallin, la seconde utilise des procédés dits de « couches minces » et la troisième est celle du « photovoltaïque à concentration », technologie composée de dispositifs optiques de concentration de la lumière sur des cellules photovoltaïques à très haut rendement. De manière générale, les modules photovoltaïques peuvent être reliés entre eux pour créer des dispositifs de production massive d'électricité appelés centrales ou fermes

solaires photovoltaïques¹ mais ils peuvent également être utilisés comme des systèmes solaires photovoltaïques autonomes destinés à l'alimentation électrique de bâtiments (immeubles, maisons...). Dans le cas de ces systèmes autonomes, l'installation est souvent réalisée sur les toits des bâtiments concernés.

Depuis 2011, le secteur du photovoltaïque a subi une brusque expansion suite à des volontés politiques fortes en Allemagne et en Chine, ce qui a engendré à court terme une production mondiale en surcapacité de modules et a entraîné la fermeture de nombreuses unités de production dans le monde entier. Mais la situation s'est ensuite stabilisée. Concernant les perspectives de ce marché, la capacité totale installée dans le monde a atteint 134GW (en France : 4,6GW) fin 2013 et est estimée à 500GW en 2020 ce qui représenterait 2,2% de la production électrique mondiale. En 2015, la production d'électricité photovoltaïque française représentait 1,4% de la production électrique annuelle du pays.

A l'heure actuelle, la « filière silicium » représente 90% du marché mondial. La forte compétitivité mondiale et la baisse recherchée des coûts de production des panneaux solaires impactent l'ensemble de la chaîne de production de ces panneaux et donc également la découpe des wafers de silicium. Cette filière de découpe a donc subi une forte mutation afin d'augmenter sa productivité tout en baissant ces coûts. Pour atteindre ces objectifs, le passage de la technologie de découpe au slurry à celle du fil diamanté est apparu comme une piste industrielle très prometteuse pour la découpe du silicium. En effet, ce procédé était déjà utilisé dans la découpe de matériaux tel que le saphir industriel. De plus, ce changement de technologie de la découpe du silicium photovoltaïque au fil diamanté s'est propagé également au marché de la découpe du silicium pour la microélectronique.

C'est dans ce contexte que Thermocompact, souhaitant diversifier ses activités, a décidé en 2011 le lancement d'un projet visant à développer des fils abrasifs fixes pour la découpe des matériaux durs et fragiles tels que le silicium et le saphir industriel. Ce choix a été fait de par la bonne adéquation entre le savoir-faire de l'entreprise et le potentiel des divers marchés utilisant ce type de produit.

Dans le cadre de cette thèse, seuls les travaux menés sur les fils abrasifs développés pour la découpe de silicium en wafers pour le marché du photovoltaïque sont présentés, travaux de recherche allant de leur fabrication jusqu'à leur utilisation.

Le premier chapitre fournit les informations nécessaires à la compréhension des enjeux de ce projet. Il dresse dans un premier temps les informations générales sur la découpe par abrasion puis sur la nature des substrats à découper sans oublier les enjeux et potentiels des

¹ Cette solution est la plus développée et l'électricité produite va directement dans le réseau électrique.

marchés visés. Ensuite les différentes parties composant le fil de découpe sont décrites et le premier chapitre se termine par la présentation de la technique de fabrication développée par Thermocompact pour obtenir le revêtement d'un matériau composite sur le fil liant le dépôt métallique aux particules abrasives.

Le second chapitre est consacré au dépôt du liant métallique à la surface du fil par voie électrolytique. Il explique le choix du métal ou de l'alliage de métaux à déposer et des conditions de dépôts pour obtenir les caractéristiques souhaitées du revêtement.

Quant au troisième chapitre, il s'intéresse à la compréhension et à la maîtrise du codépôt métal-particules. Pour cela, le comportement des particules présentes dans la cuve d'électrolyse loin de la cathode et à sa proximité ainsi que la quantification et la maîtrise de l'incorporation de ces particules sur le substrat en même temps que le métal ou l'alliage de métaux sont abordés.

Pour terminer, le quatrième chapitre a pour vocation de déterminer le lien entre les caractéristiques des fils utilisés et leurs comportements lors de la découpe de blocs de silicium de forme carrée 156x156mm en wafers pour le marché du photovoltaïque. L'influence de la combinaison « machine-fil-matière » sur l'efficacité à abraser des fils et sur la qualité des produits usinés est alors abordée.

Chapitre 1. Introduction

En 2011, Thermocompact s'est lancé dans la création d'une nouvelle activité. Le domaine porteur choisi est les fils pour la découpe des matériaux durs et fragiles.

Ce chapitre a pour vocation d'aborder le principe de découpe de ces matériaux s'effectuant par abrasion deux ou trois corps à l'aide de machines à fils spécifiques puis, dans un second temps, la nature des substrats à découper. Les substrats principalement visés par Thermocompact sont le saphir industriel et le silicium du fait des enjeux et du potentiel de leurs marchés respectifs. Or d'après les procédés d'élaboration de ces matériaux, l'obtention de tranches planes à faces parallèles appelées wafers nécessite plusieurs étapes de transformations qui peuvent utiliser en partie des fils abrasifs.

Dans le cadre de ce travail, l'objectif fixé se limite au fil abrasif utilisé pour l'étape de découpe du silicium en wafers. Ce chapitre aborde donc les différents constituants de ce fil abrasif qui sont l'âme du fil, les particules abrasives et le liant. D'après le cahier des charges de la découpe filaire sur ces machines spécifiques, il est nécessaire d'avoir une certaine qualité d'acier qui dépend étroitement de son élaboration mais aussi de sa chaîne de transformation en fils. Quant aux particules abrasives, le choix du matériau s'est porté sur des grains de diamant revêtu d'un dépôt Ni-P. Les caractéristiques de ces particules seront abordées dans les chapitres 3 et 4. En ce qui concerne le liant enchâssant ces particules, Thermocompact a choisi l'utilisation d'un liant métallique. Son dépôt sur le fil ainsi que son rôle sur l'incorporation et le maintien des particules sur le fil seront traités dans les chapitres 2 et 3.

Pour finir, l'obtention de ce fil nécessite l'utilisation d'une chaîne de traitement de surface que Thermocompact a développé avant le démarrage de cette thèse. Elle est capable d'effectuer les étapes en continu et dans l'ordre suivant : préparation de surface, dépôt simultané de liant et de particules et augmentation de l'épaisseur de la couche de liant.

L'objectif de cette thèse a donc été d'atteindre la maîtrise du procédé de fabrication de ce fil abrasif sur cette ligne de production et d'atteindre également les caractéristiques techniques demandées au fil lors de son utilisation en découpe. Ces points sont abordés dans les chapitres 2, 3 et 4.

I. Contexte

Le groupe Thermo Technologies, dont fait partie Thermocompact, est spécialisé dans le revêtement de surface, les fils pour l'usinage par électroérosion (EDM) et les fils de haute technicité. Les deux domaines de compétences suivants sont donc fortement développés au sein du groupe :

- le traitement métallurgique sur la base des propriétés mécaniques en relation étroite avec les propriétés structurales des matériaux métalliques purs et alliés,
- les traitements de surface par galvanoplastie et la tenue des matériaux à la corrosion.

En s'appuyant sur la réussite dans ces différents domaines d'activité et sur sa volonté d'innover, Thermocompact s'est lancé en 2011 un nouveau défi : la création d'une nouvelle activité. Afin de profiter des compétences techniques et du savoir-faire présents dans l'entreprise, le domaine porteur choisi a été les fils abrasifs pour l'usinage des matériaux durs et fragiles.

Afin de répondre à certaines problématiques de R&D, un partenariat avec le laboratoire de recherche INPG-LEPMI a été mis en place sous la forme d'une thèse.

II. Généralité sur la découpe par abrasion

La découpe de blocs ou de tranches à faces planes de matériaux de diverses compositions est une étape indispensable à l'obtention de certains produits finis industriels. Pour réaliser ces usinages avec des matériaux durs et fragiles (cf. Chapitre 1.III), la technique la plus courante est fondée sur le principe d'enlèvement de matière par abrasion.

1) L'abrasion deux ou trois corps

Ces techniques nécessitent la somme de deux forces :

- l'une engendrant le glissement d'un corps plus dur que celui à découper à la surface de ce dernier.
- l'autre normale entre ces corps.

La combinaison de ces deux actions permet d'indenter le corps le moins dur et de lui arracher de la matière.

Ces actions peuvent être obtenues de deux manières [1] :

- Le système ne contient que deux corps (n°1 et n°2). Le corps n°2 (matériau à usiner) est moins dur que le corps n°1 (matériel de découpe). On parlera d'une **abrasion deux corps**.

Le corps 1 peut être constitué d'un matériau en phase homogène ou hétérogène comme dans le cas des matériaux composites.

- Le système contient trois corps (n°1, 2 et 3) indépendants les uns des autres. Le corps n°3 est composé de particules plus dures que le corps n°1 (matériel de découpe) et n°2 (matériau à usiner). Le mouvement du corps n°1 par rapport au corps n°2 provoque un mouvement relatif du corps n°3 (translation, rotation) engendrant l'indentation et l'arrachement de matière sur les corps n°1 et n°2. On parlera d'une **abrasion trois corps**.

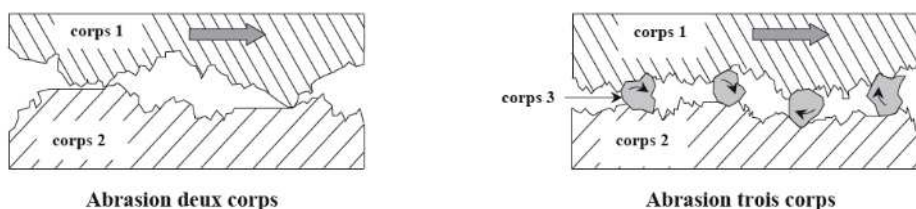


Figure 1-1 : Mécanismes d'usure par abrasion deux corps (a) et trois corps (b) [1]

Pour certaines applications industrielles, le corps n°1 (cf. Figure 1-1) est un fil.

Ce fil peut avoir des particules abrasives fixées à sa surface (abrasion deux corps). Dans ce cas, le procédé de découpe sera décrit comme étant à abrasifs fixes. Quant au cas où les particules ne sont pas fixées à la surface du fil (abrasion trois corps), le procédé de découpe

sera décrit comme étant à abrasifs mobiles. A l'heure actuelle, ces deux techniques sont en concurrence dans différents procédés de transformation.

2) **Cas de l'abrasion filaire : le couple fil/machine**

Chaque étape utilisant l'abrasion filaire pour transformer un matériau a un cahier des charges très spécifique. En effet, le temps d'utilisation machine (préparation et usinage), la taille et la forme du matériau à usiner, les spécificités techniques requises du produit en sortie de chaque usinage et la recherche constante de la baisse des coûts d'usinage sont les points clés du procédé de fabrication du produit final. Afin d'optimiser au mieux ces aspects, des machines spécifiques à chaque étape de transformation existent sur le marché. Selon leurs caractéristiques, les consommables dont fait partie le fil varient. Cependant il existe des points communs entre ces différents couples fil/machine.

a. Les spécificités communes à l'ensemble des scies à fil

L'utilisation d'un lubrifiant a pour but de refroidir le fil lors de la coupe, de faciliter l'évacuation des copeaux des zones de découpe et d'aider au maintien du fil dans son système de guidage :

- pour le procédé à abrasifs fixes, le lubrifiant est le plus souvent à base d'eau et d'additifs.
- pour le procédé à abrasifs mobiles, le lubrifiant, appelé communément « slurry » dans ce cas, est à base de PEG¹ et contient les particules abrasives mobiles, par exemple de carbure de silicium SiC. Il joue donc aussi le rôle d'alimentation de particules abrasives dans la zone de découpe.

L'application d'une tension mécanique dans le sens longitudinal du fil et un déplacement vertical relatif entre le fil dans son sens longitudinal et le matériau à usiner a pour but de générer un contact entre le fil et le bloc dans le cas de l'abrasion deux corps et entre le fil, le bloc et des particules mobiles dans l'abrasion trois corps. Ces conditions remplissent donc l'ensemble des critères pour engendrer une abrasion du matériau à découper.

b. Principes de gestion fil des scies à fil

Selon le type d'abrasion, la gestion fil diffère pendant la coupe :

- Pour l'abrasion trois corps, les industriels coupent avec un défilement du fil dans un seul sens à une vitesse constante, communément appelé « one-way mode ». En sortie

¹ PEG : Polyéthylène glycol

de la zone de découpe, le fil est rebuté. Les rampes d'accélération et de décélération de la vitesse filaire ne sont présentes qu'en début et fin de coupe.

- Pour l'abrasion deux corps, le fil effectue des allers-retours, communément appelés « Back&Forth » ou « pilgrim ». L'évolution de la vitesse filaire (cf. Figure 1-2) se traduit par un cycle répétitif contenant une rampe de décélération et d'accélération de temps constant (t_T) entre chaque période de vitesse constante ($|v_p|$). Afin d'alimenter une certaine distance de fil neuf au fur et à mesure des cycles d'aller-retour, la distance lors du cycle d'avance du fil est légèrement plus grande que celle de retour ce qui se traduit par $t_A > t_R$. A la fin de la découpe, le cumul de ces différences de distance entre l'aller et le retour donne la consommation de fil généralement exprimée en m/wafer.

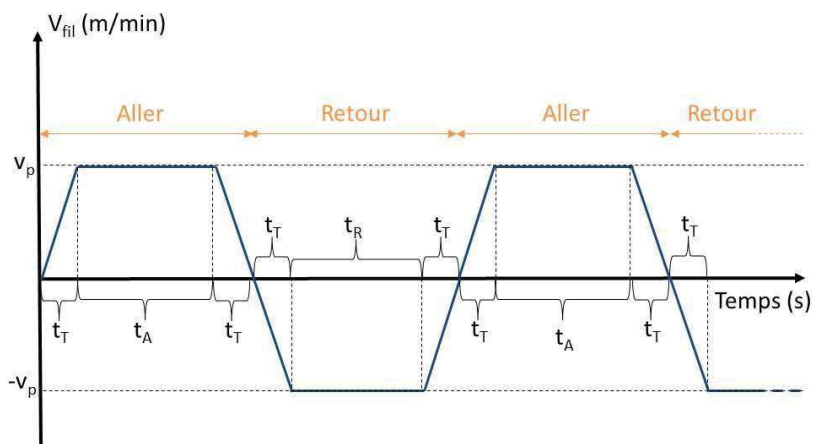


Figure 1-2: Evolution de la vitesse fil en fonction du temps pour la découpe avec un fil à abrasifs fixes

Notons que dans le cadre de cette étude, l'optimisation des machines (conception et paramétrages) ne seront l'objet d'aucune étude. Les machines serviront juste de moyen de quantification de la qualité des fils produits. Quant aux impacts des paramètres machines sur la découpe, ils ne seront traités que brièvement (cf. Chapitre 4).

3) Conclusion

Le principe d'enlèvement de matière par abrasion est utilisé par des machines spécifiques de découpe et plus particulièrement par des scies à fil. Selon le design de ces machines et le mode d'abrasion choisi (deux ou trois corps), certaines spécificités de la machine changent telles que le lubrifiant, le fil et le principe de gestion du fil dans la machine. Ce principe est utilisé pour la découpe de substrats durs et fragiles.

III. Nature des substrats à découper

Comme indiqué ci-dessus, ce procédé d'usinage par abrasion est utilisé pour la découpe de matériaux durs et fragiles. La dureté peut être décrite comme la capacité du matériau à résister à la rayure, à l'abrasion ou à la pénétration. Pour la résistance à l'usure et à l'abrasion, la graduation la plus utilisée est celle de Mohs (1822). Elle classe de manière relative les matériaux sur une échelle de 1 à 10 avec dix minéraux types comme référence (cf. Tableau 1-1). Cette échelle n'est donc ni linéaire ni logarithmique. Quant à la dureté mesurée par pénétration, elle définit la résistance qu'oppose le matériau testé à la pénétration d'un corps plus dur. Dans le cadre des essais normalisés (dureté Vickers, Knoop, Brinell...), la mesure de la déformation plastique engendrée par le poinçon en diamant permet de quantifier cette dureté.

Les 10 minéraux de l'échelle de Mohs			Divers matériaux sur l'échelle de Mohs	
Dureté	Minéral	composition chimique	Dureté	Matériau
1	talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	1,5-2	étain
2	gypse	$CaSO_4, 2H_2O$	2-2,9	aluminium
3	calcite	$CaCO_3$	2,2	ongle
4	fluorine	CaF_2	2,5-3	zinc, cuivre, or, argent
5	apatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH^-, Cl^-, F^-)$	4-5	fer, nickel, cobalt
6	orthose	$KAlSi_3O_8$	4,5-6,5	verre
7	quartz	SiO_2	5-8,5	acier
8	topaze	$Al_2SiO_4(OH^-, F^-)_2$	7	silicium
9	corindon	Al_2O_3	8,5-9	carbure de tungstène
10	diamant	C	9,5	carbure de silicium

Tableau 1-1: Les dix minéraux de l'échelle de Mohs et quelques duretés de divers matériaux

La ductilité décrit quant à elle la capacité du matériau à se déformer plastiquement sans se rompre. La rupture du matériau a lieu lorsqu'un défaut comme une fissure créée lors de la sollicitation mécanique atteint sa taille critique et se propage. La capacité de résistance du matériau à résister à cette propagation est définie par la ténacité (cf. Tableau 1-2). Si cette ténacité est faible, le matériau est considéré comme fragile.

matériau	Ténacité (K_{Ic})
	Mpa.m ^{1/2}
acier	20-110
alliage de nickel	70-100
alliage de cuivre	30-90
alliage d'aluminium	20-30
carbure de silicium (SiC)	3-5
Corindon (Al ₂ O ₃)	3-4
carbure de tungstène (WC)	2-4
diamant (C)	2,5-3,5
Silicium (Si)	0,9

Tableau 1-2 : Ténacité de diverses familles de matériau [2]

Dans le cadre du projet défini par Thermocompact, les domaines d'application visés sont principalement les découpes de deux matériaux durs et fragiles : le saphir synthétique et le silicium. Dans un premier temps, l'intérêt se portera sur l'élaboration et la transformation de ces matériaux en tranches à faces planes et parallèles appelées wafers. Puis, les enjeux et les potentiels de ces marchés seront abordés avant de traiter des objectifs de Thermocompact sur ces champs d'applications.

1) Elaboration du saphir synthétique et sa découpe

Le saphir synthétique est un corindon fabriqué de manière industrielle. Il est donc composé d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) avec la présence ou non d'éléments d'addition. Selon les éléments d'addition (oxyde de titane, de fer, de vanadium...), la couleur du corindon peut varier. Si le corindon obtenu est de couleur rouge, il ne se nommera pas saphir mais rubis.

Selon les débouchés industriels, plusieurs procédés coexistent. Les deux principaux sont le procédé Verneuil et Czochralski.

a. Le procédé Verneuil

C'est le procédé historique développé par le chimiste français Auguste Verneuil à la fin du 19^{ème} siècle. Il consiste à faire tomber verticalement sur un germe de corindon monocristal orienté² de la poudre d'alumine contenant ou non des éléments d'addition à travers la buse amenant l'oxygène nécessaire à l'alimentation de la flamme oxyhydrique³. Cette flamme fait fondre la poudre. Afin de garder toujours la même distance « flamme / interface solide-liquide sur le sommet du monocristal » au cours des ajouts de poudre, le monocristal se déplace régulièrement vers le bas tout en tournant autour de son axe. La croissance de ce

² Cette orientation déterminera l'orientation du système cristallin du monocristal obtenu

³ Flamme oxyhydrique : Flamme alimentée par un apport d'oxygène et d'hydrogène permettant d'atteindre une température jusqu'à 2700°C

monocristal est de l'ordre de 5 à 20 mm/h. Au final, une « bouteille », nommée aussi boule ou carotte, de forme cylindrique d'environ 40 mm de diamètre est formé.

Du fait du fort gradient thermique, le cristal contient des défauts cristallins et des inclusions (résidus de combustion ou de gaz...) engendrant des tensions internes. Ces dernières sont réduites par un recuit de stabilisation à 1950°C sous atmosphère contrôlée.

b. Le procédé Czochralski

Dans ce procédé, le germe de monocristal affleure à la surface d'un bain maintenu à la température de fusion par chauffage à très haute fréquence ou par résistance. Il tourne sur son axe tout en étant tiré vers le haut au fur et à mesure de la croissance du monocristal. La température et la vitesse de tirage permettent de réguler le diamètre du monocristal. Quant aux tensions internes, elles sont plus faibles que dans le procédé Verneuil grâce à un gradient de température modéré.

c. Transformation en wafers

Les boules obtenues de corindon subissent diverses étapes de transformations. Dans le cadre des applications visées par Thermocompact, les extrémités sont d'abord étêtées, ensuite la surface est rectifiée afin d'obtenir une boule cylindrique sans défaut. Puis elles sont découpées en fines tranches, appelées wafers (cf. Figure 1-3), grâce à un fil abrasif unique formant une nappe.

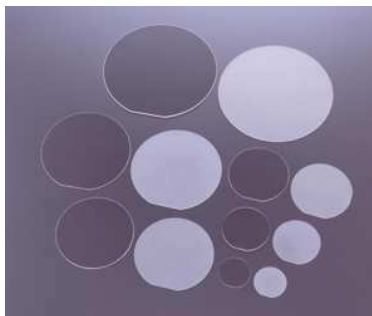


Figure 1-3 : différentes tailles de wafers de saphir (poli et non poli)

Selon le procédé et l'application visée, le diamètre des boules est différent. Pour le procédé Verneuil, les débouchés sont dans les domaines de l'horlogerie (par exemple, les verres de montre), la bijouterie, les pièces mécaniques et l'optique industrielle. Pour le procédé Czochralski, les diamètres des « boules » peuvent atteindre jusqu'à 200 mm (8"). Après transformation, le wafer servira par exemple de substrat électronique ou d'optique infra-rouge.

2) Procédé d'élaboration du silicium et sa transformation en wafers

Le silicium est extrait de la silice, SiO_2 , par des procédés métallurgiques. La première étape consiste à réduire la silice par le carbone :

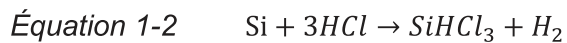


Suite à cette transformation, le silicium atteint un certain niveau de pureté (entre 98% et 99%). Dans le cadre de cette étude, les applications visées étant le solaire et l'électronique, ce silicium métallurgique doit être purifié pour atteindre les grades suivants :

- SoG-silicium (i.e. Solar grade) qui correspond à une pureté à 99,9999% (6N).
- EG-silicium (i.e. electronic grade) qui correspond à une pureté à 99,9999999% (9N).

Pour cela, une seconde étape consiste à purifier le silicium en effectuant successivement :

- la transformation du silicium en trichlorosilane à 300°C (procédé Siemens):



- sa purification par distillation
- sa conversion en silane (SiH_4) à l'aide d'un catalyseur tel que le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$)
- sa décomposition thermique vers 1000°C produisant un silicium multicristallin de haute pureté et de l'hydrogène (H_2).

Suite à ces étapes de purification, deux procédés peuvent être utilisés pour cristalliser le silicium avec les caractéristiques souhaitées pour leur future application.

a. Transformation du silicium multicristallin en wafers

Le silicium⁴ est fondu dans des creusets parallélépipédiques pour subir une étape de solidification dirigée du bas vers le haut sans présence de germe pour obtenir un silicium multicristallin.

Une fois solidifié, le lingot subit plusieurs étapes d'usinage pour finalement être transformé en fines tranches de silicium, appelées wafers. Une dimension standard de lingot de silicium est le Gen5 : 840x840mm² et sa hauteur varie habituellement entre 250 et 280 mm.

Ce bloc subit trois étapes consécutives de découpes (cf. Figure 1-4) :

- Le briquetage communément appelé « squaring »
 - o Le lingot est coupé en plusieurs blocs, généralement de dimension 156x156x250mm.
- L'éboutage communément appelé « cropping »

⁴ Le silicium a un point de fusion à 1414°C

- Quelques centimètres du haut et du bas de chaque brique sont retirés afin de supprimer les zones de silicium chargées en impuretés (pollution du creuset, ségrégation des impuretés métalliques et des précipités de type SiC, Si₃N₄...).
- Le tranchage communément appelé « wafering »
 - Ces briques sont enfin découpées en fines tranches grâce à un fil unique formant une nappe.

Seuls les termes anglais seront utilisés dans la suite de ce travail.

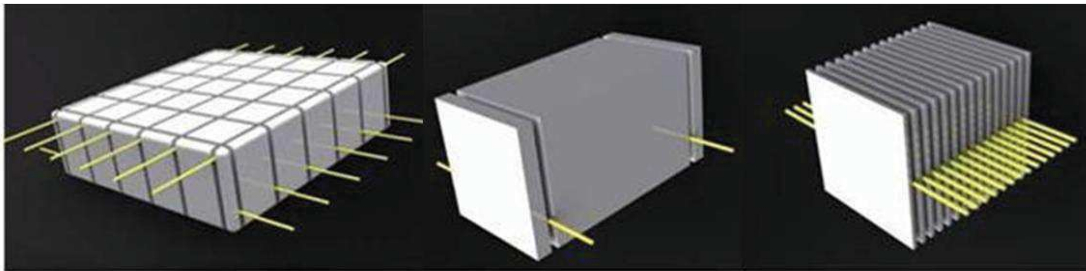


Figure 1-4 : De gauche à droite : schémas explicatifs du procédé de découpe du squaring, cropping et wafering [3]

Lors des deux premières étapes, le principe utilisé le plus couramment est celui de l'abrasion deux corps. Le corps n°1 peut être une scie annulaire ou bien un fil à abrasifs fixes (cf. Tableau 1-3). Mais il existe quelques machines de briquetage utilisant un procédé filaire à abrasifs mobiles. En ce qui concerne la troisième étape, le procédé filaire historique est à abrasifs mobiles. A l'heure actuelle, ce procédé reste le plus courant dans la découpe de silicium multicristallin qui représente 70% du marché photovoltaïque.

b. Transformation du silicium monocristallin en wafers

Il existe deux méthodes pour obtenir du silicium monocristallin :

- La méthode Czochralski
 - Ce procédé consiste à fondre le silicium multicristallin et à le maintenir à une température de 1425°C dans un creuset cylindrique habituellement fait en quartz. La solidification de ce silicium fondu se fait par tirage à l'aide d'un germe monocristallin. Ce tirage est combiné avec une rotation comme pour la fabrication du corindon par cette méthode.
 - Elle représente 80% de la production et 95% dans les circuits intégrés.
 - Dénomination : Silicium CZ
- La méthode de la zone fondue flottante
 - Le procédé part d'un bâton de silicium multicristallin en contact avec un germe monocristallin à sa base. La zone de silicium multicristallin la plus proche du germe est fondue par des bobines de chauffage. La goutte formée se solidifie avec l'orientation du germe de départ lorsque les bobines de chauffage se

déplacent vers le haut du silicium multicristallin. A la fin du déplacement des bobines, le produit obtenu est une carotte de silicium monocristallin de grande pureté. En effet, les impuretés contenues dans le silicium multicristallin initial ont tendance à rester dans la zone fondue plutôt qu'à se solidifier. A la fin du procédé, elles sont donc majoritairement contenues dans l'extrémité haute de la carotte.

- Elle représente 20% de la production
- Dénomination : Silicium FZ

Ces deux méthodes fournissent des lingots cylindriques d'environ 2 m de long. Le diamètre de ces cylindres varie selon les applications standards entre 125 et 300 mm. Selon l'application visée, un lingot subit quelques transformations pour devenir soit un cylindre parfait soit un prisme rectangulaire, généralement un parallélépipède à base carrée. Dans le cas du prisme, il est ensuite plus ou moins chanfreiné.

Le bloc obtenu est ensuite découpé en fines tranches (cf. Figure 1-5) en utilisant un procédé filaire à abrasifs mobiles ou fixes.



Figure 1-5 : Wafers multicristallin (gauche) et monocristallin (droite)

3) **Enjeux, potentiels et objectifs**

Les chaînes de transformation du saphir et du silicium (cf. ci-dessus) sont des marchés porteurs pour la découpe aux fils abrasifs fixes. Suite à l'analyse des enjeux et des potentiels de chacun de ces marchés, Thermocompact a défini ses objectifs.

a. Les enjeux

A l'heure actuelle, les enjeux de la découpe aux fils à abrasif fixes sont multiples. En effet, ils sont fortement liés aux substrats à découper et aux volumes des marchés. Les deux grands domaines sont la découpe wafering du saphir et du silicium. Les autres étapes de découpe aux fils à abrasifs fixes sont des niches technologiques et représentent de plus faibles volumes. Leurs enjeux ne seront pas détaillés ci-dessous.

Dans le saphir

La découpe industrielle de corindon synthétique utilise déjà le fil à abrasifs fixes depuis plusieurs décennies dans le wafering. L'enjeu des usineurs est donc la diminution des coups d'achat du fil. Cela peut se traduire par :

- une optimisation des caractéristiques du fil limitant sa consommation en découpe (m/wafer)
- une diminution du prix linéique du fil (\$/km).
- une augmentation du nombre de wafers découpés pour une longueur de boule donnée. Ce qui revient à diminuer le trait de découpe, c'est-à-dire à diminuer le diamètre du fil...

Dans le silicium

La volonté de changement de technologie d'abrasifs mobiles à fixes est motivée par des enjeux environnementaux et économiques. En effet, le recyclage du « slurry » est coûteux et lourd à gérer. De plus, les copeaux de silicium présents dans ce slurry à la fin de la coupe ne peuvent être revalorisés par un recyclage.

Quant au procédé à fils à abrasifs fixes, il :

- élimine le système de management complexe du slurry.
- ouvre la possibilité de recycler le silicium issu des traits de découpe afin de diminuer les coûts de production des wafers [4, 5]. L'ITRPV⁵ estime dans son rapport de 2016 [6] que ce recyclage devrait atteindre 15% de part du marché en 2018 et atteindre 40% de silicium fabriqué dans 10 ans.
- diminue le temps de coupe par deux ou plus.
- améliore de nombreuses caractéristiques des wafers produits [3, 4, 7] (cf. Chapitre 4).

b. Le potentiel des marchés

Le potentiel d'évolution des marchés du saphir et du silicium dépend aussi fortement du substrat à découper et de ses débouchés.

Saphir

Le saphir transformé sous forme de wafers (cf. p.24) est utilisé dans diverses applications industrielles matures (cf. Figure 1-6) et son marché est en forte évolution ces dernières années.

⁵ ITRPV : International Technology Roadmap for Photovoltaic

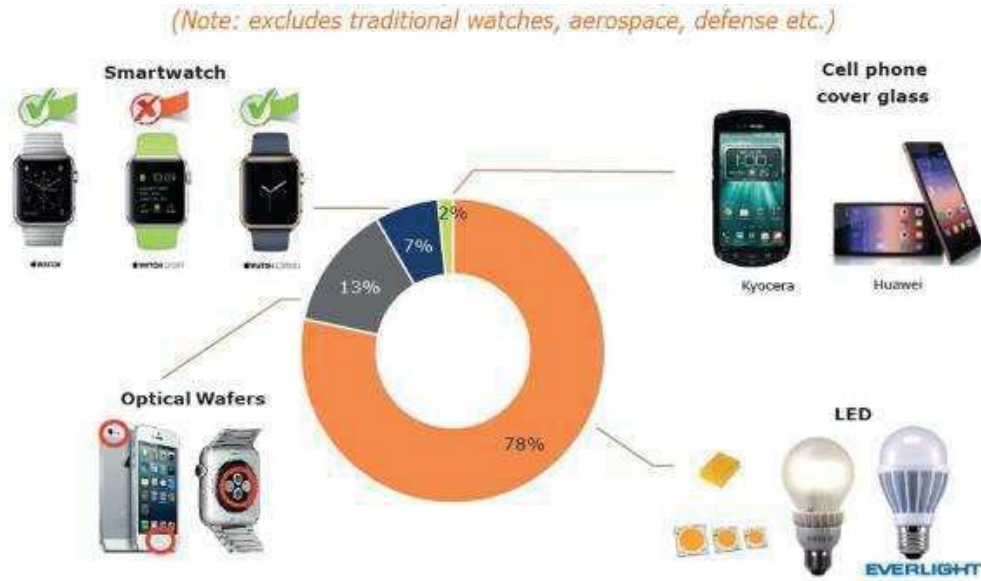


Figure 1-6 : Répartition de la consommation de saphir par application en 2015 [8]

Depuis 2009, la capacité mondiale de fabrication de ces wafers ne cesse d'augmenter jusqu'à être en surcapacité par rapport au besoin mondial. Quant au coût des wafers, il a fortement diminué ces dernières années et la tendance pour les années à venir semble être toujours à la baisse jusqu'à l'atteinte d'une valeur seuil (cf. Figure 1-7).

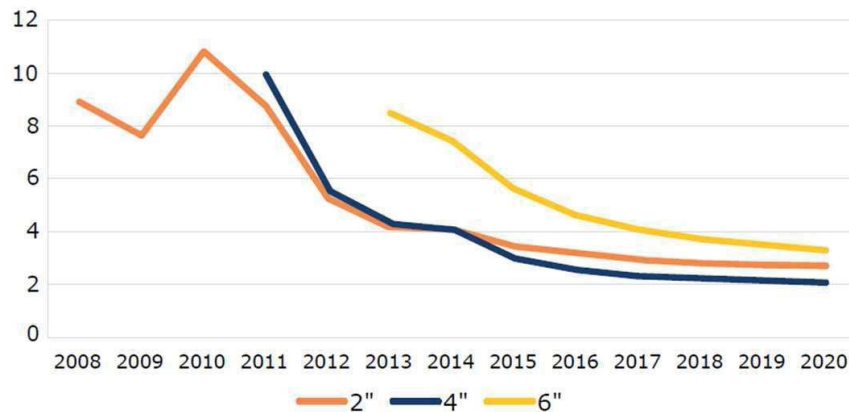


Figure 1-7 : Tendence des prix d'un substrat de saphir en \$ selon leur taille [8]

Dans ce contexte, les entreprises n'arrivant pas à maintenir leur production à un certain niveau de rentabilité sont vouées à disparaître ou à quitter ce domaine telles que BIEMT et Sumitomo metal Mining. Quant aux entreprises telles que Monocrystal, Namiki, Rigidtech, Crystalwise et Aurora, elles tirent profit de cette situation et réussissent à augmenter leur volume ainsi que leur chiffre d'affaire en 2014.

Quant à l'évolution du marché à court terme, il est lié fortement à Apple et à la mise sur le marché ou non d'écrans de téléphone portable en saphir.

Silicium

L'ITRPV 2016 est optimiste sur la pénétration du fil diamanté dans les procédés de découpe de wafer monocristallin et multicristallin. Selon leur roadmap 2016, 75% de la

production de wafer monocristallin sera obtenue avec du fil diamanté en 2018. Quant à la production de wafer multicristallin, elle atteindra ce niveau en 2026.

Cependant, le basculement de technologie dans le wafering vers le fil diamanté ne sera pas total. En effet, ITRPV 2016 estime que la production de wafer par le procédé historique au slurry persistera dans les deux marchés même au-delà de 2026.

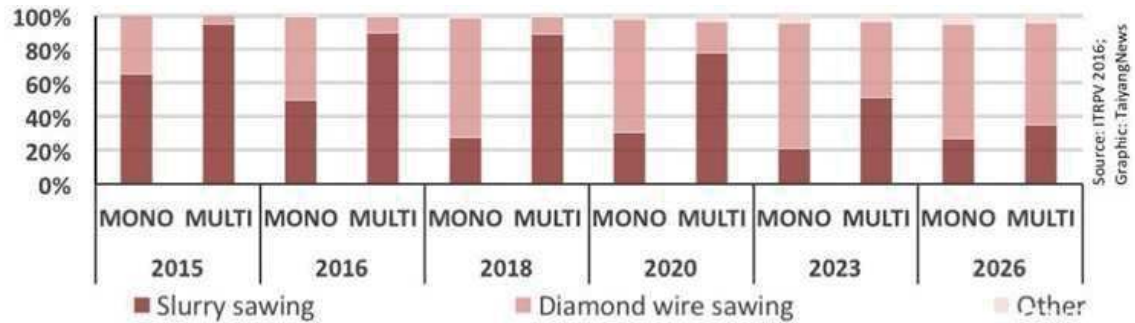


Figure 1-8 : Partage du marché entre les différentes technologies de découpe wafering silicium monocristallin et multicristallin [6]

Ce basculement de la technologie à abrasifs mobiles vers celle à abrasifs fixes nécessite une augmentation conséquente du volume mondial de production de fils diamantés. Les producteurs actuels tels que le leader ASAHI (Japon), JFS (Japon), ALMT(Japon), Ijin (Corée), Meyer Burger (ex-DWT), Saint-Gobain souhaitent profiter de cette opportunité de croissance. Il en va de même pour des nouveaux fabricants de fils diamantés tels que Thermocompact.

c. Objectifs visés par Thermocompact

L'objectif de Thermocompact est d'avoir une gamme de produits lui permettant d'atteindre l'ensemble des marchés de la découpe par fils abrasifs (cf. Tableau 1-3).

		Saphir	Silicium			
		wafering	Squaring	Cropping	wafering	
fil d'acier	diamètre (µm)	180	500	350	120	100 / 80 / 70
particules	granulométrie (µm)	30-40	40-60	40-60	12-25 / 12-22	8-16

Tableau 1-3 : Caractéristiques des fils abrasifs selon les applications visées

- L'équipe projet a donc été scindée en deux parties :
 - o une équipe en charge des fils pour le « wafering » saphir, le « cropping » et le « squaring » du silicium. (Marché établi)
 - o une équipe en charge des fils pour le « wafering » silicium. Ces fils seront le sujet exclusif de cette thèse.

4) **Conclusion**

Les substrats découpés à l'aide des fils abrasifs sont principalement le saphir et le silicium. L'élaboration de ces matériaux nécessite de nombreuses étapes de transformation pour aboutir en fin de chaîne à des tranches à faces planes et parallèles appelées wafers. Les enjeux et les potentiels de ces filières de transformations ont décidé Thermocompact à se lancer dans la fabrication de fils à abrasifs fixes. Afin d'être présent sur l'ensemble de la chaîne de transformation, une gamme complète de fils doit être développée. Dans le cadre de ce travail, seul le fil abrasif utilisé dans la découpe wafering du silicium sera abordé.

IV. Le fil abrasif

Le fil abrasif se décline sous trois formes distinctes selon la technique de fabrication employée :

- des particules abrasives sont incrustées de manière mécanique dans l'âme d'un fil lisse.
- des particules abrasives sont fixées sur un fil lisse par l'intermédiaire d'un liant polymère (cf. Figure 1-9).
- des particules abrasives sont fixées sur un fil lisse par l'intermédiaire d'un liant métallique (cf. Figure 1-9).

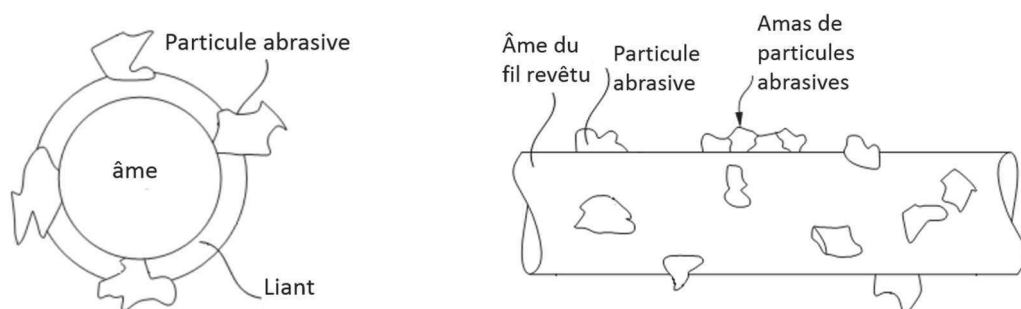


Figure 1-9 : schéma du corps n°1 (cf. Figure 1-1) pour l'abrasion filaire à deux corps – coupe transversale et vue longitudinale

Dans le cadre de ce travail, Thermocompact s'intéresse uniquement au développement du fil abrasif avec un liant métallique. Il peut donc être décomposé en trois parties : l'âme du fil, les particules abrasives et le liant.

1) Choix de l'âme

Dans le domaine du wafering silicium, la rupture du fil abrasif est catastrophique pour l'usineur : une grande partie ou la totalité de la matière usinée sera perdue dans les applications solaires au vu de la faible épaisseur des wafers, de même que le temps main d'œuvre et machine dans les applications solaires et de la microélectronique. En écartant les causes liées à la machine, l'origine de cette rupture du fil peut être liée à l'âme du fil ou à la tenue des particules abrasives. Dans cette partie, l'intérêt sera porté sur le choix de l'âme du fil. La tenue des particules abrasives sera traitée ultérieurement.

Le choix de l'âme repose sur le cahier des charges suivant :

- le matériau doit pouvoir être transformé en fil,
 - o de section circulaire de diamètre 0,12mm voire inférieur obtenue par tréfilage,
 - o sur une grande longueur (plus de 50km).

- le fil doit
 - supporter les contraintes mécaniques engendrées par son utilisation dans la machine de découpe sans rompre,
 - le fil est soumis à de la fatigue en traction et en torsion lors de son utilisation,
 - le fil doit être flexible afin de passer sans dommage sur les poulies de divers diamètres ainsi que sur les guides fils.
 - avoir une contrainte à rupture très élevée,
 - de l'ordre de 3500 MPa pour un diamètre de 0,12 mm voire inférieur.
 - être produit par un procédé ayant une bonne capabilité (faible dispersion instantanée et globale ainsi qu'un bon centrage) dans une même bobine de fil mais aussi entre les bobines de fil,
 - représenter un faible coût dans la production du fil abrasif.

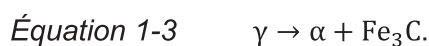
Le meilleur candidat à ce cahier des charges fait partie de la famille des aciers.

a. Définition de l'acier

L'acier est un alliage à base de fer contenant du carbone en quantité telle qu'à haute température, lors de l'achèvement de la solidification, cet élément soit dissous [9] (Il ne peut être présent sous forme de carbure ou de graphite). La teneur limite en carbone correspond à la limite de solubilité de cet élément dans le fer γ , nommé austénite. Il peut donc varier selon les éléments d'alliages (cf. p. 36). Au-delà de cette limite en carbone ($\sim 2\%_{wt}C$), l'alliage de fer et de carbone est nommé fonte.

L'acier peut être décliné en trois sous-catégories (cf. Figure 1-10): l'acier hypoeutectoïde, eutectoïde et hypereutectoïde. Ces sous-catégories existent du fait des caractéristiques allotropiques⁶ du fer. Selon la température, le fer solide peut être sous la forme d'austénite (fer γ) et/ou de ferrite (fer α). La solubilité du carbone dans ces deux formes n'étant pas la même, différentes réactions ont lieu lors du refroidissement de l'austénite selon sa teneur en carbone.

Si la teneur en carbone est de $0,77\%_{wt}$, la réaction eutectoïde⁷ suivante a lieu à la température de $727^{\circ}C$:



L'acier obtenu à température ambiante sera nommé eutectoïde ou perlitique.

⁶ L'allotropie est la faculté d'un corps simple d'exister sous plusieurs formes cristallines différentes. Le passage d'une forme allotropique à une autre est souvent induit par des changements de pression, de température ou par une réaction chimique.

⁷ Une transformation eutectoïde est une transformation de phase solide en phase solide qui se déroule à une température constante

Si la teneur en carbone est plus faible, il y aura formation de ferrite avant cette réaction eutectoïde. L'acier obtenu à température ambiante sera nommé hypoeutectoïde. Et si la teneur en carbone est plus forte, il y aura formation de cémentite (Fe_3C) avant cette réaction eutectoïde. L'acier obtenu à température ambiante sera nommé hypereutectoïde.

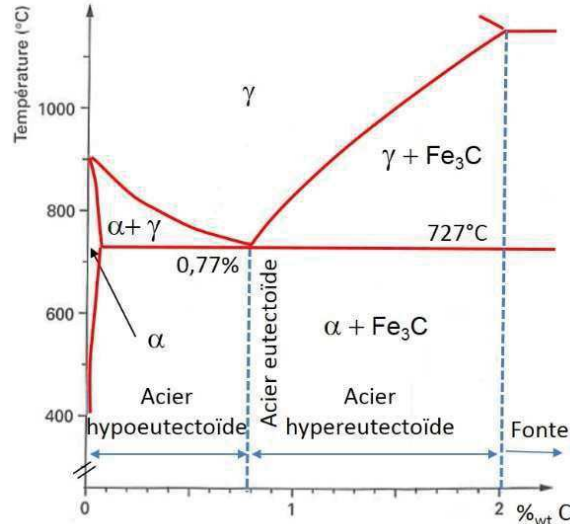


Figure 1-10 : Diagramme de phase fer-carbone

b. Impact de l'élaboration

L'élaboration de l'acier, c'est-à-dire le choix de la nuance d'acier (teneur en carbone, éléments d'alliage...), a un effet conséquent sur la suite de la chaîne de transformation et sur les caractéristiques du fil souhaitées.

La teneur en carbone et les propriétés mécaniques

Dans l'industrie du tréfilage, seules les nuances d'acier au carbone compris entre 0,03 et 0,92% de carbone sont utilisées d'après Lefort [10]. Dans le cadre de notre finalité, une résistance élevée et une bonne flexibilité du produit final est primordiale. Lefort [10] préconise pour ce type d'applications (câble, ressorts, armature pneumatique...) une haute teneur en carbone supérieure à 0,6%wt.

De plus, l'usineur de wafers s'intéresse en premier lieu à la résistance mécanique du fil. En effet, le cahier des charges stipule une contrainte à rupture de l'ordre de 3500 MPa pour un diamètre de 0,12 mm. Au regard des abaques (cf. Figure 1-11), pour un taux d'écroissage ε^8 donné, la contrainte à la rupture la plus forte est obtenue pour la teneur en carbone la plus élevée (ici 0,8%wt C).

Il est donc clair que la recherche de matière première se portera sur des fils ayant une teneur en carbone proche de 0,8%wt voir supérieure ce qui correspond à des aciers

⁸ $\varepsilon = \ln\left(\frac{S}{s}\right)$ avec S la section initiale du fil « patenté » et s la section finale du fil après écroissage.

eutectoïdes ou légèrement hypereutectoïdes (cf. Figure 1-10). Ce résultat est en accord avec les aciers proposés par nos fournisseurs potentiels hormis pour le fil nommé SSSM de « J » (cf. Tableau 1-4) qui a une teneur en carbone largement supérieure ($1,05\%_{wt}C$) à celle indiquée comme limite par Lefort [10]. Cette nuance SSSM est vendue comme ayant des propriétés mécaniques améliorées par rapport à celles des fils ayant une teneur classique de $0,7 - 0,8\%_{wt}C$.

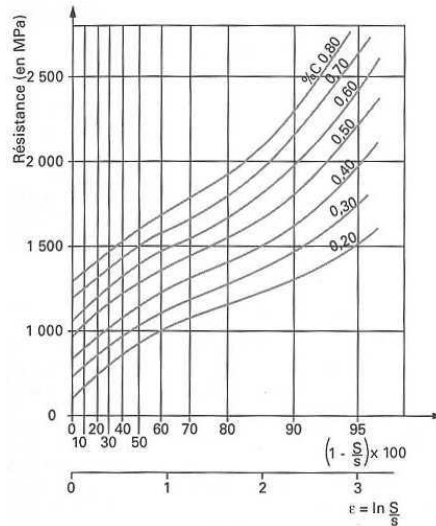


Figure 1-11: Impact de la teneur en carbone sur la contrainte à rupture et du taux d'écrouissage [10]

Rôle des éléments d'alliage présents dans nos aciers

Des éléments d'alliages sont souvent présents dans les aciers à plus ou moins forte teneur [11]. Dans le cadre de cette étude, les aciers testés sont des aciers non alliés de diverses origines⁹ et ont des teneurs limitées en éléments d'addition (cf. Tableau 1-4):

- Le manganèse ($Mn < 0,6\%_{wt}$)
 - o est un élément gammagène. Dans notre cas, sa faible teneur modifiera peu le diagramme Fe-Fe₃C
 - o est un élément carburigène comme le chrome (Cr). En faible teneur, ce qui est notre cas, il participe à la formation de la cémentite en se substituant partiellement au fer. Ces carbures peuvent être rassemblés sous la dénomination M₃C.
 - o évite la formation de sulfure ou d'oxysulfure de fer car il a une plus grande affinité pour le soufre que le fer et le carbone. L'avantage des sulfures de manganèse est qu'ils sont non fusibles aux températures de laminage (cf. p.37) contrairement à ceux à base de fer. Ces sulfures de manganèse sont insolubles dans l'austénite.

⁹ Les 3 fournisseurs testés sont nommés Z, M et J

- Le silicium ($Si < 0,35\%_{wt}$)
 - o est un élément alphasène comme le chrome. Dans notre cas, sa faible teneur modifiera peu le diagramme Fe-Fe₃C.
- Le silicium et le manganèse
 - o aident à éliminer l'oxygène qui est une impureté présente dans l'acier liquide. Elle forme des composés séparables du métal liquide mais il peut en subsister en petite quantité lors de la solidification.

Fournisseur		Z	M	J			
				SRH	SSSM		
composition	% _{wt}	C	0,81	0,7	0,82	1,05	
		Si	0,34	NC	0,19	0,2	
		Mn	0,45	NC	0,46	0,3	
		S	0,011	NC	0,006	0,004	
		P	NA	NC	0,005	0,005-0,008	
		Cr	0,018	NC	NC	NC	
		Ni	0,012	NC	NC	NC	
		Cu	0,017	NC	NC	NC	
diamètre		mm	1	0,94	0,120 +/-0,001		
contrainte à rupture		N/mm ²	~ 1300	~ 1200	min.: 3490	min.: 3800	min.: 4100
couche laiton		mg/100g	600	390	NC		
		% _{wt} Cu	63	67			

Tableau 1-4 : Spécifications des différents types de fil d'acier testé (NC : non communiqué)

Conclusion

Le choix de la nuance d'acier non allié est la première étape nécessaire pour atteindre les propriétés mécaniques du produit final. Dans le cadre de notre application, la teneur en carbone des aciers testés sera donc supérieure à $0,7\%_{wt}C$. En ce qui concerne les éléments d'addition et de leurs teneurs dans les aciers fournis, seules quelques informations sur leur rôle sont fournies. Leurs choix et leurs teneurs sont liés aux procédés métallurgiques et au savoir-faire du fournisseur d'acier.

c. Impact des étapes de transformation

Suite à l'élaboration de la nuance d'acier, la transformation peut débuter. Selon l'application visée (tôles, barres, tubes, profilés, fils machine...), les étapes de transformations peuvent diverger. L'intérêt se limitera dans le cadre de cette étude à la fabrication du fil d'acier eutectoïde pour le wafering. Ces étapes de transformations sont très proches de celui des « steel cord » utilisés dans les armatures pneumatiques.

Obtention de l'acier liquide

L'acier peut être élaboré à partir de deux filières (cf. Figure 1-12) :

- celle transformant la fonte issue de haut fourneau,

- celle fusionnant de la ferraille¹⁰.

L'acier obtenu par ces deux filières est ensuite affiné et dégazé pour atteindre la mise à la nuance de l'acier (contrôle de la composition...) et les teneurs spécifiées en gaz (oxygène, hydrogène, carbone et azote).

L'état inclusionnaire est contrôlé par décanation dans le répartiteur juste avant la coulée en continu dans des lingotières.

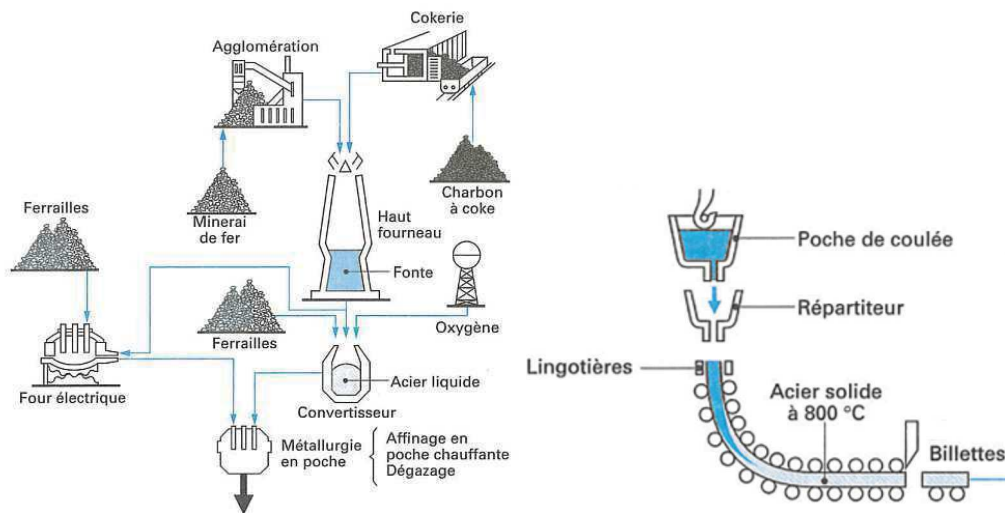


Figure 1-12 : Elaboration de l'acier - Du minerai à la coulée continue [12]

De la coulée continue au fil machine

L'acier liquide après son passage dans le répartiteur (cf. Figure 1-12) est refroidi dans les lingotières et est tiré vers le bas par un système de rouleaux. Ensuite des étapes de transformations mécaniques (découpe, laminage) et thermiques sont effectuées pour obtenir des billettes de longueur définie. Ces billettes sont ensuite transformées à l'aide d'un train à fil pour subir les étapes suivantes :

- réchauffage de la billette
- transformation de la billette en fil par laminage
- refroidissement contrôlé pour atteindre une microstructure apte aux déformations ultérieures du fil.

A la sortie du train à fil, ce fil-machine est conditionné sous la forme de couronnes [10]. Ces couronnes de fil machine doivent :

¹⁰ En sidérurgie, la ferraille est une matière première issue des déchets de la fabrication de l'acier et de sa mise en œuvre mais aussi issue du circuit du recyclage de l'acier du commerce, du bâtiment...

- subir une préparation de surface pour éliminer la présence de calamine¹¹ (matériau dur et abrasif pour les filières) ou/et de rouille,
- être soudées entre elles.

Du fil-machine au diamètre intermédiaire « patenté »

Le fil-machine est ensuite tréfilé à sec pour diminuer la section du fil jusqu'au diamètre souhaité par le fabricant. Si le diamètre final voulu n'est pas atteint sans dépasser la limite de tréfilabilité du matériau, une étape de patentage est effectuée avant de continuer la réduction de section. Le patentage [13] consiste à passer le fil généralement en continu dans un four d'austénisation ($850 < T < 1050^{\circ}\text{C}$) puis dans un bain maintenu à la température de refroidissement choisie ($450 < T < 550^{\circ}\text{C}$) pour obtenir la structure désirée de l'acier. Dans le cadre de notre application, le diamètre du fil machine est de l'ordre de 5 mm. Après tréfilage à sec, il atteint un diamètre proche de 1 mm et est « patenté » en continu dans un second temps.

Certains fournisseurs potentiels d'acier proposent de livrer ce fil d'environ 1 mm de diamètre et « patenté ». Etant donné les nuances d'acier proches de l'eutectoïde, la microstructure des fils est constituée d'un ensemble de colonies orientées aléatoirement de perlite qui est elle-même formée d'une alternance de lamelles de cémentite (Fe_3C) et de ferrite, noté ($\text{Fe} - \alpha$).

Cette microstructure après patentage a un impact conséquent sur la tréfilabilité à venir. En effet, la déformation de ce matériau est fortement liée à la finesse de sa microstructure traduisible en espacement interlamellaire σ . En considérant les lamelles parallèles les unes par rapport aux autres dans une même colonie, σ est défini comme la distance séparant deux lamelles d'une même phase constitutive de la perlite considérée. Elle peut donc être définie comme la période de la structure perlitique (cf. Figure 1-13).

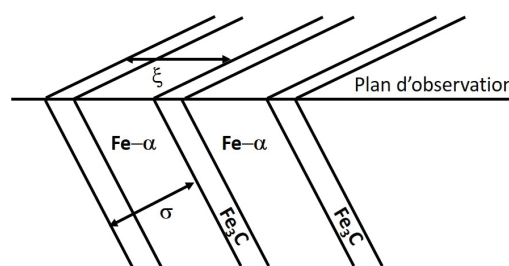


Figure 1-13 : Les espacements interlamellaires σ et ξ

Dans le cadre d'une perlite grossière ($\sigma \approx 0,4 - 1 \mu\text{m}$), la déformation est seulement localisée dans les bandes de cisaillement de la ferrite. Les lamelles de cémentite ont un comportement fragile et leurs ruptures ont lieu à l'intersection des lamelles et des zones de

¹¹ Calamine : oxyde se formant lors du refroidissement après laminage à chaud. Elle est constituée de FeO (environ 75%), Fe_3O_4 (environ 20%), Fe_2O_3 (environ 5%). Son épaisseur dans cette application est de l'ordre de 10-15 μm .

forte densité de dislocations de la ferrite. Par contre, une déformation plastique homogène est possible avec la perlite si $\sigma \approx 0,1 \mu\text{m}$. Dans ce cas, il est admis que la cémentite joue le rôle de renfort mécanique et se déforme plastiquement [14, 15].

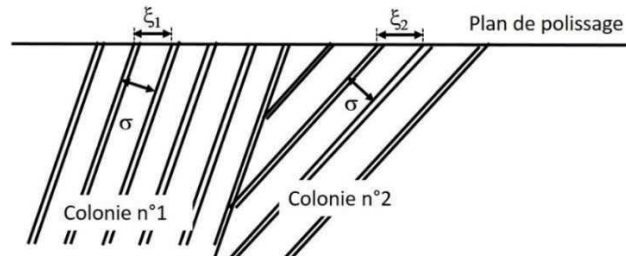


Figure 1-14 : Orientation des colonies par rapport au plan de polissage [16]

Cet espacement interlamellaire σ peut être quantifié à l'aide des images MEB (cf. Figure 1-15) des sections métallographiques. Sachant que chaque colonie de perlite est orientée aléatoirement, la mesure des espacements interlamellaires du plan de polissage ne donne accès seulement qu'à l'espacement interlamellaire apparent (ξ_k) de chaque colonie k (cf. Figure 1-14).

Pour obtenir σ , les hypothèses suivantes sont formulées par Likes [16] :

- la variable σ est constante à l'intérieur d'une colonie et donc idem pour ξ_k ,
- les variables sont rangées par ordre de grandeur :

Équation 1-4 $\xi_1 < \xi_2 < \dots < \xi_k$.

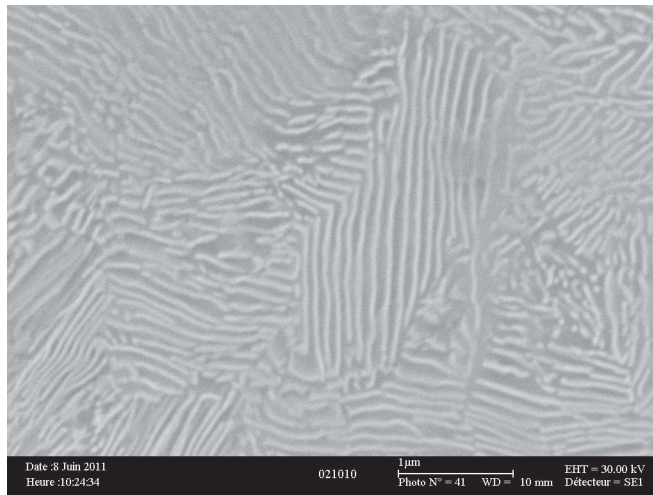


Figure 1-15 : Observation MEB de la microstructure du fil du fournisseur Z en sortie de patentage en coupe transversale (cémentite en blanc et ferrite en gris)

Après les mesures des ξ dans dix colonies ($k=10$) choisies au hasard dans le plan de polissage, trois possibilités sont proposées pour estimer la valeur σ :

- en fonction de ξ_1 et de la valeur du coefficient a_{10} fournie par les abaques de Likes [16], une estimation de σ est :

Équation 1-5 $\hat{\sigma} = \frac{1}{a_{10}} \cdot \xi_1 = 0,992 * \xi_1$

- en utilisant un intervalle de confiance statistique de 95% basé sur la valeur du coefficient $A_{10}(95\%)$ des abaques de Likes [16]:

Équation 1-6 $A_{10}(95\%).\xi_1 < \sigma < \xi_1$ et

Équation 1-7 $A_{10}(95\%) = 0,966$.

- en fonction du résultat moyen des mesures, une autre estimation de σ est :

Équation 1-8 $\tilde{\sigma} = \frac{2}{k.\pi} \sum_{i=1}^k \xi_i$

D'après les résultats obtenus pour les fournisseurs Z et M (cf. Tableau 1-5), la déformation plastique homogène de ces aciers est donc réalisable (cf. Figure 1-18).

Estimation de l'espacement interlamellaire				
	Equation 1-5	Equation 1-6 avec un intervalle de confiance de 95%		Equation 1-8
		min	max	
	nm	nm	nm	nm
Z (ϕ 1mm)	72,7	70,8	73,3	58,3
M (ϕ 0,94mm)	67,8	66,1	68,4	61,4

Tableau 1-5 : estimation de l'espacement interlamellaire vrai pour le fil Z et M

Le laitonage du fil d'acier

Ce fil « patenté » de 1 mm est ensuite revêtu d'une couche de laiton et tréfilé en voie humide jusqu'à son diamètre final.

L'intérêt de cette couche de laiton [17] est :

- d'améliorer l'adhésion du fil d'acier avec le caoutchouc par la vulcanisation, dans le domaine des pneumatiques
- de servir de lubrifiant, de réduire les casses du fil et d'améliorer la durée des filières lors des étapes de tréfilage postérieur. Ce dépôt doit donc être capable de subir une déformation plastique conséquente ce qui implique une bonne ductilité et une bonne capacité à la déformation à froid. Ces caractéristiques sont remplies par le laiton- α (de composition à température ambiante maximal de 39%_{wt}Zn et minimal de 61%_{wt}Cu) ce qui n'est pas le cas du laiton de phase- β [17]. D'après le Tableau 1-4, les fournisseurs « Z » et « M » de fils intermédiaires « patentés » utilisent bien du laiton- α .
- de limiter la corrosion de l'acier. Pour cela, l'utilisation d'un laiton monophasé est préférable par rapport à un laiton biphasé.

L'obtention de cette couche sur un fil d'acier peut s'effectuer par plusieurs méthodes, les plus communément utilisées étant :

- le codépôt du Cu-Zn en milieu alcalin au cyanure

- le dépôt successif de cuivre et de zinc suivi d'une diffusion thermique en continu¹².

Le codépôt du Cu-Zn par voie électrolytique

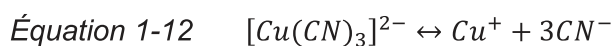
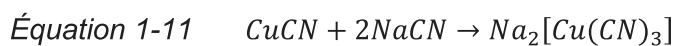
Cette méthode consiste à déposer par voie électrochimique un alliage de cuivre et de zinc grâce à un seul et même électrolyte contenant ces deux éléments sous forme ionisée. Or l'ion métal le plus noble se dépose préférentiellement [18]. Au vu du différentiel entre les deux potentiels standard d'oxydo-réduction ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 V_{/ESH}$, $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 V_{/ESH}$ [19]), il est donc nécessaire de rapprocher le potentiel de ces éléments en jouant sur leur concentration. Sinon, d'un point de vue thermodynamique, seul le cuivre se déposera. En utilisant ce type de couple, il sera quasiment irréalisable d'obtenir un effet sensible sur le codépôt :

$$\text{Équation 1-9} \quad E = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln([Cu^{2+}]) \approx 0,34 + 0,03 \cdot \log([Cu^{2+}])$$

$$\text{Équation 1-10} \quad E = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln([Zn^{2+}]) \approx -0,76 + 0,03 \cdot \log([Zn^{2+}])$$

Par contre, l'utilisation de complexe peut contourner ce problème si la constante de dissociation de l'ion ayant la tension standard la plus forte (ici le cuivre) est la plus faible, ce qui est le cas des complexes cyanurés.

Le cyanure de cuivre et de zinc sont peu solubles dans l'eau ($K_{s,CuCN} = 3,16 \cdot 10^{-20}$ et $K_{s,Zn(CN)_2} = 8 \cdot 10^{-12}$ [20]) mais le deviennent sous forme de complexes avec l'ajout de cyanure de sodium ou de potassium. Voici le mécanisme pour le cyanure de cuivre avec du cyanure de sodium :



$$\text{Équation 1-13} \quad K_{d,[Cu(CN)_3]^{2-}} = \frac{[Cu^+][CN^-]^3}{[[Cu(CN)_3]^{2-}]} = 5,6 \cdot 10^{-28}$$

Quant au cyanure de zinc, la réaction de dissociation est la suivante :



$$\text{Équation 1-15} \quad K_{d,[Zn(CN)_4]^{2-}} = \frac{[Zn^{2+}][CN^-]^4}{[[Zn(CN)_4]^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-17}$$

Il est connu qu'une certaine quantité de cyanure libre, noté CN^- , doit être présente dans le bain pour son bon fonctionnement. Pour un bain type de laitonnage [21] (cf. Tableau 1-6), le potentiel est donc de :

$$\text{Équation 1-16} \quad E_{Cu^+/Cu} = E_{Cu^+/Cu}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln([Cu^+]) \approx 0,52 + 0,06 \cdot \log([Cu^+]) \\ \approx -1,01 V_{/ESH}$$

¹² Un traitement thermique en continu est utilisé lorsque le produit à traiter a une dimension bien supérieure à celle d'un four. Ce produit (ici un fil) défile donc à une vitesse constante à l'intérieur d'un four possédant un point d'entrée et de sortie constamment ouvert pour permettre le passage du produit.

Chapitre 1

$$\begin{aligned} \text{Équation 1-17} \quad E_{Zn^{2+}/Zn} &= E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln([Zn^{2+}]) \approx -0,76 + 0,03 \cdot \log([Zn^{2+}]) \\ &\approx -1,18 V_{/ESH} \end{aligned}$$

Le différentiel de potentiel n'étant plus que de 0,17 V, la réalisation du codépôt devient donc envisageable d'un point de vue thermodynamique.

épaisseur visée		μm	précuvrage	cuivrage classique	laitonnage
			2-5	5-15	NC
composant					
cyanure de cuivre	CuCN	g/L	22	40	21
cyanure de zinc	Zn(CN) ₂	g/L	/	/	63
cyanure de sodium	NaCN	g/L	32	50	88
carbonate de soude	Na ₂ CO ₃	g/L	10	10	20
sel de seignette	KNaC ₄ H ₄ O ₆	g/L	/	45	40
chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	g/L	/	/	2,5
bisulfite de sodium	NaHSO ₃	g/L	/	/	2,5
composition analytique					
cuivre		g/L	15,6	28,4	15
zinc		g/L	/	/	35
cyanure libre en NaCN		g/L	7,8	6	8-10
conditions opératoires					
pH			11-12	12-12,5	9,3-10,2
température		°C	20-50	50-60	40-50
agitation			recommandé	mécanique	recommandé
filtration			recommandé	continu	recommandé

Tableau 1-6 : Formulations typiques de bains pour l'électrodéposition de cuivre en milieu alcalin au cyanure et le codépôt de cuivre et de zinc [21]

Concernant l'augmentation du ratio $\frac{Cu}{Cu+Zn}$ dans le dépôt, l'évolution des facteurs influents sont les suivants [17, 21] :

- une diminution de la teneur en cyanure libre,
- une augmentation de la teneur en cuivre dans le bain,
- une diminution du pH,
- une augmentation de la température,
- une diminution de la densité de courant cathodique.

Dans le cadre de l'électrodéposition sur un fil d'acier de diamètre compris entre 0,8 et 1,5 mm, le bain de laitonnage se rapproche plus de la formulation n°2 ci-dessous (cf. Tableau 1-7) et la densité de courant est de l'ordre de 0,2 à 3 A/dm² [17].

Chapitre 1

Bains			1	2
composants				
cyanure de cuivre	CuCN	g/L	50	30
cyanure de zinc	Zn(CN) ₂	g/L	10	13
cyanure de sodium	NaCN	g/L	85	45
carbonate de soude	Na ₂ CO ₃	g/L	10	10
bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	g/L	15	15
ammoniaque	NH ₄ OH	mL/L	0,3	2,5
composition analytique				
cuivre		g/L	35	20
zinc		g/L	5,5	7,5
cyanure libre en NaCN		g/L	20-22	1-2
conditions opératoires				
pH			9,8-11	9,8-10,2
température		°C	40-60	20-35

Tableau 1-7 : Deux types de bain de laitonage utilisés sur les fils d'acier [17]

Le dépôt successif de cuivre et de zinc suivie d'une diffusion thermique

Dans les années 60, [22] Sokolov a obtenu un brevet proposant la méthode séquentielle suivante (cf. Figure 1-16) pour déposer du laiton sur un fil d'acier :

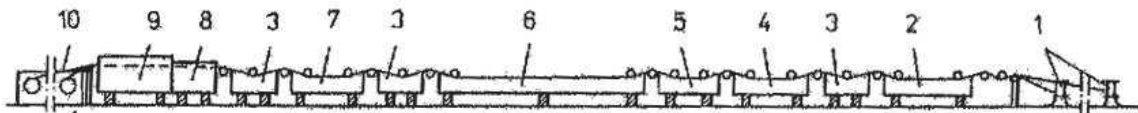


Figure 1-16 : Schéma de la ligne de traitement – 1 : dérouleur / 2 : décapage à H_2SO_4 /

3 : rinçage / 4 : décapage sous courant / 5 : nettoyage par l'eau et le sable /

6 : électrodéposition du cuivre / 7 : électrodéposition du zinc /

8 : séchage à l'air chaud / 9 : four pour la thermodiffusion / 10 : enrouleur

Les dépôts de cuivre et de zinc sont réalisés successivement avant la diffusion thermique de ces éléments dans un four en continu pour obtenir la couche de laiton souhaitée. Dans le cadre de ce brevet, un bain au pyrophosphate de cuivre (cf. Tableau 1-8) suivi d'un bain au sulfate de zinc (cf. Tableau 1-10) est décrit. Pour l'interdiffusion, la bicouche de cuivre et de zinc subit ensuite un recuit dans un four entre 500-600°C durant une période de 10-40 sec selon le diamètre du fil et l'épaisseur du dépôt de l'ordre de 1,2-2µm [17].

Ce schéma de ligne a légèrement évolué depuis. En effet, cette description de ligne peut être améliorée au niveau de la zone de cuivrage.

Ils existent de nombreux bains dédiés à l'électrodéposition du cuivre selon l'application visée:

- des bains alcalins au cyanure ou au pyrophosphate.
- des bains acides au sulfate ou au fluoroborate.

Les bains acides sont à proscrire comme première couche sur de l'acier. En effet, une réaction de déplacement spontanée forme un dépôt de cuivre de faible épaisseur et non

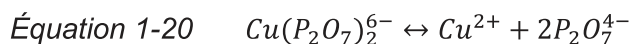
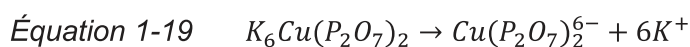
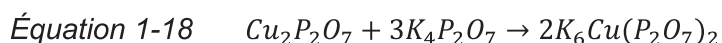
adhérent à la surface de l'acier. De plus, le bain acide attaque l'acier. L'utilisation de ces bains (cf. Tableau 1-9) nécessite impérativement un pré-cuivrage. Par contre, ils peuvent être utilisés dans un second temps dans les traitements en continu du fait de leur capacité à accepter les fortes densités de courant.

Concernant les bains alcalins, le cuivre se trouve sous forme complexé. Dans un bain au pyrophosphate, le potentiel d'équilibre du cuivre reste supérieur à celui du fer. Il y a donc un risque de déplacement du cuivre sur le substrat. Lacourcelle [21] préconise donc un pré-cuivrage au cyanure (cf. Tableau 1-6) avant l'utilisation de ce type de bain.

application	galvanoplastie			laitonnage fil d'acier en continu		
		pré-cuivrage	cuivrage	étape cuivrage		
composant						
Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	g/L	46	85-105	CuSO ₄ ·5H ₂ O	32-34	g/L
K ₄ P ₂ O ₇	g/L	302	300-375	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	135-140	g/L
KNO ₃	g/L		20	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	85-90	g/L
NH ₄ OH	mL/L		5	équivalence en		
additif	g/L		selon application	Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	25-26,5	g/L
				K ₄ P ₂ O ₇	100-104	g/L
composition analytique						
cuivre	g/L	15	28-34	cuivre	8,1-8,6	g/L
P ₂ O ₇ ⁴⁻ _{tot}	g/L	180	195-245	P ₂ O ₇ ⁴⁻ _{tot}	63,8-66,6	g/L
(P ₂ O ₇ ⁴⁻ _{tot} /Cu)		12	7-7,2	(P ₂ O ₇ ⁴⁻ _{tot} /Cu)	7,7-7,9	
conditions opératoires						
pH		9	8,6-8,9	pH		7,5-9
température	°C	20-25	55-60	température	°C	38-40
densité de courant	A/dm ²	0,5-1	1,5-5	densité de courant	A/dm ²	7-10
agitation		air ou mécanique	air ou mécanique	agitation		air
filtration		recommandée	continue	filtration		NC

Tableau 1-8 : Bain alcalin au pyrophosphate de cuivre [17, 21]

[21] Le pyrophosphate de cuivre est peu soluble dans l'eau ($K_{s,Cu_2P_2O_7} = 7,94.10^{-16}$ [20]) mais il le devient par l'intermédiaire du pyrophosphate de sodium par le mécanisme suivant :



Comme dans le cas du cyanure libre, il est intéressant d'avoir du pyrophosphate libre.

A titre informatif, le fabricant dénommé « Z » possède une ligne de traitement du constructeur GCR avec un cuivrage en deux étapes :

- un pré-cuivrage au pyrophosphate pour avoir une bonne adhérence de la couche de cuivre à l'acier
- un cuivrage avec un bain au sulfate (cf. Tableau 1-9) dans un second temps qui est plus performant qu'un pyrophosphate pour augmenter l'épaisseur.

Chapitre 1

sulfate de cuivre	CuSO ₄ .5H ₂ O	g/L	180-250
acide sulfurique	H ₂ SO ₄	g/L	30-60
additif		g/L	selon besoin
température		°C	20-30
densité de courant cathodique		A/dm ²	1-10

Tableau 1-9 : Bain acide au sulfate de cuivre [21, 23]

Concernant le zingage, il existe aussi de nombreux types de bain :

- bain alcalin bas, moyen, haut cyanure ou au zincate, ou au pyrophosphate
- bain acide au sulfate/chlorure ou au fluoborate

Pour du traitement en continu, il est nécessaire d'avoir des bains fonctionnant avec de fortes densités de courant. Dans ce cas, les bains au sulfate et fluoborate sont les mieux placés. Dans l'application du fil d'acier laitonné, le fournisseur « Z » utilise un bain au sulfate (cf. Tableau 1-10).

sulfate de zinc	g/L	375
sulfate de sodium	g/L	70
sulfate de magnésium	g/L	60
pH		3-4
température	°C	55-65
densité de courant	A/dm ²	25-40

Tableau 1-10 : Exemple d'un bain acide au sulfate de zinc [21]

L'obtention du diamètre final

Afin d'atteindre les caractéristiques souhaitées (atteinte de la résistance à la rupture pour un diamètre donné...), le fil intermédiaire « patenté » et laitonné est ensuite tréfilé en milieu humide en une succession n de passages. A chaque passage dans une filière, le fil s'écroute en subissant une nouvelle déformation plastique qui est plus conséquente proche de la surface du fil qu'en son centre d'après les simulations de Massé [24] (cf. Figure 1-17).

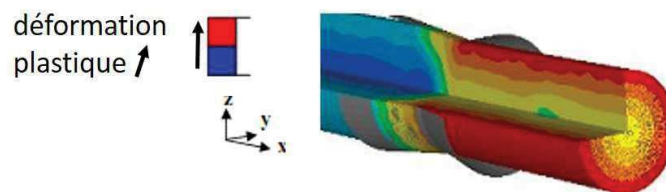


Figure 1-17: Simulation de l'état de la déformation durant la passe de tréfilage i [24]

L'évolution de cet écrouissage du fil au cours du tréfilage peut être quantifiée par la mesure de la contrainte à rupture en traction en fonction de la déformation totale à la filière considérée i avec $i \leq n$:

$$\text{Équation 1-21} \quad \bar{\varepsilon}_i = \ln\left(\frac{\phi_{\text{initial}}^2}{\phi_i^2}\right).$$

La représentation graphique de l'ensemble de ces mesures donne la courbe d'écrouissage du fil.

L'analyse des courbes d'érouissage obtenues lors du tréfilage des fils « Z » et « M » (cf. Tableau 1-4) au diamètre final de 120 µm montre une tendance similaire (cf. Figure 1-18). Le décalage entre ces deux courbes provient sûrement de la composition et de l'historique de transformation de l'acier du fil « M » par rapport à celui du « Z » (cf. Tableau 1-4) qui donne une contrainte à rupture plus forte à son diamètre d'ébauche. Cette différence est maintenue quasiment sur la totalité de l'intervalle d'étude de la déformation totale (cf. Figure 1-18).

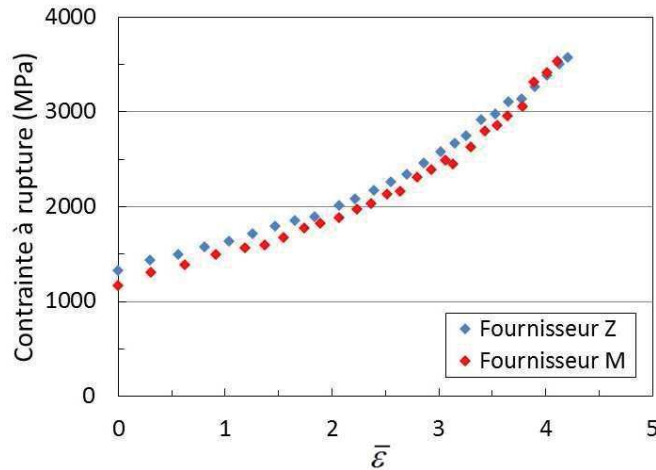


Figure 1-18 : Courbes d'érouissage obtenues lors du tréfilage en interne des fils « Z » et « M »

Quant aux études bibliographiques [14, 15, 25, 26, 27], elles montrent que cette évolution des caractéristiques mécaniques par érouissage est couplée à une évolution microstructurale du fil perlitique. Plusieurs stades distincts de renforcement sont proposés :

- Pour des taux de réduction¹³ inférieurs à 75% environ ($\bar{\epsilon}_n \leq 1,4$ [14], $\bar{\epsilon}_n \leq 1,2$ [25]), l'ensemble des colonies s'aligne progressivement dans la direction du tréfilage et les lamelles de perlite s'allongent pour former une structure fibreuse de forme irrégulière.
- Pour des déformations comprises entre $1,4 \leq \bar{\epsilon}_n \leq 3$ [14] ou $1,2 \leq \bar{\epsilon}_n \leq 3,5$ [25], la structure fibreuse devient plus régulière et fine (diminution de l'espacement interlamellaire). Cela engendre une augmentation de la ductilité mais aussi une accélération du durcissement. Ces phénomènes se traduisent par une augmentation de la pente de la courbe d'érouissage (cf. Figure 1-18).
- Au-delà de $\bar{\epsilon}_n \geq 3$ [14], le matériau devient fragile et les charges à rupture atteignent des valeurs très élevées.

Pour ces fortes déformations, plusieurs phénomènes ont été mis en évidence :

¹³ La réduction de section R_s dépend du diamètre d_i de la filière n et n-1 $\rightarrow R_s = 1 - \frac{d_n^2}{d_{n-1}^2}$

- Porter [15] décrit l'apparition de microcavités (environ 15 nm), voire de cavités dans la structure du fil. Ces microcavités se forment durant la fragmentation de la cémentite ou par nucléation à l'interface ferrite-cémentite. Ensuite elles grandissent dans l'espacement entre les lamelles de cémentite par rupture ductile de la ferrite. La coalescence de nombreuses microcavités engendre la formation de cavités plus conséquentes (de l'ordre du 1 μm) dans les zones de déformation plastique très élevée. D'après les observations réalisées sur un des fils tréfilés par Thermocompact (cf. Figure 1-19), l'apparition de ces cavités se situe entre $2,38 \leq \bar{\epsilon}_n \leq 3,5$ et leur nombre augmente avec l'augmentation de la déformation totale.

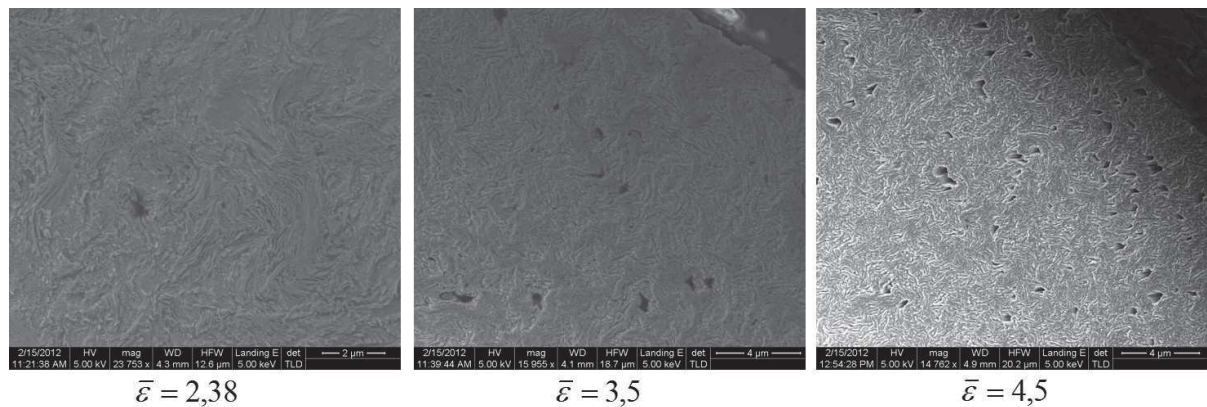


Figure 1-19 : Image MEB de la coupe transversale du fil proche du bord en fonction de la déformation totale $\bar{\epsilon}$ – fil d'origine « M » et tréfilé par Thermocompact

Un second type de cavité peut apparaître par la fracture et la décohésion d'une seconde phase inclusionnaire [15] (par exemple : le sulfure de manganèse).

- la dissolution de la cémentite [25, 26, 28]. Pour Depraetere [25], ce phénomène débute lorsque $3,5 \leq \bar{\epsilon}_n$.

Conclusion

Les étapes de transformation nécessaire au passage de l'acier liquide à un fil ont un impact conséquent sur l'obtention ou non des caractéristiques souhaitées du fil telles que son diamètre final et ses propriétés mécaniques. En effet, l'atteinte de ces critères par le tréfilage final va dépendre du choix du diamètre intermédiaire, de la microstructure de l'acier en sortie de patentage, du laitonnage mais aussi de la relation complexe entre la déformation plastique du fil et son évolution microstructurale.

d. Conclusion

Pour atteindre les caractéristiques mécaniques souhaitées au diamètre final du fil d'acier laitonné, le choix de l'élaboration de la nuance et la transformation de l'acier jouent des rôles prépondérants.

Afin de choisir le meilleur substrat, plusieurs solutions ont été testées en interne. Elles peuvent être classées en deux catégories :

- achat à deux fabricants, nommés « Z » et « M », de fil « patenté » d'environ 1 mm de diamètre qui est ensuite tréfilé en interne au diamètre final souhaité,
- achat direct du diamètre final chez un fabricant connu comme étant performant dans le domaine du fil diamanté, nommé « J ».

Ces différents fils ont fait l'objet d'une étude comparative afin de définir le meilleur grade pour l'âme du fil abrasif de Thermocompact mais elle ne sera pas abordée dans ce travail.

Comme vu précédemment, ce fil apporte les propriétés mécaniques nécessaires à l'abrasion. Par contre, il ne permet pas d'abraser le matériau désiré. Pour cela, des particules abrasives doivent être présentes.

2) Choix des particules abrasives à incorporer

Pour abraser du silicium et du saphir, les particules abrasives doivent nécessairement dépasser la dureté de Mohs de ces matériaux respectivement 7 et 9 (cf. Tableau 1-11). Les quatre matériaux les plus durs indiqués dans le Tableau 1-11 ($c - BN, B_4C, SiC$ et le diamant) sont souvent utilisés dans l'industrie sous forme de poudres abrasives pour l'usinage de divers matériaux. Le nitrure de bore cubique est exclusivement utilisé comme abrasif pour l'usinage de l'acier et des fontes mais son coût élevé limite son utilisation dans certains domaines d'application. Quant à l'usinage des matériaux non-ferreux, le diamant est habituellement préféré de par sa longue durée de vie par rapport aux carbures.

Divers matériaux sur l'échelle de mohs		
Dureté	Matériau	Composition chimique
7	silicium	Si
8,5-9	carbure de tungstène	WC
9	corindon	Al_2O_3
9,3	carbure de bore	B_4C
9,5	nitrure de bore cubique	c-BN
9,5	carbure de silicium	SiC
10	diamant	C

Tableau 1-11 : Dureté de Mohs de quelques matériaux durs

Cependant, des particules fines de carbure de silicium de taille et de formes diverses (de l'aiguille à la pseudo-bille) sont utilisées dans la découpe du silicium par abrasif mobile. La proportion de chaque type de forme est calculée pour apporter la meilleure efficacité en découpe. Mais l'utilisation de ces particules SiC en tant qu'abrasif fixe sur un fil a plusieurs inconvénients :

- le recyclage de la poudre de silicium ne pourra pas être envisagé. En effet, la séparation industrielle de fines particules de Si/SiC n'est pas maîtrisée du fait des tailles et des densités trop proches.
- pour la découpe de silicium, la quantité de particules abrasives est bien plus faible en quantité sur un fil que dans un « slurry ». Les particules déposées doivent donc être les plus performantes possibles, i.e. avoir la meilleure dureté et résistance à l'usure. Le diamant est donc privilégié.
- de plus, dans l'optique de découper du silicium multicristallin, la présence d'impuretés de SiC et de Si_3N_4 dans les blocs n'est pas à exclure. Il est donc nécessaire d'avoir un matériau pouvant découper ces impuretés sans trop se détériorer.

Le diamant est donc choisi en tant que matériau des particules abrasives à fixer sur le fil pour la découpe du silicium.

a. Le grade du diamant

Le choix du diamant repose sur les caractéristiques désirées par l'utilisateur :

- la friabilité des particules,

Ce paramètre dépend de la microstructure des diamants. En effet, un diamant multicristallin contient une multitude de joints de grains qui diminue sa ténacité et donc augmente sa friabilité par rapport à un diamant exempt de joint de grain, i.e. un diamant monocristallin.

Fournisseur	monocristallin	multicristallin
Sandvik	MBM, Hyperion	RJK-1
Diprotex	VMM	
Predias	SynMic 6	

Tableau 1-12 : Informations relatives aux dénominations des diamants fournis

- la morphologie des particules (cf. Figure 1-22),
 - o Une des méthodes d'analyse de la morphologie des particules consiste à calculer le rapport de forme.

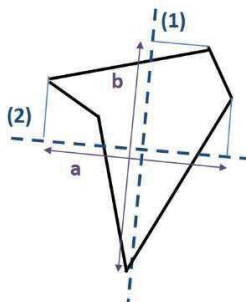


Figure 1-20: Schéma explicatif du rapport de forme

Ce rapport de forme pour une particule de géométrie quelconque est défini comme étant la valeur du rapport $\frac{a}{b}$ ¹⁴(cf. Figure 1-20). Ce rapport est intimement lié au procédé d'obtention de la granulométrie finale des diamants. Par exemple, Sandvik réalise un broyage pour atteindre la granulométrie désirée. C'est pourquoi la distribution du rapport de forme est identique pour les diamants RJK-1 12-22 et MBM 12-25 (cf. Figure 1-21). Par contre, ce facteur de forme sera peut-être différent chez un autre fournisseur.

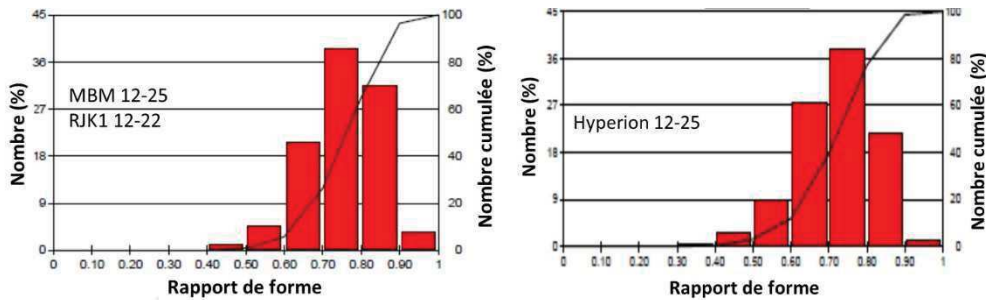


Figure 1-21 : Distribution du rapport de forme des diamants Sandvik

- la morphologie de surface des particules de diamant est un facteur prépondérant pour Sandvik. C'est pourquoi ils ont breveté pour un certain nombre d'applications une morphologie particulière de surface [29]. Ces diamants sont dénommés « Hyperion » et ont une grande quantité de micro-points de contact pour améliorer l'efficacité du diamant lors de l'abrasion (cf. Figure 1-22). Ce changement de surface engendre une variation de la distribution du rapport de forme (cf. Figure 1-21).

¹⁴ L'axe (1) passe par le centre de masse de la poudre avec une orientation correspondant à l'énergie de rotation minimale de la forme. L'axe (2) passe aussi par le centre de masse et est perpendiculaire à l'axe (1). La largeur a et la longueur b sont définies comme étant les projections respectives du périmètre de la particule sur l'axe (2) et (1).

Chapitre 1

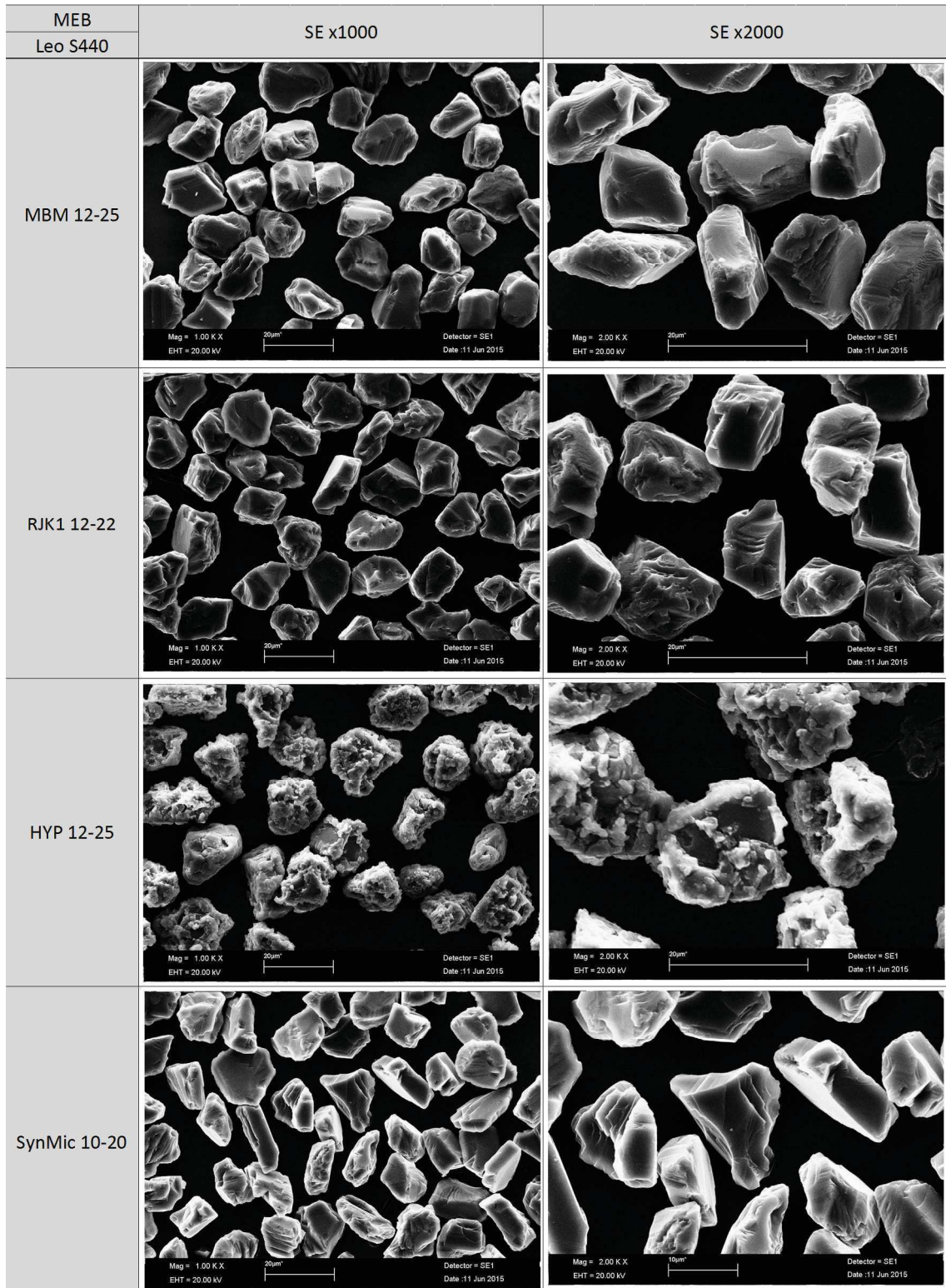


Figure 1-22 : Observations au MEB de plusieurs grades de diamant sans dépôt à leur surface

- la gamme de taille des particules et leur répartition gaussienne.

La gamme de taille des diamants dépend principalement de l'application visée. Dans le cadre du fil diamanté pour le wafering silicium, les gammes principalement utilisées sont 12-25, 10-20 et 8-16. Cette dénomination est utilisée par l'ensemble des fabricants de diamant par contre il n'existe pas de

méthode d'analyse standardisée pour le contrôle de la distribution gaussienne. En effet, les méthodes d'analyse utilisées diffèrent entre les fournisseurs ou entre les différents grades de particules de diamant d'un même fournisseur. Cette inhomogénéité des méthodes d'analyse empêche la comparaison des gaussiennes fournies lors de l'achat de diamants de différentes dénominations.

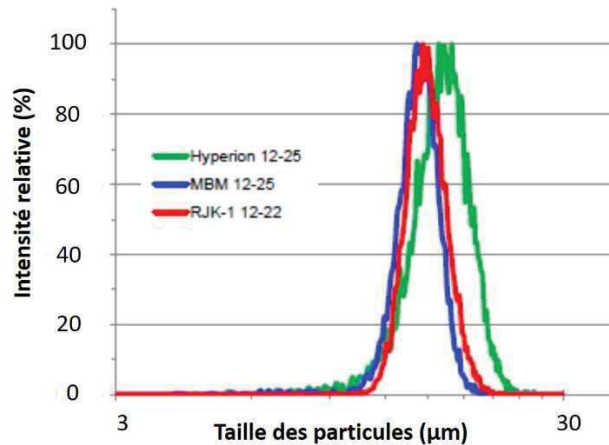


Figure 1-23 : Comparaison à méthode d'analyse fixée de la distribution de taille des particules des grades testés de Sandvik

En fixant la méthode d'analyse, l'étude comparative de trois lots de diamant de différents grades de Sandvik montre dans ce cas que la distribution gaussienne des diamants MBM 12-25 et RJK-1 12-22 peuvent être considérées comme identiques alors que celle de l'Hyperion 12-25 a une taille de particule légèrement supérieure à celle du MBM 12-25 (cf. Figure 1-23).

En utilisant une autre méthode d'analyse, une étude comparative entre le grade Hyperion 12-25 de Sandvik et VMM 12-25 de Diprotex montre une légère fluctuation au niveau de la distribution de taille des particules (cf. Tableau 1-13).

appareil	microtrac S3500	
	Hyperion 12-25	VMM 12-25
dénomination	Hyperion 12-25	VMM 12-25
taille moyenne	17,9	18,5
D1	9,8	10,8
D5	11,6	12,4
D10	12,7	13,4
D50	16,9	17,5
D90	24	24,5
D95	27,3	27,7
D99	37,4	37,4

Tableau 1-13 : Etude comparative de la distribution de taille de deux dénominations de diamant

Ces résultats montrent que la dénomination 12-22 et 12-25 de Sandvik est un terme commercial et n'a pas lieu d'être au vu de la Figure 1-23. Quant aux écarts observés entre les dénominations 12-25, le peu de données disponibles ne permet de déterminer ou non s'il y a une différence entre les grades et entre les fabricants (dispersion entre les lots en termes de capacité...).

Le choix du grade de diamant dépend donc des caractéristiques souhaitées des particules (friabilité, rapport de forme, morphologie de surface, taille des particules et leurs répartitions gaussiennes). Le choix et l'impact de ces paramètres sera abordé plus amplement dans le chapitre 4. Quant à l'insertion de ces particules sur le fil, un autre critère est à prendre en compte, la présence ou non de revêtement à la surface de ces particules.

b. Le revêtement du diamant

Le choix de revêtir ou non le diamant est laissé au choix de l'utilisateur. Il en va de même du type de revêtement dans la limite de la maîtrise du dépôt par le fournisseur de diamant.

Au vu des procédés développés par Thermocompact, le choix s'est naturellement porté sur des diamants revêtus d'un alliage de nickel-phosphore, noté Ni-P.

Les caractéristiques de cet alliage Ni-P varient selon l'application visée (cf. Chapitre 3.II.1). En effet, Thermocompact utilise les propriétés magnétiques de ce dépôt pour attirer des particules supérieures à la gamme 20-30 μm sur le fil afin de les incorporer dans un second temps par l'électrodéposition dans un dépôt. Ce procédé est utilisé dans la fabrication de fil pour le saphir et de fil en boucle fermée pour l'éboutage et est protégé par un brevet [30].

Quant à l'utilisation de particules de taille inférieure à la gamme 12-25, l'attraction des particules vers le fil est basée sur le principe du potentiel zêta (cf. Chapitre 3). Le dépôt retenu de Ni-P n'est donc pas nécessairement magnétique mais une bonne tenue à la corrosion est recherchée. L'évolution de ce dépôt au cours de la thèse et son impact ou non sur le produit sera traité ultérieurement (cf. Chapitre 3 et 4).

Suite à l'attraction des particules vers la surface du fil d'acier laitonné, il est nécessaire dans un second temps de les enchâsser pour les maintenir à la surface de ce dernier. Pour cela, un liant métallique est utilisé dans le procédé de fabrication de Thermocompact.

3) Le choix du liant

Le liant doit avoir un dépôt ayant une bonne adhérence à la surface du laiton mais aussi de l'acier tréfilé contenant une teneur en carbone comprise entre $0,7\% < \%_{wt}C < 1,05\%$. En effet la couche de laiton présente sur le fil de départ de diamètre 120 μm voire inférieur est très fine (de l'ordre de 300 nm) et discontinue.

De plus, ce liant doit avoir une certaine ductilité afin de ne pas fissurer lors de son utilisation tout en assurant un bon maintien des diamants à la surface du fil. Son coût de production doit être acceptable au vu du prix de vente du fil final.

Les dépôts à base d'alliage de nickel remplissent ces caractéristiques. Le choix du liant sera plus amplement abordé ultérieurement (cf. Chapitre 2 et 3).

4) Conclusion

Le fil abrasif de Thermocompact est constitué d'une âme de fil d'acier haut carbone afin d'apporter les propriétés mécaniques nécessaires à la découpe par abrasion. Cette abrasion du matériau à découper est rendue possible par l'utilisation de particules de diamant. Le choix et l'impact du grade du diamant sur la découpe seront abordés dans le chapitre 4. En ce qui concerne l'incorporation et le maintien de ces particules de diamant à la surface du fil, l'utilisation d'un dépôt Ni-P à la surface des particules est combinée avec celui d'un liant métallique à base nickel. Ces points seront abordés dans les chapitres 3 et 4. Quant à la réalisation de ces étapes, il est nécessaire d'utiliser une ligne de traitement de surface.

V. La ligne de traitement de surface en continu

Avant le commencement de la thèse, l'équipe projet fil diamanté de Thermocompact a travaillé sur la conception et la réalisation d'une ligne de traitement performante. Aucune machine réalisant le travail souhaité n'existait dans les catalogues des fabricants de machine. Pour atteindre l'objectif visé, des machines du marché ont été modifiées jusqu'à l'ajout de modules développés et conçus par Thermocompact en collaboration avec le CEA. La ligne de traitement contient donc les modules suivants (cf. Figure 1-24):

- les modules de préparation (dégraissage, rinçage et activation),
- le module de codépôt métal-particules conçu et réalisé par Thermocompact, nommé module n°1 par la suite.
- un module de dépôt secondaire, nommé module n°2 par la suite.

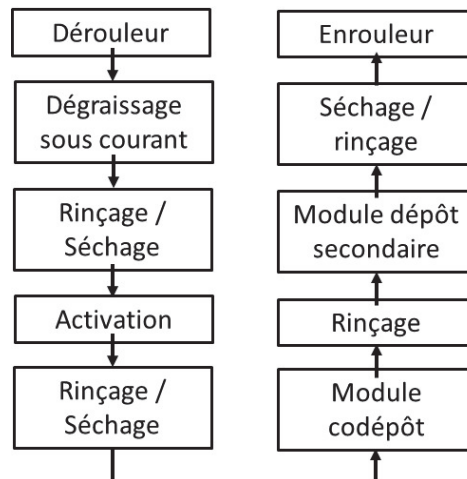


Figure 1-24 : Synopsis de la ligne de traitement

1) Les modules de préparation

L'étape de dégraissage [23] consiste à éliminer les corps gras présents sur la pièce à traiter, ici le fil d'acier laitonné nu. Ce traitement se faisant en continu, il est nécessaire d'obtenir l'action voulue dans un minimum de temps. C'est pourquoi le dégraissage électrolytique a été choisi.

Ce type de dégraissage est fondé sur deux actions simultanées :

- une action de détergence produite par le milieu alcalin,
- une action mécanique provoquée par le dégagement gazeux sous courant. Selon le branchement du redresseur, le dégraissage est appelé cathodique ou anodique (cf. Tableau 1-14).

Dans notre cas, le fil étant recouvert d'une fine couche discontinue de laiton, la surface du fil est donc composée d'un mixte « acier-laiton ». Malgré cette présence d'acier en surface, le choix retenu lors de ce travail est un dégraissage cathodique.

Chapitre 1

A la suite de ce dégraissage, le fil subit une activation. C'est un décapage léger permettant de détruire toute couche passive susceptible d'être apparue lors des traitements préparatoires précédents. Cette activation est effectuée à l'aide du même type d'acide que celui utilisé dans les bains suivants.

A la suite de cette étape, le fil est prêt à subir un premier dépôt.

Entre chaque module préparatoire, des étapes de rinçage/séchage ont lieu. Elles ont pour but principal de limiter le transport de liquide par le fil entre les différentes cuves.

	dégraissage	
	cathodique	anodique
réaction à la surface du fil	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$	$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$
volume gazeux dégagé à temps et densité courant identique	$V_{H_2}=2V_{O_2}$	V_{O_2}
risques potentiels	occlusion d'hydrogène -> risque de fragilisation	
	dépôts éventuels d'impuretés métalliques présentes dans le bain	
interdiction d'utilisation		sur matériaux ionisables
utilisation	matériaux attaquables dans les conditions du bain et principalement sur les alliages cuivreux	matériaux insolubles dans les conditions du bain et principalement sur les aciers

Tableau 1-14 : Tableau comparatif entre dégraissage cathodique et anodique

2) Les modules n°1 et n°2

En s'appuyant sur le savoir-faire, les compétences de l'entreprise et celles du CEA [31], plusieurs cellules prototypes ont été conçues et testées. Le principe des modules n°1 et n°2 est le suivant :

- une cuve de stockage contenant les éléments de contrôle du bain (pH, température, détecteur de niveau,...)
- une cuve de travail contenant la nappe de fil à traiter parallèle au plan anodique.

Quant au module n°1, un moyen d'agitation permettant une suspension homogène des particules dans l'ensemble du bain est utilisé.

Le fonctionnement de ces deux modules n'a pas évolué au cours de la thèse. Seules des modifications à visée industrielle ont été réalisées (robustesse et stabilité du procédé dans le temps...).

L'objectif de ces deux modules est de déposer dans un premier temps simultanément le liant et des particules dans le module n°1 et dans un second temps d'augmenter l'épaisseur du liant dans le module n°2 pour assurer un maintien performant des diamants à la surface du fil.

Afin d'éviter des problèmes d'accroche et d'adhérence entre ces deux dépôts mais aussi la pollution du bain du module n°2 par des phénomènes de transports, la chimie de ces deux bains est assez proche.

La chimie des bains, les caractéristiques des dépôts et l'incorporation des particules seront traitées ultérieurement (cf. Chapitre 2 et 3).

Quant aux spécificités du design des modules n°1 et n°2, elles ne seront que brièvement traitées dans ce mémoire pour des raisons de confidentialité.

3) **Conclusion**

La ligne de traitement de surface développée pour cette application contient des éléments classiques d'une préparation galvanique et de dépôt électrochimique en continu auxquels a été ajouté un module développé spécifiquement pour l'incorporation simultanée du liant et des particules sur le fil. Cette ligne de traitement n'a subi au cours de cette thèse que des modifications mineures ayant pour objectif d'augmenter la robustesse et la stabilité du procédé de dépôt métal-particules.

L'ensemble des enjeux de la thèse est donc axé sur la maîtrise du procédé de fabrication du fil diamanté.

VI. Conclusion et enjeux de la thèse

En 2011, Thermocompact a souhaité développer une nouvelle activité tout en s'appuyant sur les compétences techniques de l'entreprise. Le domaine porteur choisi était les fils à abrasifs fixes pour la découpe des matériaux durs et fragiles tels que le silicium et le saphir industriel. Ces découpes peuvent être réalisées à l'aide de machines spécifiques basées sur l'abrasion deux corps. Pour cela, le fil est constitué d'une âme de fil d'acier haut carbone sur lequel sont fixées en surface des particules abrasives. Afin d'obtenir ce fil, Thermocompact a choisi de développer une machine de traitement de surface capable de déposer simultanément un liant avec les particules de diamant à la surface du fil et d'augmenter l'épaisseur du liant dans un second temps pour améliorer le maintien des particules sur cette surface.

Au démarrage de la thèse, Thermocompact possédait un bon savoir-faire dans le domaine du tréfilage et des procédés d'électrolyse en continu mais manquait de compétence dans le codépôt de matériaux composites avec des particules de taille micronique. Les premiers essais révélaient un manque de maîtrise du procédé :

- coût élevé d'un essai,
 - o forte dose de diamant dans le bain,
 - o durée de vie limitée des diamants en termes d'attractivité.
- absence de maîtrise des paramètres influant le codépôt dans le temps,
- faible vitesse de production,
- non-répétabilité des essais.

Quant aux caractéristiques techniques demandées au produit final, elles n'étaient pas atteintes :

- problème d'homogénéité radiale et longitudinale de la répartition des particules,
- mauvais résultat lors des tests de découpe.
 - o mauvaise tenue des diamants lors de la découpe,
 - o qualité des produits découpés non atteinte.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, il s'avérait nécessaire d'acquérir de solides compétences dans le domaine du codépôt et plus particulièrement sur les sujets suivants :

- l'attraction et l'incorporation des particules dans le dépôt,
- la maîtrise de la durée de vie des particules dans le bain,
- l'atteinte de la conformité des caractéristiques de découpe du fil et des produits usinés par rapport aux spécifications des clients.

Ces différents points seront abordés lors des chapitres suivants.

VII. Références bibliographiques

- [1] R. de Coligny. *Analyse et optimisation du procédé de découpe de plaques de silicium*. PhD thesis, Mines de Paris, 2004.
- [2] M.F. Ashby. *Materials Selection in mechanical design*. 3rd edition, 2005.
- [3] F. Coustier, J-D Penot, G. Sanchez, and M. Ly. Diamond wire slicing: state of the art and perspectives. *Photovoltaics International*, 15, march 2015.
- [4] J. Heiber, R. Bloch, R. Bucher, S. Habegger, L. Lombardi, K. Wasmer, F. Assi, and A. Beck. A review of diamond wire wafering technology at Meyer Burger. *Manufacture of Solar Future*, pages 78–85, 2011.
- [5] H. Wu. Wire sawing technology: A state of the art review. *Precis Eng*, 43:1–9, 2016.
- [6] S. Chunduri. Diamond are a wafer's friend. Technical report, TaiyangNews, 2016.
- [7] S. Würzner, A. Falke, R. Buchwald, and H. J. Möller. Determination of the impact of the wire velocity on the surface damage of diamond wire sawn silicon wafers. *Energy Procedia*, 77:881–890, 2015.
- [8] E. Virey. Sapphire application and market 2015: From leds to consumer electronics. Technical report, Yole Développement - Market and Technology Report, 2015.
- [9] G. Murry. *Aciers - généralités*. Technique de l'ingénieur, 1993.
- [10] A. Lefort. *Tréfilage de l'acier*. Technique de l'ingénieur, 2010.
- [11] G. Murry. *Transformations dans les aciers*. Technique de l'ingénieur, 1998.
- [12] A. Faessel. *Fil machine*. Technique de l'ingénieur, 1996.
- [13] G. Simonnet. *Tréfilage de l'acier*. Technique de l'ingénieur, 1982.
- [14] R. Krummeich. *Application à l'étude des effets du recyclage sur la tréfilabilité d'un acier perlitique industriel*. PhD thesis, Université de Metz, 2001.
- [15] D.A. Porter, K.E. Easterling, and G.D.W. Smith. Dynamics studies of the tensile deformation and fracture of pearlite. *Acta. Metall.*, 26:1045–1422, 1978.
- [16] J. Likes. Détermination de la distance interlamellaire de perlite. *Revue de statistique appliquée*, 11(1):95–103, 1963.
- [17] B. Golis, J.W. Pilarczyk, H. Dyja, and Z. Blazejowski. Steel tire cord technology. *The wire association international*, 1999.
- [18] A. Brenner. *Electrodeposition of alloys*, volume 1-2. Academic Press, Inc, NY, 1963.
- [19] P. Vanysek. *80th - Handbook of chemistry and Physics*. Electrochemical series. CRC Press LLC, 1999.

Chapitre 1

- [20] J. Tonneau. *Tables de chimie - Un mémento pour le laboratoire*. 1991.
- [21] L. Lacourcelle. *Informations à l'usage du concepteur*. La librairie de traitements de surface, 2000.
- [22] G.G. Burkov N.V. Sokolov. Electrolytic method of brass plating steel wire, 01 1965.
- [23] L. Lacourcelle. *Traité de galvanotechnique*. Galva-conseils Edition, 1996.
- [24] T. Massé. *Study and optimization of high carbon steel flat wires*. PhD thesis, Mines Paristech, 2010.
- [25] E. Depraetere and P. Lesoeurs. Problématique de la relation microstructure. Propriétés mécaniques des fils d'acier perlitique fortement écrouis. *Unpublished*.
- [26] G. Langford. Deformation of pearlite. *Metall. trans. A*, 6:861–875, 1977.
- [27] J. Gil Sevillano. Room temperature plastic deformation of pearlitic cementite. *Mater. Sci. Eng. A*, 21:221–225, 1975.
- [28] K. Hono, M. Ohnuma, M. Murayama, S. Nishida, A. Yoshie, and T. Takahashi. Cementite decomposition in heavily drawn pearlite steel wire. *Phys. Metals*, 44:977–983, 2001.
- [29] F.T. Dumm and NG Kan-Yin. Abrasive particles having a unique morphology - patent us20080097438p 20080916, 2008.
- [30] G. Sanchez, M. Ly, S. Rivoirard, and A. Griffon. Process and apparatus for manufacturing an abrasive wire - patent fr20120053017 20120402, 2012.
- [31] Livrable CEA, DTS/RT/DR/2014/013, annexe 6.

Chapitre 2. L'électrodéposition

Le dépôt d'un métal ou d'un alliage de métaux sur un support peut être réalisé par divers procédés. Dans le cadre de cette application, le procédé utilisé est la voie électrochimique. Le choix du métal ou de l'alliage de métaux à déposer dépend des propriétés souhaitées de la pièce après traitement et donc du domaine d'application. Dans notre cas, l'intérêt se porte sur les caractéristiques géométriques et les propriétés du dépôt telles que la dureté, la ductilité et le coût de production du dépôt. Le choix du dépôt s'est donc orienté sur une base nickel. Le choix de la nature du bain et de ses caractéristiques a ensuite été abordé ainsi que l'impact des conditions opératoires. Puis, l'intérêt s'est porté sur les moyens d'amélioration des caractéristiques obtenues du dépôt de nickel pur par l'intermédiaire d'élément d'ajout dans le bain. Le choix retenu a été l'ajout d'un élément minéral, le cobalt, afin d'améliorer la dureté du dépôt sans trop dégrader les autres caractéristiques mécaniques du dépôt. L'impact de certaines conditions opératoires a de nouveau été constaté lors de cette étude de l'alliage nickel-cobalt.

Ce chapitre aborde donc la compréhension de l'électrodéposition du nickel et plus particulièrement de celui de l'alliage de nickel-cobalt et apporte aussi des comparatifs qualitatifs ou quantitatifs entre les données bibliographiques et les résultats obtenus lors de ce travail.

Chapitre 2

I. Introduction

Le procédé d'électrodéposition ou de galvanoplastie consiste à déposer une couche d'un métal sur un support métallique ou non par électrolyse ou par voie chimique, nommé souvent dans le dernier cas par le terme anglais electroless. Pour une épaisseur de dépôt choisie, le temps de dépôt nécessaire par voie electroless est plus élevé que celui enregistré par voie électrolytique. Thermocompact souhaitant avoir une bonne productivité (i.e. un temps court de dépôt) pour la fabrication de son fil diamanté, l'intérêt s'est donc porté sur la réalisation d'un dépôt électrolytique avec une grande cinétique d'un seul métal ou d'un alliage de métaux sur un substrat métallique.

1. Principe du dépôt électrolytique

Ce revêtement est obtenu par la réduction des ions métalliques présents dans une solution par l'intermédiaire d'un courant électrique fourni par un générateur lié à deux électrodes immergées (cf. Figure 2-1).

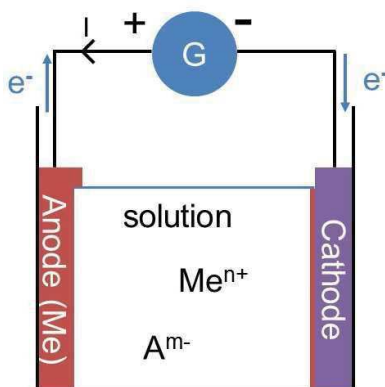


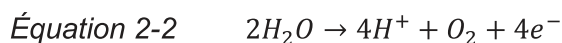
Figure 2-1 : Schéma de principe d'un dépôt électrolytique où l'espèce métallique est sous forme cationique

Par définition, la cathode est l'électrode où la réduction des ions métalliques complexés ou non s'effectue. Les espèces métalliques peuvent être de manière générale sous la forme de cations, sous la forme neutre ou d'anions comme dans le cas de l'argent en milieu cyanure. Une seconde réaction cathodique concerne la réduction des protons (cf. Équation 2-1) au mur du solvant du bain électrolytique ; elle joue un rôle sur le rendement faradique du dépôt (cf. p.66) ainsi que sur le pH interfacial à l'électrode. Dans notre application industrielle, la cathode est le fil d'acier revêtu de laiton qui a subi un traitement de dégraissage et une attaque en milieu acide.



L'anode est l'électrode où se produit l'oxydation des espèces. L'oxydation peut être celle du solvant (oxydation de l'eau en milieux aqueux) ce qui provoque une diminution du pH et la

production de bulles de dioxygène (cf. Équation 2-2), celle d'espèces en solution (additifs...) ou celle du matériau de l'anode soluble (cf. Équation 2-3 – cas d'une anode de nickel).



2. Calcul de la masse électrodéposée ou dissoute

L'obtention de la quantité de métal dissous à l'anode ou de la quantité de métal électrodéposé à la cathode est liée à la valeur du courant, au temps d'immersion sous courant, aux caractéristiques du métal ou de l'alliage de métaux à déposer et au rendement faradique anodique (a_a) ou cathodique (a_c).

a. Rendement faradique

Pour une cellule galvanique, il existe le rendement faradique :

- anodique (a_a) donnant une indication de l'efficacité de dissolution du métal ou de l'alliage de métaux à l'anode.
- cathodique (a_c) donnant une indication de l'efficacité du dépôt du métal ou de l'alliage de métaux à la cathode.

Si la valeur du rendement faradique à l'électrode étudiée vaut 1, alors il n'y a pas de réaction parasite. Si la valeur du rendement faradique de l'électrode étudiée est strictement inférieure à 1, cela signifie qu'il y a présence d'une ou plusieurs réactions parasites (par exemple, cf. Équation 2-2 à l'anode et Équation 2-1 à la cathode). Plus ces réactions parasites seront conséquentes, plus cette valeur de rendement faradique sera faible.

D'un point de vue pratique, la mesure du rendement faradique peut être obtenue respectivement à l'anode et à la cathode en calculant le ratio de la masse mesurée de métaux dissous ou déposés par rapport à celle calculée.

b. Calcul

La quantité électrodéposée de métal à la cathode (m_c) et celle dissous à l'anode (m_a) sont directement proportionnelles au produit du courant et du temps d'après la loi de Faraday [1].

Équation 2-4

$$m_i = \frac{M \cdot a_i \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

M ($g \cdot mol^{-1}$) masse molaire du métal considéré

n nombre de moles d'électrons mises en jeu dans la réaction électrochimique de l'élément déposé ou dissous.

F (C/mol) constante de Faraday égale à 96 500 C/mol.

I (A) intensité du courant qui passe dans le circuit électrique

t (s)	temps de dépôt
m_i (g)	masse de métal déposé (si $i = c$) ou dissoute (si $i = a$)
a_i	rendement faradique cathodique (si $i = c$) ou anodique (si $i = a$)

Ce calcul de la masse est un bon indicateur pour évaluer le chiffrage d'un revêtement. Par contre, il n'indique pas les caractéristiques géométriques du dépôt.

3. Application au dépôt électrolytique d'un métal sur un fil

Ces caractéristiques permettent de fournir une approximation dimensionnelle du dépôt grâce au calcul de l'épaisseur moyenne. Pour cela, le dépôt est considéré comme uniforme. Cette uniformité peut être mesurée à l'aide d'une coupe métallographique du revêtement et peut être décrite à l'aide des pouvoirs de répartition et couvrant (cf. p.69).

a. Calcul de l'épaisseur moyenne

Le calcul de l'épaisseur moyenne de dépôt dépend de la forme géométrique du substrat. Un calcul rapide peut être obtenu si l'on peut considérer la surface à traiter du substrat comme pouvant être assimilée à une surface plane finie.

Dans le cas d'un traitement en continu sur un substrat de dimension semi-infini, le calcul de l'épaisseur sera abordé dans un second temps avec l'exemple du fil.

Cas d'un substrat assimilable à une surface finie et plane

Dans ce cas, le calcul de l'épaisseur moyenne du dépôt (e (μm)) peut être exprimé comme suit :

Équation 2-5

$$e = \frac{m_c}{A \cdot \rho} \cdot 10^4$$

La combinaison de cette Équation 2-5 avec l'Équation 2-4 donne :

Équation 2-6

$$e = \frac{M \cdot a_c \cdot I \cdot t}{A \cdot \rho \cdot n \cdot F} \cdot 10^4$$

A (cm^2) aire de la surface à revêtir

ρ ($g \cdot cm^{-3}$) masse volumique du métal électrodéposé

Cas du dépôt en continu sur du fil

Comme indiqué précédemment (cf. Chap. 1), le design de la ligne de production est confidentiel mais son principe peut être schématisé comme suit (cf. Figure 2-2).

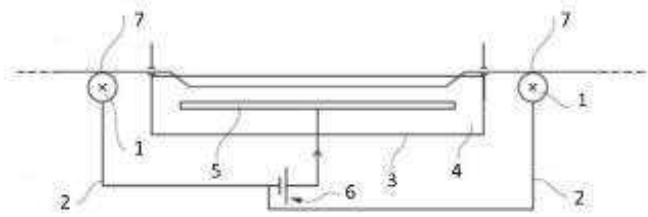


Figure 2-2 : schéma de principe des cuves de d'électrodéposition

Les éléments ou fonctions sont indiqués sur la Figure 2-2 à l'aide de numéros :

- 1 : rouleau d'entraînement du fil
- 2 : circuit électrique liant les rouleaux et la borne négative du redresseur
- 3 : cuve d'électrolyse
- 4 : bain d'électrodéposition
- 5 : anode soluble
- 6 : redresseur
- 7 : contact électrique entre le fil et les rouleaux

Ce choix de procédé en continu et de design a été poussé par la nécessité de traiter de grande longueur de fil (centaine de kilomètres). Dans ce cas, l'intensité varie le long du fil et donc aussi la densité de courant pendant un court laps de temps Δt . C'est donc l'intensité moyenne délivrée par le redresseur (notée I) qui est prise en compte en fonction du rayon du fil pour effectuer les calculs. Il est aussi important de signaler que la vitesse de défilement du fil dans la ligne (notée v), l'intensité I et le temps de séjour sont liés les uns aux autres pour un passage donné du fil dans la ligne.

Afin de déterminer l'épaisseur (e) obtenue à la sortie d'un module de dépôt pour un fil de rayon r , considérons une longueur ΔL qui a été immergée pour un laps de temps t correspondant au temps de séjour dans le bain considéré. Le volume déposé V est donc assimilable à un tube de section circulaire de rayon interne r , d'épaisseur e et de longueur ΔL .

La masse électrodéposée pendant ce temps t vaut donc :

$$\text{Équation 2-7} \quad m_c = \rho \cdot V = \rho \cdot \pi \cdot e \cdot (e + 2 \cdot r) \cdot \Delta L$$

En combinant cette Équation 2-7 avec l'Équation 2-4 à la cathode, l'équation suivante est obtenue :

$$\text{Équation 2-8} \quad 0 = e^2 + 2 \cdot r \cdot e - \alpha$$

avec l'Équation 2-9

$$\alpha = \frac{I \cdot M \cdot a_c}{\rho \cdot v \cdot n \cdot F \cdot \pi} > 0$$

et l'Équation 2-10 $v = \frac{\Delta L}{t}$

L'Équation 2-8 est une équation du second degré ayant 2 solutions :

$$\text{Équation 2-11} \quad e_1 = -r + \sqrt{r^2 + \alpha} > 0$$

$$\text{Équation 2-12} \quad e_2 = -r - \sqrt{r^2 + \alpha} < 0$$

Seule la solution positive est retenue. L'épaisseur moyenne a donc pour expression :

Équation 2-13

$$e = -r + \sqrt{r^2 + \frac{I \cdot M \cdot a_c}{\rho \cdot v \cdot n \cdot F \cdot \pi}}$$

Cette relation revêt un intérêt très pratique pour un opérateur sur la ligne de production. Elle relie en effet l'épaisseur désirée aux paramètres du fil (nature du dépôt : ρ et M , géométrie : r) et au rapport entre la cinétique électrochimique de dépôt donné par le terme $I \cdot a_c$ (I : courant délivré par le générateur, a_c rendement de la réaction de dépôt) et la vitesse de production du fil (v : vitesse de défilement du fil sur l'ensemble de la ligne).

Du point de vue de la productivité, l'intérêt est d'augmenter v . Or, l'épaisseur est fixée pour un diamètre de fil donnée. Il est donc nécessaire de maintenir la charge faradique appliquée au fil pour maintenir une épaisseur constante à rendement faradique cathodique constant. Cela revient à augmenter l'intensité moyenne corrélativement à un temps de séjour plus faible dans le bain électrolytique causé par une vitesse de défilement plus élevée.

b. L'uniformité du dépôt à la surface du substrat

Le pouvoir de répartition [1, 2] définit l'aptitude d'un bain à produire des dépôts uniformes sur une cathode dont les points de la surface sont inégalement distants de l'anode. Ce pouvoir de répartition peut être amélioré par la nature des sels (conductivité du bain), par la forme de la cuve, de la position et de la dimension des anodes, la géométrie des pièces à traiter (par exemple, le remplacement des angles vifs par des congés), la disposition de l'anode par rapport aux pièces (égale distance des pièces par rapport à l'anode) et la bonne répartition des lignes de courant sur les pièces à traiter. Ces points ci-dessus hormis la nature des sels sont liés à la conception de la machine d'électrodéposition et ne seront donc pas plus détaillés dans le cadre de ce travail (cf. Figure 2-2).

Quant au pouvoir couvrant, il se définit comme l'aptitude à couvrir le creux des pièces de dépôt, il se traduit d'un point de vue pratique par la densité de courant minimale nécessaire à la réalisation du dépôt.

Ces pouvoirs de répartition et couvrant peuvent aussi évoluer en fonction du choix de l'électrolyte et/ou des paramètres d'électrodéposition.

4. Choix du métal ou de l'alliage de métal à électrodéposer

Selon les caractéristiques souhaitées du dépôt et donc de l'utilisation de la pièce, il existe de nombreux métaux ou alliages de ces métaux pouvant être électrodéposés sur un substrat métallique. Les principaux métaux sont : le zinc, le cadmium, le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer, le chrome, l'étain, le plomb, l'indium, l'or, l'argent et les métaux platinoïdes (par exemple, le platine, le palladium et le rhodium).

L'application au fil abrasif nécessite :

- un dépôt assez dur pour retenir les diamants à la surface du fil pendant leurs sollicitations mécaniques lors de l'abrasion du silicium.
- un dépôt ne fissurant pas et ne se détériorant pas lorsque que la flexibilité du fil est requise (par exemple : le passage des poulies, le stockage sur des bobines...). Le dépôt doit donc être assez ductile avec une bonne adhérence sur le fil.
- Un dépôt électrolytique avec une cinétique très rapide afin de réaliser l'épaisseur désirée sur une longueur d'immersion ΔL la plus faible possible.
- Un dépôt à prix attractif. A caractéristiques comparables, le produit retenu sera le moins cher à acheter et à utiliser.

Les dépôts de faible dureté tels que ceux à base d'argent, d'or, d'indium, d'étain, de cuivre, de cadmium, de plomb et de zinc sont donc écartés. Il en va de même des dépôts cassants tels que ceux à base de platinoïdes, de plomb, de chrome et de zinc.

Il ne reste donc que les dépôts à base de nickel, de cobalt et de fer. Malgré le fort intérêt que peut représenter un dépôt à base de fer, le faible pouvoir de répartition et l'instabilité de ces bains engendrent de fortes disparités géométriques et mécaniques ne favorisant pas son choix par rapport à un dépôt à base de nickel dans le cadre de ce travail. Le dépôt de nickel est aussi préféré à celui du cobalt car les coûts du cobaltage sont plus conséquents que ceux du nickel alors que les caractéristiques sont similaires pour de faibles épaisseurs. A forte épaisseur, les dépôts de cobalt présentent généralement des tensions internes importantes.

5. Conclusion

Le dépôt électrolytique d'un métal ou d'un alliage de métaux sur un substrat nécessite d'être maîtrisé afin de connaître la masse de métal déposé et d'atteindre les caractéristiques géométriques spécifiques (épaisseur, uniformité du dépôt). Selon les propriétés mécaniques visées de la pièce et le coût du dépôt sur la pièce, le choix du métal ou de l'alliage de métaux à déposer varie. Dans le cadre de notre application, le métal de base retenu est le nickel.

II. Bains de nickel électrolytique

L'utilisation de ce type de bain a pour objectif de déposer un nickel pur ou un alliage à base de nickel sur une pièce. Selon les caractéristiques du dépôt, ce dernier modifie ou améliore certaines des caractéristiques de la pièce traitée. Afin d'obtenir le ou les changement(s) voulu(s), de nombreux bains ont été développés au cours du temps ayant pour base les bains décrits dans le Tableau 2-1 et le Tableau 2-2. L'objectif de cette partie est de déterminer le bain le mieux adapté à notre application du point de vue du procédé mais aussi des propriétés du dépôt obtenu. Après cette sélection, une étude comparative des données bibliographiques et des résultats expérimentaux est effectuée.

1. Applications

Les applications utilisant les bains de nickel électrolytique peuvent être classées en trois grandes catégories [1] :

- les applications décoratives

Elles ont pour objectif de donner un aspect attractif à la pièce en rendant par exemple sa surface polie miroir, brillante, semi-brillante ou mate tout en ayant une bonne tenue à la corrosion. Les bains au sulfate et/ou chlorure sont souvent employés à ces fins. Selon les caractéristiques recherchées, des additifs (cf. p.90) peuvent être ajoutés aux compositions de base (cf. Tableau 2-1).

Ce type de dépôt est utilisé par exemple dans l'industrie de l'automobile au sens large (voiture, moto, mobylette), la robinetterie, l'outillage et les articles de cuisine.

		Bain sulfate et/ou chlorure		
		Watts	Chlorure-sulfate	Tout chlorure
NiSO ₄ ,6H ₂ O	g _{sel} /L	225-410	150-225	X
	en g Ni métal/L	50-90	30-50	X
NiCl ₂ ,6H ₂ O	g _{sel} /L	30-60	150-225	225-300
	en g Ni métal/L	8-15	35-65	65-90
H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	30-45	30-45	30-35
pH		1,5-5,2	1,5-2,5	1-4
température	°C	50-70	40-55	50-70
densité de courant	A.dm ⁻²	1-10	2,5-15	2,5-10

Tableau 2-1: Gamme des bains de nickel à base sulfate-chlorure et tout chlorure [1, 2]

- l'électroformage

Ce procédé consiste à utiliser un mandrin sur lequel est réalisé un dépôt électrolytique épais d'un métal. Le dépôt et le mandrin sont ensuite séparés.

Chapitre 2

L'ancienne interface entre le dépôt et le mandrin du côté du dépôt devient donc une reproduction à l'échelle des dimensions de la surface du mandrin et de son état de surface. L'objectif de cette technique est par exemple la fabrication de moules pour des pièces industrielles de tailles et de formes variées telles que la production de pignon de tachymètres ou de pièces de structures aéronautiques.

Quant au bain utilisé à cet effet, le bain au sulfamate concentré semble le plus utilisé (cf. Tableau 2-2).

		Bain au sulfamate	
		classique	concentré
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	g _{sel} /L	250-450	550-650
	en g Ni métal/L	45-80	100-120
NiCl ₂ ·6H ₂ O	g _{sel} /L	5-30	5-15
	en g Ni métal/L	1-8	1-4
H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	30-40	30-40
pH		3,5-4,5	3,5-4,5
T°C	°C	40-60	max 60°C
densité de courant	A.dm ⁻²	5-20	1-20

		Bain au fluoborate
Ni(BF ₄) ₂	g _{sel} /L	220-480
	en g Ni métal/L	55-120
NiCl ₂ ·6H ₂ O	g _{sel} /L	0-15
	en g Ni métal/L	0-4
H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	15-30
pH		2-3,5
T°C	°C	35-70
densité de courant	A.dm ⁻²	3-30

Tableau 2-2 : Gamme des bains de nickel à base sulfamate et fluoborate [1, 2]

- les applications fonctionnelles

Elles ont pour objectif d'améliorer, voire de changer, les propriétés d'une pièce selon les caractéristiques du dépôt. Cette couche peut être constituée de nickel pur ou d'alliage de nickel. Par exemple, l'utilisation d'un nickel mat peut améliorer la tenue à la corrosion, la résistance à l'usure, ou encore modifier d'autres propriétés comme le magnétisme. Ces dépôts peuvent également contenir des particules modifiant les propriétés de surface de la pièce comme la résistance à l'abrasion. Il n'y a donc pas de composition de bain préférentiel pour ces applications. Son choix va dépendre grandement des propriétés du dépôt et de la productivité souhaitées.

Il paraît évident que l'électrodéposition réalisée dans le cadre de ce travail est à visée fonctionnelle. En effet, il s'agit d'électrodeposer une certaine épaisseur de nickel ou d'un alliage de nickel sur un fil afin de maintenir des diamants à sa surface pour améliorer ces propriétés abrasives.

2. Caractéristiques du dépôt

Les caractéristiques du dépôt peuvent être dans notre cas départagées en deux catégories : les caractéristiques géométriques (épaisseur moyenne du dépôt et son uniformité sur le substrat) et les caractéristiques mécaniques (dureté, ductilité, contraintes internes¹...). Ces caractéristiques sont intimement liées au bain utilisé mais aussi aux paramètres d'électrodéposition.

a. Choix de la famille de bain

Afin de définir le meilleur choix de bain pour notre application fonctionnelle, il est donc nécessaire de connaître les propriétés des dépôts obtenus avec les différentes familles de bain de nickel électrolytique (sulfate-chlorure, chlorure-sulfate, tout chlorure, fluoborate, sulfamate classique et concentré) mais aussi leurs impacts économiques (coût produit, productivité des bains, robustesse dans le temps, impact sur l'équipement...).

Relation entre caractéristiques géométriques, bains et productivité

Les caractéristiques géométriques dépendent du bain, des paramètres d'électrodéposition mais aussi de la géométrie du substrat à traiter. Dans le cadre de cette étude, le substrat est soit assimilable à une plaque plane de dimension finie, soit à du fil.

Selon les conditions opératoires, l'épaisseur moyenne électrodéposée dans ces deux cas peut être calculée facilement (cf. Chapitre 2.1.a).

Dans le cas du fil, le design de la machine a été conçu pour optimiser le dépôt sur la surface du fil immergé tout en facilitant le passage du courant (i.e. mise en place d'un mouflage) afin d'avoir la meilleure productivité. Ce type de design nécessite donc l'utilisation d'un bain contenant des ions chlorures pour dépassiver le nickel et donc assurer une bonne adhérence du dépôt lors de la reprise.

Dans le cas de l'électrodéposition de nickel sur du fil de diamètre 70 μ m ou 120 μ m sur une ligne de production de Thermocompact, l'intensité I , la vitesse de défilement du fil (noté v) et

¹ Un dépôt obtenu par voie chimique ou électrochimique agit mécaniquement sur le substrat. La nature de ce comportement peut être définie par les contraintes internes.

l'épaisseur sont étroitement liées pour un passage fixé du fil dans la ligne (cf. Figure 2-3) selon l'Équation 2-13.

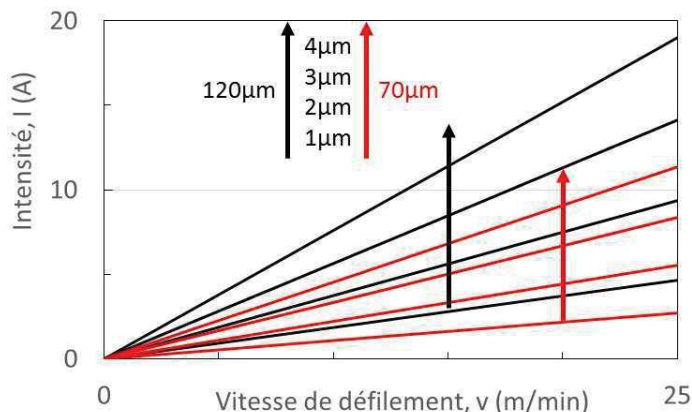


Figure 2-3: Intensité moyenne de courant en fonction de la vitesse de défilement à diamètre de fil fixé et épaisseur fixée théorique avec $a_c = 1$

La productivité de la ligne étant un critère important, l'augmentation de v est recherchée ce qui implique l'augmentation de l'intensité et donc de la densité de courant pour un substrat de rayon r , de longueur immergée fixée et une épaisseur demandée de dépôt. Selon le bain utilisé, la densité de courant maximale acceptable peut changer (cf. Tableau 2-1). Les bains les moins limitants sur cet aspect de densité de courant sont le bain au fluoborate et le bain sulfamate concentré (cf. Tableau 2-2) qui peuvent être utilisés avec une densité de courant allant jusqu'à 30 et 50 $A \cdot dm^{-2}$ respectivement en utilisant une agitation adaptée [3]. Au vu des densités de courant maximales théoriques des bains (cf. Tableau 2-1 et Tableau 2-2) et les données fournies par Figure 2-4, il est évident que l'utilisation de certains bains ne permettra pas de fonctionner avec des vitesses de défilement du fil v élevées.

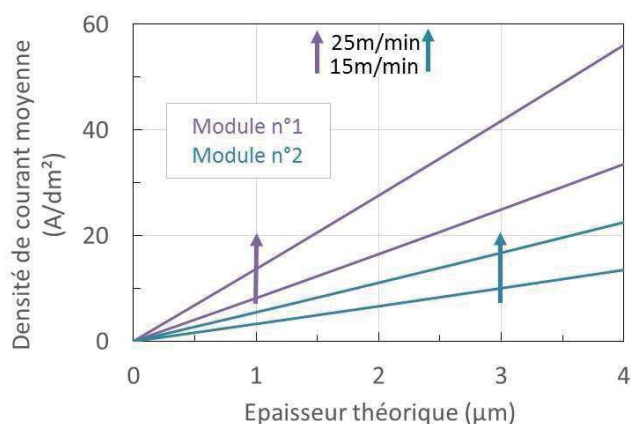


Figure 2-4 : Fil de diamètre 120 μm - Densité de courant moyen en fonction de l'épaisseur et de la vitesse de défilement selon les modules de dépôt avec $a_c = 1$

Cette relation $I - v - e$ (cf. Équation 2-13) est aussi liée au rendement faradique cathodique. Ce dernier varie dans des conditions standards de bain d'électrodéposition au nickel entre $0,90 < a_c < 0,97$ [1]. Dans des bains exempts d'additif organique, la diminution du rendement de 1 à approximativement 0,96 est liée à la consommation d'une faible quantité de

courant dans la réaction de formation du dihydrogène (cf. Équation 2-1). Une plus forte diminution de ce rendement α_c est mesurable dans des bains contenant des additifs organiques (exemple – cf. p.90). Il est donc nécessaire d'ajuster la relation $I - v - e$ présentée sous forme graphique (cf. Figure 2-3) selon le rendement faradique calculé et la nature du bain utilisé.

Quant au pouvoir de répartition (définition - cf. p.69) dans le cas de l'électrodéposition du nickel, il peut être amélioré :

- en baissant la densité de courant [1] ce qui revient à baisser l'intensité et donc la vitesse de production pour une épaisseur donnée (cf. Figure 2-3),
- en augmentant la conductivité ionique de la solution, le pH et la température [1].

Ces paramètres sont liés en grande partie à la composition du bain. Par exemple, les bains ayant une forte teneur en chlorure (bains tout chlorure ou bain chlorure-sulfate) ont une meilleure répartition du dépôt que les bains au sulfate en raison de leur plus forte conductivité [3].

Concernant le pouvoir couvrant (définition - cf. p.69), il peut être amélioré en utilisant par exemple un bain au sulfamate concentré plutôt qu'un bain au sulfamate classique [3].

Pour ce qui est des caractéristiques géométriques, du design de la ligne et de la productivité, le bain de sulfamate concentré semble donc le plus approprié à notre application. Mais avant de fixer le choix du bain, il est nécessaire d'aborder les caractéristiques des dépôts en fonction des types de bains utilisés.

Relation entre type de bain et caractéristiques mécaniques du dépôt

Des études ont été réalisées en grande quantité sur les dépôts issus des bains de type Watts et des bains au sulfamate mais plus rarement sur les dépôts issus de bain au fluoborate, tout chlorure et chlorure-sulfate. Mais Di Bari [1] indique que les propriétés des dépôts effectués à l'aide des bains de type Watts ont :

- des propriétés proches de ceux issus des bains au fluoborate. Mais la capacité corrosive des ions fluoborates à cause de leur hydrolyse générant des fluorures, est très élevée. Elle détériore les installations ce qui limite l'utilisation industrielle de ce type de bain à des niches spécifiques. Ce point bloquant écarte les bains au fluoborate pour notre application.
- des contraintes internes plus faibles, une dureté moins élevée et un dépôt moins lisse que ceux issus de bain tout chlorure et chlorure-sulfate². Or, la présence de fortes

² Le bain chlorure-sulfate permet d'avoir des propriétés entre celles du bain de Watts et du tout chlorure.

contraintes internes peut causer une fissuration du dépôt quand le substrat sera sujet à des sollicitations mécaniques (bobinage, passage sur des poulies...). Lacourcelle [2] va dans ce même sens en indiquant une mauvaise ductilité des dépôts issus des bains tout chlorure.

Type de Bain de nickel	pH	j	T	Dureté
		A.dm ⁻²	°C	Hv
Sulfamate	3,5 - 4,5	2,2 - 30	49 - 57	104 - 650
Fluoborate	1 - 4	3 - 15	30 - 70	125 - 300
Watts	1,1 - 5,2	0,75 - 15	30 - 70	113 - 560
tout chlorure	1,5 - 5,8	2,5 - 21,6	30 - 70	181 - 360

Tableau 2-3 : Gamme de dureté selon les bains et les conditions de bains [4]

Quant aux dépôts de nickel obtenus par des bains à base de sulfamate, il propose une plus grande gamme de dureté (cf. Tableau 2-3), des contraintes internes plus faibles [2, 4, 5] que ceux obtenus avec des bains de Watts et tout chlorure (cf. Figure 2-5). Son utilisation dans le cadre de notre application est donc le meilleur choix d'un point de vue des propriétés mécaniques du dépôt.

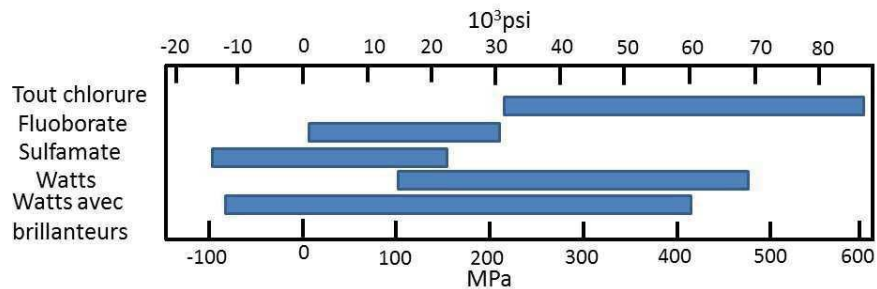


Figure 2-5 : Gammes des contraintes internes dans les dépôts obtenus avec quelques bains classiques de nickel [4]

Conclusion

Au vu du design de la machine (traitement en continu nécessitant une bonne reprise du dépôt sur lui-même), de la productivité (vitesse de défilement du fil le plus rapide possible), des caractéristiques géométriques du dépôt (épaisseur, uniformité) et de ces caractéristiques mécaniques (dureté, faibles contraintes internes et bonne ductilité), le bain de nickel le plus approprié d'après la littérature est celui au sulfamate concentré.

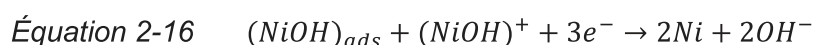
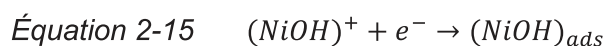
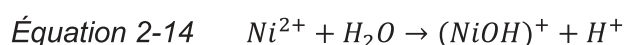
b. Rôle des constituants principaux du bain de nickel sulfamate

Les bains de nickel sulfamate sont des bains robustes et constitués de 3 sels généralement : le sulfamate de nickel hexahydraté ($Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 6H_2O$), de sels contenant des ions halogénures et de l'acide orthoborique (H_3BO_3) communément appelé acide borique. Chacun de ces constituants joue un rôle dans le mécanisme d'électrodéposition.

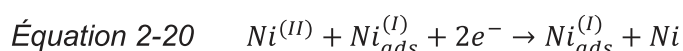
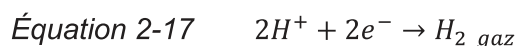
Le sulfamate de nickel hexahydraté

Comme les autres sels de nickel (le sulfate de nickel ($NiSO_4, 6H_2O$), le chlorure de nickel ($NiCl_2, 6H_2O$)...), le sulfamate de nickel hexahydraté s'ionise dans l'eau et libère des ions niqueleux Ni^{2+} indispensables aux mécanismes chimiques amenant à la formation du dépôt de nickel.

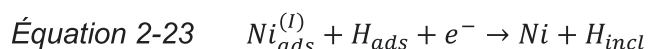
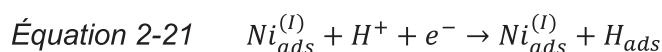
Epelboin [6] a proposé en 1971 un premier mécanisme de dépôt du nickel à partir de ces ions niqueleux dans un bain de Watts. Ce mécanisme repose sur la formation d'une espèce intermédiaire adsorbée à la surface cathodique. Cette espèce $(NiOH)_{ads}$ est supposée agir comme un intermédiaire consommé lors de la réaction de l'Équation 2-16.



Une dizaine d'année plus tard, Epelboin [7] apportent des modifications à ce mécanisme en gardant l'hypothèse d'une espèce adsorbée mais avec une généralisation quant à sa formulation en la notant $Ni_{ads}^{(I)}$. Il la définit comme étant plus ou moins solvatée et possiblement complexée (avec pour exemple, $(NiOH)_{ads}$). Ce principe de notation généralisé peut aussi s'appliquer au nickel présent dans le bain en le notant $Ni^{(II)}$. En effet, ce dernier peut également se trouver sous plusieurs formes plus ou moins complexées. Le mécanisme devient :



Et un complément à ce mécanisme est proposé pour les bains à bas pH ($2 < pH < 4$) où l'effet de l'hydrogène ne peut être cantonné à l'Équation 2-17.



Dans l'Équation 2-21, l'espèce intermédiaire joue un rôle de catalyseur. Quant à l'hydrogène adsorbé (Équation 2-21), il est consommé soit par désorption (Équation 2-22) soit par inclusion (Équation 2-23).

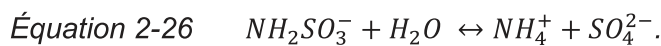
Dans les bains tout chlorure, Epelboin [7] note une différence de comportement et suggère la présence d'anions dans le mécanisme de dépôt du nickel. Chassaing [8] propose le mécanisme simple suivant en notant A^- l'espèce anionique :



L'espèce NiA_{ads} est formée par l'Équation 2-24 et la désorption de l'anion s'effectue lors du dépôt du nickel (cf. Équation 2-25).

Ces mécanismes d'Epelboin fondés sur la formation d'une espèce intermédiaire semblent généralement « acceptés » [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Dans le cadre du bain de sulfamate de nickel concentré, Tsuru [13] au vu de ces résultats suggère qu'une espèce intermédiaire similaire, $Ni_{ads}^{(I)}$, est adsorbée sur la surface cathodique pendant l'électrodéposition du nickel. Ce mécanisme semble donc être valable pour tous les bains à base de nickel.

Quant à l'anion sulfamate, il peut rapidement se détériorer dans certaines conditions d'utilisation se traduisant par son hydrolyse [1, 5] ce qui engendre une modification des propriétés du dépôt avec l'augmentation de la dureté et des contraintes internes :



Sa vitesse de décomposition augmente avec celle de la température mais aussi avec l'abaissement du pH et diminue avec la concentration en sulfamate [2]. De plus, il n'existe pas à l'heure actuelle de moyen simple pour retirer les ions ammoniums des bains au sulfamate.

D'un point de vue pratique, l'utilisation prolongée à un pH inférieur à 3 ou à une température au-delà de 70°C pour un bain au sulfamate est donc à éviter [1, 2].

Les ions halogénures

Dans les bains de nickel, les anodes solubles de nickel sont fortement utilisées dans l'industrie. Ces anodes ont tendance à se passiver à l'air libre comme dans les bains de traitement. L'ajout d'ion halogénure (Cl^- , Br^- , I^-) dans le bain en contact avec ces anodes permet de faciliter leur dissolution.

Dans des conditions standards de bain d'électrodéposition au nickel, le rendement faradique anodique vaut presque toujours $\alpha_a = 1$. Si son rendement chute³, cela signifie que la concentration en ion halogénure est trop basse dans le bain.

Quant au choix de l'halogénure et de sa concentration dans le bain, il dépend du coût du sel et de l'importance de modifier ou non les caractéristiques mécaniques telles que les contraintes internes et la fragilité du dépôt [2, 14].

L'ion halogénure le plus communément utilisé dans les bains est l'ion chlorure par ajout de chlorure de nickel hexahydraté ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) et sa concentration est de l'ordre de $15 g_{sel}/L$

³ Si $\alpha_a = 0$ est atteint, cela signifie que l'anode de nickel est totalement passivée.

dans les bains au sulfamate concentré (cf. Tableau 2-2). Pour des raisons de sécurité et d'environnement, la poudre de chlorure de nickel hexahydraté est remplacée par du chlorure de sodium ($NaCl$). Mais afin d'avoir une facilité de lecture toutes les valeurs en termes de concentration en chlorure seront indiquées en équivalence $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. L'apport de nickel provenant du chlorure de nickel sera considéré comme non significatif par rapport à celui du sulfamate de nickel pour un bain au sulfamate concentré (cf. Tableau 2-2). Il ne sera donc pas pris en compte.

L'acide orthoborique

L'acide orthoborique (H_3BO_3 , $pK_a(25^\circ C) = 9,23$) est souvent utilisé et défini comme un tampon pH. Or, le champ d'action de ce type de tampon est limité à $pK_a \pm 1$. Dans des bains de nickel au sulfamate ayant un $pH < 4,5$, il agit donc autrement.

Selon Pourbaix [15], l'acide orthoborique :

- est soluble jusqu'à 57,7 g/L à 25°C dans de l'eau
- se trouve principalement sous forme H_3BO_3 pour un $pH < 5$
- se polymérise en faible proportion si sa concentration en solution dépasse 6,2 $g_{H_3BO_3}/L$: Équation 2-27 $4H_3BO_3 \rightarrow HB_4O_7^- + 5H_2O + H^+$
- devient plus soluble avec l'augmentation du pH par la formation d'ion tétraborate $HB_4O_7^-$.

Or, le mécanisme d'électrodéposition du nickel (cf. p.77) consomme les ions H^+ proches de la surface cathodique. Le pH devrait donc augmenter localement favorisant la formation de $Ni(OH)_2$ et l'incorporation d'hydrogène dans le dépôt provoquant une augmentation forte des contraintes internes. Mais, les bains de nickel au sulfamate concentré (cf. Tableau 2-2) contiennent environ 30 $g_{H_3BO_3}/L$. L'augmentation du pH local causé par l'électrodéposition du nickel facilite donc la formation d'ions tétraborates $HB_4O_7^-$ (cf. Équation 2-27). Cette réaction passe par la formation également d'ions H^+ . Cette augmentation du pH local est donc temporisée par cette réaction (cf. Équation 2-27) et bloque la formation de $Ni(OH)_2$ et l'incorporation d'hydrogène dans le dépôt.

Ce résultat de blocage de la fluctuation du pH au niveau de la surface cathodique entraînant la non-incorporation de $Ni(OH)_2$ et d'hydrogène est constaté expérimentalement respectivement dans des bains de Watts et au sulfamate concentré [13, 16].

Conclusion

Chaque constituant du bain de nickel au sulfamate concentré décrit dans la littérature a un rôle primordial dans l'électrodéposition. L'absence d'un des constituants engendre une dégradation de la qualité du dépôt. Quant à l'utilisation du bain hors des gammes de la littérature (ex : pH, température), elle peut entraîner à long terme une détérioration du bain engendrant elle aussi une dégradation des propriétés du dépôt.

c. Propriété du nickel électrodéposé à l'aide de bain sulfamate concentré

Les propriétés du dépôt de nickel telles que la microstructure, la microdureté, la ductilité, l'adhérence et les contraintes internes peuvent aussi varier selon les valeurs des paramètres choisis dans la gamme fournie par la littérature (cf. Tableau 2-2 et p.75).

Microstructure

Le dépôt de nickel pur obtenu avec un bain de Watts ou au sulfamate a une structure cubique face centré (c.f.c.) [17, 18] avec des cristaux ayant une forte orientation {200} [13, 14, 17, 18].

Quant à la morphologie de surface, celles obtenues avec un bain de Watts et au sulfamate sont très proches d'après Saleem [19]. Elle est décrite comme constituée de nodules de type bloc ou pyramidal avec un bain au sulfamate [13, 14, 19] ou polyédrique avec des tailles de l'ordre de 2 à 8 μm avec un bain sulfamate ou de Watts [17, 18]. Mais cette morphologie de surface peut être modifiée selon les éléments présents dans le bain et les conditions d'électrodéposition.

Les conditions d'électrodéposition sont liées intimement à la densité de courant qui est en relation directe avec la surtension cathodique appliquée à l'électrode. Sachant que la surtension représente globalement la sursaturation à l'électrode pour des électrolytes concentrés en espèces électroactives, plus la densité de courant est grande et plus la sursaturation est importante. Dans ce cas, la fréquence de germination croît ce qui conduit dans le dépôt à des grains de petites tailles [20].

Inversement, une densité de courant faible implique une sursaturation moins importante et, par voie de conséquence, une fréquence de germination plus faible. Du point de vue de la microstructure du métal électrodéposé, les grains sont de tailles plus importantes et leur orientation cristalline est conditionnée par la vitesse de croissance des différents plans atomiques.

Les composés chimiques des bains (additifs) jouent un très grand rôle sur la morphologie et la texture des dépôts principalement par leur adsorption en fonction de la surtension, adsorption qui peut conduire à un blocage partiel de sites de nucléation et de croissance. Par exemple, l'adsorption préférentielle sur des plans d'orientation cristalline définis va bloquer la nucléation sur ces sites ; en conséquence, ce mécanisme va favoriser une orientation cristalline préférentielle à partir des autres plans cristallins dont la croissance se trouve ainsi facilitée. Un autre exemple est l'adsorption sur des sites à forte densité de courant causé par la rugosité de surface. Dans ce cas, l'additif va permettre de réduire la rugosité superficielle et aura un rôle de nivelant.

Dans notre cas, l'observation du dépôt réalisé sur du fil de diamètre d'âme 120 μm sur la ligne de production montre une morphologie de surface de type bloc (cf. Figure 2-6). Elle s'est formée dans le module n°2 avec les paramètres suivants : $e_{\text{module n}^\circ 2} = 3 \mu\text{m}$ et $v = 15 \text{ m/min}$ (i.e. avec une densité de courant moyenne de 10 A/dm^2 - cf. Figure 2-4).

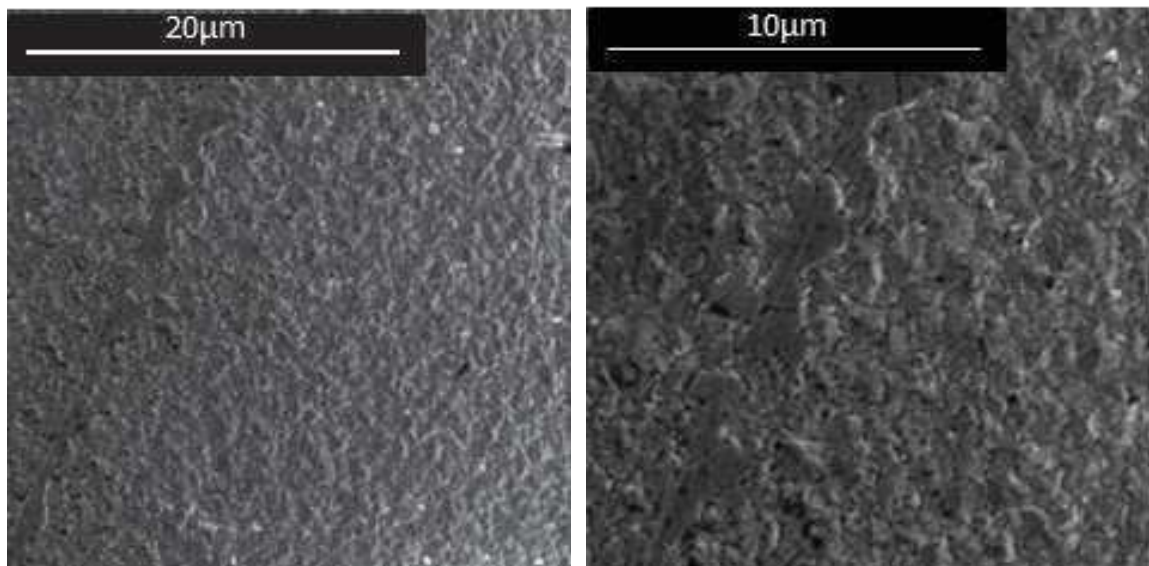


Figure 2-6 : Microstructure de surface du dépôt de nickel à la surface du fil L004 14-45-02 ($v = 15 \text{ m. min}^{-1}$ - $e_{\text{module n}^\circ 2} = 3 \mu\text{m}$ - 10 A. dm^{-2}) à 2 grossissements différents

Microdureté

Un dépôt de nickel pur obtenu avec un bain au sulfamate peut avoir une dureté comprise entre 100 et 650 Hv (cf. Tableau 2-3). Cette gamme étendue de dureté est possible grâce aux fluctuations envisageables des conditions opératoires du bain, i.e. la teneur de certains éléments dans le bain, le pH, la température et la densité de courant (cf. Figure 2-7).

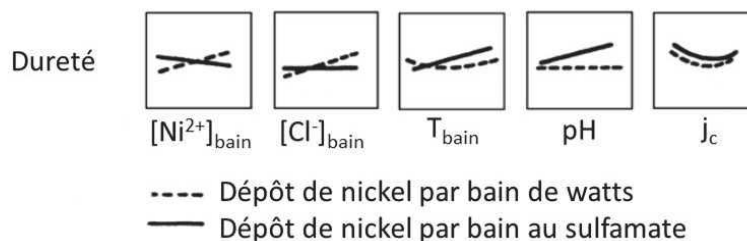


Figure 2-7 : Tendances qualitatives des conditions opératoires sur la dureté du dépôt de nickel électrodéposé à l'aide de bain de Watts et au sulfamate [1]

D'après cette Figure 2-7, l'ajout d'ions chlorure dans le bain ne modifie pas à priori la dureté. Afin de vérifier cette information proche des concentrations en ions chlorure dans les bains au sulfamate (cf. Tableau 2-2), deux concentrations ont été testées en bécher avec deux des bains de l'étude chlorure (15 et $40 \text{ g}_{\text{NiCl}_2,6\text{H}_2\text{O}}/\text{L}$ - cf. Tableau 2-4).

Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O	g Ni métal/L	100
NiCl ₂ .6H ₂ O	g sel/L	0 / 5 / 15 / 25 / 40 / 100
pH		3,5
température	°C	60
densité de courant	A/dm ²	8,4
épaisseur au centre	µm	20

Tableau 2-4 : Conditions opératoires de l'étude chlorure sur plaquettes

Les substrats utilisés sont des plaquettes rectangulaires et planes en laiton avec une des deux faces masquées. La microdureté des dépôts obtenus sur ces plaquettes est mesurée à l'aide du microduromètre Matsuzawa MMT-X7 équipé d'une pointe Vickers. Pour ces mesures, les échantillons sont préalablement enrobés, découpés et polis afin de présenter une section transversale du dépôt au niveau du centre de la plaquette. Les mesures sont effectuées avec une charge de 25 gf pendant 10 s. Ces mesures révèlent une légère tendance à l'augmentation de la microdureté en passant de 15 à 40 g/L de chlorure de nickel hexahydraté (cf. Figure 2-8) ce qui va à l'encontre des tendances indiquées pour des bains au sulfamate mais semble correspondre au comportement noté dans les bains de Watts (cf. Figure 2-7).

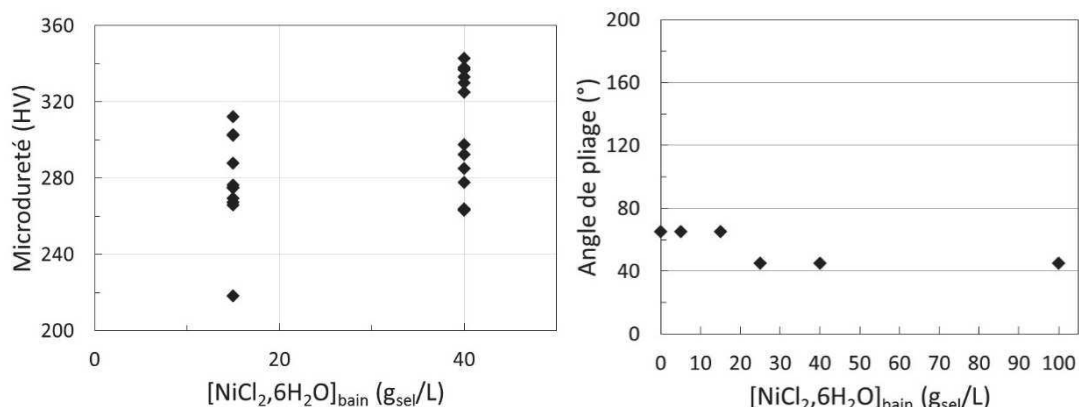


Figure 2-8 : Etude chlorure – A gauche, fluctuation de la microdureté en fonction de la concentration en chlorure de nickel hexahydraté dans le bain // A droite, valeur de l'angle de pliage lors de l'apparition des premières fissurations en fonction de la concentration en chlorure de nickel hexahydraté ajouté dans le bain

Quant à la mesure de la microdureté dans les conditions de production du fil, elle n'est pas envisageable avec une épaisseur de 4 µm. Afin de simuler la dureté de notre dépôt, la vitesse de ligne est diminuée et le temps de séjour est prolongé pour augmenter l'épaisseur déposée. Les consignes choisies sont $v = 8 \text{ m. min}^{-1}$, $e_{\text{module } n^{\circ}1} = 3 \text{ µm}$ et $e_{\text{module } n^{\circ}2} = 10,8 \text{ µm}$. Des échantillons de fil sont prélevés, enrobés, découpés puis polis afin d'obtenir des coupes métallographiques transversales des fils. Ces coupes sont ensuite légèrement attaquées au nital pour faciliter la distinction couche/âme. La microdureté des dépôts est mesurée à l'aide d'un microduromètre Matsuzawa MMT-X7 calibré avec une charge de 10 gf pendant 10 s. Pour chaque fil, deux sections sont analysées avec 12 empreintes par section (cf. Figure 2-9). Ces 24 mesures donnent une dureté comprise entre 340 et 530 Hv pour un dépôt de nickel

pur obtenu avec les consignes décrites ci-dessus et les conditions opératoires décrites ci-dessous (cf. Tableau 2-9). Elles sont ensuite représentées sous la forme de diagramme en boîte 10%-25%-50%-75%-90% (cf. Figure 2-26).

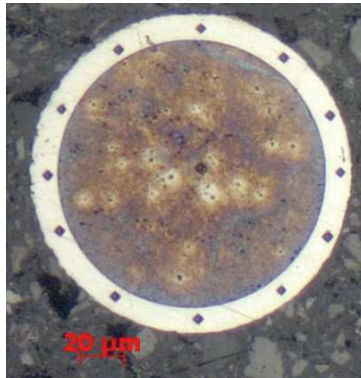


Figure 2-9 : Section d'un fil revêtu après l'étude de microdureté

Cette dureté peut aussi évoluer de manière significative en réalisant des traitements thermiques appropriés. Les essais préliminaires effectués sur du fil d'acier tréfilé au diamètre 0,12 mm et nickelé sur nos lignes ont engendré une très forte dégradation des propriétés mécaniques du fil. Cette piste d'évolution de la dureté a donc été abandonnée.

Ductilité

Cet aspect de ductilité ou de fragilité est peu abordé dans les publications mais bien connue des applicateurs. Les informations bibliographiques indiquent que l'augmentation de la teneur en ions chlorure [2] et la faible teneur ou l'absence d'acide borique [13] dans le bain augmente la fragilité du dépôt. En effet, Tsuru [13] montre qu'en absence d'acide borique, la fragilité du dépôt a entraîné sa fissuration même sans sollicitation ou déformation mécanique extérieure.

Afin de quantifier cette ductilité, un moyen est de repérer l'apparition des premières fissures lors de la déformation du dépôt. Pour cela un gabarit a été développé en interne (cf. Figure 2-10). Le test consiste à plier les plaquettes rectangulaires et planes en laiton servant de substrat de plus en plus sévèrement (0°, 20°, 30°, 45°, 65°, 90°, 125°, 165°). A chaque angle de pliage, le revêtement déposé uniquement sur une des deux faces est observé. A la première observation de fissuration, la valeur de l'angle est notée. Si aucune fissuration n'est observée avec l'angle maximal, la valeur arbitraire de 180° est utilisée pour les graphiques.

Au vu de la géométrie du substrat et de la composition de bain, les effets de bords sont conséquents lors de ces essais. C'est pourquoi, l'ensemble des observations et des mesures ont été réalisées au centre de ces plaquettes.

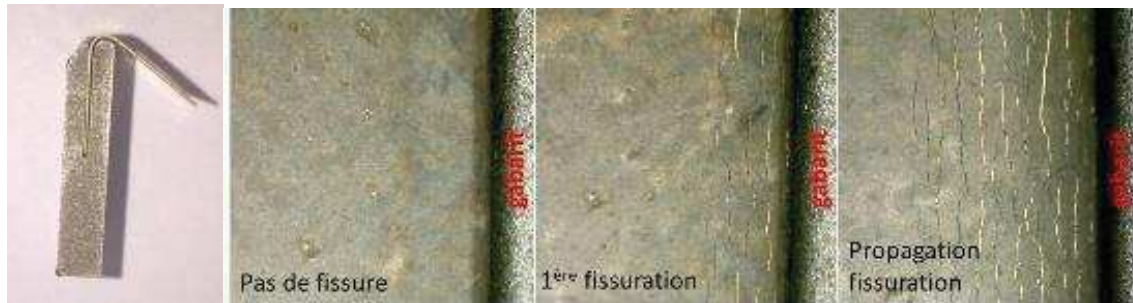


Figure 2-10: a- gabarit interne de pliage contenant une plaquette pliée à un angle de 125°

b- exemple d'évolution du revêtement au cours des différentes étapes de pliage

Au vu des informations sur l'impact de la teneur en chlorure, une série d'essais est effectuée avec les conditions décrites ci-dessus (cf. Tableau 2-4). Les résultats (cf. Figure 2-8) vont dans le même sens que les informations de Lacourcelle [2]. Pour une faible teneur de chlorure de nickel hexahydraté, le test de pliage ne permet pas de différenciation. Par contre elle révèle une légère diminution de la ductilité du dépôt en passant de 15 à 25 g/L de chlorure de nickel hexahydraté pour ensuite atteindre un plateau.

Adhérence

Cet aspect d'adhérence est peu abordé dans les publications mais bien connue des applicateurs. Cette adhérence du dépôt au substrat est testée indirectement lors des essais de pliage sur plaquette mais aussi lors des essais de traction et de torsion du fil en sortie de production. Le dépôt de nickel ne se décollant pas lors de ces essais, l'adhérence est jugée satisfaisante.

Contraintes internes

Dans le cas d'un dépôt de nickel, la valeur des contraintes internes peut être très variable selon le type de bains (cf. Figure 2-5) et les conditions opératoires. Une liste non exhaustive est fournie par Stein [21] : la densité de courant, la composition et la concentration des éléments, la concentration d'additifs organiques comme inorganiques, les concentrations d'impuretés, la température du bain, son agitation, le pH, la forme géométrique de la cellule, les anodes, le ratio de surface anode/cathode, la qualité du courant continu fournie et le substrat.

Parmi ces critères, certains ont été abordés dans des publications :

- la composition du bain de nickel [1, 2, 5, 13, 21, 22],
- l'acide borique [13],
- la nature et la concentration de l'halogénure présent dans le bain [1, 2, 14],
- l'impact de la densité de courant [1, 5, 13, 17, 21, 22, 23] (cf. Figure 2-11 et Figure 2-12),
- l'impact de l'épaisseur [5, 13, 14, 22],
- la température et le pH [1] (cf. Figure 2-12).

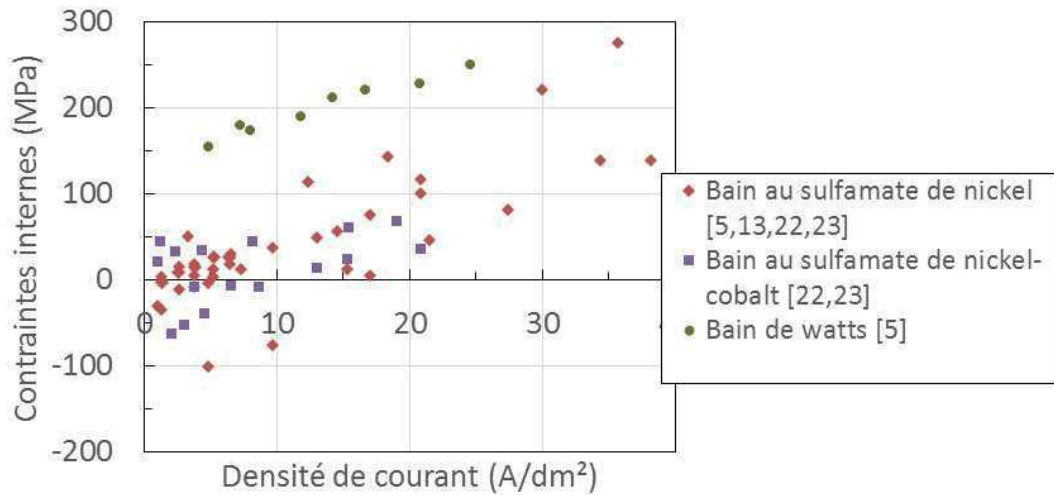


Figure 2-11 : Comparatif de l'évolution des contraintes internes en fonction de la densité de courant [5, 13, 22, 23]

L'ensemble de ces résultats montre aussi que l'obtention de contraintes nulles ou en tension ou en compression dépend fortement des conditions opératoires. Certains paramètres ont un impact avéré sur l'augmentation des contraintes internes comme :

- la diminution de l'épaisseur du dépôt,
- l'augmentation de la densité de courant,
- l'augmentation de la teneur en ions chlorure dans le bain.

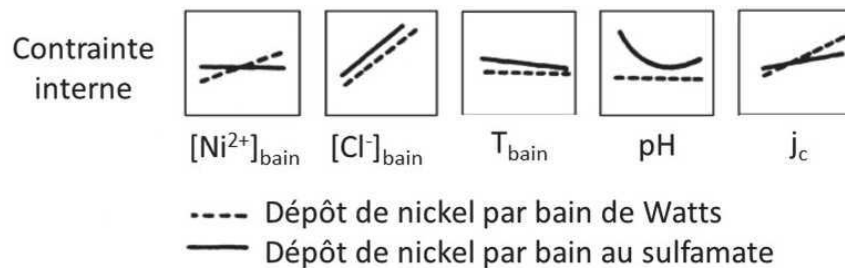


Figure 2-12 : Tendances qualitatives des conditions opératoires sur les contraintes internes du dépôt de nickel électrodéposé à l'aide de bain de Watts et au sulfamate [1]

Afin de mesurer les contraintes internes des dépôts obtenus dans le cadre de ce travail, plusieurs méthodes d'analyses existent [24] et sont envisageables telles que le contractomètre à spirale, les gauges de contraintes et les bandes flexibles. Pour ce travail, la méthode choisie est celle des bandes flexibles pour sa facilité d'utilisation et son faible coût économique.

Selon le bain et le dépôt à étudier, la bande varie de composition et de propriétés mécaniques. Pour un dépôt de nickel, les bandes d'analyse PN1194 (cf. Figure 2-13) de composition Cu-Fe servent de substrat. Elles sont composées de 2 lamelles permettant un dépôt sélectif sur une des 2 faces. Selon l'orientation extérieure ou intérieure du côté ayant le dépôt, le dépôt sera en tension ou en compression (cf. Figure 2-13).

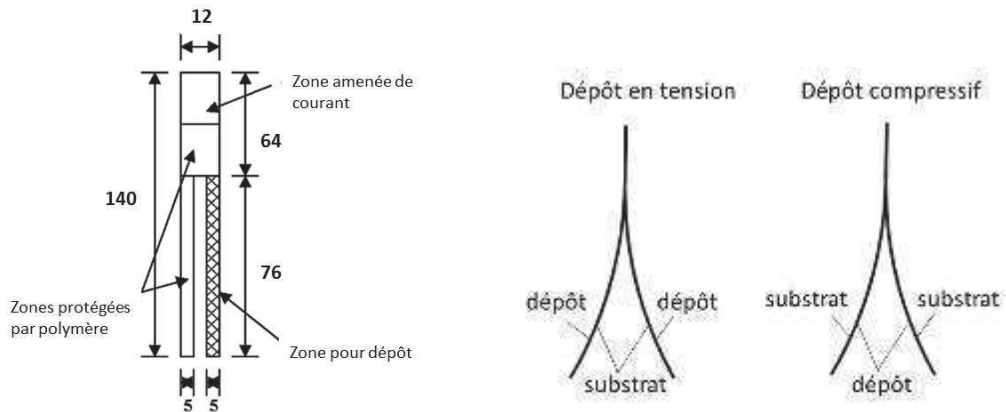


Figure 2-13 : a- Bande d'analyse PN1194 (cotations en mm) / b -Les 2 types de dépôt contraint

Afin de quantifier ces contraintes, Stoney puis Brenner ont proposé des formules permettant de transcrire en contrainte l'amplitude de l'écartement d'une lamelle à la fin de l'étape de dépôt par rapport à sa position d'origine [25, 26]. Si le dépôt est compressif, un signe négatif est ajouté devant la valeur obtenue. Et vice-versa si le dépôt est en tension, le signe est positif). La formule de Brenner engendrant le moins d'approximation de la valeur des contraintes internes est utilisée par la suite pour l'exploitation des données expérimentales :

Équation 2-28

$$\sigma = \frac{E_b \cdot t \cdot (t + R \cdot d)}{6 \cdot r \cdot d}$$

avec l'Équation 2-29

$$R = \frac{E_c}{E_b}$$

σ (MPa)	contrainte interne réelle
t (mm)	épaisseur du substrat
E_b (MPa)	module d'Young du substrat
E_c (MPa)	module d'Young du revêtement
d (mm)	épaisseur électrodéposée
r (mm)	rayon de courbure

Le rayon de courbure est relié à l'écartement de la lamelle noté a par l'Équation 2-30 qui est transcrit de manière graphique ci-dessous (cf. Figure 2-14) :

Équation 2-30

$$a = r \cdot \left[1 - \cos\left(\frac{L}{r}\right) \right]$$

L (mm)	longueur de la bande électrodéposée (76 mm sur la Figure 2-13)
--------	--

Chapitre 2

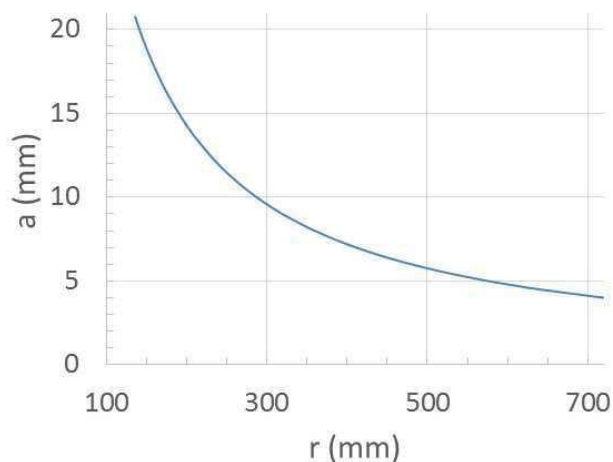


Figure 2-14 : Relation entre l'écartement de la lamelle (a) et le rayon de courbure (r)

D'un point de vue pratique, les bandes utilisées étant formées de deux « jambes », l'écartement entre ces deux « jambes » vaut donc $2a$. Cette distance est donc divisée par deux pour obtenir le rayon de courbure r par l'intermédiaire de la Figure 2-14 et/ou de l'Équation 2-28. Afin de réaliser un dépôt dans des conditions identiques sur les deux jambes des bandes PN1194, une cellule spécifique de test est utilisée. Elle se compose en son centre d'un support cathodique pour les deux lamelles flexibles de test et aux extrémités face aux zones de dépôt de deux plans anodiques (cf. Figure 2-15).

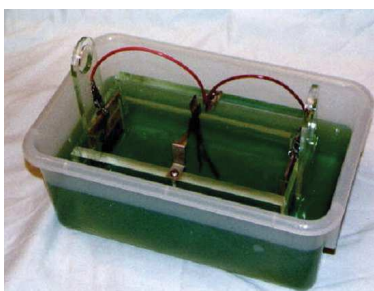


Figure 2-15 : La cellule de test dans un récipient plastique contenant un bain de nickel

Afin de cerner l'impact de la composition bain, du pH et de l'épaisseur de dépôt, une étude a été réalisée avec la cellule sur paillasse (cf. Tableau 2-5).

bain n°		A	B	C	
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O	g _{Ni métal} /L	100			
NaCl	assimilé g _{NiCl₂.6H₂O} /L	0	15		
H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	0		30	
pH		2			1,5 / 2 / 3 / 4
température	°C	55			
densité de courant	A/dm ²	8,9			
épaisseur théorique	µm	1 / 3			

Tableau 2-5 : Conditions opératoires de l'étude sur l'évolution des contraintes internes en fonction de l'épaisseur de la composition du bain et de son pH

Les résultats montrent :

- un dépôt en tension pour l'ensemble des essais

- une diminution des contraintes internes avec l'augmentation de l'épaisseur (cf. Figure 2-16 et Figure 2-17),
- une différence peu significative des contraintes internes en présence d'ions chlorure et d'acide borique dans le bain (cf. Figure 2-16), Ce résultat n'est pas en accord avec l'impact de l'augmentation de la teneur en chlorure dans un bain au sulfamate décrit ci-dessus (cf. Figure 2-12). La gamme d'étude (0 et 15 $g_{\text{assimilé NiCl}_2,6\text{H}_2\text{O}/L$) est sûrement trop peu étendue.

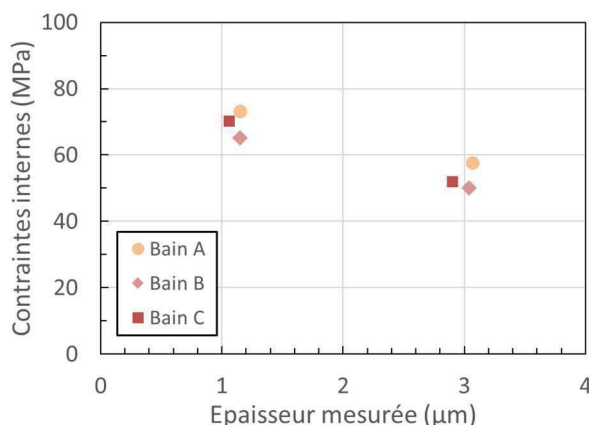


Figure 2-16: Contraintes internes (Équation 2-28) dans les conditions opératoires (cf. Tableau 2-5)

- une tendance à l'augmentation des contraintes internes avec la diminution du pH (cf. Figure 2-17). Ce résultat est en accord avec la tendance décrite ci-dessus (cf. Figure 2-12).
- une diminution du rendement faradique cathodique (perte d'environ 10%) signifiant l'apparition de réaction parasite pour les pH=2 et 1,5 (cf. Figure 2-17). Cela est mis en évidence grâce aux essais ayant pour cible théorique une épaisseur de 3 μm.
- des valeurs de contraintes comprises entre 40 et 80 MPa. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles trouvées dans la littérature pour une densité de courant de l'ordre de $9 A.dm^{-2}$ (cf. Figure 2-11). Mais les valeurs de la littérature sont majoritairement obtenues pour de plus fortes épaisseurs de dépôt ce qui expliquerait ce décalage.

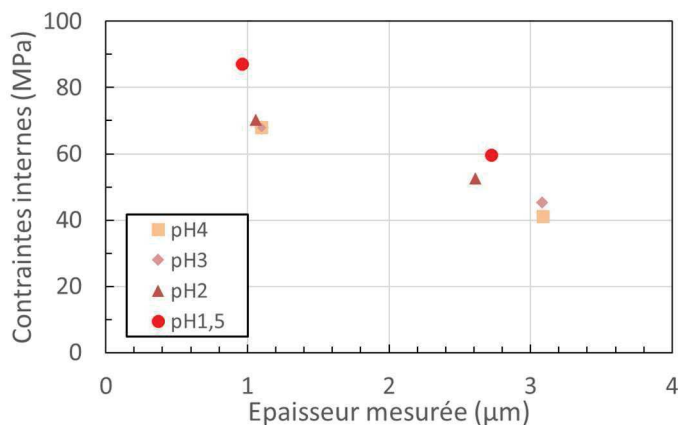


Figure 2-17: Contraintes internes (Équation 2-28) dans les conditions opératoires (cf. Tableau 2-5)

L'impact de la densité de courant sera abordé ultérieurement (cf. p.102). Quant à la température, elle n'a pas été étudiée.

Conclusion

Les informations bibliographiques fournissent de précieux renseignements sur l'impact des paramètres des bains de nickel sulfamate (composition des bains et concentration des éléments, pH, température, densité de courant...) sur les caractéristiques des dépôts telles que la morphologie de surface du dépôt, sa microdureté, sa ductilité, et ces contraintes internes. Les résultats obtenus ont confirmé ou non les tendances fournies par la littérature sur l'impact de certains paramètres et ont permis de connaître avec précision les caractéristiques des dépôts dans les gammes envisageables de production.

3. Conclusion

Les caractéristiques du dépôt de nickel sont très variables selon le choix du bain et des paramètres d'électrodéposition. D'après les caractéristiques souhaitées du dépôt, le design de la ligne de production et la productivité recherchée, le choix s'est porté sur un bain de nickel au sulfamate concentré.

La recherche bibliographique couplée avec des essais sur plaquette et sur ligne a permis de cerner l'impact des constituants de ce type de bain et des paramètres d'électrodéposition, sur les propriétés des dépôts envisageables dans le cadre de notre projet de production de fil abrasif.

Au vu des résultats obtenus, l'objectif suivant fixé est d'augmenter la dureté du dépôt afin de mieux tenir les particules abrasives tout en limitant la détérioration de la ductilité et l'augmentation des contraintes internes du dépôt.

III. Eléments d'addition

Afin d'atteindre les caractéristiques souhaitées du dépôt, le choix du type de bain, les paramètres de production sont prépondérants. Mais ces caractéristiques peuvent aussi varier par l'ajout d'un ou de plusieurs éléments dans le bain à des concentrations plus ou moins fortes.

1. Choix des éléments à ajouter

Les éléments modifiant les propriétés du dépôt peuvent être d'origine organique ou minérale.

a. Additifs organiques

Chaque additif organique utilisé dans un bain a un intérêt spécifique [1, 2, 3, 27] comme :

- la limitation de la piquuration avec l'ajout de 0,1 g/L de lauryl sulfate de sodium dans un bain acide.
- l'amélioration du pouvoir nivelant du dépôt, i.e. sa capacité à compenser les irrégularités de surface, par l'ajout de coumarine ou de butyne-diol 1,4.
 - o Le butyne-diol 1,4 est préférable à la coumarine car il ne se décompose pas en produit néfaste à la qualité du dépôt de nickel contrairement à la coumarine.
- l'atteinte d'une semi-brillance ou d'une brillance à l'aide des brillanteurs primaires (par exemple la saccharine, le dibenzène sulfonamide) et/ou secondaires (par exemple : le polyéthylène glycol, le formaldéhyde).
- l'augmentation de la dureté du dépôt avec l'ajout par exemple de paratoluène sulfonamide, ou de naphthalène trisulfonate de sodium.
 - o L'utilisation de ces agents incorpore du soufre dans le dépôt et le rend fragile si la température de recuit ultérieure atteint 200°C .

Ces éléments organiques sont difficilement contrôlables dans un bain, se détériorent en fabriquant des composés plus ou moins néfastes et peuvent diminuer de manière plus ou moins significative le rendement faradique aux électrodes. Quant au contrôle de leur impact sur le dépôt, il est aussi contraignant. Dans le cadre de cette étude, l'objectif étant d'avoir un bain robuste, fiable, facilement contrôlable et n'ayant aucun aspect visuel spécifique à atteindre, l'étude des additifs organiques a donc été écartée.

b. Eléments inorganiques

Ils ont pour avantage de ne former aucun produit de dégradation dans la solution et de ne pas se fragiliser à chaud du fait de l'absence de soufre dans le dépôt [2]. Selon l'élément utilisé

et sa concentration dans le dépôt, certaines propriétés du dépôt vont être modifiées par rapport à celle du nickel pur.

Les alliages les plus couramment utilisés sont : Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Sn, Ni-P, Ni-Co-P, Ni-Fe-P, Ni-Mn, Ni-Cr, Ni-In, Ni-Cu, Ni-Au, Ni-Zn.

Ces alliages vont servir par exemple pour des applications [27] :

- à haute température (Ni-Mo, Ni-W et Ni-Mn)
- électrique ou électronique (Ni-In et Ni-Au)
- sur des produits manufacturés nécessitant une brillance, une dureté élevée et une bonne résistance à la corrosion (Ni-Sn)
- nécessitant des propriétés magnétiques (Co-Ni, Ni-Fe, Ni-Co-P, Ni-Fe-P)
- nécessitant une augmentation de la dureté et/ou une non détérioration de la ductilité à chaud du dépôt (Ni-Co)

Le suivi de la teneur de ces éléments inorganiques dans un bain de nickel est facilement contrôlable par exemple par une analyse par spectrométrie d'absorption atomique ce qui leur apporte un grand intérêt par rapport aux agents organiques. Quant au contrôle de la teneur des éléments du dépôt, il peut être facilement réalisé par exemple par fluorescence X ou par microscope électronique à balayage (MEB) couplé d'un analyseur EDX.

Dans le cadre de ce travail, le principal intérêt de la formation d'un alliage de nickel est l'augmentation de la dureté du revêtement sans trop dégrader les autres propriétés mécaniques du dépôt. Le choix s'est donc porté sur l'alliage Ni-Co.

2. Alliages nickel – cobalt réalisés pour la thèse

L'étude des alliages nickel-cobalt se décompose en deux étapes. La première s'intéresse à la réalisation du codépôt Ni-Co par voie électrolytique et de ses spécificités, et la seconde aborde les propriétés de ces alliages.

a. Le codépôt de nickel et de cobalt par voie électrolytique

Les alliages de nickel-cobalt s'obtiennent par le codépôt de nickel et de cobalt. Le choix du sel de cobalt à utiliser (base chlorure ou sulfate, ou sulfamate) dépend de la nature du bain de nickel. Ces sels de cobalt sont très solubles dans l'eau comme ceux du nickel.

En ajoutant du cobalt au bain de nickel, le bain contient donc deux métaux sous forme d'ions. Or, pour le codépôt de deux ions métal, l'ion métal le plus noble se dépose généralement de manière préférentielle. D'après les potentiels d'oxydo-réduction de ces deux éléments, le nickel est très légèrement plus noble que le cobalt (cf. Tableau 2-7). Le dépôt simultané des deux éléments est donc réalisable. L'intérêt se porte donc sur l'impact de l'ajout

de cobalt sur le calcul de l'épaisseur électrodéposée et ensuite sur la relation entre le ratio nickel-cobalt du bain et celui du dépôt.

Impact de l'ajout de cobalt sur le calcul de l'épaisseur

symbole	unité	élément	
		Ni	Co
n		2	2
M	g.mol ⁻¹	58,693	58,933
ρ	g.cm ⁻³	8,90	8,86

Tableau 2-6: Valeurs des grandeurs liées aux métaux déposés [28]

D'après le nombre de valence de ces ions, la masse molaire et la masse volumique de ces éléments (cf. Tableau 2-6), le calcul de l'épaisseur moyenne d'un dépôt d'un alliage de nickel-cobalt sur un substrat donné n'est donc pas impacté de manière significative par la présence plus ou moins conséquente du cobalt. Le calcul de l'épaisseur moyenne par mesure de la masse peut être même assimilé à celui d'un dépôt de nickel pur.

Ratio nickel-cobalt du bain par rapport à celui du dépôt

Le cobalt étant ajouté comme élément d'addition, sa concentration dans le bain est bien plus faible que celle du nickel. Le rapport Co/Ni dans le bain est souvent de l'ordre de 1/100 à 1/20. Il devrait donc en être de même du ratio Co/Ni si le codépôt était normal [29] mais les résultats expérimentaux de la littérature [17, 18, 29, 30, 31, 32, 33, 34] montrent un codépôt anormal entre le nickel et le cobalt, i.e. le métal préférentiellement déposé est le moins noble des deux (cf. Tableau 2-7). Ce comportement est aussi observé pour les codépôts suivants : Ni-Fe, Co-Fe, Fe-Zn et Ni-Zn [12, 29].

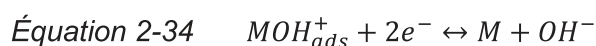
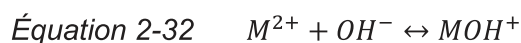
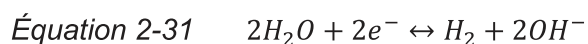
couple M ²⁺ /M	Ni ²⁺ / Ni	Co ²⁺ / Co	Fe ²⁺ / Fe	Zn ²⁺ / Zn
V _{ESH}	-0,25	-0,28	-0,45	-0,76

Tableau 2-7 : Potentiels d'oxydoréduction des métaux sujets aux codépôts anormaux [35]

Mécanismes expliquant les codépôts anormaux

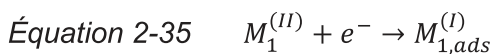
Afin d'expliquer ce phénomène, 2 mécanismes sont indiqués par Orinakova [12] :

- Le premier est fondé sur la formation et l'adsorption d'ions métalliques hydroxylés.

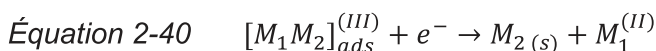
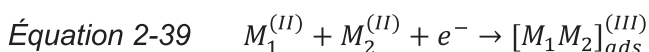


Dans notre cas (M étant le nickel ou le cobalt), Bai [34] indique une capacité d'adsorption plus élevée du $CoOH^+$ par rapport au $NiOH^+$ pour expliquer le codépôt anormal de l'alliage Ni-Co.

- Le second s'appuie sur les données expérimentales de Zech [36] sur les codépôts anormaux des alliages Fe-Ni, Fe-Co et Ni-Co utilisant des bains sulfates. Le modèle suggéré est le suivant :



Et en parallèle de ces réactions,



Dans notre cas, M_2 est le cobalt et M_1 est le nickel. Le nickel servirait donc de catalyseur au dépôt de cobalt (cf. Équation 2-39 et Équation 2-40).

Quantification du ratio Ni-Co du bain par rapport à celui du dépôt

Afin de quantifier la relation entre le cobalt et le nickel, le ratio suivant est utilisé :

Équation 2-41

$$\%_{wt}Co = 100 \cdot \frac{m_{Co \text{ métal}}}{m_{Co \text{ métal}} + m_{Ni \text{ métal}}}$$

D'après les renseignements regroupés par Brenner [29], quel que soit le type de bain utilisé (bains de nickel sulfamate, sulfate, chlorure et sulfate-chlorure (i.e. bain de Watts)), le codépôt anormal est constaté et assimilable aux trois courbes notées ici Brenner1, Brenner2, Brenner3 (cf. Figure 2-18).

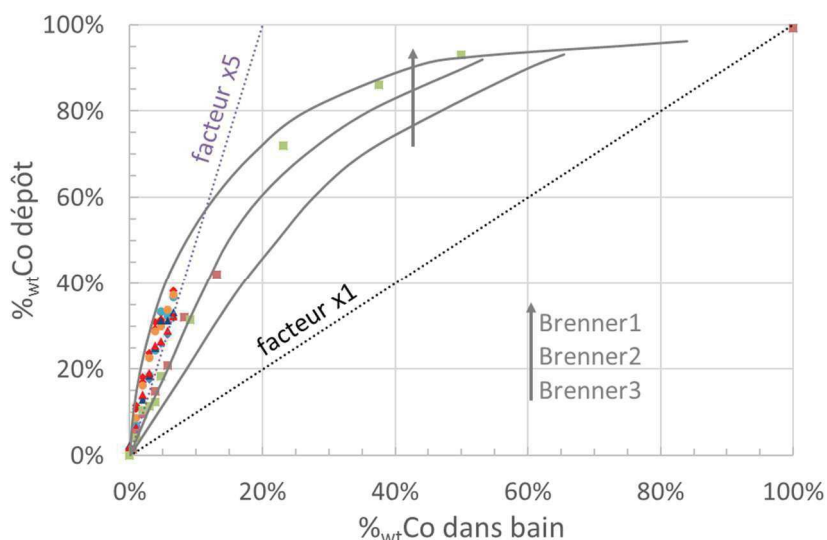


Figure 2-18 : $\%_{wt}Co$ dans le dépôt en fonction de celui dans le bain. – comparatif entre Brenner [29] (courbes pleines grises) et les résultats obtenus lors de ce travail (points colorés).

Afin de quantifier le ratio $\%Co_{bain}$ lors de ce travail, un spectromètre d'absorption atomique est utilisé pour la teneur en cobalt et un dosage colorimétrique pour la teneur en nickel. Quant

au ratio %Co_{dépôt}, il peut être obtenu à l'aide d'une fluorescence X Fisher-XDAL ou d'un microscope Electronique à Balayage (MEB) Leo S440 couplé à un analyseur EDX (cf. Tableau 2-10). L'ensemble des résultats obtenus lors de ces travaux sont regroupés sur la Figure 2-18 (points colorés) et montre une bonne concordance avec les résultats de Brenner [29]. Ces résultats expérimentaux sont issus de deux types d'essais décrits plus précisément ci-dessous :

- Le premier est réalisé en béccher avec pour substrat des plaquettes rectangulaires et planes en laiton avec une des deux faces masquées. Deux séries de tests (cf. Tableau 2-8) ont été effectuées et les résultats (cf. Figure 2-24 et Figure 2-25) concordent avec les données compilées de Brenner [29]. Pour un ratio %_{wt}Co_{bain} < 20%, les deux séries donnent des résultats concordant avec la courbe Brenner2. Pour les essais de la série 1, les résultats concordent avec la courbe Brenner3 pour un ratio %_{wt}Co_{bain} > 30% (cf. Figure 2-24) et se situent entre les courbes Brenner2 et Brenner3 pour un ratio 20% < %_{wt}Co_{bain} < 30%.

Concernant les paramètres des conditions opératoires des séries n°1 et 2 (cf. Tableau 2-8) sur la relation entre les ratios %_{wt}Co_{bain} et %_{wt}Co_{dépôt} pour %_{wt}Co_{bain} < 10%, elles ont des impacts soit se neutralisant soit non significatifs. La modification de l'un de ces paramètres (teneur en chlorure dans le bain, densité de courant, épaisseur) indépendamment des autres n'ayant pas été effectuée, aucune conclusion sur l'impact de ces paramètres sur cet aspect ne sera faite.

série n°		1	2
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O	g Ni métal/L	100	100
NaCl	g assimilé NiCl ₂ .6H ₂ O/L	0	25
Co(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O	g Co métal/L	0 / 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 10 / 30 / 60 / 100	0,5 / 1 / 2 / 4 / 6 / 9
pH		3	3,5
température	°C	50	50
densité de courant	A/dm ²	20	8,2
épaisseur au centre	µm	10	20

Tableau 2-8: Conditions opératoires des deux séries d'essais sur plaquette dans un bain au sulfamate

- Le second est réalisé sur une ligne de production avec pour substrat du fil de diamètre d'âme 120µm et des compositions fixées (cf. Tableau 2-9). Comme les études sur plaquettes, les résultats obtenus sur ligne sont encadrés par les courbes Brenner2 et Brenner3 (cf. Figure 2-18).

Chapitre 2

		module 1	module 2
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O	g _{Ni métal} /L	95-110	
NaCl	assimilé g _{NiCl₂.6H₂O} /L	15-20	
H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	20-30	
Co(NH ₂ SO ₃) ₂ . 4H ₂ O	g _{Co métal} /L	0 / 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6 / 7	
pH		2	3
Température	°C	55	55

Tableau 2-9 : Composition bain lors de l'étude cobalt sur ligne

Afin de quantifier l'impact des méthodes de mesures, un comparatif est effectué. Les résultats obtenus montrent une même tendance d'évolution du ratio %Co_{dépôt} en fonction du ratio %Co_{bain}. Par contre, un léger décalage entre les valeurs est observé (cf. Figure 2-19). Ce décalage peut être imputé aux différences d'analyse entre ces deux méthodes (cf. Tableau 2-10).

moyen	localisation géographique	type de contrôle	pénétration théorique	précision mesurée
Fluorescence X	interne à TC	globale	~ 20µm	1%
MEB équipé d'une micro-analyse X	externe à TC	ponctuel	~ 1µm	1%

Tableau 2-10: Tableau comparatif entre deux moyens d'analyse de dépôt à disposition

Quant à la fluorescence X, on observe un décalage entre le résultat obtenu à 25 m/min avec une consigne de 4,6 µm d'épaisseur et à 8 m/min avec une consigne de 13,8 µm d'épaisseur. Les hypothèses formulées expliquant ce décalage d'environ 5% du ratio %Co_{dépôt} sont :

- la plus grande quantité de dépôt dans la zone d'analyse de la fluorescence X pour l'essai à 13,8 µm,
- le temps de séjour dans le bain plus conséquent pour l'essai à 13,8 µm,
- la diminution du signal du fer pour l'essai 13,8 µm,
- l'augmentation de la densité de courant dans le module n°2 pour l'essai 13,8 µm.

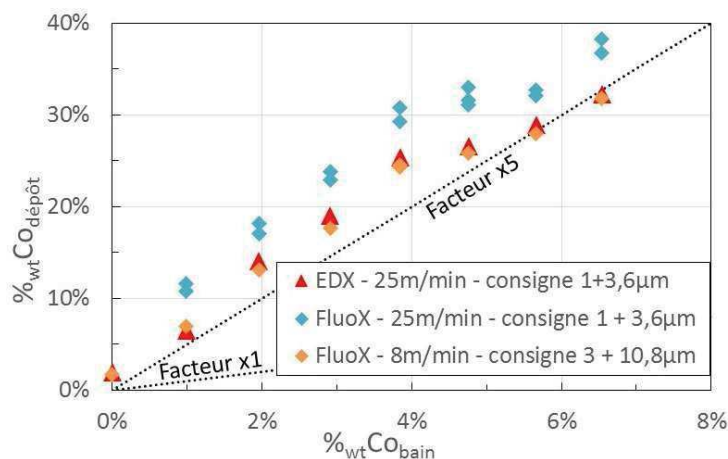


Figure 2-19 : Comparatif de mesure entre 2 techniques

Chapitre 2

Quant à l'augmentation de la vitesse de production pour une consigne d'épaisseur fixée, elle engendre une augmentation de la densité de courant et une diminution du temps de séjour du fil dans les bains. Ce changement diminue le ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ de 2 à 5% pour un ratio $\%_{wt}Co_{bain}$ donné (cf. Figure 2-20) et une augmentation de 16 à 25 m.min⁻¹.

Au vu de ces résultats (cf. Figure 2-19 et Figure 2-20), la diminution de la densité de courant semble donc légèrement impacter une augmentation du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ pour un $\%_{wt}Co_{bain}$ donné.

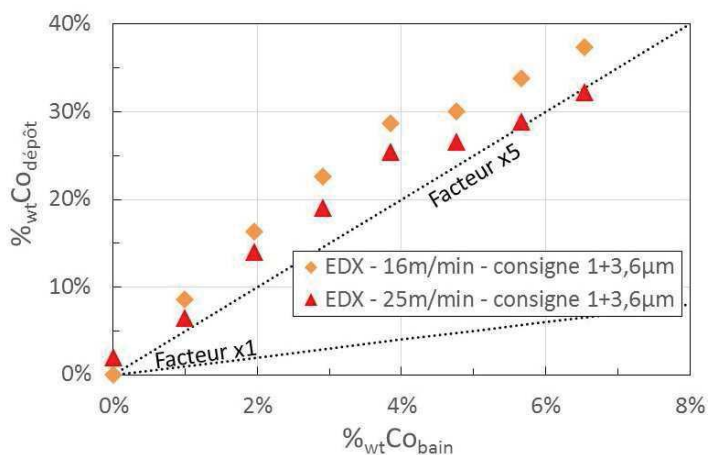


Figure 2-20 : Impact de la vitesse de ligne sur le ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$

Quant à l'évolution du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ entre les deux modules, la tendance est similaire à 16 m/min (graphique non fournie) et à 25 m/min (cf. Figure 2-21). Le $\%_{wt}Co_{dépôt}$ du module n°1 est très proche de celui du module n°2 malgré les différences de conditions opératoires (densité de courant, temps de présence dans le bain, épaisseur déposée, pH...) et de design de la cuve. Le ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ n'est donc que faiblement impacté par la réalisation du dépôt en deux modules aux caractéristiques distinctes.

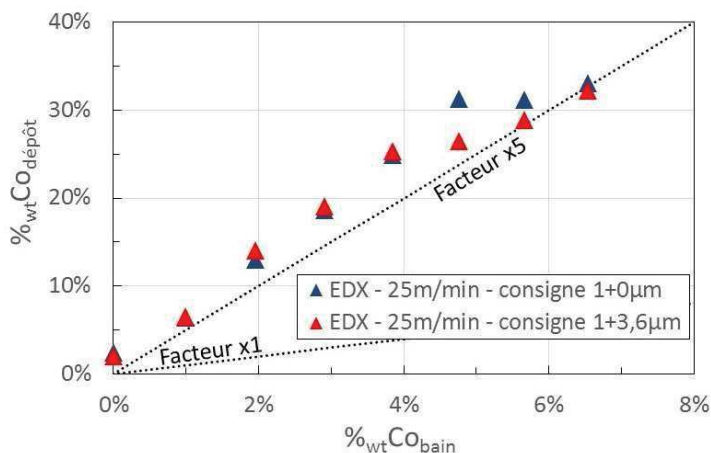


Figure 2-21 : Impact des modules n°1 et n°2 sur le ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$

Conclusion

Le dépôt de nickel-cobalt ne change pas de manière significative le calcul de l'épaisseur électrodéposée. Par contre, les résultats obtenus lors des essais plaquettes en bécher et lors des essais sur fil avec la ligne de production montrent un comportement au dépôt anormal entre le nickel et le cobalt. Ces résultats sont en accord avec la littérature et particulièrement par rapport aux données compilées par Brenner [29].

Les essais sur fil ont aussi montré l'impact du moyen d'analyse sur la mesure du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$, une teneur constante en fonction de l'épaisseur malgré les changements de conditions entre les deux modules de dépôt (cf. Figure 2-21). Quant à la diminution de la densité de courant, elle semble légèrement impacter une augmentation du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ pour un $\%_{wt}Co_{bain}$ donné.

b. Propriétés des alliages nickel-cobalt électrodéposés

En gardant à l'esprit la relation entre les ratios $\%_{wt}Co_{bain}$ et $\%_{wt}Co_{dépôt}$, l'intérêt se porte maintenant sur l'impact de la valeur du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ et des conditions opératoires sur les propriétés du codépôt telles que la microstructure, la microdureté, la ductilité, l'adhérence, les contraintes internes et la résistance à l'abrasion.

Microstructure

Selon la proportion de cobalt dans le bain, la morphologie et la microstructure évoluent. Dans un bain de Watts, Wang [18] décrit trois grandes étapes :

- De 0 à 49 $\%_{wt}Co_{dépôt}$, la structure est c.f.c. comme pour le dépôt de nickel pur. Par contre, la proportion d'orientation (111) par rapport au (200) augmente avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Quant à la texture cristallographique, elle est polyédrique avec une taille de grain diminuant avec l'augmentation de la teneur de cobalt dans le dépôt.
- De 49 à 81 $\%_{wt}Co_{dépôt}$, la maille cristalline reste c.f.c. jusqu'à 66 $\%_{wt}Co_{dépôt}$ puis elle fait place à un mélange de structure c.f.c. et h.c. Quant à la texture polyédrique, elle fait place vers 49 $\%_{wt}Co_{dépôt}$ à des amas de grains sphériques empilés les uns sur les autres de taille quasi-équivalente. La taille de ces grains sphériques augmente avec la teneur en cobalt jusqu'à 81 $\%_{wt}Co_{dépôt}$.
- Au-delà un changement radical s'opère, la maille est h.c. avec une très forte texture (002) avec des pics prononcés (100) et (110). Quant à la texture, elle est ramifiée avec des grains aciculaires. Cela correspond aux observations conventionnelles d'un revêtement de cobalt électrodéposé.

Quant au bain au sulfamate, des observations moins complètes ont été effectuées [17] mais elles concordent avec celles de Wang [18].

Lors des essais sur ligne de l'impact du cobalt, la surface des fils produits dans ces conditions (cf. Tableau 2-9) a malheureusement subi une dégradation superficielle de la surface par des frottements lors de leur production rendant l'analyse morphologique de surface inexploitable. Par contre, l'observation d'un fil ayant des diamants à sa surface permet de préserver la surface du fil de ces frottements. C'est pourquoi le fil diamanté issu de l'essai L004 15-16-01 (cf. Figure 2-22) a été analysé au microscope électronique à balayage couplé à un analyseur EDX loin des diamants présents à sa surface pour se dédouaner de leurs impacts potentiels. L'analyse donne un ratio de $36\%_{wt}Co_{dépôt}$ et montre une structure de type bloc de dimensions inférieures au micron ce qui est en accord avec les résultats de Golodnitsky [17] pour une teneur similaire de cobalt dans le dépôt.

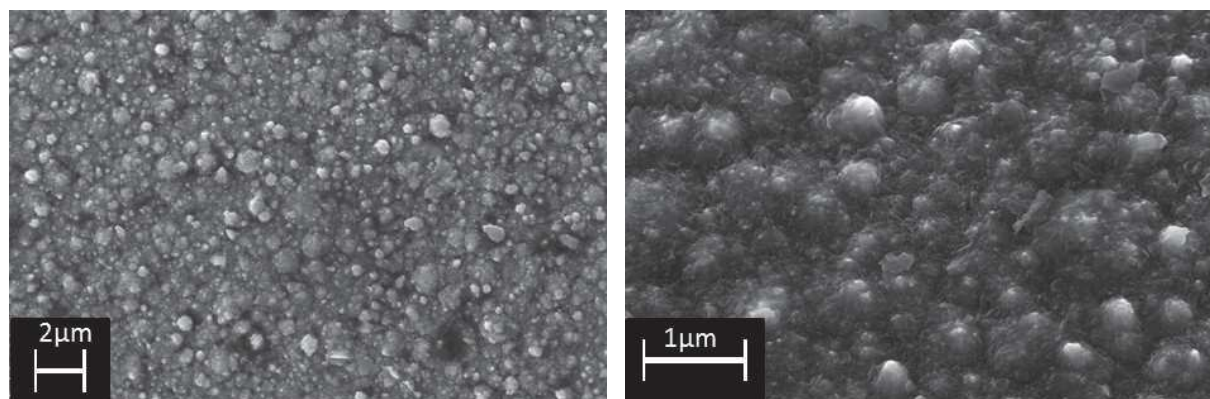


Figure 2-22 : Observation MEB en mode électrons secondaires - L004 15-16-01 - Morphologie de surface d'un dépôt ayant pour ratio $\%_{wt}Co_{dépôt} = 36\%_{EDX}$ et $40\%_{FluoX}$ obtenue avec les conditions opératoires suivantes : $v = 16 \text{ m. min}^{-1}$ - consigne 1 + $3,6 \mu\text{m}$ - $\%_{wt}Co_{bain} = 4,5\%$

Microdureté

L'ajout intentionnel de cobalt dans un bain est un procédé connu dans la littérature [2, 4, 17, 18, 23, 32, 37] pour durcir un dépôt de nickel. Quant à l'impact du type de bain sur l'évolution de la microdureté en fonction du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$, elle n'est pas significative au vu des résultats de [18, 23, 32] (cf. Tableau 2-11 et Figure 2-23).

Bain au sulfate- chlorure					Bain au sulfamate			
	unité	[18]	[32]	[37]		unité	[17]	[23]
NiSO ₄ ,6H ₂ O	g _{sel} /L	200	250	300	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ,4H ₂ O	g _{sel} /L	165 -390	600
	g _{Ni métal} /L	45	56	67		g _{Ni métal} /L	30-70	110
équivalence NiCl ₂ ,6H ₂ O	g _{sel} /L	40	30	50	équivalence NiCl ₂ ,6H ₂ O	g _{sel} /L	8,5	10
H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	30	40	40	H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	21	40
CoSO ₄ , 6H ₂ O	g _{Co métal} /L	0 - 80	0 - 4	0 - 2,5	Co(NH ₂ SO ₃) ₂ , 4H ₂ O	g _{Co métal} /L	2,3 - 35	0 - 20
surfactant		oui	oui	oui	surfactant		non	non
pH		4	3,5	3 - 5	pH		2 ou 5	3,5-4,5
Température	°C	45	30	45	T°C	°C	55	45-70
densité de courant	A.dm ⁻²	3	1	1 - 5	densité de courant	A.dm ⁻²	5 ou 15	4-30

Tableau 2-11 : Tableau comparatif de la composition des bains

Par contre, Golodnitsky et Wang [17, 37] expriment leur microdureté en Pascal (GPa ou MPa). Après conversion en unité Vickers ($1 \text{ HV} \approx 0,1891 \text{ MPa}$), les valeurs de microdureté

donne 945 HV pour du nickel pur et 993 HV pour un alliage de Ni-Co obtenue avec 2,5 g/L de Co dans le bain pour Wang [37]. Ces fortes valeurs de dureté du nickel pur et de l'alliage de Ni-Co peuvent être causées par le brillanteur utilisé dans la formulation du bain de Wang [37]. Quant à l'écart entre Golodnitsky [17] et Wang, Marchal et Pushpavanam [18, 23, 32], aucune information n'est trouvée pour expliquer cet écart (cf. Tableau 2-11)

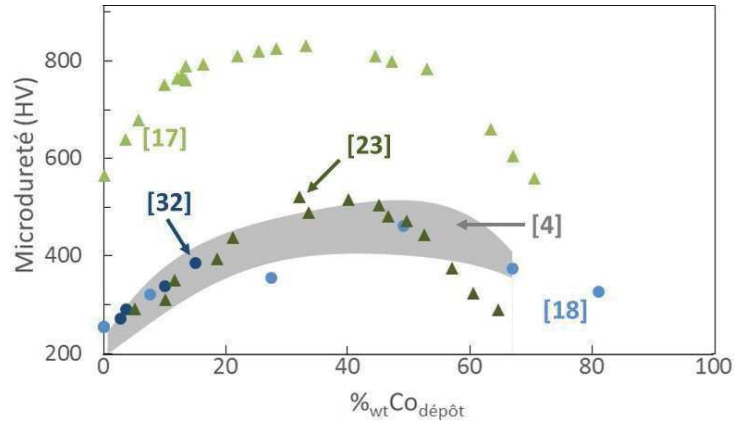


Figure 2-23 : Evolution de microdureté en fonction de la teneur en cobalt dans le dépôt

Afin de déterminer les plages de microdureté atteintes dans le cadre de ce travail, un microduromètre Matsuzawa MMT-X7 équipé d'une pointe Vickers est utilisé. Les échantillons sont préparés et mesurés de la manière décrite ci-dessus (cf. p.81).

Deux types d'essais ont été effectués :

- Le premier est réalisé dans un bécher sur des plaquettes en laiton avec des conditions spécifiées dans le Tableau 2-8. Lors de la série 1, la microdureté est mesurée sur une coupe transversale avec une charge de 10 gf appliquée pendant 10 s. Cette microdureté (cf. Figure 2-24) augmente pratiquement linéairement avec l'augmentation du ratio $\%_{wt}Co_{bain}$ jusqu'à $\%_{wt}Co_{bain} = 5\%$ puis elle atteint un palier alors que les ratios $\%_{wt}Co_{bain}$ et $\%_{wt}Co_{dépôt}$ continuent à augmenter. La microdureté maximale des dépôts des alliages Ni-Co est donc un peu plus du double de celle des dépôts de nickel pur.

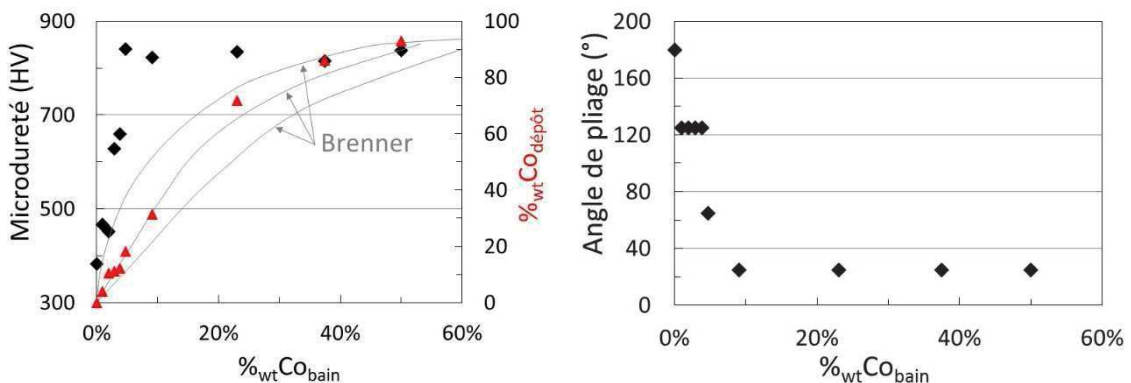


Figure 2-24 : Résultats des essais de la série n°1 sur plaquette (conditions – cf. Tableau 2-8) – Relation entre la microdureté, la ductilité, le ratio $\%_{wt}Co_{bain}$ et le ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ mesuré par fluorescence X

Lors de la série n°2, la microdureté est mesurée sur une coupe transversale avec une charge de 25 gf appliquée pendant 10 s. Cette microdureté (cf. Figure 2-25) a tendance à augmenter avec celles des ratios $\%_{wt}Co_{bain}$ et $\%_{wt}Co_{dépôt}$ dans la gamme de concentration étudiée.

La comparaison des duretés entre ces deux séries d'essais n'est pas envisageable du fait du changement de la force d'indentation et des fluctuations des valeurs des paramètres tels que la teneur en chlorure, la densité de courant et l'épaisseur déposée.

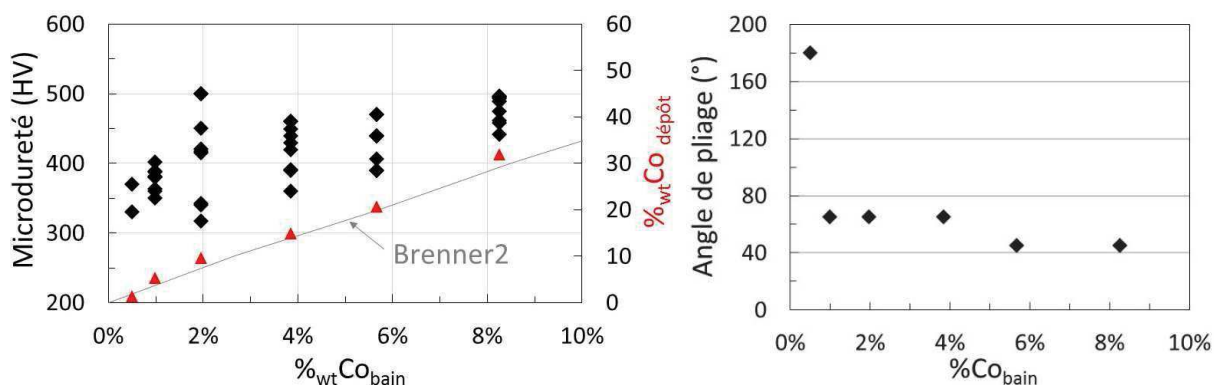


Figure 2-25 : Résultats des essais de la série n°2 sur des plaquettes (conditions – cf. Tableau 2-8) – Relation entre la microdureté, la ductilité, le ratio $\%_{wt}Co_{bain}$ et le ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ mesuré par fluorescence X

- Le second est réalisé sur une ligne de production avec pour substrat du fil de diamètre d'âme 120 μm et des compositions fixées (cf. Tableau 2-9). Pour une teneur en cobalt inférieur à 1 g/L, la microdureté est similaire au bain exempt de cobalt puis elle augmente rapidement avec l'augmentation de la teneur en cobalt à 3 g/L (cf. Figure 2-26). Puis elle semble atteindre un palier jusqu'à la fin de l'intervalle étudié.

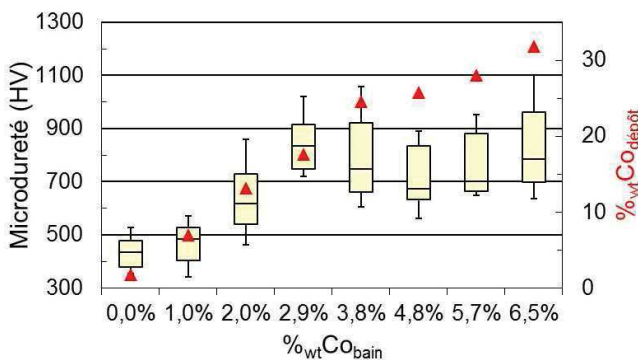


Figure 2-26: Evolution de la microdureté du dépôt sur un fil de diamètre 120 μm en fonction de la teneur en cobalt dans le bain et la teneur dans le dépôt mesuré en fluorescence X avec les consignes suivantes de production : $v=8$ m/min et $e=13,8$ μm

Les valeurs de microdureté sur ces fils sont obtenues avec une charge à 10 gf appliquée pendant 10 s comme celles obtenues avec lors des essais sur plaquettes de la série n°1. Dans l'intervalle d'étude commune, les valeurs de ces deux séries de tests sont du même ordre de grandeur malgré les différences conséquentes entre les tests (design de la cuve/bécher et des conditions de dépôt). Par contre, elles sont loin de

l'ordre de grandeur des duretés indiquées par Safranek [4] mais du même ordre de grandeur que celle des travaux de Golodnitsky [17].

Quant à la relation entre la microstructure et la microdureté, Wang [18] montre que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la dureté dans la gamme $0 < \%_{wt}Co < 49$ et que cette évolution est en bonne adéquation avec la loi de Hall-Petch. Et pour ce qui est de l'influence des anions présents dans le bain, Golodnitsky [17] montre que l'ajout d'anion acétate et citrate impacte de manière significative la microdureté en fonction de la teneur en cobalt. Ces informations n'ont pas fait l'objet d'étude complémentaire lors de ce travail.

Ductilité

Lacourcelle [2] indique que l'augmentation de la teneur en cobalt augmente la fragilité du dépôt. Dans les conditions des séries d'essais n°1 et 2 (cf. Tableau 2-8), cette fragilisation est bien constatée avec l'augmentation du ratio $\%_{wt}Co_{bain}$ et est également quantifiée (cf. Figure 2-25 et Figure 2-26) grâce au gabarit développé en interne (cf. p.83).

Ces résultats montrent aussi une évolution similaire des deux séries en fonction du ratio $\%_{wt}Co_{bain}$:

- Pour un ratio $\%_{wt}Co_{bain} < 0,25\%$, la ductilité est totale dans les deux séries malgré les variations des valeurs de la teneur en chlorure, la densité de courant et l'épaisseur entre ces deux séries. Par contre, cette ductilité totale n'avait pas été obtenue lors de l'étude du chlorure (cf. p.83). En comparant les conditions d'essais (cf. Tableau 2-4 et Tableau 2-8), l'hypothèse formulée est que l'augmentation de la température engendre une diminution conséquente de la ductilité pour des bains de nickel au sulfamate ayant un ratio $\%_{wt}Co_{bain} < 0,25\%$.
- Pour un ratio $1\% < \%_{wt}Co_{bain} < 4\%$, la ductilité est stable avec une valeur plus faible que les essais avec un ratio $\%_{wt}Co_{bain} < 0,25\%$. Puis la fragilité augmente de nouveau avec un ratio $\%_{wt}Co_{bain} > 4\%$ pour de nouveau se stabiliser à un nouveau palier jusqu'à la fin des intervalles étudiés. Pour le premier et le second palier, la différence de valeur entre les essais peut être liée, soit à la présence ou non d'ion chlorure, soit à la différence de densité de courant, soit à l'épaisseur du dépôt soit à une combinaison de ces paramètres. Il serait nécessaire d'effectuer des expériences complémentaires pour en définir l'origine.

Adhérence

Comme pour les dépôts de nickel pur, l'adhérence des dépôts nickel-cobalt a été testée indirectement lors des essais de pliage sur plaquette mais aussi lors des essais de traction et de torsion du fil en sortie de production. Les dépôts Ni-Co ne se décollant pas lors de ces essais, l'adhérence est jugée satisfaisante.

Contraintes internes

Comme vu précédemment, les valeurs des contraintes internes peuvent évoluer en fonction de la composition du bain et des conditions opératoires (cf. p.84). Pour rappel, l'augmentation des contraintes internes va de pair par exemple avec la diminution de l'épaisseur du dépôt et/ou l'augmentation du pH. Mais cette augmentation peut aussi être liée selon les publications à l'augmentation de la densité de courant (cf. p.84) et à l'augmentation de la concentration en cobalt dans le bain [2, 17, 22, 23].

Deux séries d'essais ont été effectuées :

- la première pour quantifier l'impact de la densité de courant et de l'épaisseur avec les conditions suivantes (cf. Tableau 2-12).

Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O	g _{Ni métal} /L	140
NaCl	assimilé g _{NiCl₂.6H₂O} /L	18
H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	31
Co(NH ₂ SO ₃) ₂ . 4H ₂ O	g _{Co métal} /L	4,7
pH		1,5
température	°C	55
densité de courant	A/dm ²	6,6 / 8,9 / 11
épaisseur théorique	µm	1 / 2 / 3 / 4

Tableau 2-12: Conditions opératoires de l'étude de l'impact de la densité de courant et de l'épaisseur déposée sur les contraintes internes

Les résultats obtenus montrent (cf. Figure 2-27) :

- des contraintes internes en tension,
- que l'augmentation de l'épaisseur diminue les contraintes internes,
- une diminution du rendement faradique ($e_{mesurée} < e_{théo}$) d'environ 10% pour les essais ayant pour cible une épaisseur $e_{théorique} \geq 2\mu m$. Ces résultats concordent avec ceux de l'étude sur le pH (cf. Figure 2-17) ayant un $pH \leq 2$. De plus, l'observation d'un dégagement gazeux à la cathode confirme bien la présence de la réaction parasite formant de l'hydrogène.
- de fortes contraintes internes par rapport à Stein et Marchal [22, 23] pour des densités de courant inférieures à 11 A/dm² (cf. Figure 2-11). Cet écart est sûrement causé par l'écart entre les épaisseurs des essais [22, 23] comparativement à celles déposées lors de ce travail. Les valeurs des contraintes internes obtenues lors de ce travail pour une épaisseur comprise entre 1 et 3 µm se rapprochent de celles obtenues par Watson [5] avec un bain de Watts avec un dépôt d'épaisseur 25 µm (cf. Figure 2-11).
- une tendance à la légère diminution des contraintes internes avec l'augmentation de la densité de courant appliquée dans la plage étudiée. Ce

résultat va à l'encontre des tendances générales fournies par la littérature (cf. Figure 2-11 et Figure 2-12).

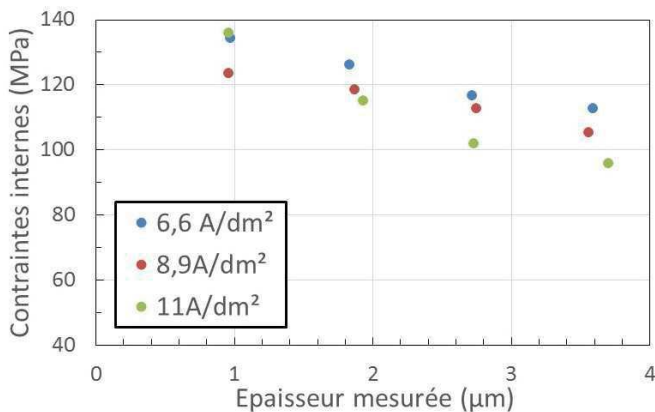


Figure 2-27 : Contraintes internes obtenues avec l'Équation 2-28 dans les conditions opératoires (cf. Tableau 2-12)

- la seconde pour quantifier les contraintes internes au plus près des conditions de fabrication du fil diamanté. Les tests suivants ont été réalisés avec le bain et les épaisseurs respectives aux deux modules. Quant aux choix des densités de courant, elles sont basées sur la densité de courant moyenne vue par le fil 120 µm avec une vitesse de défilement de 16 et de 25 m/min. Les essais ont été faits dans l'ordre suivant : 0, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 5 $g_{Co\ métal}/L$.

module		n°1	n°2
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O	$g_{Ni\ métal}/L$	95 - 110	
NaCl	assimilé $g_{NiCl_2.6H_2O}/L$	15 - 20	
H ₃ BO ₃	g_{sel}/L	20 - 30	
Co(NH ₂ SO ₃) ₂ . 4H ₂ O	$g_{Co\ métal}/L$	0 / 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6 / 7	
pH		2	3
Température	°C	55	55
densité de courant	A/dm ²	8,9 / 13,6	10,7 / 16,8
épaisseur théorique	µm	1	3

Tableau 2-13: Conditions opératoires de l'étude cobalt – Contraintes internes

Les résultats (cf. Figure 2-28) indiquent que le ratio $\%_{wt}Co_{bain}$ semble :

- ne pas avoir d'impact sur le rendement faradique (assimilable à 100% pour l'ensemble des essais en mettant de côté les incertitudes expérimentales)
- avoir un impact sur les contraintes internes
 - pour une épaisseur théorique de 3 µm, une légère augmentation de la contrainte interne est observée avec celle du ratio $\%_{wt}Co_{bain}$.
 - pour une épaisseur théorique de 1 µm, une forte augmentation de la contrainte interne a lieu suite à l'ajout de cobalt dans le bain. Elle passe de 70-80 MPa à 100-140 MPa.

- le résultat de l'essai à 5 g_{Co métal}/L est légèrement décalé par rapport aux autres essais ayant un ratio %_{wt}Co_{bain} proche de ce dernier. L'origine de cette diminution de contrainte interne n'est pas déterminée. Elle peut être liée à l'ordre des essais. En effet, ce test a été réalisé en dernier ce qui a nécessité un réajustement du bain (dilution, puis ajout des éléments déficitaires).

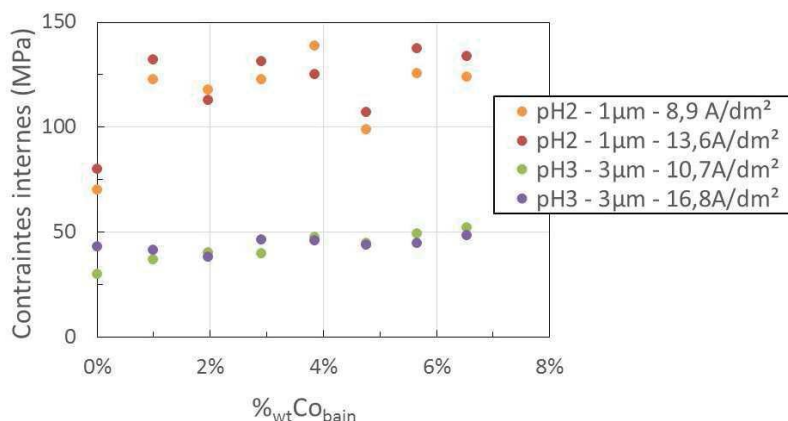


Figure 2-28 : Contraintes internes (cf. Équation 2-28) dans les conditions opératoires (cf. Tableau 2-13)

Etude tribologique « bille-disque »

Cette étude [38] a pour objectif d'évaluer l'usure des revêtements en fonction de la teneur en cobalt dans le bain au contact du silicium afin de simuler la dégradation ayant lieu lors de la découpe au niveau des zones de contact entre le dépôt et le matériau à découper.

Pour mener à bien ces essais, le substrat en laiton devait être de dimension définie ($\phi = 50\text{ mm}$ et $e = 4,5\text{ mm}$) et avoir une épaisseur de dépôt suffisante (environ $30\text{ }\mu\text{m}$). Quant aux conditions de dépôt (cf. Tableau 2-14), elles ont été définies pour se rapprocher au mieux de celle du dépôt obtenu avec le module n°2 du procédé Thermocompact au moment de l'étude, i.e. celui qui sera en surface et donc au niveau des zones de contact entre le dépôt et le silicium.

Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	g Ni métal/L	100
NaCl	g assimilé NiCl ₂ ·6H ₂ O/L	15
H ₃ BO ₃	g _{sel} /L	35
Co(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	g Co métal/L	0 / 1 / 2 / 3 / 8 / 16 / 30
pH		3,8
température	°C	55
densité de courant	A/dm ²	20
épaisseur au centre	µm	30

Tableau 2-14: Conditions opératoires des dépôts effectués pour les essais de tribologie

L'étude tribologique consiste à appliquer une charge fixe de 5 N sur le disque en rotation par l'intermédiaire d'une bille de silicium. La mesure de la force tangentielle combinée à la composante normale de la force appliquée permet de remonter au coefficient de frottement.

L'arrêt de l'essai a lieu après une hausse brutale de ce coefficient (cf. Figure 2-29-b). Entre le trait vert et bleu, le coefficient de frottement augmente fortement indiquant la dégradation du revêtement. Au-delà du trait bleu le revêtement est totalement dégradé et se traduit par une stabilisation du frottement à un niveau élevé.

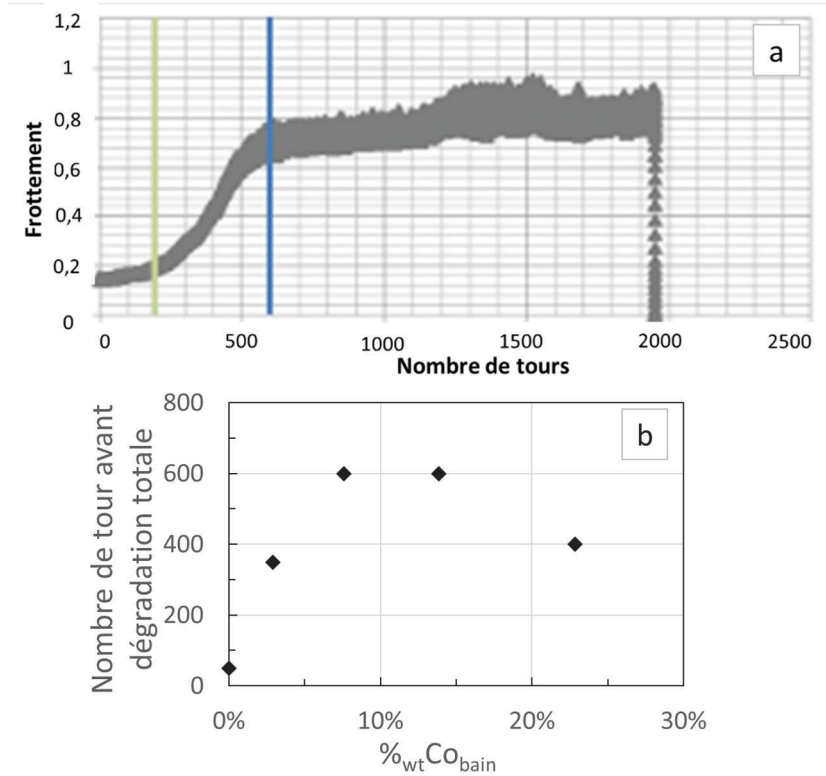


Figure 2-29: a- Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de tour
 b- Résultats des essais de tribologie : nombre de tour avant dégradation totale du revêtement en fonction de la concentration en cobalt du bain

Les résultats (cf. Figure 2-29-b) montrent que l'utilisation du cobalt comme agent d'addition augmente de manière significative la résistance à l'abrasion du revêtement (passe de 50 tours à plus de 400 tours). Toutefois, au-delà du ratio 13,8%wtCo_{bain}, la résistance à l'abrasion du revêtement chute fortement. Or d'après l'ensemble des données recueillies sur la relation entre les ratios %wtCo_{bain} et %wtCo_{dépôt}, les essais de microdureté sont compris entre la courbe Brenner2 et Brenner 3 (cf. Figure 2-18). Pour des ratios de 15 et 23 %wtCo_{bain}, les ratios %wtCo_{dépôt} sont respectivement d'environ 50% et 70%. La morphologie de surface change vers 49%wtCo_{dépôt} et la structure exclusivement c.f.c. de l'alliage Ni-Co change pour un mélange de c.f.c et de h.c. dès 66% (cf. p.97). Ces changements apparaissent dans la même gamme de valeur que la chute de la résistance à l'abrasion. L'une de ces modifications ou les deux est/sont donc sûrement à l'origine de cette diminution de résistance à l'abrasion malgré une microdureté élevée des dépôts ayant ce ratio %wtCo_{dépôt}.

Conclusion

La valeur du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ impacte les propriétés du revêtement telles que sa microstructure, sa morphologie de surface, la microdureté, la ductilité, les contraintes internes et même la résistance à l'abrasion. En ce qui concerne la microdureté, la ductilité et les contraintes internes, elles évoluent aussi avec les conditions opératoires comme vu précédemment pour les dépôts de nickel pur. Quant à la résistance à l'abrasion, elle a montré qu'un dépôt dur ne signifie pas forcément une bonne tenue à l'abrasion. La microstructure du dépôt semble aussi jouer un rôle important sur cette résistance.

3. Conclusion

La modification des propriétés du dépôt de nickel est possible par l'ajout d'un ou de plusieurs éléments d'addition. Ces éléments peuvent être d'origine organique ou minérale. L'utilisation des additifs organiques a été écartée pour leurs difficultés de suivi dans les bains et dans les dépôts réalisés mais aussi pour leur détérioration programmée dans les bains en formant des composés plus ou moins néfastes pour le dépôt. L'étude des éléments minéraux a mis en avant l'intérêt du cobalt pour augmenter la dureté du dépôt qui était un critère recherché pour notre application. Le comportement anormal décrit dans la littérature du dépôt simultané de nickel et cobalt par voie électrolytique s'est confirmé dans nos conditions opératoires. La relation entre les ratios $\%_{wt}Co_{bain}$ et $\%_{wt}Co_{dépôt}$ a donc été étudié. Quant aux modifications des propriétés du dépôt (microstructure, dureté, ductilité, contraintes internes, résistance à l'abrasion) selon la valeur du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$, elles ont pu être quantifiées et pour certaines comparées aux données bibliographiques trouvées. Ces études ont aussi montré l'impact des conditions opératoires sur les propriétés du dépôt de nickel-cobalt comme ce qui avait été observé dans l'étude des dépôts de nickel pur.

IV. Conclusion

Le travail bibliographique sur l'électrodéposition a orienté le choix du métal à déposer et du type de bain à employer en se basant sur les propriétés souhaitées du dépôt. Le bain de nickel au sulfamate concentré étant retenu, l'étude de l'impact de la composition (constituants présents et leurs concentrations) et des conditions opératoires choisies a été abordée. Elle a montré l'influence de certains critères sur les propriétés des dépôts obtenus.

La volonté d'augmenter la dureté du dépôt a déclenché l'étude d'ajout d'éléments dans le bain standard de nickel au sulfamate concentré et a abouti à l'étude des alliages de nickel-cobalt tant d'un point de vue électrochimique que d'un point de vue propriétés des dépôts. Les résultats obtenus ont été jugés satisfaisants pour l'application visée et certaines plages de paramètres de production ont pu être fixées.

Mais avant de fixer l'ensemble des paramètres de production, il est nécessaire de déterminer l'influence de ces derniers sur le codépôt simultané de l'alliage nickel-cobalt et de particules abrasives.

V. Références bibliographiques

- [1] G. A. Di Bari. *Modern Electroplating - Fifth Edition*, chapter 3 - Electrodeposition of Nickel, pages 79–114. Wiley, 2010.
- [2] L. Lacourcelle. *Traité de galvanotechnique*. Galva-conseils Edition, 1996.
- [3] P. Benaben and F. Durut. Nickelage électrolytique - mise en oeuvre. Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [4] W. H. Safranek. *The properties of electrodeposited metals and alloys - 2nd Edition*. AESF, 1986.
- [5] S. A. Watson. Nickel sulfamate solutions. *Nickel Development Institute Technical*, (10 052), 1989.
- [6] I. Epelboin and R. Wiart. Mechanism of the electrocrystallization of nickel and cobalt in acidic solution. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science*, pages 1577–1582, 1971.
- [7] I. Epelboin, M. Jousselein, and R. Wiart. Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 119:61–71, 1981.
- [8] E. Chassaing, M. Jousselein, and R. Wiart. The kinetics of nickel electrodeposition inhibition by adsorbed hydrogen and anions. *J. Electroanal. Chem.*, 157:75–88, 1983.
- [9] S.H. Yeh and C.C. Wan. Codeposition of SiC powder with nickel in a Watts bath. *J Appl Electrochem*, 24:993–1000, 1994.
- [10] S.W. Watson. Electrochemical study of SiC particle occlusion during nickel electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 140(8):2235–2238, 1993.
- [11] S.W. Watson and R.P. Walters. The effect of chromium particles on nickel electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 138(12):3633–3637, 1991.
- [12] R. Orinakova, A. Tutonova, D. Kladekova, M. Galova, and R.M. Smith. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *J Appl Electrochem*, 36, 2006.
- [13] Y. Tsuru, M. Nomura, and F.R. Foulkes. Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath. *J. Appl. Electrochem.*, 32:629–634, 2002.
- [14] Y. Tsuru, M. Nomura, and F.R. Foulkes. Effects of chlorid, bromide and iodide ions on internal stress in films deposited during high speed nickel electroplating from a nickel sulfamate bath. *J. Appl. Electrochem.*, 30:231–238, 2000.
- [15] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Publication du centre belge d'étude de la corrosion "Cebelcor", 1963.
- [16] J.P. Hoare. Boric acid as a catalyst in nickel plating solutions. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical science and technology*, pages 3102–3103, 1987.

- [17] D. Golodnitsky, Yu. Rosenberg, and A. Ulus. The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte. *Electrochim. Acta*, 47:2707–2714, 2002.
- [18] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits. *Appl. Surf. Sci.*, 242:326–332, 2005.
- [19] M. Saleem, P.A. Brook, and J.W. Cuthbertson. Note on the structure of nickel deposited from sulphamate solutions. *Electrochim. Acta*, 12:553–555, 1967.
- [20] R. Winand. Electrocrystallisation. Théorie et applications. *J. Phys. IV*, 4:C1–55 à C1–73, 1994.
- [21] B. Stein. A practical guide to understanding, measuring and controlling stress in electroformed metals. *Paper presented at the AESF Electroforming Symposium*, 1996.
- [22] B. Stein. Fast and accurate deposit internal stress determination - <http://www.nicoform.com/files/upload/upload/20/fastandaccuratetalk.pdf>.
- [23] J. Marchal. Electroformage. In *Technique de l'ingénieur*. Technique de l'ingénieur, 2001.
- [24] J. W. Dini. *Electrodeposition - The Materials Science of Coatings and Substrates*. Noyes Publications, 1993.
- [25] A. Brenner and S. Senderoff. Calculation of stress in electrodeposits from the curvature of a plated strip. *J Res Nat Bur Stand*, 42:105–123, 1949.
- [26] G. G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the royal society London*, A82:172–175, 1909.
- [27] J.K. Dennis and R.E. Such. *Nickel and Chromium plating*. Woodhead publishing limited, 3rd edition, 1993.
- [28] D. R. Lide. *Handbook of chemistry and Physics*. CRC Press Inc, 80th edition, 1999-2000.
- [29] A. Brenner. *Electrodeposition of alloys*, volume 1-2. Academic Press, Inc, NY, 1963.
- [30] E.C. Lee and I.T. Moon. Electrolytic codeposition of diamond particles with nickel and cobalt metals. *Plat Surf Finish*, pages 55–59, 2002.
- [31] E.C. Lee and J.W. Choi. A study on the mechanism of formation of electrocodeposited Ni-diamond coatings. *Surf Coat Technol*, 148:234–240, 2001.
- [32] Malathy Pushpavanam, H. Manikandan, and K. Ramanathan. Preparation and characterization of nickel-cobalt-diamond electro-composites by sediment co-deposition. *Surf Coat Technol*, 201:6372–6379, 2007.
- [33] L. Burzynska and E. Rudnik. The influence of electrolysis parameters on the composition and morphology of Co-Ni alloys. *Hydrometallurgy*, 54:133–149, 2000.

- [34] A. Bai and C-C. Hu. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochim. Acta*, 47:3447–3456, 2002.
- [35] P. Vanysek. *80th - Handbook of chemistry and Physics*. Electrochemical series. CRC Press LLC, 1999.
- [36] N. Zech, E.J. Podlaha, and D. Landolt. Rotating cylinder hull cell study of anomalous codeposition of binary iron-group alloys. *J Appl Electrochem*, 28:1251–1260, 1998.
- [37] L. Wang, Y. Gao, H. Liu, Q. Xue, and T. Xu. Effects of bivalent Co ion on the co-deposition of nickel and nano-diamond particles. *Surf Coat Technol*, 191:1–6, 2005.
- [38] Livrable CEA, DTS/RT/2015/003, annexe 4. Technical report.

Chapitre 3. Codépôts métal-particules

La compréhension du codépôt métal-particules par voie électrolytique passe par l'étude des interfaces du fluide diphasique bain-particules loin de la cathode et à sa proximité. L'étude de ce couple bain-particules loin de la cathode permet de déterminer le comportement des particules entre elles, voire de le quantifier à l'aide de grandeurs telles que l'épaisseur de la double couche et le potentiel zêta mesurable par des appareils exploitant par exemple l'électrophorèse ou une méthode électroacoustique. L'étude du couple bain-particules proche de la cathode est quant à lui quantifiable par l'intermédiaire du taux d'incorporation des particules dans le dépôt.

De nombreuses études exploitant ces critères sur des particules de tailles nanométriques, voire microniques, ayant des surfaces inertes ont été publiées. La compilation de ces données ne montre aucune tendance généralisable sur le comportement de ces fluides diphasiques en fonction de l'évolution des paramètres du bain ou des particules. Quant à notre cas, il est éloigné de ces études de par la taille de particules comprises entre 8 et 25 μm et ayant à leur surface un dépôt conducteur de nickel-phosphore. Dans un premier temps, l'étude du comportement des particules revêtues à l'aide des moyens conventionnels de mesure du potentiel zêta a été réalisée et a montré ces limites. Il était donc nécessaire de développer notre propre moyen d'analyse quantitative. Pour cela, l'étude du comportement des particules dans nos conditions d'utilisation a permis de déterminer la vitesse de corrosion du revêtement des particules, de quantifier les variations du taux d'incorporation de ces particules dans le dépôt au cours du temps et de mettre en place une étude comparative visant à améliorer la qualité des revêtements Ni-P livrés par le fournisseur Sandvik.

L'ensemble de ces travaux a débouché sur la production de fil diamanté avec des caractéristiques choisies et maîtrisées sur de longues distances de production.

I. Introduction

La compréhension et la maîtrise du codépôt métal-particules sur un substrat par voie électrolytique est nécessaire à Thermocompact afin d'obtenir un procédé robuste et fiable de production de fil diamanté conforme aux exigences de ses clients. L'atteinte de cet objectif passe par la compréhension théorique des interactions bains-particules-cathode, des méthodes d'analyse existantes des solutions diphasiques liquide-particules et du mécanisme de codépôt métal-particules mais aussi par la connaissance des paramètres influant le codépôt métal-particules selon la littérature. Ces points seront donc abordés dans cette partie.

1) Interactions bains-particules-cathode

Les fluides diphasiques liquide-particules peuvent être caractérisés par :

- une sensibilité plus ou moins forte au mouvement brownien ou à la force de gravité (et donc à la sédimentation). Cette sensibilité est liée à la taille des particules et à leur masse volumique. Sa limite se situe généralement vers 1 μm . En dessous de cette taille, le fluide diphasique est communément appelé suspension colloïdale. Les particules étudiées étant de taille supérieure à 8 μm dans le cadre de ce travail, elles ont donc un comportement non brownien. Or, le module de codépôt, noté module n°1 (cf. Chapitre1-V), permet le maintien de ces particules en suspension. Le phénomène de sédimentation ne sera donc pas abordé.
- des propriétés optiques. Les particules diffusent ou absorbent la lumière.
- une dépendance aux propriétés des interfaces et non à celles des phases les constituants. Les interactions entre les différentes surfaces sont donc la caractéristique principale de ces ensembles « particules – liquide ». Elles peuvent être étudiées dans deux parties distinctes du bain :
 - o loin de la cathode pour appréhender le comportement des particules dans le bain (i.e. l'agglomération, la sédimentation, la floculation,...),
 - o proche de la cathode pour apporter une partie du mécanisme d'incorporation des particules au cours de la croissance du dépôt.

L'étude de ces interactions commence par la compréhension des points suivants :

- les interactions solide-solide,
- les interactions solide-liquide,
- les interactions solide-solide dans un électrolyte.

a. Interactions solide-solide

Au niveau moléculaire

Les interactions de Van der Waals traduisent les interactions individuelles et attractives entre molécules. Elles sont au nombre de trois :

- l'interaction électrostatique attractive ou répulsive entre deux dipôles permanents,
Elle apparaît entre deux molécules polaires. Ces deux molécules étant en mouvement (agitation thermique, température), l'interaction peut passer d'attractive à répulsive et vice et versa en fonction de l'orientation des molécules. L'équation traduisant cette interaction est celle de Keesom.
- l'interaction attractive entre un dipôle permanent et un dipôle induit,
Une molécule polaire génère autour d'elle un champ électrique qui déforme le nuage électronique de la molécule non polaire. Cette dernière devient donc un dipôle induit. Cette interaction est traduite par l'équation de Debye.
- l'interaction électrostatique attractive entre deux dipôles induits.
La densité électronique des molécules est probabiliste. Il y a donc de forte chance que les barycentres des charges positives et négatives pour une molécule apolaire soient séparés. Dans ces conditions, le moment instantané d'une des molécules crée un moment induit sur l'autre et vice et versa. L'équation de London traduit cette interaction.

L'énergie potentielle de Van der Waals s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \text{Équation 3-1} \quad \Phi_{VdW} &= \Phi_{Keesom} + \Phi_{Debye} + \Phi_{London} \\ &= \frac{-1}{r^6} \cdot \left[\frac{2 \cdot \mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3 \cdot (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot k_b \cdot T} + \frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2} + \frac{3 \cdot h \cdot \nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{4 \cdot (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2} \right] \end{aligned}$$

Avec

ϵ_0 constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^{-1}$)

h constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)

k_b constante de Boltzmann ($k_b = 1,381 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$)

T température (K)

r distance moyenne entre les molécules considérées (m)

μ_i moment dipolaire du dipôle i (C.m)

ν fréquence électronique d'absorption (Hz)

α_i polarisation électronique du dipôle i ($J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^2$)

Application à l'interaction solide-solide

Afin de passer d'interaction d'une paire de molécules à une paire d'entités, Hamaker [1] proposa un principe de superposition. Ainsi l'expression de l'énergie potentielle d'interaction pour deux entités macroscopiques sphériques de rayon respectif a_1 et a_2 dont les surfaces sont séparées par la distance minimale d pouvait être calculée :

Équation 3-2

$$\Phi_{vdw} = \frac{-A}{6} \cdot \left[\frac{2 \cdot a_1 \cdot a_2}{2 \cdot (a_1 + a_2) \cdot d + d^2} + \frac{2 \cdot a_1 \cdot a_2}{4 \cdot a_1 \cdot a_2 + 2 \cdot (a_1 + a_2) \cdot d + d^2} + \ln\left(\frac{2 \cdot (a_1 + a_2) \cdot d + d^2}{4 \cdot a_1 \cdot a_2 + 2 \cdot (a_1 + a_2) \cdot d + d^2}\right) \right]$$

A : constante de Hamaker (en Joules) qui dépend du système étudié.

Cette expression peut être simplifiée [1] selon les conditions (cf. Tableau 3-1).

$a = a_1 = a_2$ et $a \gg d$	$a = a_1, a_2 = \infty$ et $a \gg d$
$\Phi_{vdw} = \frac{-A \cdot a}{12 \cdot d}$	$\Phi_{vdw} = \frac{-A \cdot a}{6 \cdot d}$

Tableau 3-1 : Approximation de l'énergie potentielle d'interaction de Van der Waals

Une seconde approche [2] a été développée dans la théorie de Lifshitz afin d'éviter l'ambiguïté de cette superposition proposée par Hamaker. Les deux corps et le milieu qui les entoure sont caractérisés dans ce cas comme des milieux continus ayant une constante diélectrique et un indice de réfraction définis. Dans le cadre de cette théorie, les équations indiquées ci-dessus restent valables. Seul le calcul de la constante de Hamaker change.

b. Interaction solide-liquide

Différents modèles ont été développés pour caractériser l'interface solide-liquide présente sous la forme « particule-électrolyte » et « cathode-électrolyte ».

L'ensemble de ces modèles repose sur :

- les hypothèses de la théorie de Debye-Hückel,
 - o les interactions sont purement coulombiennes, i.e. les forces de Van der Waals sont donc négligées,
 - o l'électrolyte est complètement dissocié (électrolyte fort),
 - o la permittivité relative de la solution est celle du solvant pur,
 - o les ions sont assimilés à des charges ponctuelles et la polarisabilité des ions est négligée,
 - o l'énergie d'interaction électrostatique est faible par rapport à l'agitation thermique.
- la présence de charges électriques fixées à la surface du solide considérée.

- leurs présences entraînent une redistribution des éléments constitutifs du bain à son voisinage.

Le premier modèle représentant cette redistribution est proposé par Helmholtz. Son modèle assez simpliste a été amélioré dans un premier temps par Gouy-Chapman puis par Stern.

D'autres modèles plus complexes existent, comme le modèle à trois couches de Graham. Pour les fins de cette étude le modèle de Stern, connu comme le modèle de la double couche, est suffisant.

Le modèle représenté sur la Figure 3-1 ne rend pas compte d'une adsorption spécifique (adsorption qui peut inverser la charge surfacique).

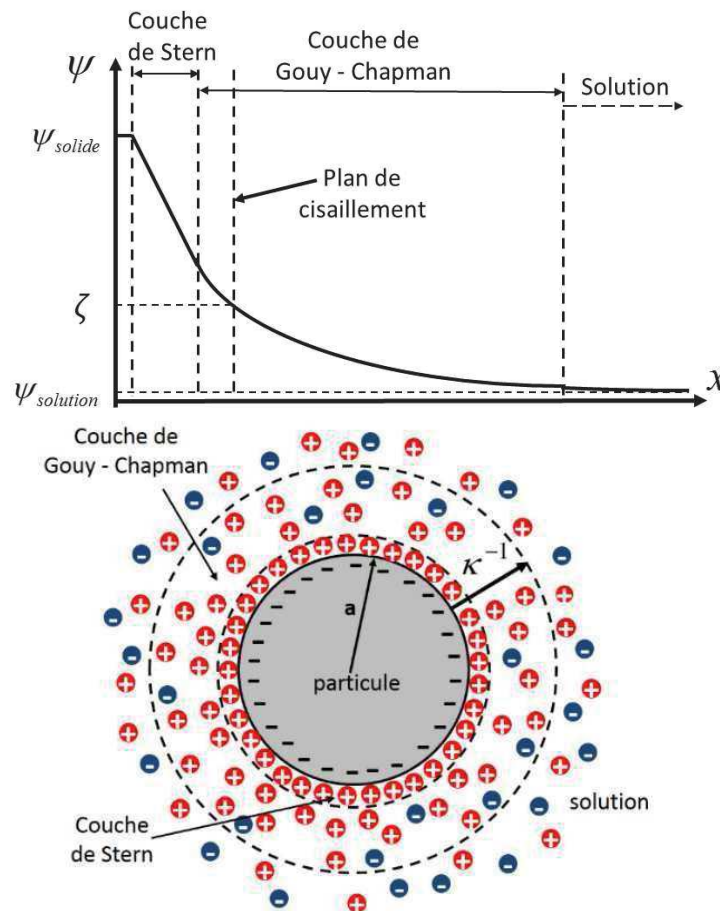


Figure 3-1: Modèle de la double couche - Variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance – Schéma représentant la distribution des ions au voisinage d'une particule chargée en surface. Les particules neutres ne sont pas représentées.

Le modèle de la double couche est constitué d'une première couche¹ compacte formée d'ions de signes opposés à la charge de la surface du solide. La variation du potentiel dans cette couche est linéaire. Quant à la seconde couche² qualifiée de diffuse, elle est formée

¹ Cette première couche est appelée couche de Helmholtz ou de Stern.

² Cette seconde couche est appelée couche de Gouy-Chapman.

d'ions de charges positives comme négatives et de molécules neutres. Les ions de signe identique à la charge de surface du solide sont soumis à une répulsion vis à vis des charges de surface du solide et à une attraction en provenance de la couche de Stern. Et inversement pour les ions de signe opposé à la charge de surface du solide. Cette couche diffuse est aussi sensible à l'agitation thermique ce qui lui confère des propriétés complexes. Pour compléter ce modèle, la concentration en ions de signe opposé à la charge de surface du solide est nettement supérieure à celle des ions de signe identique. La variation de potentiel dans cette couche est exponentielle en $e^{-\kappa \cdot x}$ (Modèle de Gouy-Chapman).

Les deux grandeurs caractéristiques ressortant de ce modèle sont :

- La longueur de Debye (κ^{-1})

Dans la théorie de Gouy-Chapman, elle traduit l'étendue spatiale de la chute de potentiel interfacial et a été définie comme suit [3] :

Équation 3-3

$$\kappa^2 = \frac{F^2}{\varepsilon_d \cdot R \cdot T} \cdot \sum_{j=1}^N C_j \cdot z_j^2$$

C_j concentration molaire des ions au cœur de la solution ($mol.L^{-1}$)

ε_d permittivité diélectrique du liquide z_j nombre de valence de l'ion j

F constante de Faraday T température en Kelvin

R constante universelle des gaz parfaits qui vaut approximativement $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Elle est donc fortement impactée par la concentration de l'électrolyte (cf. Tableau 3-2).

C	mol.L ⁻¹	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
κ^{-1}	Å	3	9,6	30,4	96,2	304

Tableau 3-2 : Ordre de grandeur de la longueur de Debye en fonction de la concentration d'un électrolyte 1 :1 dans l'eau à 25°C [4]

Cette grandeur est souvent couplée au rayon a d'une particule dans la littérature pour donner le paramètre $\kappa \cdot a$.

- Le potentiel électrostatique

Dans le cadre des fluides diphasiques liquide-particules, la valeur mesurable de ce potentiel électrostatique est le potentiel zêta (noté ζ). Ce potentiel est une idée abstraite ayant pour base le postulat suivant :

Lorsqu'il y a un déplacement relatif entre une surface chargée et un électrolyte, la couche de Stern ainsi qu'une partie de la couche diffuse se déplace solidairement avec la surface chargée. Cela signifie que la vitesse des éléments contenus dans cette zone a une vitesse de fluide nulle par rapport au référentiel du solide. Au-delà de cette zone, la vitesse est non nulle par rapport

à la surface chargée. Ce plan délimitant ce changement de comportement est appelé plan de glissement ou de cisaillement (cf. Figure 3-1).

La définition du potentiel zêta pour un solide en mouvement relatif par rapport à l'électrolyte est donc la différence entre le potentiel au plan de cisaillement et le potentiel moyen du bain électrolytique loin du solide. Dans le cas des particules, il s'agira du potentiel moyen du bain en leurs absences.

La théorie de la double couche décrite ci-dessus illustre seulement l'interaction d'un solide dans un électrolyte. Or, notre fluide diphasique contient de nombreuses particules et un substrat. Les interactions solide-solide dans l'électrolyte sont donc à prendre en compte.

c. Interaction solide-solide dans un électrolyte

L'interaction solide-solide dans notre électrolyte doit prendre en compte divers interactions comme celle de la double couche et celle de Van der Waals (cf. p.114). La prise en compte de ces interactions a donné lieu à la théorie DLVO (cf. p.119).

Energie potentielle de la double couche

Le potentiel zêta (ζ) est souvent utilisé pour juger de la stabilité d'une solution diphasique liquide-particules. Par la suite, il sera considéré comme étant le potentiel de surface des particules à un instant donné. Ce potentiel de surface de la particule est un des facteurs prépondérants dans le calcul de l'énergie potentielle de la double couche entre cette dernière et un autre solide qui peut être une autre particule ou un substrat comme notre fil.

A titre informatif dans le cadre de deux sphères chargées de même potentiel zêta avec comme condition $\kappa \cdot a \gg 10$ (ce qui est notre cas – cf. p.148) l'énergie potentielle de la double couche est la suivante [2] :

$$\text{Équation 3-4 } \Phi_{dc} = -2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot a \cdot \zeta^2 \cdot \ln(1 - e^{-\kappa \cdot d})$$

Avec d la distance minimale entre les deux sphères.

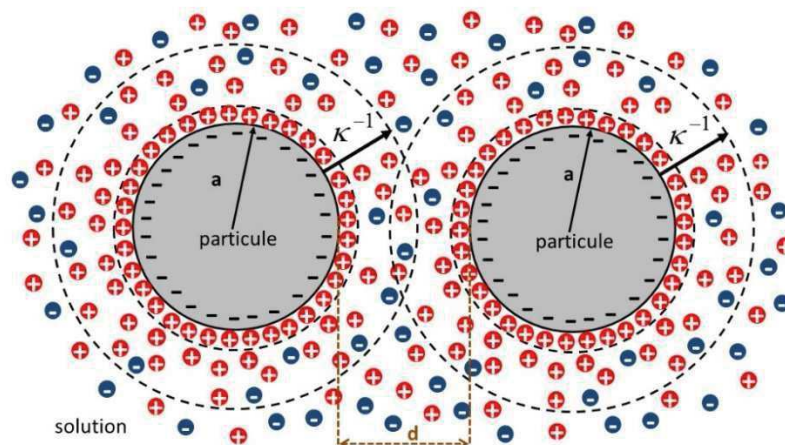


Figure 3-2: Schéma explicatif – interaction entre deux sphères chargées

Si les deux sphères ne sont pas de rayons égaux, il faut simplement remplacer le rayon a par $a_1 \cdot a_2 / (a_1 + a_2)$. Pour de plus amples informations sur l'obtention de la formule de cette énergie potentielle selon le couple « particule – particule », se référer aux travaux de Ruiz et Adamczyk [2, 5].

La théorie DLVO et non-DLVO

La théorie développée par Derjaguin, Landau, Vervy et Overbeek (DLVO) est fondée sur l'additivité des énergies potentielles des interactions entre deux surfaces séparées d'une distance d ($d=0$ signifie qu'il y a contact entre les deux surfaces). Dans le cadre de la théorie standard, cela équivaut à dire :

Équation 3-5 $\Phi_{tot} = \Phi_{vdw} + \Phi_{dc}$

- Avec Φ_{tot} énergie potentielle totale d'interaction
- Φ_{dc} énergie potentielle totale de la double couche
- Φ_{vdw} énergie potentielle totale des interactions de Van der Waals

Quant à la signification du signe de la valeur de l'énergie potentielle, elle est basée sur la convention suivante :

- $\Phi > 0 \leftrightarrow$ Interaction répulsive
- $\Phi < 0 \leftrightarrow$ Interaction attractive

Selon le fluide diphasique étudié (taille des particules, potentiel zêta, force ionique...), le profil de la courbe traduisant cette énergie potentielle totale peut évoluer (cf. Figure 3-3-b). Dans l'ensemble des cas, il existe un premier puits à une faible distance d'approche, nommé premier minimum (Φ_{min1}). La barrière de potentiel (Φ_{max}) et le second minimum (Φ_{min2}) peuvent ne pas être présents.

La barrière simule la résistance de l'enchevêtrement des deux doubles couches lors de l'approche des deux surfaces (exemple de deux particules - cf. Figure 3-2).

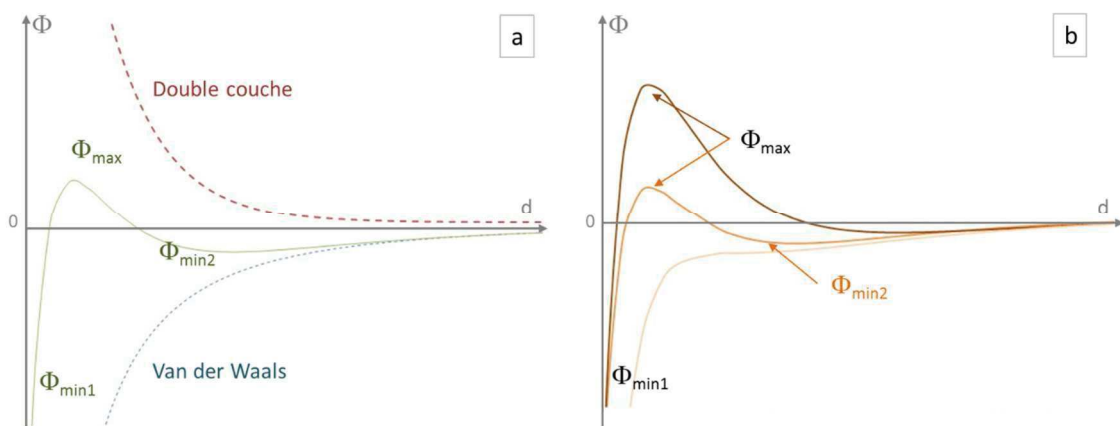


Figure 3-3: a/ Représentation graphique de l'additivité des énergies potentielles des interactions entre deux surfaces séparées d'une distance d selon la théorie DLVO.

b/ Trois profils type de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces en fonction de la distance d entre les deux surfaces selon la théorie DLVO

Cependant cette théorie DLVO montre ces limites lorsque la distance entre les deux surfaces est faible. En effet, selon la courbe, le premier minimum n'a pas de valeur finie minimale, ce qui n'a pas de sens.

Pour combler ce manque, il est nécessaire d'introduire les forces non-DLVO dans le modèle telles que les forces de solvation et les forces de Born³. L'introduction des forces de Born fournit une valeur minimale au premier minimum ce qui ouvre la possibilité au principe de la désorption. La théorie non-DLVO ne sera pas plus détaillée dans ce travail. Pour cela se référer à Ruiz [2].

Cette théorie permet d'apporter une interprétation du comportement de deux entités dans un milieu donné. Ces deux entités peuvent être par exemple deux particules ou bien une particule et un substrat filaire (cf. Figure 3-4).

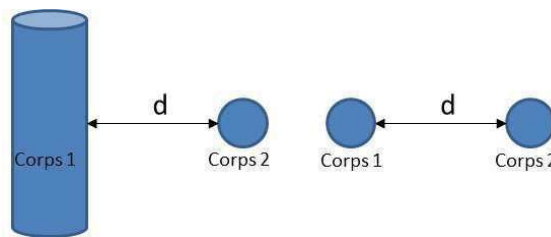


Figure 3-4 : Schéma explicatif de la distance d selon le cas étudié

Cas particule-particule

Selon les caractéristiques du milieu, les deux particules vont s'attirer mutuellement jusqu'à une certaine distance. Ensuite, si l'énergie des particules n'est pas suffisante pour passer la barrière de potentiel, les deux particules vont s'éloigner l'une de l'autre. Par contre si l'énergie détenue par ces particules est suffisante pour passer cette barrière (barrière de potentiel peu élevée ou inexistante), les deux particules vont s'agglomérer entre elles de manière plus ou moins réversible.

L'amplitude de la barrière de potentiel pour un couple particule-particule donné est grandement impactée par le potentiel de leurs surfaces que l'on peut assimiler à la valeur du potentiel zêta [6].

La réversibilité dépendra de l'énergie fournie aux particules par l'agitation thermique (pour les particules de petites tailles i.e. $<1 \mu\text{m}$) ou/et par l'agitation mécanique. Si elle est suffisante par rapport à la différence d'énergie entre le puits du premier minimum et le sommet de la barrière de potentiel, les particules s'éloigneront de nouveau l'une de l'autre.

³ Les forces de Born sont des forces à courtes portées ayant pour origine la superposition des nuages électroniques des deux surfaces.

Cas substrat-particule

Dans le cas d'un couple substrat-particule, la théorie non-DLVO permet d'apporter des premiers éléments de réponse sur l'incorporation de particule sur un substrat par voie chimique ou électrochimique.

En effet, le substrat, comme la particule possède sa couche de Stern et son potentiel de surface. Le raisonnement explicité ci-dessus peut donc s'appliquer à ce cas en remplaçant une des deux particules par exemple par un fil.

Si la nature de ce fil et de la particule sont différentes, il peut y avoir répulsion même à une distance raisonnable. Par contre s'il y a attraction, la particule se rapprochera du substrat. Si la barrière de potentielle entre les deux entités n'est pas trop forte, la particule entrera en quasi contact avec la surface du fil. Ce quasi contact pourra être rompu de la même manière qu'explicitée ci-dessus dans le cas particule-particule.

Conclusion

La description des interactions solide-solide dans un électrolyte s'appuie sur les interactions de Van der Waals et de la double couche à travers la théorie DLVO. Les limites de cette théorie pour les faibles distances solide-solide sont comblées par la théorie non-DLVO. Dans notre cas, ces théories servent à décrire :

- les interactions dans un fluide diphasique liquide-particules,
D'un point de vue pratique, le comportement de ce fluide est jugé par l'expérimentateur grâce aux deux grandeurs caractéristiques et mesurables qui sont la longueur de Debye et le potentiel zêta (ζ). Les moyens d'analyse à sa disposition seront abordés ci-dessous.
- les interactions particules-substrat à proximité de ce dernier.
Elle permet la description des principes d'adsorption et de désorption des particules à la surface de la cathode en l'absence des réactions électrochimiques. Ces deux principes font partie des mécanismes de codépôt métal-particules qui seront abordés ultérieurement (cf. p.126).

2) Méthodes d'analyse des fluides diphasiques liquide-particules

Il existe deux grandes méthodes d'analyse des ensembles bain-particules. L'une utilise l'électrophorèse et la seconde l'électroacoustique. Le choix entre ces deux méthodes dépend principalement des caractéristiques du liquide et des particules à étudier qui sont :

- la concentration en sels de la solution conditionnant l'épaisseur de la double couche (cf. Tableau 3-2)
- les caractéristiques des particules telles que la taille, la conductivité de surface, la masse volumique...

Afin de choisir judicieusement la méthode la plus adéquate pour un ensemble bain-particules donné, la compréhension des phénomènes physiques utilisés est nécessaire.

a. L'électrophorèse

L'électrophorèse [3, 7] est le phénomène lié au mouvement de particules dans une solution sous l'action d'un champ électrique externe. Trois équations classiques sont exploitées par les moyens de mesure :

- l'équation de Hückel,
- l'équation de Smoluchowski,
- l'équation de Henry.

Dans les limites des hypothèses formulées, ces équations relient la mobilité d'une particule dans un champ électrique avec son potentiel zêta.

L'obtention de ces équations ne sera pas détaillée. Si nécessaire, le lecteur pourra trouver ces informations ailleurs [3, 7].

L'équation de Hückel

Pour obtenir cette équation, le système étudié est formé d'une particule dans un électrolyte. La mobilité de cette particule dans le champ électrique continu appliqué (E) est définie comme la mobilité électrophorétique notée μ_e :

Équation 3-6

$$\mu_e = \frac{v_e}{E}$$

Avec v_e la vitesse de la particule par rapport à la phase continue (ou vitesse électrophorétique)

Afin de relier cette mobilité électrophorétique au potentiel zêta, les hypothèses suivantes sont nécessaires :

- la particule est sphérique de rayon a , non conductrice et de permittivité électrique bien inférieure à celle du milieu de dispersion.
- la concentration de l'électrolyte est très faible (solution diluée) pour que la condition $\kappa \cdot a \ll 1$ soit respectée. Cela équivaut à dire que la double couche est « épaisse ».

Dans ces conditions, l'équation de Hückel est applicable :

Équation 3-7

$$\mu_e = \frac{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \zeta}{3 \cdot \eta}$$

Avec η la viscosité du milieu⁴.

⁴ Pour l'eau : $\eta (25^\circ C) = 0,894 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$ // $\eta (55^\circ C) = 0,506 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$ [51]

L'équation de Smoluchowski

Par contre, si $\kappa \cdot a \gg 1$, la double couche sera dite « fine ». Dans ce cas, la charge de surface est écrantée par les ions de la double couche présents sur une courte distance.

Afin de relier la mobilité électrophorétique au potentiel zêta, les hypothèses suivantes sont nécessaires :

- la particule est non conductrice, rigide et de forme arbitraire, avec un potentiel électrique de surface constant, compensé par un excès de charge de signe opposé venant de l'électrolyte.
- les dimensions de la particule sont de telles sortes que le rayon de courbure de l'interface à n'importe quel endroit est bien plus grand que l'épaisseur de la double couche κ^{-1} .
- la constante diélectrique et la viscosité du milieu η sont invariables quel que soit l'endroit.
- le champ appliqué, bien que distordu par la présence de la particule, s'ajoute vectoriellement de manière locale à celui engendré par la double couche à l'équilibre.

Dans ces conditions, l'équation de Smoluchowski est applicable :

Équation 3-8

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta}{\eta}$$

L'équation de Henry

Cette équation permet de couvrir les deux modèles cités ci-dessus en rendant la condition sur $\kappa \cdot a$ obsolète.

Équation 3-9

$$\mu_e = \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta}{3 \cdot \eta} \cdot f(\kappa \cdot a)$$

Avec l'Équation 3-10

$$f(\kappa \cdot a) = 1 + \frac{(\kappa \cdot a)^2}{16} - 5 \cdot \frac{(\kappa \cdot a)^3}{48} + \dots$$

Mais elle se limite au modèle d'une particule sphérique (ou de cylindre infini) avec une double couche non déformable. De plus, le potentiel zêta doit être faible (i.e. inférieur à 25 mV) pour rester dans l'approximation de Debye.

Les appareils

Plusieurs fabricants, dont Malvern, Coulter et Otsuka Electronics, ont développé des appareillages sur ce principe de mobilité électrophorétique pour obtenir une valeur de potentiel zêta.

Pour cela, un champ électrique est appliqué dans une cellule contenant la solution à analyser avec comme organe de mesure un laser doppler couplé à un analyseur (PALS ou ELS). Pour de plus amples informations, voir par exemple le site internet de Malvern.

Ces types d'appareils sont généralement utilisés pour l'analyse de particules non conductrices, de taille ne dépassant pas quelques micromètres dans des milieux dilués. Ce type d'appareil est donc limitant pour l'analyse de certains fluides diphasiques liquide-particules.

C'est pourquoi un second type d'appareillage basé sur l'électroacoustique a été développé ces dernières décennies.

b. L'électroacoustique

Le principe de l'électroacoustique repose sur l'interaction entre les champs électriques et acoustiques. Par exemple, si un champ acoustique est créé, il va générer un champ électrique résultant.

En effet, chaque impulsion acoustique de fréquence étroite va engendrer un mouvement relatif des particules par rapport au liquide environnant du fait de leurs masses d'inertie. Chaque particule est donc décalée de manière forcée et relative à sa couche de Gouy-chapman lors de ces impulsions ce qui équivaut à une déformation de la double couche (cf. Figure 3-5). Pendant ce court laps de temps, des dipôles induits sont générés. Chaque dipôle induit temporaire génère un champ électrique variable (CVP_i : Colloïd Vibration Potential). La superposition de l'ensemble des champs électriques créés par les dipôles ($CVP = \sum_{i=1}^n CVP_i$) engendre un courant ionique alternatif macroscopique, nommé CVI (Colloid Vibration Current).

Ce principe peut être exploité dans le sens inverse avec la création d'un champ électrique alternatif qui engendre un champ acoustique résultant, nommé ESA (Electronic Sonic Amplitude).

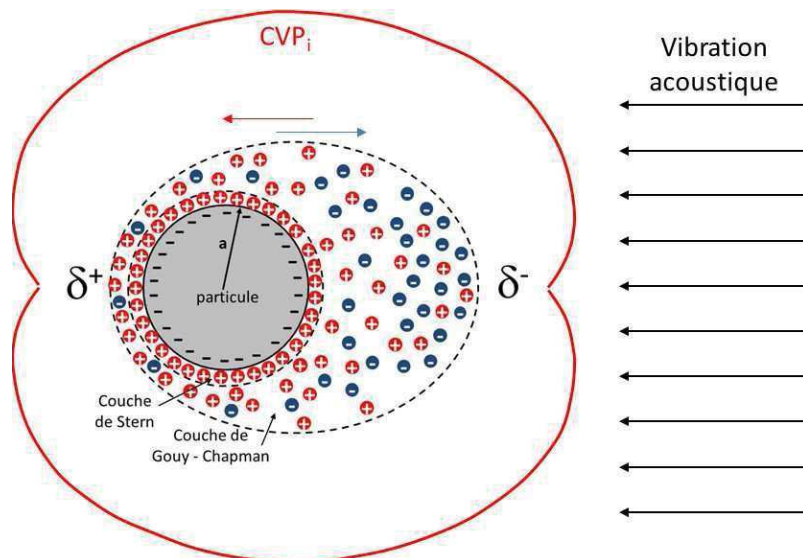


Figure 3-5: Schéma d'un dipôle induit temporaire i et de son champ électrique CVP_i

Pour finir, ce phénomène électrocinétique (CVP/CVI) d'un point de vue analogique est similaire à celui du potentiel de sédimentation. Il suffit de remplacer l'inertie variable créée par la vibration acoustique par l'accélération gravitationnelle.

Les théories électroacoustiques

Les deux options (CVI et ESA) devraient aboutir au même résultat en théorie. Dans cette optique, O'Brien [8] proposa en 1988 une équation pour chaque type d'appareil en reliant les deux champs par une notion de mobilité électrophorétique dynamique (μ_d) :

Équation 3-11

$$ESA = C_{cal} \cdot \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \cdot \varphi \cdot \mu_d \cdot E$$

Équation 3-12

$$CVI = C_{cal} \cdot \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \cdot \varphi \cdot \mu_d \cdot \nabla P$$

- C_{cal} constante de cellule
- φ fraction volumique des solides
- ∇P gradient de pression de la vibration acoustique
- E valeur du champ électrique extérieur
- ρ masse volumique de la particule (indice p) et du milieu (indice m)

Malheureusement, la théorie de l'électroacoustique est plus compliquée que celle proposée par ce dernier. En effet, des expérimentations ont révélé que le coefficient entre le CVI ou ESA et la notion de mobilité dynamique dépendait de la fréquence mais aussi des particules étudiées en appliquant ces formules.

Une nouvelle théorie a donc été proposée pour l'appareillage mesurant le CVI par Oshima, Shilov, Dukhin et Goetz [7, 8]. Cette théorie très généraliste aboutit à une expression complexe reliant le CVI et le potentiel zêta entre autres avec les hypothèses suivantes :

- le liquide est incompressible,
- la longueur d'onde vibratoire est bien supérieure aux diamètres des particules,
- les particules sont caractérisées pour chaque fraction volumique par un rayon a_i , un coefficient de friction et une vitesse,
- la masse volumique des particules ainsi que leur conductivité de surface et leur potentiel zêta sont les mêmes pour l'ensemble des fractions volumiques,
- la double couche est fine ($\kappa \cdot a \gg 1$).

Les étapes de calcul ainsi que les expressions sont explicitées dans le livre de Delgado [7].

A l'heure actuelle, cette théorie est la plus généraliste pour l'obtention du potentiel zêta. Elle peut être simplifiée selon les hypothèses formulées. Mais ces résultats ne pourront pas s'appliquer à l'ESA.

Les appareils

Plusieurs matériels se sont basés sur ce principe d'électroacoustique tels que Matec (www.Matec.com) exploitant l'ESA, Dispersion Technology (www.dispersion.com) et colloidal dynamics (www.colloidal-dynamics.com) exploitant le CVI.

c. Conclusion

L'obtention d'une valeur quantifiée du potentiel zêta (ζ) pour un fluide diphasique liquide-particules dépend des hypothèses formulées qui prennent en compte les caractéristiques telles que la taille des particules, leur conductivité de surface, la concentration en sels de la solution. Suite à ces hypothèses, le choix de la méthode d'analyse et donc du matériel adapté peut être effectué (pour notre application, cf. p.147).

3) Mécanisme du codépôt métal-particules

Le premier à proposer un mécanisme d'enchâssement des particules inertes est Guglielmi [9]. Il le décompose en deux étapes d'adsorption :

- les particules sont recouvertes par des ions métalliques adsorbés. Lorsque les particules sont proches du substrat, cette fine couche d'ions adsorbés fait écran entre la particule et le substrat. Les particules sont donc faiblement adsorbées. Certaines particules s'approchent pendant que d'autres se ré-éloignent du substrat.

Ce mécanisme suggéré par Guglielmi [9] est en adéquation avec l'électrophorèse et le comportement théorique proposé par la théorie non-DLVO au niveau de l'adsorption et de la désorption (cf. p.119).

- le champ électrique rentre en jeu et permet une adsorption électrochimique « irréversible » de la particule considérée.

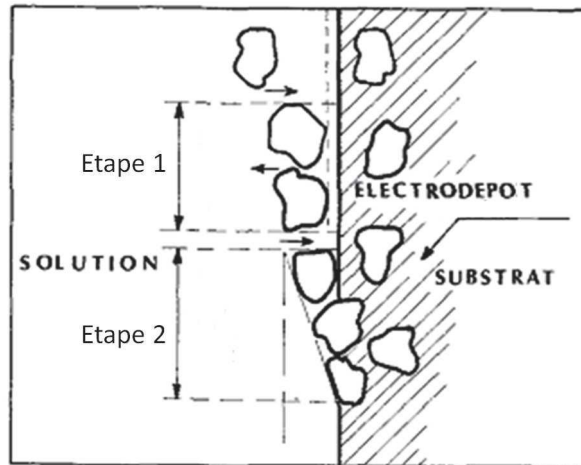


Figure 3-6: Description des deux étapes du mécanisme de Guglielmi [41]

Buelens [10] suggère les précisions suivantes suite à l'étude de fines particules d'alumine dans un bain de sulfate de cuivre acide : l'adsorption de cations (dans son cas, H^+ et Cu^{2+}) sur les particules d' Al_2O_3 s'effectue dès leurs introductions dans le bain de sulfate de cuivre acide. Cette adsorption augmente l'attraction des particules vers la surface cathodique et la réduction des espèces adsorbées crée un contact réel entre la cathode et les particules.

D'autres mécanismes sont proposés dans la littérature mais les étapes proposées correspondent à un redécoupage de celles de Guglielmi et à l'ajout d'une étape antérieure explicitant que les particules présentes dans le bain, mais éloignées du substrat, se rapprochent de ce dernier grâce à l'agitation du bain.

Les points abordés précédemment dans ce chapitre 3 ont donc permis de décrire d'un point de vue théorique le comportement des particules dans le bain loin et à proximité de la cathode ainsi que le mécanisme d'incorporation des particules lors de la croissance d'un dépôt mais aussi d'indiquer des techniques d'analyse des grandeurs caractéristiques d'un fluide diphasique liquide-particules et plus particulièrement du potentiel zêta. Ce potentiel zêta est une source d'information quantitative sur la stabilité de ce fluide mais aussi sur le comportement de la particule lors de l'étape 1 du mécanisme d'incorporation des particules de Guglielmi. Suite à ces informations théoriques, l'étude d'un point de vue expérimental des couples bain-particules loin et à proximité de la cathode peut être abordée.

4) Paramètres influant sur le codépôt métal-particules

Les particules les plus couramment étudiées sont des oxydes métalliques tels que l'alumine Al_2O_3 [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18], l'oxyde de titane TiO_2 [9, 11, 12, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24] et l'oxyde de zirconium ZrO_2 [25]. D'autres particules ont fait l'objet de recherche comme le carbure de silicium SiC [10, 11, 12, 26, 27, 28, 29, 30], des polymères

comme le PTFE [11] et des diamants nus [11, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Ces particules sont toutes chimiquement inertes et ont des tailles nanométriques [12, 13, 14, 15, 26, 37] ou microniques [13, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 39, 40]. Quant aux métaux déposés, le nickel [9, 11, 13, 15, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 40] est couramment utilisé et dans une moindre mesure le cuivre [11, 10, 14] et l'or [10].

Ces études ont montré l'influence des particules codéposées, des constituants du bain mais aussi de certains paramètres du procédé sur les caractéristiques du produit final. Elles sont basées sur l'étude du potentiel zêta et du taux d'incorporation des particules dans le dépôt.

a. Les particules codéposées

Les particules à déposer peuvent être définies par leur nature (composition chimique et forme cristallographique), leur forme et leur taille. Or, ces critères sont difficilement séparables du fait des variations simultanées de forme et de taille entre les différents fournisseurs de particules de même nature. Malgré cela, la littérature fournit quelques renseignements sur ces critères.

La forme

Hovestad [11] n'a consigné aucune investigation sur l'influence de la forme des particules dans son travail de synthèse. Cependant, il souligne que la forme des particules affecte l'adsorption des particules sur la cathode, l'adsorption des ions sur la surface des particules et la stabilité de suspension, qui sont toutes des facteurs influents sur le codépôt métal-particules.

Il faut également garder à l'esprit que la forme des particules en surface est aussi à corrélérer avec les défauts cristallins présents à leurs surfaces.

La nature

La nature des particules peut être décrite selon trois critères :

- la composition chimique des particules,

Ce choix de composition peut influencer sur le milieu d'étude et sur le comportement des particules dans ce milieu. Par exemple, Erler [17] montre que l'utilisation de particules d' Al_2O_3 ou de TiO_2 dans un milieu contenant un sel de nickel de concentration donnée influe sur la valeur du pH, le potentiel zêta mesuré et la distribution de taille des particules (i.e. la présence d'agglomérats de taille plus ou moins conséquente). Quant à Hovestad [36], il affecte la densité d'incorporation en particules trois fois plus conséquente des particules de TiO_2 par rapport à celle des particules de Al_2O_3 dans les mêmes conditions d'utilisation, à leur composition de

surface différente vu que leurs densités sont similaires (environ 3,9). La phase des particules utilisées n'est pas précisée.

- la phase de la composition chimique étudiée,

Certains composés sont polymorphiques comme l'oxyde de titane, l'alumine et le carbure de silicium. Lee [26] montre que le potentiel zêta diffère entre une poudre de $\alpha - SiC$ de taille 2-3 μm et une autre de $\beta - SiC$ de taille 45-55 nm. Ce résultat ne permet pas de trancher sur l'origine de cette différence de potentiel qui peut être imputable à la différence de taille et/ou à la différence de structure cristalline des particules.

- l'historique du traitement des particules avant leurs insertions dans le bain.

Selon Dukhin [18, 41], la taille apparente des particules en solution (agglomérat ou non) et le potentiel zêta ne sont pas seulement fonction de l'état chimique final des particules. Ils peuvent dépendre de l'historique de leur traitement de surface. Hovestad [36] va également dans ce sens avec l'exemple de la non-incorporation des particules $\gamma-Al_2O_3$ dans une matrice de cuivre alors qu'elles le deviennent après calcination.

La taille

Plusieurs comportements ont été observés dans la littérature. Simunkova [25] montre que les valeurs du potentiel zêta diffèrent entre les particules de ZrO_2 de taille 40 nm et 200 nm dans un bain de Watts.

D'autres études se sont intéressées au taux d'incorporation des particules (Al_2O_3 [13], SiC [28], diamant [34, 38]) dans une matrice de nickel à l'aide de bain de type Watts. Leurs résultats montrent dans une gamme de taille similaire (entre 0,1 et 3 μm environ) que l'augmentation de la taille des particules a une influence négligeable dans le taux d'incorporation de l' Al_2O_3 (%vol) ou entraîne une augmentation du taux d'incorporation du SiC (%wt) et du diamant (%wt).

Par contre, pour des gammes de taille supérieure, l'augmentation de la taille des particules de diamant (3,5 à 9,2 μm [34], 10 à 45 μm [38]) entraîne une diminution du taux d'incorporation (%wt).

Selon Kim [27], le taux d'incorporation de SiC (%vol) dans un bain de sulfamate augmente avec la taille des particules de 1,2 μm à 14 μm . Après le maximum obtenu avec 14 μm , il chute pour une granulométrie de 20 μm .

Conclusion

Au vu de ces résultats, il semble évident que la nature et la géométrie (taille et forme) des particules jouent un rôle sur leurs comportements dans le bain et sur leurs incorporations dans le dépôt même si aucune tendance générale ne se dégage de la littérature.

b. Constituants du bain

Il paraît évident que les constituants du bain vont influencer sur le codépôt métal-particules notamment par leur rôle sur le pH de la solution, sur la nature des espèces qui s'adsorbent sur le dépôt en cours de croissance ainsi que sur les particules à incorporer dans le dépôt, ou encore par le rôle des concentrations ioniques.

Grâce à la littérature, quelques exemples peuvent être cités :

- l'introduction de particules nanométriques d'oxyde de titane TiO_2 ou d'alumine Al_2O_3 donne [16, 21] un potentiel zêta positif dans une solution diluée ($10^{-3}M$) de sulfate ou de sulfamate ou de chlorure de nickel et l'inverse dans des bains dilués ($10^{-3}M$) de pyrophosphate de nickel ou d'acide citrique, et ce, quel que soit le pH de ces bains. Bund et Thiemig [16, 21] suggèrent que le potentiel zêta positif est causé par l'adsorption de cation de nickel à la surface des particules et que le potentiel négatif est causé par l'adsorption des anions citrate ou pyrophosphate à la surface des particules.
- le taux d'incorporation des particules $\gamma - Al_2O_3$ de dimension proche de $0,05 \mu m$ n'est pas le même dans un dépôt obtenu à partir d'un bain d'or et de nickel de Watts [13, 14]. Ce résultat peut être causé en partie par le bain mais aussi par le comportement amphotère⁵ de l'alumine.
- la concentration en cobalt dans un bain de nickel modifie les propriétés du codépôt métal-particules de diamant nu [32, 35, 37].
- le taux d'ions chlorure dans un bain influe sur le taux de ces ions adsorbés. Ce résultat diffère aussi selon les particules codéposées [14].
- la présence d'additifs peut aussi jouer un rôle important dans l'incorporation de particules lors d'un codépôt. Par exemple, Lee [14] montre que l'ajout d'additif peut changer grandement le potentiel zêta mesuré dans l'ensemble « bain de sulfate de cuivre acide dilué - particules d'alumine »
- l'acide borique n'a pas d'incidence significative d'après Bund et Thiemig [16, 21].

c. Paramètres du procédé influents sur l'incorporation de particules

Les points précédents ont abordé l'impact du choix des particules (nature, forme, taille) et des constituants du bain sur l'incorporation des particules dans le dépôt ainsi que leur comportement dans le bain. Il reste donc à définir l'impact des paramètres du procédé tels que

⁵ Un élément est amphotère lorsqu'il peut agir à la fois comme une base ou un acide en fonction du pH de la solution.

le pH, la température, l'agitation, la densité de courant et la concentration des particules dans le bain sur l'incorporation des particules.

Le pH

Le pH joue sur différents paramètres :

- l'évolution du potentiel zêta. La relation « potentiel zêta-pH » a fait l'objet de nombreuses études [16, 21, 24, 26, 29, 31, 38]. H-K Lee, Yeh et E-C Lee [26, 29, 31] notent respectivement pour des particules de taille micrométrique de SiC [26, 29] et de diamant [31] une décroissance du potentiel zêta passant par un pzc⁶ avec l'augmentation du pH. Bund et Thiemig [16, 21] montrent que l'augmentation du pH engendre, certes la diminution du potentiel zêta, mais sans le passage par un pzc pour les valeurs positives de potentiel zêta alors que pour des particules de SiC de taille nanométrique [26] et de diamant de 30 μm [38], une forme en cloche avec un maximum est obtenu. Lors de la partie décroissante de ces cloches, un pzc est atteint pour un pH donné.
La dispersion de ces comportements $\zeta = f(pH)$ peut être imputée, à titre non exhaustif, au faible nombre de valeurs mesurées pour chaque courbe, une gamme de pH étudiée restreinte, une composition de bain variant et à la nature des particules.
- le taux d'incorporation des particules. La relation « taux d'incorporation-pH » a aussi fait l'objet de nombreuses études. Par exemple, dans un bain de nickel sulfamate avec des particules de SiC, Lee [26] obtient avec deux granulométries (45-55 nm et 2-3 μm) une augmentation du taux d'incorporation en augmentant le pH pour $2 < \text{pH} < 5$, Kim [27] obtient une courbe en cloche pour $3,5 < \text{pH} < 5$ avec une granulométrie de 14 μm . Le maxima est atteint pour $\text{pH}=4$. Dans un bain de nickel de Watts pour un intervalle de pH similaire, Pushpavanam [35] obtient une diminution du taux d'incorporation (%_{vol}) de ces particules de diamant nues 6-12 μm en augmentant le pH. Spanou [22] observe la même chose avec des particules de TiO_2 de 21 nm. Verelst et Sautter [13, 15] ne remarquent pas ou peu d'impact du pH sur le taux d'incorporation d' Al_2O_3 .
- le rendement faradique. Le rendement du bain de nickel de Watts a été calculé avec et sans la présence des particules de SiC 1,5 μm pour $1,5 < \text{pH} < 4$ [29]. En l'absence de particules, le rendement diminue avec la diminution du pH. Cette diminution est aussi observée avec la présence des particules de SiC mais cette diminution est bien plus forte pour $\text{pH} < 2,5$.

⁶ Pzc : (potential of zero charge) cela signifie que le potentiel zêta est nul dans cette condition.

Les relations « potentiel zêta-pH » et « taux d'incorporation-pH » dépendent des couples bains-particules étudiés. En effet, aucune tendance ne peut être dégagée au vu des résultats bibliographiques. Concernant la faible quantité de données sur l'impact de la présence des particules sur le rendement faradique, elle ne permet pas de définir une tendance.

La température

Des études ont été menées sur l'obtention de dépôts nickel-particules à l'aide de bain de Watts [13, 15, 35, 38]. Dans l'intervalle $40^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$, Verelst et Sautter [13, 15] n'ont pas observé d'impact significatif de la température avec des particules d' Al_2O_3 alors que Pushpavanam et Zhou [35, 38] ont observé une diminution du taux d'incorporation des particules de diamant nues avec l'augmentation de la température. Pushpavanam [35] propose comme explication que le rendement faradique augmentant avec la montée de la température, il réduit donc le pourcentage de volume de particules de diamant incorporé par gravité.

Une autre tendance est observée par Kim [27] avec des particules de SiC de $14\ \mu\text{m}$ dans un bain de nickel sulfamate. Une courbe en cloche est obtenue sur l'intervalle $45^{\circ}\text{C} < T < 60^{\circ}\text{C}$ avec un maximum du taux d'incorporation ($\%_{\text{vol}}$) pour 50°C .

L'agitation

L'agitation du bain a plusieurs rôles sur le codépôt :

- elle permet la suspension des particules tout en luttant contre leur sédimentation en fond de réacteur.
- elle influe sur l'incorporation des particules dans le revêtement par le transport de ces dernières, du bain vers la surface cathodique, où elles seront adsorbées puis incorporées au revêtement. Un grand nombre d'auteurs [14, 26, 27, 28, 31, 32, 38] obtiennent des courbes « taux de particules incorporées en fonction de l'agitation » en cloche avec un maximum. Les interprétations de ces résultats peuvent être synthétisées comme suit : pour une agitation faible, l'incorporation des particules dans le revêtement est limitée par le transport des particules vers la surface cathodique. Mais lorsque l'agitation est trop forte, les particules fraîchement adsorbées peuvent ne pas résister au flux hydrodynamique proche de la surface cathodique qui tend à les désorber.

La densité de courant

La relation « densité de courant, particules et métal déposé » est assez complexe.

Certains auteurs se sont intéressés à la relation entre l'augmentation de la densité de courant et le taux de particules incorporées dans le dépôt (cf. Tableau 3-3). Selon le travail de synthèse d'Hovestad [36], il n'est pas à exclure que les pics ne soient pas détectés pour cause

d'une trop faible précision des données, un nombre limité d'expériences ou un trop faible intervalle d'étude des densités de courant.

De plus, les conditions des essais telles que l'agitation et le type de particules (taille, composition de surface) influent grandement sur la courbe « densité de courant – taux d'incorporation » (cf. Tableau 3-3 - [28]).

codéposition	bain	Avec une augmentation de la densité de courant												
		Ni (Watts)						Ni (sulfamate)			Cu (sulfate)		Au (cyanure)	Fe
		particules	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiC	diamant		Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiC	Al ₂ O ₃	P	Al ₂ O ₃	Si
élément d'addition						Co	B							
varie pas ou peu		[15]									[39]			
taux d'incorporation	diminue	[13, 17]	[17, 22]	[28]	[35]	[35]		[16]	[21]	[27]				
	augmente			[28]									[36]	
	donne une courbe à 1 ou 2 maxima			[28]			[34]	[16]			[10]	[10]		

Tableau 3-3: Evolution de la courbe « densité de courant - taux d'incorporation » dans la littérature

D'autres auteurs [10, 30, 31, 38, 40] ont révélé l'impact de la présence des particules dans le bain sur la courbe «densité de courant – potentiel ». En effet, un décalage est visible entre les courbes obtenues avec la présence de particules et en leur absence. Ce décalage se traduit par un plus faible potentiel cathodique (surtension plus faible) pour une même densité de courant. De plus, ce décalage est de plus en plus conséquent avec l'augmentation de la concentration de particules dans le bain [31, 40]. Dans ces cas, les particules jouent donc un rôle de catalyseur dans le mécanisme de dépôt du métal à moins que l'adsorption des particules contribue à l'augmentation quantitative de la surface géométrique de l'électrode.

Concentration des particules dans le bain

Dans l'ensemble des études, le taux d'incorporation des particules dans le dépôt augmente avec celle de la concentration des particules dans le bain jusqu'à de fortes concentrations. Ensuite, soit le taux d'incorporation atteint son maximum avant de décroître [16, 26, 27, 34, 35] soit il continue de croître [13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 9, 22, 28, 31, 39].

Mais dans certaines conditions étudiées, le taux d'incorporation peut aussi décroître avec l'augmentation de la concentration en particules dans le bain [16]. L'incorporation des particules est liée à la cinétique électrochimique du dépôt métallique. L'augmentation de la concentration en particules peut modifier fortement la viscosité du fluide ce qui pourrait expliquer pour une part les observations expérimentales.

Conclusion

Selon le couple métal-particules étudié, le comportement d'incorporation des particules en fonction du pH, de la température, de la densité de courant et de la concentration en particules dans le bain évolue différemment. Seule la courbe en cloche de l'incorporation des particules en fonction de l'augmentation de l'agitation semble être une tendance générale. Au vu de ces

résultats, un travail expérimental spécifique est nécessaire à l'étude de systèmes métal-particules non traités dans la littérature.

d. Les modèles de codépôt électrolytique

Afin de prédire la quantité de particules codéposées en fonction des conditions de travail (concentration en particules dans le bain, densité de courant, conditions hydrodynamiques...), plusieurs études ont été menées sur différents fluides diphasiques liquide-particules [9, 12, 31, 36]. Le modèle proposé par Guglielmi [9] à partir de l'étude de particules micrométriques de TiO_2 et SiC dans un bain de sulfamate classique a servi de base à de nombreuses études postérieures.

Cependant, l'ensemble des modèles proposés ont montré une portée limitée. En effet, ils ne sont pas généralisables à l'ensemble des fluides diphasiques et ils restent dépendants des paramètres de travail étudiés. Par exemple, Guglielmi [9] n'a pas pris en compte l'agitation dans son modèle qui est un paramètre important lors du codépôt (cf. p.132).

L'utilisation d'un modèle doit donc être précédée d'une étude empirique pour définir son domaine de validité d'autant que certains paramètres peuvent avoir des effets corrélatifs.

e. Conclusions

Les études publiées montrent la complexité des couples particules-métal électrodéposé et principalement l'influence des paramètres suivants :

- la taille, la forme, la nature de la surface des particules,
- les constituants du bain d'électrolyse
- les paramètres procédés (pH, température, agitation, densité de courant, concentration dans le bain)

Quant aux modèles empiriques développés par plusieurs chercheurs, aucun n'a pu être généralisé à ce jour.

5) Conclusion

Dans un premier temps, les théories sur les interactions ayant lieu dans un système « bain-particules-cathode » et sur les méthodes d'analyse développées pour quantifier les grandeurs caractéristiques d'un fluide diphasique liquide-particules ont été abordées. Ensuite, le mécanisme généralement accepté d'incorporation des particules au cours de la croissance d'un dépôt a été décrit. Suite à ces informations théoriques, l'intérêt s'est porté sur les données expérimentales issues de la littérature sur les paramètres influant le codépôt métal-particules. Les données recueillies sur différents couples métal-particules ainsi que sur l'impact des paramètres du procédé ont montré des divergences de comportement selon les couples

étudiés. Des modèles empiriques de simulation du comportement de certains couples ont été développés mais aucun n'a pu être généralisé à l'ensemble des couples métal-particules.

La quasi-totalité des fluides diphasiques liquide-particules étudiés dans la littérature utilise des particules de petites tailles, i.e. inférieures à 3 μm , et inertes alors que les particules utilisées par les fabricants de fil diamanté par électrodéposition sont des particules de diamant de taille supérieure à 8 μm à l'heure actuelle avec, pour la plupart, un revêtement métallique à leurs surfaces. Ce revêtement peut être constitué d'un simple métal ou d'un alliage voire de plusieurs couches superposées de métaux ou d'alliage. Les plus fréquents sont le titane et les alliages de nickel-phosphore. La surface en contact avec le bain est donc celle de la couche externe des revêtements des particules. Ces conditions sont éloignées de celles présentées dans la littérature (taille des particules, conductivité de surface des particules...).

La suite du travail se portera donc sur le comportement des particules revêtues utilisées dans nos bains mais aussi sur leurs taux d'incorporation dans nos dépôts.

II. Fluide diphasique bain de nickel au sulfamate concentré - particules de diamant revêtues Ni-P

Les bains électrolytiques de nickel élaborés avec des particules de diamant de tailles supérieures à 8 μm et revêtues d'un alliage de nickel-phosphore (noté par la suite Ni-P) à leur surface ne sont pas traités dans la littérature. L'objectif de cette partie est donc, dans un premier temps, de mieux cerner les propriétés des différents revêtements Ni-P puis de quantifier le comportement d'un dépôt Ni-P donné présent sur les particules de diamant (cf. Chapitre 1.IV.2.) dans nos conditions d'utilisation.

1) Revêtements Ni-P des particules de diamant

Les revêtements Ni-P des particules de diamant revêtues sont abordés selon les trois axes suivants : celui de la conception, celui des propriétés du dépôt et enfin celui des contrôles de ces dépôts envisageables avant leur utilisation dans nos bains.

a. Dépôt du nickel chimique sur du diamant

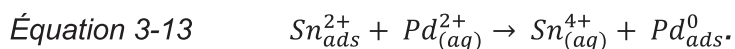
Le dépôt de métal ou d'alliage de métaux par voie chimique utilise des bains contenant en leur sein des ions métalliques à déposer mais aussi des réducteurs. Ces deux types de constituants ne réagissent pas entre eux (solution métastable) tant qu'un catalyseur n'est pas introduit sur la surface à métalliser ; la réaction se poursuit ensuite d'elle-même (dépôt auto-catalytique). Les catalyseurs envisageables sont les métaux de transition (Fe, Ni, Co, Pd, Cu, Ag, Au, Ti...). Or, les particules étudiées dans notre cas sont des particules de diamant. Si elles sont introduites telles quelles dans ce type de bain, la réaction de dépôt n'aura pas lieu à leurs surfaces. Il est donc nécessaire d'effectuer une préparation spécifique avant la réalisation du dépôt de métal ou d'alliage de métaux souhaités à l'aide du bain sélectionné.

La préparation des particules de diamant avant dépôt

Selon Grech [42], le dépôt de nickel chimique à la surface de diamant est envisageable si ce dernier est prétraité avec les étapes suivantes :

- une étape de fonctionnalisation de la surface : les particules de diamant sont passées au four (350°C sous atmosphère pendant 15 min) pour oxyder partiellement les atomes de carbone présents à la surface du diamant : cette étape consiste à former des groupes carbonyles (C=O).
- une étape de sensibilisation/activation : cette étape peut se faire avec un bain mixte de sel de palladium et d'étain stanneux [42] ou un enchaînement de deux bains contenant séparément ces deux sels [43]. Dans un premier temps, l'objectif est d'avoir sur la

surface microrugueuse du diamant des cations adsorbés d'étain sous forme Sn_{ads}^{2+} . Ils se font ensuite remplacer à la surface du diamant par le palladium Pd_{ads}^0 par la réaction d'oxydoréduction suivante :



Ce palladium adsorbé à la surface du diamant servira de sites pour la future germination du dépôt de nickel.

Les différents bains de nickel chimique

Le dépôt de nickel chimique s'obtient à l'aide de différents constituants présents dans un milieu acide ou alcalin [43]. Chacun de ces constituants joue un rôle bien défini.

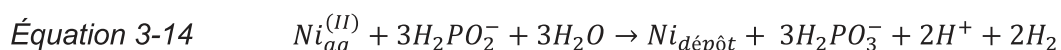
Les sels de nickel utilisés sont généralement le chlorure de nickel et/ou le sulfate de nickel. Il apporte le métal à déposer sur le substrat sous forme ionique.

Le choix du réducteur est lié aux caractéristiques désirées du dépôt. En effet, l'utilisation d'un réducteur à base de phosphore (hypophosphite) ou d'un réducteur à base de bore (borane/amines boranes) aura pour effet de créer respectivement un dépôt allié nickel-phosphore ou nickel-bore. L'utilisation d'hydrazine ou de ses dérivées est plus rare mais permet d'obtenir un dépôt de nickel pur. Dans le cadre de ce travail, le dépôt sur les particules de diamant étant effectué par nos fournisseurs, la composition du bain et les paramètres du procédé de dépôt chimique auto-catalytique ne sont pas connus. Cependant la composition du dépôt est mesurée : c'est un nickel-phosphore avec différentes teneurs en phosphore selon les fournisseurs.

Le mécanisme du dépôt du Ni-P et les variables prépondérantes

Comme indiqué ci-dessus, le bain doit contenir à la fois les éléments oxydants et réducteurs dans un état métastable. Dans notre cas, les substrats sont des particules de diamant. Il est donc nécessaire de préparer leurs surfaces avec un catalyseur tels que des germes de palladium pour déclencher le dépôt à leurs surfaces. Quand l'ensemble des sites de palladium serait recouvert de nickel, la réaction continuerait, vu que la réaction du dépôt chimique de nickel est auto-catalytique. Pour stopper le dépôt, il serait nécessaire qu'au moins une des espèces actives ne soit plus en contact avec la surface du substrat ou de mettre un poison pour la catalyse.

Quant au mécanisme de dépôt, il est mal connu et est sujet à controverse. Cependant, la réaction globale suivante semble admise [43, 44, 45, 46] :



Cette équation revient à dire que la consommation d'hypophosphite est trois fois plus conséquente que celle de cations de nickel. Or, cette réaction n'explique pas la présence d'un certain taux de phosphore dans le dépôt. A l'heure actuelle, aucun mécanisme satisfaisant n'a été proposé pour expliquer les teneurs en phosphore des dépôts.

Ces réactions théoriques mettent en évidence l'impact du pH et de la concentration en hypophosphite pour le dépôt de l'alliage Ni-P. Les données expérimentales rejoignent ces informations et indiquent même que les caractéristiques désirées du dépôt dépendent fortement de la maîtrise des variables suivantes : le ratio nickel/hypophosphite, la température et le pH [43, 44, 46].

Conclusion

Le dépôt de l'alliage nickel-phosphore sur des particules de diamant nécessite tout d'abord une préparation spécifique de leurs surfaces avant l'étape de dépôt. La maîtrise de ce dépôt passe par celle du ratio nickel/hypophosphite, du pH et de la température.

Concernant le mécanisme de dépôt du Ni-P, les chercheurs n'ont pas encore trouvé un mécanisme satisfaisant surtout au niveau de l'insertion du phosphore dans le dépôt.

Dans le cadre de ce travail, ce dépôt étant réalisé par nos fournisseurs, le choix du bain et des paramètres du procédé ne sont pas de notre ressort. Chaque fournisseur a ses gammes de fabrication en fonction des propriétés souhaitées par les clients.

b. Propriétés des différents dépôts Ni-P

Les conditions opératoires du bain de dépôt Ni-P vont avoir un impact conséquent sur la teneur en phosphore dans le dépôt. Cette teneur va influencer grandement les propriétés du dépôt telles que la structure cristalline du dépôt, ses propriétés magnétiques, sa tenue à la corrosion, et sa dureté... [44]. Ces propriétés peuvent aussi évoluer avec l'ajout d'un élément d'alliage dans le dépôt ou par la présence ou non d'un post-traitement thermique.

La teneur en phosphore du dépôt

La structure cristalline

D'un point de vue thermodynamique, l'alliage Ni-P avec une teneur en phosphore inférieure à 15% est constitué à l'équilibre d'une phase α et d'un composé intermétallique Ni_3P (cf. Figure 3-7). Or le résultat d'un dépôt chimique Ni-P ne fournit pas ce résultat hormis si un traitement thermique spécifique avec des températures supérieures à 400°C est effectué après son dépôt [45].

En sortie de bain, un diagramme de phase hors équilibre est donc proposé [44, 45] pour expliquer la structure cristalline des dépôts Ni-P (cf. Figure 3-7) :

- Pour un revêtement bas phosphore ($1 < \%_{wt}P < 4,5$), le dépôt est composé d'une solution solide de nickel phosphore cristalline nommée β .
- Pour un revêtement moyen phosphore ($4,5 < \%_{wt}P < 11$), le dépôt est composé de deux phases distinctes : la phase β et une phase γ qui est totalement amorphe.
- Pour un revêtement haut phosphore ($11 < \%_{wt}P < 16$), le dépôt est exclusivement constitué de la phase γ .

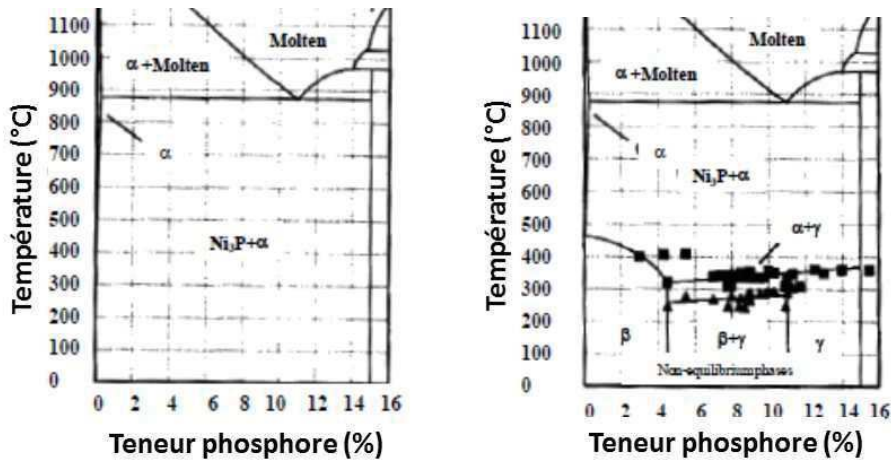


Figure 3-7 : Diagramme de phase Ni-P conventionnel (à gauche) et hors équilibre (à droite) d'après [44]

Le magnétisme

Les propriétés magnétiques des dépôts de Ni-P varient selon la teneur en phosphore dans le dépôt. En effet, la phase β est ferromagnétique alors que la phase γ est totalement non magnétique. Donc, plus la proportion de la phase γ sera grande par rapport à celle de la phase β, plus le dépôt Ni-P aura des propriétés magnétiques faibles. Cela se traduit par les courbes décroissantes du moment magnétique et du champ coercitif (cf. Figure 3-8). Makarov [47] indique même qu'un alliage de Ni-P avec un taux de phosphore supérieur à 8% est résistant à la magnétisation.

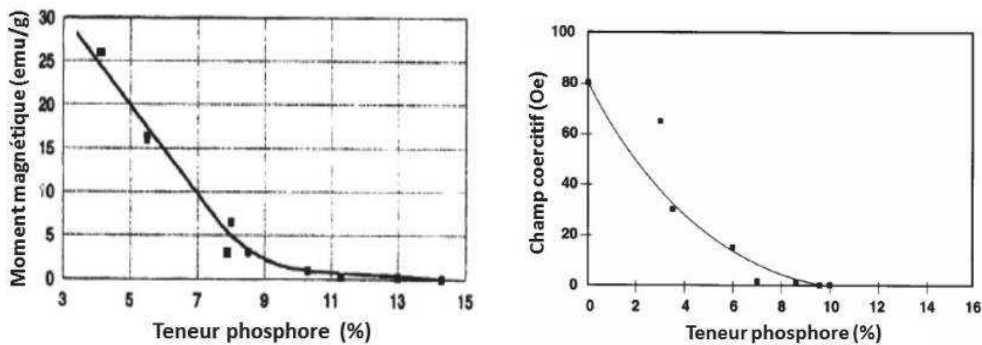


Figure 3-8 : Impact de la teneur en phosphore sur le moment magnétique et le champ coercitif⁷ d'après [44]

La tenue à la corrosion

Le dépôt chimique de nickel phosphore est connu pour sa bonne tenue à la corrosion dans différents milieux industriels. Selon la teneur en phosphore du dépôt, des différences significatives sont observables. En effet, le Ni-P haut phosphore est connu pour être meilleur

⁷ Le champ coercitif d'un matériau ferromagnétique désigne l'intensité du champ magnétique qu'il est nécessaire d'appliquer à un matériau ayant initialement atteint son aimantation à saturation pour annuler l'aimantation de ce dernier.

dans ce domaine du fait de sa structure totalement amorphe (sans joint de grain). D'après Taheri [44], il y a d'autres paramètres que la teneur en phosphore qui joue sur la résistance à la corrosion, tels que l'épaisseur du dépôt, sa porosité, la réalisation ou non d'un traitement thermique post-dépôt. Par exemple, l'utilisation d'un traitement thermique [45] va diminuer la tenue à la corrosion d'un Ni-P haut phosphore en remplaçant partiellement ou totalement la phase amorphe par une phase cristalline (i.e. apparition de joints de grains).

Taheri [44] met aussi en évidence que le milieu utilisé, qu'il soit alcalin ou acide, joue différemment sur la tenue à la corrosion du dépôt. Il est donc nécessaire d'étudier l'impact de notre milieu sur la tenue à la corrosion des revêtements Ni-P de nos particules.

L'impact d'éléments d'addition

Afin d'améliorer certaines caractéristiques d'un dépôt Ni-P, l'utilisation d'éléments d'addition est possible. Par exemple, l'incorporation de cuivre ($2 < \%_{wt}Cu < 4$) et/ou d'étain ($0,5 < \%_{wt}Sn < 2$) dans un alliage de Ni-P11%_{wt} [48] augmente la stabilité thermique de la phase amorphe du dépôt, améliore la résistance du dépôt à un comportement paramagnétique⁸ et améliore la résistance à la corrosion du dépôt par rapport à un dépôt similaire en Ni-P.

Conclusion

Les propriétés d'un revêtement Ni-P déposé chimiquement sont intimement liées à la tenue en phosphore dans le dépôt. Elle va influencer par exemple sur la structure cristalline, le magnétisme et la tenue à la corrosion. De plus, ces caractéristiques peuvent être modifiées par l'ajout d'élément d'addition dans le bain de dépôt ou par la réalisation de post-traitement thermique.

Dans le cadre de ce travail, le magnétisme du dépôt n'est pas recherché en premier lieu, contrairement à la bonne tenue à la corrosion. Toutefois, le magnétisme du dépôt peut jouer un rôle sur les interactions interparticulaires et leur adsorption sur la cathode de nickel. Aussi, les particules seront revêtues avec du Ni-P haut phosphore. Avec ces indications, les fournisseurs nous ont donc proposé divers revêtements.

c. Contrôles des caractéristiques du revêtement des particules avant utilisation dans nos bains

Les particules de diamant livrées ont à leur surface un dépôt Ni-P qui doit remplir les différentes conditions suivantes.

⁸ Paramagnétique : ce terme désigne le comportement d'un matériau qui ne possède pas de moment magnétique spontané mais qui sous l'effet d'un champ magnétique extérieur acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que celui-ci.

Le ratio massique γ

Le ratio massique γ est maîtrisé et fixé à 30% dans le cadre de cette thèse.

Équation 3-15
$$\gamma = \frac{m_{NiP}(t)}{m_1(t)}$$

$m_{NiP}(t)$ masse globale du revêtement présent sur une particule à un instant t

$m_1(t)$ masse globale d'une particule de diamant revêtue Ni-P à un instant t

Ce ratio γ a une certaine fluctuation ($28\% < \gamma < 31\%$) entre les lots d'après les données fournies par Sandvik (cf. Tableau 3-4).

Fournisseur	diamant	Dénomination	Lot	Sous-couche	γ	P	Sn
					%	%wt	%wt
Sandvik	HYP 12-25	PW30	D0		28,14	14,7	
		PW30 modifié	D1		28,85	15,8	
		PW30A	D0		30,37	15,2	
		PW30CR	D0-1-4-5-7		28,8-31	12,5-12,8	2,1-2,8
Diprotex	VMM 12-25	N30	151228C		30,56	11,6	

Tableau 3-4 : Données fournies par Sandvik sur différents revêtements testés chez Thermocompact

Afin de connaître de manière théorique la relation approximative entre ce ratio γ et l'épaisseur moyenne de dépôt présente sur les particules, les hypothèses suivantes sont formulées :

- les particules de diamant sont considérées sphériques de rayon a ,
- le dépôt est uniforme sur la sphère et est d'épaisseur e ,
- pour une distribution de particules de granulométrie donnée par le fournisseur de 12-25 μ m, le rayon sélectionné pour les calculs est le rayon moyen ($a = 9,25 \mu$ m),
- ce calcul est effectué pour un dépôt Ni-P sans étain.

Avec ces hypothèses, le lien entre ce ratio γ et l'épaisseur e est recherché en partant de l'équation suivante :

Équation 3-16
$$m_1 = m_d + m_{NiP}$$

Équation 3-17
$$m_1 = \rho_d \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3 + \rho_{NiP} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot [(a + e)^3 - a^3]$$

L'Équation 3-16 est de nouveau utilisée pour obtenir une relation entre γ et m_1 , ce qui donne :

Équation 3-18
$$m_1 = \rho_d \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3 \cdot \frac{1}{1-\gamma}$$

En combinant l'Équation 3-17 et l'Équation 3-18, l'équation suivante est obtenue :

Équation 3-19
$$\rho_i \cdot a^3 + \gamma \cdot \rho_{NiP} \cdot (a + e)^3 + (1 - \gamma) \cdot \rho_{NiP} \cdot a^3 = \rho_{NiP} \cdot (a + e)^3$$

ρ_i masse volumique de i (i=d pour le diamant ou i=Ni-P)

Or, lors de nos analyses, le ratio utilisé, noté α , exploite la masse des particules nickelées à analyser et le dosage du nickel dissous après le dé-nickelage total des particules à l'aide d'un spectromètre de flamme ou d'un dosage colorimétrique :

Équation 3-20
$$\alpha = \frac{m_{Ni}(t)}{m_1(t)}$$

$m_{Ni}(t)$ masse du nickel présent dans le revêtement à un instant t.

Dans le cas d'un dépôt Ni-P, ces deux ratios sont reliés l'un à l'autre par l'équation suivante établie en écrivant que :

Équation 3-21
$$m_{NiP}(t) = m_{Ni}(t) + m_p(t)$$

En divisant par $m_1(t)$, on obtient :

Équation 3-22
$$\gamma = \alpha + \frac{m_p(t)}{m_1(t)}$$

$m_p(t)$ masse du phosphore présent dans le revêtement à un instant t.

Au vu de ces équations, l'obtention de la corrélation entre le ratio α et l'épaisseur du dépôt e (cf. Figure 3-9-a) peut être obtenue par tâtonnement en utilisant l'Équation 3-19 et en fixant la teneur en phosphore du dépôt.

Teneur en P (%wt)	ρ_{NiP} (g.cm ⁻³)
0	8,9
6	8
7	7,9
9	7,8
12,5	7,7

Tableau 3-5 : Variation de la masse volumique du dépôt Ni-P en fonction de sa teneur en phosphore dans le dépôt [43]

En effectuant un comparatif entre les deux plus fortes teneurs (cf. Tableau 3-5), l'évolution de +3,5%P n'a qu'un faible impact sur l'évolution de la courbe $e = f(\alpha)$ (cf. Figure 3-9-a).

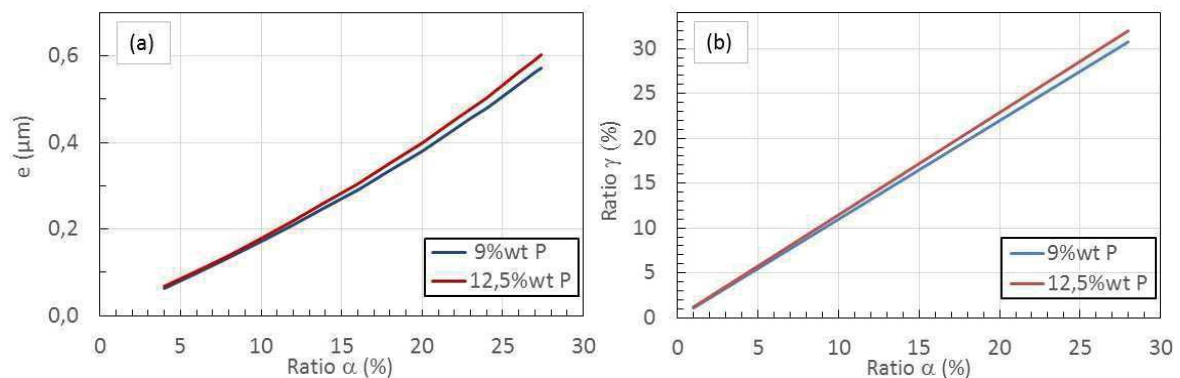


Figure 3-9 : (a) - Relation entre le ratio α et l'épaisseur moyenne de dépôt e pour $\alpha = 9,25 \mu\text{m}$

(b) - Relation entre les ratios α et γ pour $\alpha = 9,25 \mu\text{m}$

Compte tenu des hypothèses formulées pour obtenir cette corrélation, l'utilisation de l'épaisseur comme indicateur est peu représentative dans le cadre de ce travail. Les ratios α et γ sont, quant à eux, plus appropriés. Mais le premier sera privilégié par Thermocompact au vu des moyens d'analyse à notre disposition. Pour des raisons similaires, le choix des ratios γ a été fait par notre fournisseur.

L'adhérence

L'adhérence est contrôlée et jugée comme conforme ou non par le fournisseur. L'acceptation de ce critère pour nos applications peut être contrôlée de diverses manières (ce sujet ne sera pas traité dans ce travail).

La composition du revêtement

Sept référencements de revêtement ont été testés au cours de cette étude. Ils se nomment chez Sandvik PW30, PW30CR, PW30DCR, PW30 new et PW30A. Chez Diprotex et Predias, la dénomination est la même : N30. Ces référencements peuvent être regroupés en trois grandes familles. La première est un dépôt chimique de nickel à haut phosphore ($11 < \%_{wt}P < 16$). La seconde est un alliage composite Ni-P-Sn avec une composition d'environ $12,5\%_{wt}P$ et $3 < \%_{wt}Sn$. La troisième est constituée du même dépôt que la seconde mais avec la présence d'une fine couche intermédiaire de titane entre la particule de diamant et l'alliage Ni-P-Sn.

Ces données peuvent être vérifiées en partie à l'aide d'une microanalyse X. En effet, elle permet de connaître les éléments présents dans ces dépôts et d'avoir une première approximation de leur composition respective. Pour chaque type de poudre, la mesure a été effectuée sur une particule de diamant par pointé, ce qui n'est pas forcément très représentatif des teneurs moyennes (cf. Tableau 3-6). Malgré ces limitations causées par cette méthode d'analyse, ces résultats mettent en évidence un alliage de nickel à moyen ou haut phosphore comme dépôt sur les particules. La différenciation entre le PW30 et PW30CR au vu de la méthode d'analyse n'est pas significative. Par contre la présence de titane dans le PW30DCR est détectée. En effet, cette dénomination signale la présence d'une fine couche de titane à l'interface entre la particule de diamant et le dépôt de Ni-P.

Pour les particules de diamant nommées Synmic 6 de Predias, la présence de cuivre et de titane a été détectée en plus du nickel et du phosphore. L'hypothèse formulée est la présence d'une fine couche de titane entre la particule et le dépôt de nickel chimique. Le concepteur de ce dépôt a aussi ajouté du cuivre. Sa teneur est trop élevée pour être considérée comme un simple ajout pour améliorer les propriétés du dépôt Ni-P (cf. p.140). Il s'agit donc peut-être d'un dépôt tricouche : Titane puis Cuivre et ensuite Ni-P.

$\%_{wt}$	MBM 12-25 PW30	RJK1 12-22 PW30DCR	HYP 12-25 PW30CR	Synmic 6 10-20 N30
Ni	87,47	70,42	87,82	71,51
P	12,53	14,92	9,29	11,71
Ti		5,35		5,99
Cu				10,78
C		9,31	2,89	

Tableau 3-6 : Résultats obtenus sur un pointé d'une particule de diamant revêtue neuve par type de poudre

De plus, des analyses DRX sur les références PW30, PW30A de Sandvik et N30 de Diprotex n'ont révélé aucune présence de composés intermétalliques de type Ni_3P ce qui témoignent de l'absence de post-traitement thermique à des températures supérieures à 400°C pour ces trois références.

La qualité du dépôt

Le dépôt doit être non poreux, continu et homogène sur les particules de diamant.

Ce contrôle peut s'effectuer par microscope électronique à balayage (MEB). Elle peut être perturbée par la rugosité de surface des particules. Pour s'en dédouaner, la comparaison entre des particules de diamant non revêtues et revêtues est donc nécessaire pour faire la part du diamant et du dépôt (cf. Figure 1-22 et Figure 3-10).

Chapitre 3

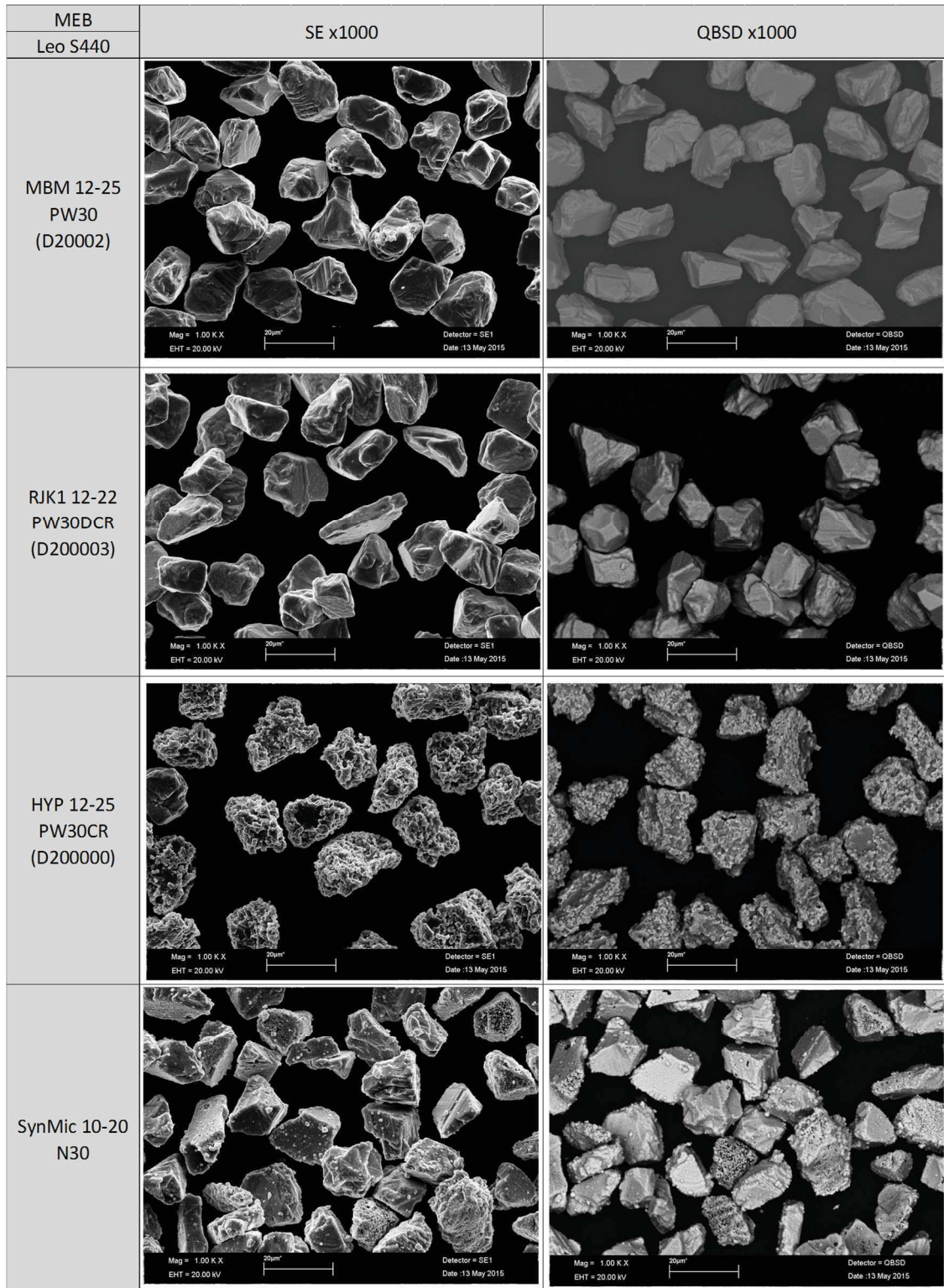


Figure 3-10 : Images MEB de différents grades de particules de diamant revêtues

D'un point de vue visuel, l'ajout d'un dépôt PW30 ou PW30A ou PW30CR ne change pas l'aspect de surface des diamants Sandvik (MBM, RJK1 et HYP). Il en va de même du dépôt Diprotex N30 sur les diamants VMM 12-25 (cf. Figure 3-11). Par contre ce n'est pas le cas des diamants Predias (SynMic 10-20 N30). Ils montrent une certaine disparité au niveau du dépôt (cf. Figure 3-10). Des protubérances de faibles tailles apparaissent sur certaines particules

alors que d'autres montrent une porosité conséquente du dépôt. Le dépôt du Predias semble donc au premier abord moins maîtrisé.

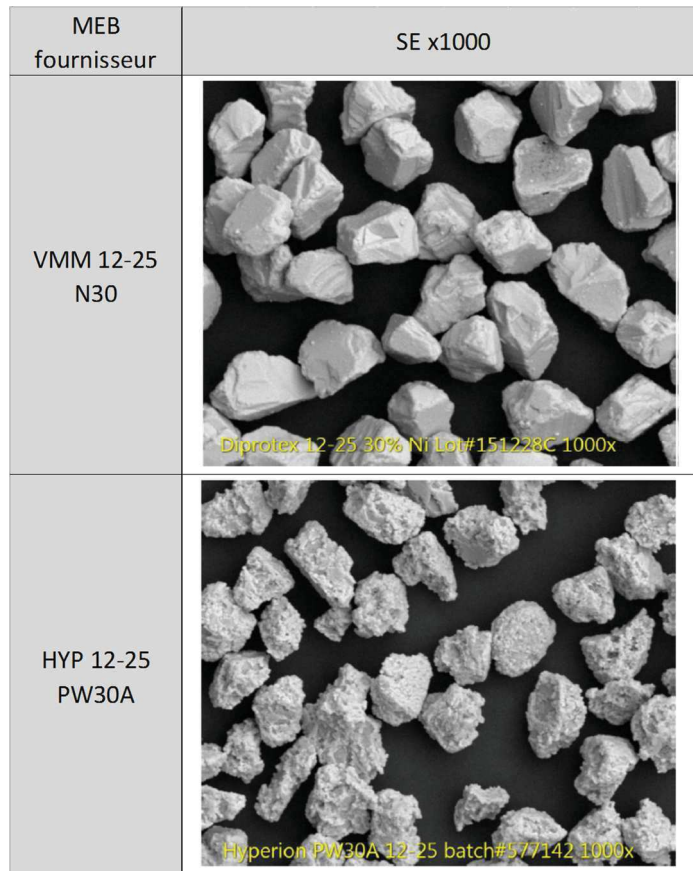


Figure 3-11 : Images MEB fournies par Sandvik lors de l'étude comparative HYP 12-25PW30A vs VMM 12-25 N30

Ces différents points concernant la conformité de l'alliage Ni-P déposé sur les particules par le fournisseur sont contrôlés normalement par ce dernier mais ils peuvent être de nouveau vérifiés selon les besoins lors du contrôle de réception des particules de diamant revêtues par Thermocompact.

d. Conclusion

Les revêtements des particules de diamant proposés par nos fournisseurs sont tous réalisés sur des particules de diamant préparées dans un premier temps pour avoir à leur surface des germes ou une sous-couche de métal de transition (Ti, Cu, Sn). Ensuite un dépôt chimique de Ni-P est effectué. Sachant que le magnétisme n'est pas recherché dans ce cadre de travail contrairement à l'amélioration de la tenue à la corrosion, les fournisseurs ont proposés des dépôts de Ni-P haut phosphore ou d'alliage Ni-P-Sn ayant un ratio γ visé de 30%_{wt}. L'observation de ces dépôts au MEB a permis de contrôler la qualité et la maîtrise du procédé de dépôt chimique des différents fournisseurs sur des critères de continuité de la couche, de non porosité et d'homogénéité.

Concernant le comportement de ces particules revêtues dans nos bains, il est abordé, par la suite, par la mesure des grandeurs caractéristiques de notre fluide diphasique et par la quantification de la vitesse de corrosion de ces revêtements.

2) Analyse du fluide diphasique liquide-particules revêtues

Pour l'étude de l'épaisseur de la double couche, du potentiel zêta et de la distribution gaussienne de particules en solution, notre fluide diphasique est composé de particules de diamant de tailles 12-25 μm revêtues de Ni-P et d'un bain de nickel au sulfamate concentré contenant ou non du sulfamate de cobalt en ajout à un pH donné.

a. Conditions et mode opératoire

Au vu des informations sur les méthodes de mesure (cf. de p.121 à 126), seule celle de l'électroacoustique semble adaptée à la taille des particules et à leurs surfaces conductrices. Le choix s'est donc porté sur l'appareil DT1202 de Dispersion Technology. Les essais à l'aide de ce moyen ont été réalisés par un laboratoire extérieur spécialisé dans ce type de mesure.

Les particules nickelées et les solutions à analyser ont été fournies au laboratoire dans des contenants distincts afin d'éliminer l'impact du stockage plus ou moins long entre l'insertion des particules dans la solution et les mesures effectuées par le laboratoire extérieur quelques jours plus tard. Le mélange poudre/solution est donc effectué par le laboratoire d'analyse au démarrage de l'essai.

Concernant les solutions étudiées, les valeurs de concentrations du sulfamate de nickel, du chlorure de sodium et de l'acide borique (cf. Tableau 3-7) fluctuent légèrement tout en restant comprises dans l'intervalle de tolérance fixé dans nos gammes de fabrication. Le pH et la concentration en cobalt dans la solution peuvent varier ou être fixés selon l'étude effectuée. Et ces solutions sont toutes préalablement chauffées à 50°C sous une même agitation par barreau magnétique avant l'introduction des particules à étudier.

Essai	composition bain mesurée				
	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ,4H ₂	NaCl	H ₃ BO ₃	Co(NH ₂ SO ₃) ₂ , 4H ₂ O	pH
	g _{Ni métal} /L	assimilé g _{NiCl₂,6H₂O} /L	g/L	g _{Co métal} /L	
a	117	19,7	35	0	1,44
b					3,5
c	104	18,5	26	3,3	2
d, e, f	100	11	32	5,3	2,1
g, h, i, j, k, l	100	11,4	28,4	5,1	2,3-2,4

Tableau 3-7 : Composition des bains testés lors des analyses externes

Les particules utilisées (cf. Tableau 3-8) sont recouvertes d'un revêtement Ni-P ayant une teneur en phosphore supérieure à 11%_{wt} (cf. Tableau 3-4). Cela signifie que l'utilisation du

magnétisme pour l'agitation ne devrait pas perturber leurs comportements en solution (cf. p.139). Quant au choix de la concentration des particules nickelées dans la solution, elle est fixée par le laboratoire.

Après une certaine durée d'immersion des particules (cf. Tableau 3-8), deux types d'analyse sont effectués pour obtenir le potentiel zêta, la mobilité dynamique, la longueur de Debye et la distribution de taille des particules en solution. Pour la première, la température et l'agitation sont maintenues ce qui ne peut être le cas lors de la seconde analyse.

Essai	diamant			[particules revêtues neuves]	durée immersion avant analyse
	type	dépôt	Ref.	g/L	
a, b, c	RJK1 12-22	PW30DCR	D3	21	≈ 5 min
d	HYP 12-25	PW30CR	D1	34	5 min / 2h
e			D0		
f			D7		
g, h, i, j, k, l	HYP 12-25	PW30	D0	40	5min / 0,5h / 2h / 4h / 6h / 8h

Tableau 3-8 : Information sur les particules de diamant testés lors des analyses externes

Concernant les résultats fournis, le laboratoire effectue au moins trois fois la même analyse. Seule la valeur la plus représentative de chaque paramètre est fournie. Ce choix est préféré à une moyenne des valeurs car cette dernière ne prendrait pas en compte la qualité des signaux.

b. Epaisseur de la double couche

La mesure de la longueur de Debye (cf. p.115) diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration d'un électrolyte 1:1 dans de l'eau à 25°C pour atteindre $\kappa^{-1} = 0,3 \text{ nm}$ pour une solution molaire (cf. Tableau 3-2).

Or, plusieurs types de sels sont présents dans nos solutions. En prenant en compte seulement l'électrolyte 2:1 du nickel sulfamate, la concentration (cf. Tableau 3-7) fluctue entre 1,7 et 2 M. Dans les conditions explicitées ci-dessus (cf. p.147), les longueurs de Debye mesurées par l'appareil DT1202 (cf. Tableau 3-9, Tableau 3-10 et Tableau 3-11) sont comprises entre 0,37 et 0,64 nm. Malgré les différences entre nos conditions et celle du Tableau 3-2, l'ordre de grandeur de la longueur de Debye est similaire.

Concernant le paramètre $\kappa \cdot a$, l'obtention de son ordre de grandeur peut être obtenue en prenant le rayon minimal des particules revêtues comme valeur de a (i.e. 6 μm) et la valeur maximale de κ^{-1} dans ces essais (cf. Tableau 3-9, Tableau 3-10 et Tableau 3-11), ce qui donne $\kappa \cdot a > 9375$. La condition $\kappa \cdot a \gg 1$ étant remplie, l'épaisseur de la double couche peut donc être qualifiée de « fine » pour l'ensemble de ces cas.

c. Potentiel zêta

La littérature indique que le potentiel zêta d'un couple métal-particules évolue en fonction du couple étudié et de certains paramètres du milieu (cf. de p.127 à 133). D'après l'expérience du laboratoire sur les fluides diphasiques liquide-particules inertes, la durée d'immersion avant analyse du potentiel zêta est de 5 min. En se basant sur cette durée d'immersion, les essais *a*, *b* et *c* sont effectués pour déterminer une tendance de l'impact du cobalt et du pH. D'après le Tableau 3-9, il semblerait que le pH n'évolue pas sur la plage de 1,44 à 3,5 et que la présence de cobalt augmente légèrement la valeur du potentiel zêta dans la gamme étudiée.

Essai	Co(NH ₂ SO ₃) ₂ , 4H ₂ O	pH	ζ	mobilité dynamique	κ ⁻¹	conductivité
	g _{Co métal} /L		mV	(μm/s)/(V/cm)	nm	S/m
a	0	1,44	43,48	2,3	0,59	3,95
b	0	3,5	42,64	2,24	0,64	3,37
c	3,3	2	55,35	2,55	0,5	4,17

Tableau 3-9 : Appareil DT1202 de Dispersion Technology – Impact du pH et du cobalt sur le fluide diphasique étudié après une immersion de 5 minutes des particules nickelées

Mais ces essais préliminaires utilisent un protocole développé pour des particules inertes où le temps d'immersion au-delà de 5 minutes n'a pas d'impact. Sachant que la surface des particules est revêtue d'un dépôt a priori corrodable, le critère de la durée d'immersion semble déterminant. C'est pourquoi les séries de mesure à venir prennent en compte ce paramètre afin de juger du comportement, ou non, évolutif du fluide diphasique liquide-particules.

L'étude du potentiel zêta se partage donc en deux étapes : la détermination de l'impact du temps d'immersion et le contrôle de la répétabilité des résultats entre différents lots de revêtement de diamant.

Impact du temps d'immersion

Afin d'avoir une première approximation de l'impact du temps d'immersion, une étude sur 8 h est réalisée (cf. Tableau 3-10). Suite à ces essais, trois constats ont été faits :

- le signe du potentiel zêta peut varier alors que la composition du bain est jugée similaire pour nous (cf. Tableau 3-9 et Tableau 3-11). Cela provient de la technique de calcul du signe de l'appareil. Le signal total (TVI) est la somme vectorielle du CVI (cf. p.124) et de l'IVI (milieu d'étude exempt de particules). En connaissant l'IVI, le CVI peut être obtenu. Ces caractéristiques sont son amplitude et son décalage de phase par rapport à l'onde acoustique introduite dans le milieu. La valeur absolue du potentiel zêta correspond à l'amplitude du CVI et le signe du potentiel zêta est défini sur cet appareil par ce décalage de phase. S'il est entre 270° et 90°, le signe sera positif et inversement, négatif entre 90° et 270°. Or entre les essais « a, b, c, d, e, f » et « g, h, i, j, k, l », l'IVI du milieu selon l'appareil est très différent, comme la conductivité. Ce changement a

donné un nouveau décalage de phase ayant engendré un changement de signe du potentiel zêta. La conclusion du laboratoire est donc qu'au vu du couple liquide-solide étudié (force ionique élevée, des particules de taille conséquente, une haute température...), l'utilisation de cet appareil DT1202 et l'exploitation des signes fournis ne sera pas aisée.

Essai	durée immersion	ζ	mobilité dynamique	κ^{-1}	conductivité	pH
	min ou h	mV	($\mu\text{m/s}$)/(V/cm)	nm	S/m	
g	5 min	-25,95	0,33	0,42	7,76	2,3
h	30 min	-80,15	1,02	0,4	8,76	2,3
i	2h				9,04	2,3
j	4h	-100,23	1,42	0,39	9,17	2,4
k	6h	-112,4	1,58	0,38	9,79	2,4
l	8h	-127,69	1,88	0,37	10,16	2,4

Tableau 3-10 : Appareil DT1202 de Dispersion Technology - Impact du temps d'immersion

- en ce qui concerne la valeur absolue du potentiel zêta, elle est du même ordre de grandeur sur l'ensemble des mesures après 5 minutes d'immersion et elle augmente de manière très significative en fonction du temps. D'ailleurs, pour les durées supérieures à 4 h, elles sont largement supérieures à l'ensemble des valeurs trouvées de potentiel zêta dans la littérature en prenant en compte tous les couples métal-particules et moyens de mesure confondus : les valeurs de la littérature [14, 16, 17, 18, 21, 24, 25, 26, 29, 31, 41] sont principalement comprises entre -50 et +50 mV et, dans certains cas, elles peuvent atteindre -60 ou +80 mV.
- concernant l'augmentation de la conductivité dans le temps, l'hypothèse serait que le dépôt des particules se corrode dans le bain ce qui engendrerait un enrichissement du bain en ions.

Impact du lot

Avant de déterminer l'intérêt de prolonger ces études dans le cadre de ce travail, il est nécessaire de connaître l'impact du changement de lots des revêtements des particules de diamant. Afin de limiter le temps des essais et leurs coûts, les durées d'immersion choisies sont de 5 minutes et 2 heures.

Essai	durée immersion		2h		
	5min				
	ζ	ζ	mobilité dynamique	κ^{-1}	conductivité
	mV	mV	($\mu\text{m/s}$)/(V/cm)	nm	S/m
d	31,1	70,81	0,91	0,54	4,85
e	37	50,26	0,65	0,51	5,28
f	35,1	96,2	1,42	0,52	5,22

Tableau 3-11 : Appareil DT1202 de Dispersion Technology – impact du lot des particules

Ces essais « d, e, f » ont confirmé l'augmentation de la valeur absolue du potentiel zêta au cours du temps. Ils ont révélé également des différences d'évolution au cours du temps de

« l'interface Ni-P–bain » entre les lots par l'intermédiaire du potentiel zêta. Sachant que la solution est identique, l'hypothèse est que les caractéristiques des dépôts de Ni-P des différents lots évoluent différemment au fur et à mesure du temps d'immersion alors que le dépôt est considéré comme identique par le fournisseur.

Conclusion

Les résultats de potentiel zêta mesuré par l'appareil DT1202 lors de ces études a mis en évidence :

- une légère tendance à l'augmentation du potentiel zêta en présence de cobalt contrairement au pH dans la gamme étudiée et le temps d'immersion fixé à 5 minutes.
- l'atteinte de valeur absolue assez élevée du potentiel zêta par rapport aux données de la littérature
- une évolution significative du potentiel zêta en fonction du temps d'immersion des particules dans la solution. Cette évolution pourrait être liée à la corrosion du dépôt de Ni-P dans le bain ou à des espèces adsorbées à la surface des particules revêtues.
- une évolution différente du potentiel zêta entre différents lots d'un même référencement de revêtement après un certain temps d'immersion. L'hypothèse formulée est que l'évolution des caractéristiques de surface des dépôts Ni-P en fonction de leur temps d'immersion dans le bain fluctue entre les lots testés.

Pour le reste, la complexité du fluide diphasique étudié semble avoir montré les limites de l'appareil. En effet, la concentration nécessaire des particules dans le milieu d'étude de cet appareil ainsi que l'agitation sont loin de nos conditions industrielles d'utilisation. De plus, pour des compositions de bains similaires d'un point de vue industriel, les résultats fournis ne sont pas répétables (conductivité, signe du potentiel zêta...). Cette méthode d'analyse n'est donc pas adaptée à nos besoins.

d. Distribution de taille des particules en solution

L'étude de la distribution de taille des particules en solution permet de déterminer la présence d'agglomérats dans les conditions étudiées. D'après les résultats (données non fournies), le comportement des particules est identique ou fortement similaire. Seules de faibles écarts sont observés sur certains essais se traduisant par un léger évasement de la courbe de gauss. Ces écarts proviennent de la présence de plus fines particules en faible quantité et d'agglomérats maximaux de deux particules représentant 1% de la population testée. Aucune hypothèse n'a été trouvée pour expliquer ces légers écarts.

e. Conclusion

D'après ces résultats, l'utilisation de l'appareil DT1202 a mis en évidence une fine double couche des particules de diamant nickelées et une complexité d'analyse de potentiel zêta et

de son extrapolation aux comportements des particules dans nos conditions industrielles (agitation, concentration en particules, fluctuation de composition, évolution du comportement des particules revêtues en fonction du temps d'immersion et du lot de particules nickelées...)

Suite à l'étude de la distribution de taille des particules, aucune tendance globale n'a pu être tirée de ces essais exceptés l'absence d'agglomérats constitués de plus de deux particules dans les conditions d'utilisation testées. Concernant l'évasement léger des courbes de gauss des particules revêtues en solution de certains essais, il n'a pas été corrélé avec un phénomène précis.

Cet appareil DT1202 semble donc inapproprié à la qualification de produits entrants pour leur utilisation dans nos bains industriels. Il est donc nécessaire de trouver un moyen robuste et répétable proche de nos conditions d'utilisation pour comprendre, contrôler et quantifier le comportement des particules dans le bain jusqu'à la quantification du taux d'incorporation des particules dans le dépôt.

3) Corrosion du revêtement Ni-P

Afin de commencer à apporter un élément de réponse à la raison des fluctuations observées dans l'étude de notre fluide diphasique à l'aide de l'appareil DT1202 en fonction du temps d'immersion et des lots de particules revêtues, il s'avère nécessaire de déterminer si le dépôt de l'alliage Ni-P à la surface des particules dans notre milieu d'étude est corrodable. Cette étude a été effectuée exclusivement avec le revêtement PW30 de chez Sandvik.

a. Premiers constats empiriques

Le type de bain choisi (cf. Chapitre 2) est un bain de nickel au sulfamate concentré. Sa gamme préconisée de pH est comprise entre 3,5 et 4,5 (cf. Tableau 2-2) mais les premières expérimentations ont vite démontré que cette gamme de pH était inadaptée à notre procédé de codépôt par voie électrolytique de nickel pur ou d'un alliage de nickel-cobalt avec des particules de diamant revêtues d'un alliage Ni-P sur le fil.

En effet, dans la gamme suggérée de pH ($3,5 < \text{pH} < 4,5$), très peu, voire aucune particule ne venait se déposer sur le substrat. Mais en n'effectuant aucune modification de procédé hormis une diminution légère du pH entre 3 et 3,5, le nombre de particules s'accrochant augmenta brusquement. Malheureusement, ces particules de diamant se trouvaient sous la forme d'amas très conséquents. En diminuant encore le pH, la présence de particules de diamant à la surface du fil était toujours observée en quantité mais avec une diminution conséquente de la présence des amas.

En restant dans la plage de $1,8 < \text{pH} < 3$, le bain contenant les particules devient laiteux au bout d'un certain temps et plus aucune particule ne vient se fixer sur le substrat. Suite aux

analyses du bain, ce changement de couleur et de comportement des particules à l'attraction est causé par la disparition totale de l'alliage de Ni-P à la surface des particules.

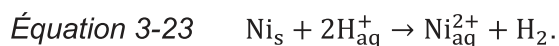
b. Etude thermodynamique de l'alliage Ni-P

Afin d'apporter des premiers éléments de réponses à ce comportement, une approche thermodynamique peut être effectuée à l'aide des diagramme E-pH du nickel et du phosphore.

Le diagramme E-pH du nickel

Le diagramme E-pH du nickel indique les espèces prédominantes à base de nickel d'un point de vue thermodynamique en fonction du pH, du potentiel et de la concentration en ion niqueleux Ni^{2+} . Les courbes *a* et *b* indiquées sur le diagramme E-pH du nickel (cf. Figure 3-12) encadrent la zone de stabilité de l'eau et représentent respectivement les couples rédox H_{aq}^+/H_2 et O_2/H_2O .

Le potentiel de corrosion du nickel dans le bain est fourni par l'intersection de la droite *a* et de celle du couple Ni_{aq}^{2+}/Ni_s . Sachant que la concentration dans nos bains de $[Ni^{2+}] = 100 g_{Ni\ métal} \cdot L^{-1} = 1,7 mol \cdot L^{-1}$, la courbe du couple Ni_{aq}^{2+}/Ni_s coupe celle du H_{aq}^+/H_2 à pH=4,12. Cela signifie que la réaction suivante devient possible thermodynamiquement pour pH<4,12 :



Cela revient à dire que le nickel présent sous forme solide dans le bain se corrode en présence des protons H_{aq}^+ et ce phénomène sera d'autant plus favorable thermodynamiquement que le pH sera faible. Quant à la possibilité de passivation du nickel, elle sera fortement limitée par la présence en solutions des ions chlorures (cf. Chapitre 2).

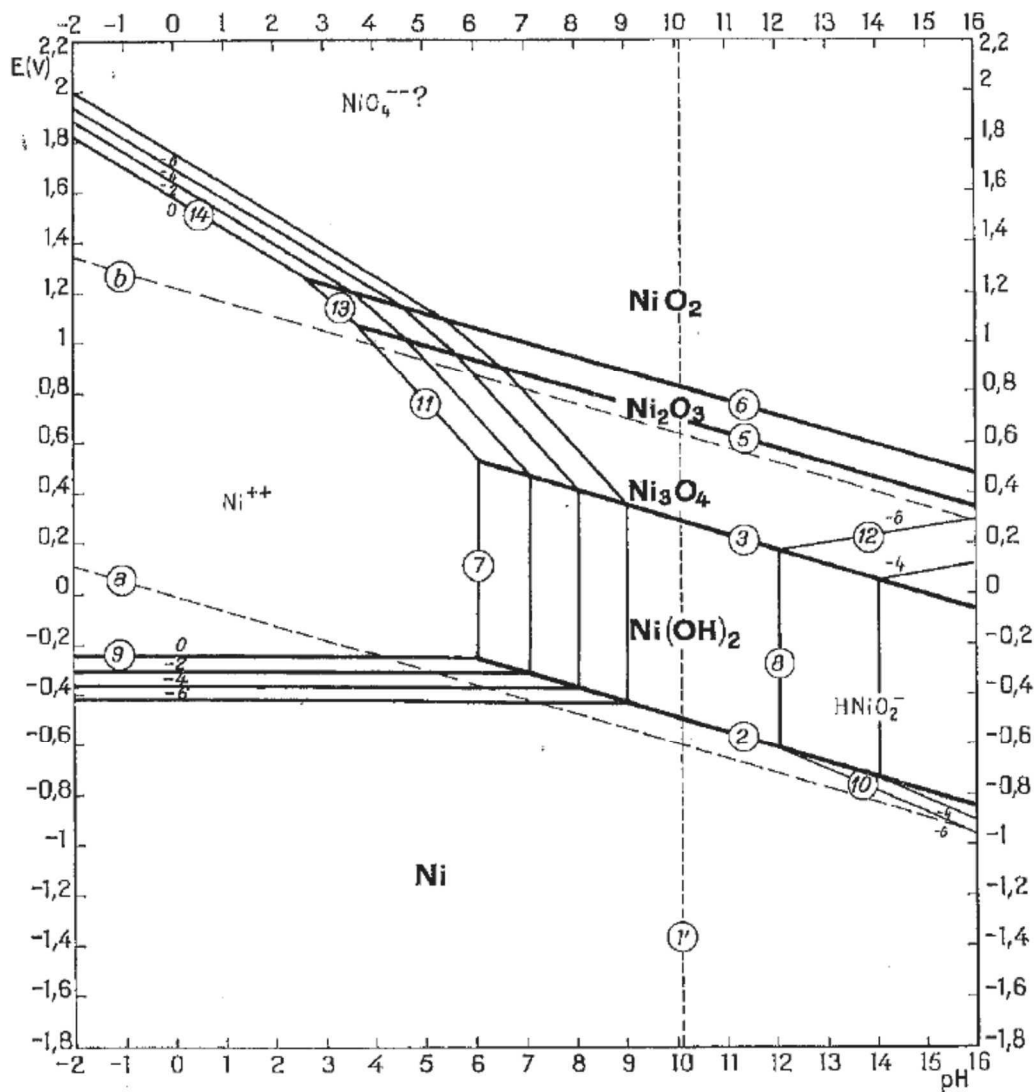
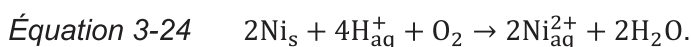


Figure 3-12 : Extrait des travaux de Pourbaix [49] - Diagramme E-pH en milieu aqueux à 25°C en fonction de la concentration en ions niqueux (exprimés en $\log_{10}([Ni^{2+}])$ avec $[Ni^{2+}]$ exprimée en mol/L)

Un second mécanisme est aussi envisageable en présence d'oxygène dissous⁹ :



Ce mécanisme sera d'autant facilité que la présence d'ions H_{aq}^+ est conséquent.

Dans cette analyse, la complexation du nickel par les sulfamates n'est pas prise en compte. Or, cette réaction fait varier les potentiels des réactions.

Le diagramme E-pH du phosphore

La corrosion du dépôt Ni-P engendre la mise en solution du nickel sous forme Ni_{aq}^{2+} mais aussi du phosphore présent dans le dépôt. Or dans un milieu ayant un $pH < 3$, le phosphore se trouve sous sa forme élémentaire P et/ou sous la forme H_3PO_2 selon le diagramme E-pH du

⁹ La solubilité de l'oxygène dans l'eau est de $8,4 \text{ mg.L}^{-1}$ à 25°C et $5,6 \text{ mg.L}^{-1}$ à 50°C [51]

phosphore (cf. Figure 3-13). Pour de faibles teneurs en phosphore, ces éléments sont fortement instables dans l'eau d'un point de vue thermodynamique. Ils vont donc s'oxyder sous la forme $H_2PO_2^-$ pour un $pH < 3$ (cf. Figure 3-13). L'hypophosphite est également en dessous du domaine de stabilité de l'eau. Il devrait donc réagir fortement avec les ions H_{aq}^+ pour donner H_3PO_3 et/ou $H_2PO_3^-$. Mais la cinétique de ces réactions est très lente. Leur caractère réducteur se déclenche avec la présence combinée d'élément oxydé et de surface catalytique (cf. p.137). L'hypophosphite $H_2PO_2^-$ est donc métastable en milieu aqueux.

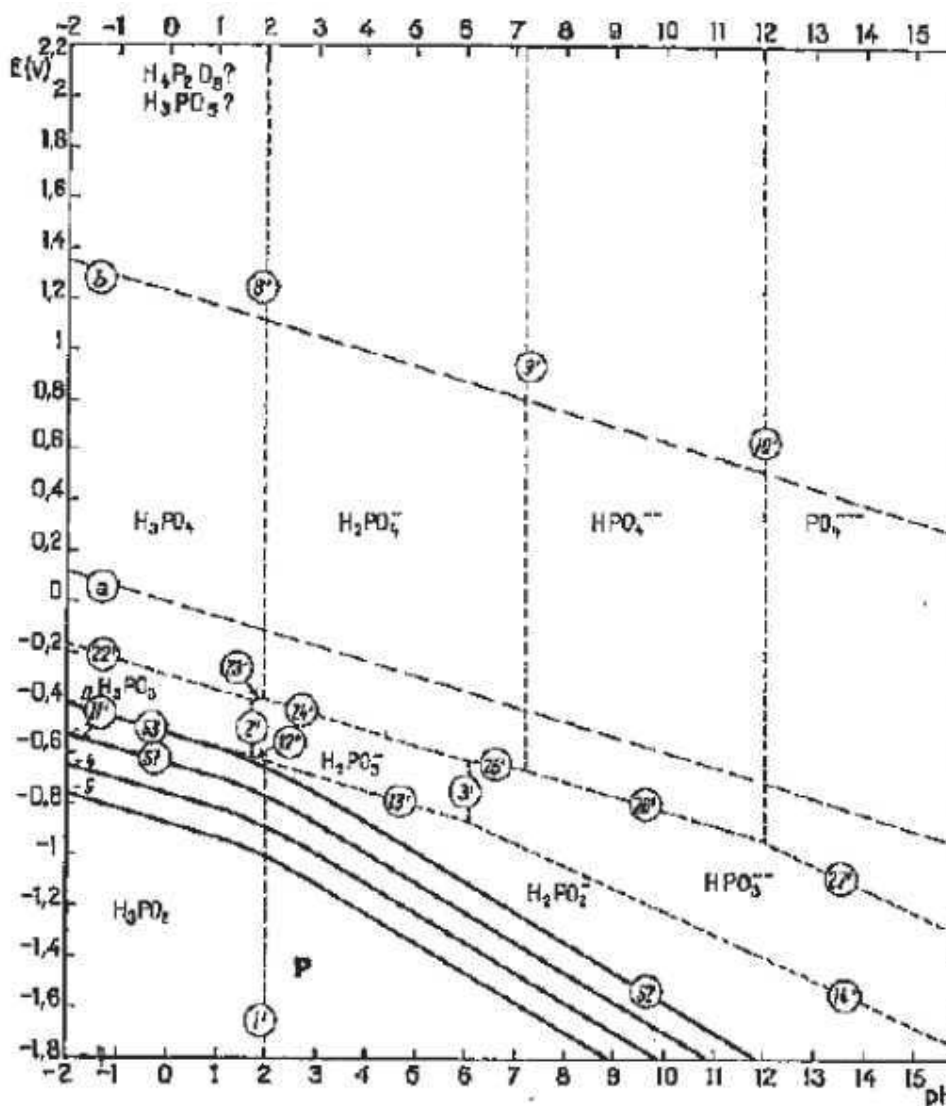


Figure 3-13: Diagramme E-pH du phosphore en milieu aqueux à 25°C

Dans nos conditions, le bain est à une température de l'ordre de 55°C et contient du nickel sous forme $Ni_{aq}^{(II)}$, des hypophosphites $H_2PO_2^-$ et des surfaces auto-catalytiques. Cette température de fonctionnement n'est pas assez conséquente pour avoir une cinétique significative pour la réaction de dépôt chimique Ni-P. Par contre, un dépôt électrolytique Ni-P peut avoir lieu à la surface du fil. Dans ce cas, les hypophosphites présents dans le bain devraient être consommés.

Conclusion

Cette première approche thermodynamique met en avant la corrosion du nickel solide en solution pour des $\text{pH} < 4,12$. La cinétique de cette corrosion est suffisamment rapide pour être observée expérimentalement pour $\text{pH} < 3$. Quant au phosphore du dépôt, il se retrouve *a priori* sous la forme d'hypophosphite H_2PO_2^- dans le bain. Un dépôt électrolytique de Ni-P est donc envisageable à la surface du fil. Dans ces conditions, la concentration d' H_2PO_2^- dans le bain devrait rester basse de par sa consommation à la cathode.

La présence conséquente d'oxygène dissous dans le milieu devrait accélérer la corrosion du dépôt d'un point de vue thermodynamique.

Pour conclure, le dépôt des particules va donc se corroder au cours du temps dans nos bains ce qui met en avant un problème de stabilité de notre procédé sur le long terme *a priori*.

Il est donc primordial de répondre aux questions suivantes :

- combien de temps dure le revêtement dans nos bains ?
- cette corrosion dans nos bains est-elle linéaire pour des conditions fixées ?
- la corrosion de ces particules détériore-elle le bain par la mise en solution d'élément autre que le nickel tel que le phosphore? Ce dernier point ne sera pas abordé dans ce travail.
- y-a-t-il des variations de comportement des particules au cours de leur vieillissement par corrosion ?
- la corrosion des particules a-t-elle un impact sur leurs incorporations dans le dépôt ?

c. Etude de l'évolution du ratio α au cours du temps en solution

L'étude de l'évolution du ratio α (cf. p.142) est un moyen fiable de quantifier l'état d'avancement de la corrosion des revêtements des particules de diamant. Cette évolution est dans un premier temps étudiée succinctement dans des béchers puis dans le module n°1 d'une des lignes de production (cf. Chapitre 1) afin de représenter les conditions réelles de production (agitation, température...).

En bécher agité

L'objectif de cette étude en bécher est d'avoir un ordre d'idée de la durée de vie des revêtements des particules dans notre bain, de connaître l'impact des composants du bain mais aussi d'aborder les influences de la quantité de particules de diamant en solution sur la corrosion. Pour cela certains paramètres sont fixés (cf. Tableau 3-12). Pour ce lot de particules neuves MBM 10-20 PW30, le ratio visé par le fabricant est $\gamma = 30\%_{wt}$. La mesure du ratio α par Thermocompact de ce lot neuf donne $\alpha = 23,2\%_{wt}$ (cf. Tableau 3-13).

Chapitre 3

pré-étude	volume bain	température	pH début	agitation	particules de diamant revêtues	[particules de diamant revêtues neuves]	durée
	L	°C		r.p.m.		g/L	
n ¹	0,7	45	2,83	300	MBM 10-20 PW30	1	24 ou 72
n ²	2,25	45	2,8	475	MBM 10-20 PW30		24

Tableau 3-12 : Paramètres fixés lors des pré-études n¹ et n²

Impact des composants et du pH

Afin de juger de la répétabilité des résultats, quatre essais identiques sont effectués pour les essais de 24 h hormis pour l'essai en solution aqueuse ne contenant que de l'acide sulfamique pour régler le $pH_{début}$ (deux essais). Au vu du temps de manipulation, cette répétabilité n'est pas effectuée pour les essais de 72 h. Au cours de ces essais, le pH des solutions après réglage initial n'est pas régulé. Le pH est donc libre d'évoluer au cours du temps.

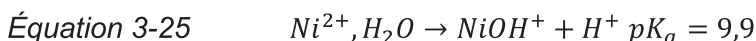
durée	composition			résultats vieillissement - ratio α à la fin				pH de fin
	Ni métal	H ₃ BO ₃	NaCl	dosage colorimétrique		spectromètre de flamme		
				moyenne	ecart-type	moyenne	ecart-type	
h	g/L	g/L	g/L	%wt		%wt		
24	0	0	0	19,1	1,1	21	1,3	6,7+/-0,2
	100	0	0	14,3	0,5			3+/-0,1
	100	30	0	13,9	0,4	14,9	0,5	3+/-0,1
	100	30	7,4	13,8	0,3	14,7	0,8	3+/-0,1
	100	30	14,8	14,2	0,3	14,5	0,4	3+/-0,1
72	0	0	0	19,7		22,3		7,7
	100	0	0			0,5		3,5
	100	30	0			0,3		3,2
	100	30	7,4			1,3		3,3
	100	30	14,8					

Tableau 3-13 : Résultat de la pré-étude n¹

Ces résultats montrent (cf. Tableau 3-13) :

- pour une solution aqueuse de $pH_{début} = 2,83$, une diminution du ratio α après 24 h d'immersion des particules puis une stagnation entre 24 h et 72 h. Il n'y a donc pratiquement pas de corrosion dans ces conditions après 24 h. Quant au pH, il évolue rapidement dans un délai de 24 h pour atteindre 6,7 et évolue plus lentement entre 24 et 72 h pour atteindre un pH de 7,7. Cette dernière valeur de pH correspond au croisement des courbes des couples Ni_{aq}^{2+}/Ni_s et H_2O/H_2 dans le diagramme E-pH du nickel pour $[Ni^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ (cf. Figure 3-12). En augmentant la durée de l'essai avec ces paramètres, le pH ne devrait donc plus évoluer par la suite ainsi que le ratio α .
- pour les solutions concentrées ayant au moins $100 \text{ g}_{Ni \text{ métal}} \cdot L^{-1} = 1,7 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, une diminution du ratio α en fonction du temps d'immersion des particules est observée jusqu'à atteindre une disparition quasi-totale du nickel à la surface des particules au

bout de 72h. Quant au pH, il augmente légèrement tout en ne dépassant pas 3,5 au bout de 72h d'immersion des particules. Cette différence comportementale entre les solutions contenant des ions niqueleux et la solution ne contenant que de l'acide sulfamique provient du comportement des ions niqueleux en milieu aqueux (cf. Équation 3-25). Il se comporte comme un acide faible [50].



D'après ces résultats, les revêtements des particules se corrodent donc par l'intermédiaire des protons H_{aq}^+ présents dans ces solutions tant que la courbe H^+/H_2 est au-dessus de celle du $\text{Ni}_{aq}^{2+}/\text{Ni}_s$ dans le diagramme E-pH du nickel. Sachant que le ratio α n'évolue pas de manière significative dans une solution à $\text{pH} > 6,7$, l'oxygène dissous dans la solution avec ce montage en bécher doit être non significatif pour la corrosion du revêtement de nickel au-delà de 24 h.

L'influence de la présence du chlorure de sodium et d'acide borique dans la solution est non significative sur l'évolution du ratio α .

Impact de la quantité de particules de diamant en solution

Suite à l'étude précédente, l'installation d'une régulation automatique du pH au cours du temps est jugée nécessaire pour se rapprocher au mieux des conditions de nos bains de dépôts industriels. L'ajout de cette régulation sur le montage nécessite de changer la taille du bécher pour des raisons d'encombrement ce qui entraîne une modification du volume de bain utilisé et de l'agitation (cf. Tableau 3-12). Concernant la composition du bain, elle est dans ce cas fixée (cf. Tableau 3-14).

Composition			[particules revêtues neuves]	Résultats vieillissement - ratio α à la fin			
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ , 4H ₂ O	H ₃ BO ₃	NaCl		spectromètre de flamme			
			essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	
g _{Ni métal} /L	g _{sel} /L	g assimilé NiCl ₂ ·6H ₂ O/L	g/L	%	%	%	%
100	30	7,4	0,3	7	7,1	6,7	7,5
			0,5	6,8	6,8	15,2	
			1	16,6	8,5	17,2	7,9

Tableau 3-14: Composition du bain et résultats de l'étude de l'impact de la concentration des particules de diamant revêtues ($\alpha_{neuf} = 23,2\%_{wt}$)

Cette étude met en avant la bonne répétabilité de la corrosion dans notre milieu pour une concentration en particules de diamant de 0,3 g/L. Par contre, en augmentant cette concentration, deux populations de résultats apparaissent.

Cette disparité montre une non-répétabilité des essais dans ces deux conditions. Aucune raison à cette dispersion n'a été trouvée.

Conclusion

La corrosion du dépôt Ni-P des particules est donc sensible à la présence de sel de nickel concentré dans le milieu ainsi qu'au pH. Ces résultats empiriques semblent bien se corréliser avec les résultats thermodynamiques.

Quant aux constituants du bain (acide borique et ions chlorure), ils ne semblent pas influencer la corrosion des particules. Par contre, la masse de poudre de diamant nickelé insérée dans un volume de bain défini semble impacter cette corrosion.

Pour ce qui est de l'impact de l'oxygène dissous, il n'est pas clairement mis en évidence dans ces essais bécher. Mais s'il a un impact, il sera clairement observé lors des essais sur ligne du fait de la conception du réacteur de codépôt.

Dans le module n°1 d'une ligne de production

Afin d'étudier la vitesse de corrosion des revêtements des particules de diamant dans nos conditions industrielles, des essais sont réalisés dans le module n°1 (cf. Chapitre 1) d'une ligne de production. La composition du bain est fixée pour les concentrations en sulfamate de nickel, en acide borique et en chlorure de sodium. L'agitation et la plage de température (cf. Tableau 3-15) sont celles utilisées en production au moment des essais. L'étude se portera sur l'impact du pH, de la concentration des particules en solution et de la présence ou non d'une certaine concentration en cobalt dans le bain. Dans la suite de ce travail, seuls les résultats des ratios α obtenus à l'aide d'un spectromètre de flamme sont présentés. En effet, cette méthode de mesure fournit des résultats similaires à celle du dosage par colorimétrie pour de fortes concentrations d'analyse du nickel mais elle s'avère plus robuste pour des faibles concentrations d'analyse de nickel.

Ni métal	H ₃ BO ₃	NaCl	Température	diamant
g/L	g/L	équivalent NiCl ₂ .6H ₂ O g/L	°C	
90-110	20-30	15-20	53-55	MBM 10-20 PW30

Tableau 3-15 : Paramètres fixés lors des essais lignes

Le pH

Comme expliqué précédemment (cf. p.152), il est nécessaire d'avoir un pH<3 pour produire un fil conforme. Or, il est connu que plus la valeur du pH sera faible, plus le taux d'agglomérat à la surface du fil sera faible. Afin de limiter les risques de non-conformité, le pH est fixé à une valeur maximale de 2,8.

L'étude de la vitesse de corrosion des revêtements des particules de diamant en fonction du pH va donc permettre de trouver la plage la plus adéquate pour avoir une bonne adéquation entre la qualité du fil diamanté produit et la durée de vie des particules dans le bain. Trois pH distincts ont été testés : 2,8 / 2,4 et 1,8. Lors de ces essais, les valeurs n'ont pas évolué au cours du temps grâce à l'utilisation d'une régulation automatique du pH. De plus, le bain ne

contient pas de cobalt et a une concentration en particules de diamant neuf au démarrage de 4,5 g/L.

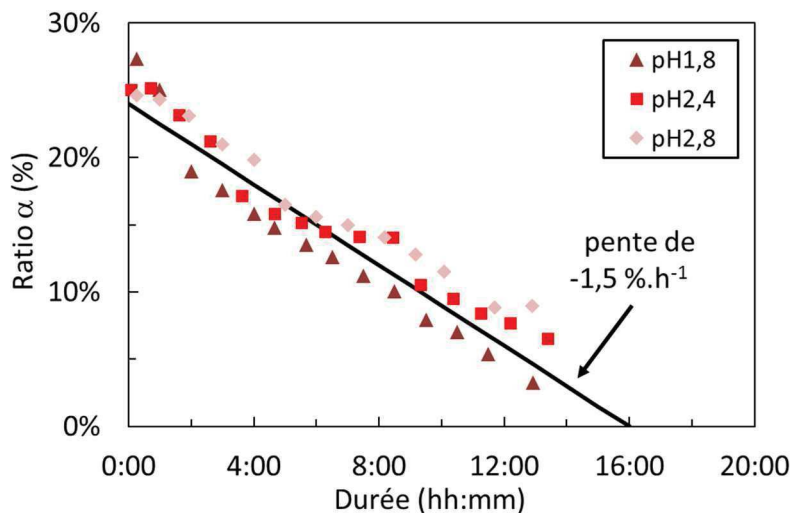


Figure 3-14 : Impact du pH sur la corrosion du revêtement Ni-P des particules revêtues

Sur les 14h d'essai, ces trois essais montrent :

- une vitesse de corrosion moyenne de l'ordre de $-1,5\% \cdot h^{-1}$.
- une tendance quasi-linéaire de corrosion excepté vers $\alpha \approx 15\%$ où la vitesse de corrosion est plus ou moins diminuée selon le pH.
- une vitesse de corrosion légèrement plus grande en début d'essai (<2h) pour l'essai à $pH = 1,8$.

La comparaison de ces résultats avec les essais béccher montre une différence significative. En effet, il paraît évident par extrapolation que la totalité du revêtement aura disparu après 16h de présence des particules dans le bain de la ligne pour ces trois pH alors qu'au bout de 24h dans le béccher il reste encore du dépôt : $\alpha > 7\%$ dans les cas les plus défavorables (cf. Tableau 3-13 et Tableau 3-14). Par rapport aux essais bécchers à pH régulé, les grandes différences par rapport à ces essais sur ligne de production sont le design du module n°1 qui favorise l'incorporation d'oxygène dans le bain (présence de cavitation), l'agitation, une température plus élevée de 10°C et une concentration en particules dans le bain plus élevée.

Effet de la concentration en particules de diamant dans le bain

Cette étude de la concentration en diamant dans le bain a pour objectif de corroborer ou non les résultats obtenus en béccher. Pour cela deux concentrations (1,16 et 4,5 g/L de concentration de diamants revêtus au démarrage) ont été testées avec un $pH=2,4$. D'après les résultats obtenus (cf. Figure 3-15), il semblerait que la diminution de la concentration n'ait qu'un très faible voire aucun impact sur la corrosion du dépôt des particules dans le module n°1 en condition de production.

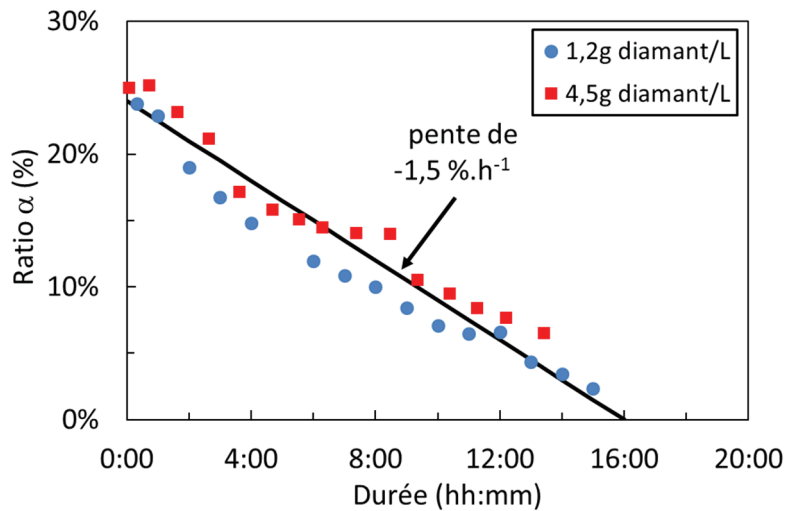


Figure 3-15 : Impact de la concentration de diamant dans le bain sur la corrosion du revêtement Ni-P des particules – ratio α mesuré à l'aide du spectromètre de flamme

Effet de l'addition de cobalt

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt, Thermocompact dépose un alliage de Ni-Co par voie électrolytique. Les particules nickelées sont donc en contact des ions cobalt dans le bain de codépôt. Il est donc important de vérifier l'impact de cet élément du bain sur la vitesse de corrosion du dépôt de ces particules dans le bain.

Pour cela, la concentration en diamant dans le bain a été fixée à 4,5 g/L et le pH à 1,8 et 2,4. Les courbes obtenues avec ces paramètres ne révèlent pas de différence significative avec celles obtenues dans les mêmes conditions en absence de cobalt. Le cobalt n'influe donc pas sur la vitesse de corrosion des particules.

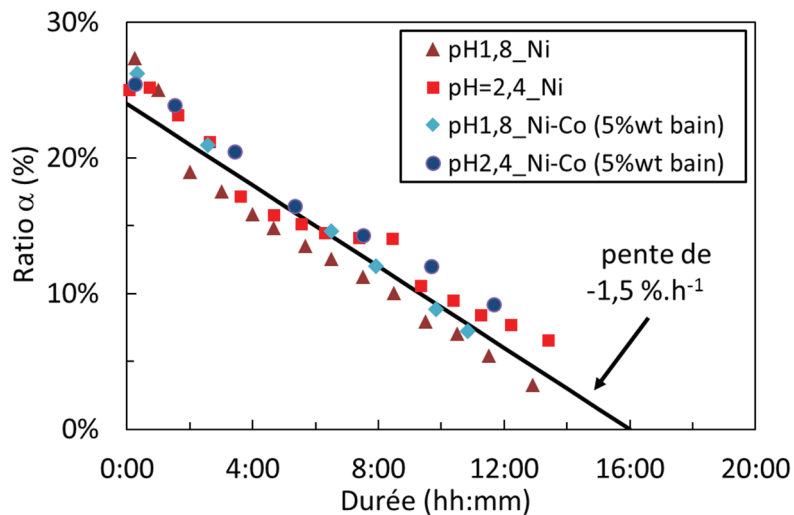


Figure 3-16 : Impact du cobalt sur la corrosion du revêtement Ni-P des particules - ratio α mesuré à l'aide du spectromètre de flamme

Conclusion

Ces essais de corrosion sur le dépôt PW30 montrent :

- l'influence du pH sur la corrosion des revêtements.

- la non-influence de l'ajout d'acide borique, d'ions chlorure et de cobalt dans un bain contenant des sels concentrés de sulfamate de nickel à $pH < 3$.
- la mauvaise simulation en béccher des vitesses de corrosion observées sur la ligne de production. Les hypothèses formulées à ce propos sont la présence renouvelée en continu de l'oxygène dissous dans le bain de la ligne du fait de son design, la différence d'agitation et de température entre les essais béccher et ligne.
- que sur la ligne de production, la vitesse moyenne de corrosion des revêtements des particules étudiées est de $1,5\% \cdot h^{-1}$ quel que soit le pH, la concentration en cobalt et la teneur en diamant dans le bain dans les plages étudiées. La corrosion totale du dépôt PW30 dans ces conditions de production peut être estimée à environ 16 h. Il n'y a pas d'influence significative à première vue dans l'intervalle d'étude de la concentration en diamants dans la ligne sur la corrosion.

d. Conclusion

L'obtention d'un produit conforme a nécessité la diminution du pH de notre bain de nickel au sulfamate concentré ($pH < 3$) par rapport à la gamme de la littérature. Par contre un changement de comportement du codépôt métal-particules a été constaté au bout d'un certain temps. Ce changement est causé par la disparition du revêtement Ni-P des particules contenues dans le bain. Cette disparition peut s'expliquer par les diagrammes E-pH qui indiquent une corrosion possible du nickel dans nos conditions d'utilisation par les protons du bain H_{aq}^+ et par l'oxygène dissous. L'évolution de cette corrosion est quantifiée dans notre fluide diphasique par le suivi du ratio α dans le temps. Pour les particules revêtues étudiées, ce ratio diminue de $-1,5\% \cdot h^{-1}$ en moyenne dans nos conditions de production, quelles que soient les modifications testées.

4) Conclusion

Les fluides diphasiques ayant des particules de tailles supérieures à $8 \mu m$ et ayant un revêtement conducteur à leurs surfaces ne sont pas traités dans la littérature. Ce travail a donc consisté dans un premier temps à étudier les propriétés des revêtements possibles à base de nickel. Le choix s'étant porté sur un alliage Ni-P à haut phosphore, l'étude du fluide diphasique a été effectuée à l'aide d'un appareil utilisant l'électroacoustique, le DT1202 de Dispersion Technology. Ces études ont montré une certaine complexité de l'analyse du potentiel zêta et de son extrapolation aux comportements des particules dans nos conditions industrielles. Mais elles ont tout de même permis de mesurer des épaisseurs de double couche (de l'ordre de $0,5 \mu m$) et de démontrer l'impact conséquent du temps d'immersion sur la valeur du potentiel zêta. L'hypothèse formulée aux premiers abords pour expliquer cette évolution est la corrosion des

Chapitre 3

particules dans notre milieu. Cette corrosion a été quantifiée dans nos conditions de production grâce au suivi de la diminution quasi-linéaire ($-1,5\% \cdot h^{-1}$) du ratio α . Or l'observation du taux d'incorporation des particules revêtues au cours du temps en cours de production montrent un comportement complexe et instable. Il est donc nécessaire de compléter l'étude de ce système « bain-particules-cathode » par l'étude de l'évolution du taux d'incorporation des particules de diamant.

III. Evolution du taux d'incorporation des particules de diamant

Cette partie a pour objectif d'étudier les relations existantes entre le taux d'incorporation des particules de diamant sur le substrat et :

- les paramètres de production,
- l'évolution du dépôt de Ni-P à la surface des particules de diamant à paramètres de production fixés,
- les variations de production de dépôt Ni-P chez le fournisseur.

Pour jauger ces impacts, il s'avérait primordial d'avoir en plus d'un contrôle ponctuel visuel (microscope optique, MEB, valeurs des paramètres fournies par l'automate...), une supervision automatique de l'ensemble des paramètres.

1) Les moyens à disposition pour analyse

Pour mener à bien cette étude, des moyens internes à Thermocompact sont utilisés :

- une supervision des paramètres de production. Ce moyen permet d'enregistrer et d'exploiter les résultats de nombreuses variables tels que l'intensité, la tension, la température de chaque module. Cette supervision est combinée à un mesureur de diamètre en ligne constitué de deux ou trois axes mesurant le diamètre du fil par ombrage (cf. Figure 3-17). La moyenne des valeurs recueillies sur chaque axe pendant un laps de temps donné est calculée par l'appareil ainsi qu'une moyenne arithmétique regroupant l'ensemble des valeurs des différents axes qui sera nommé diamètre moyen. La dispersion statistique " 3σ " de ces appareils est de $0,1 \mu\text{m}$.

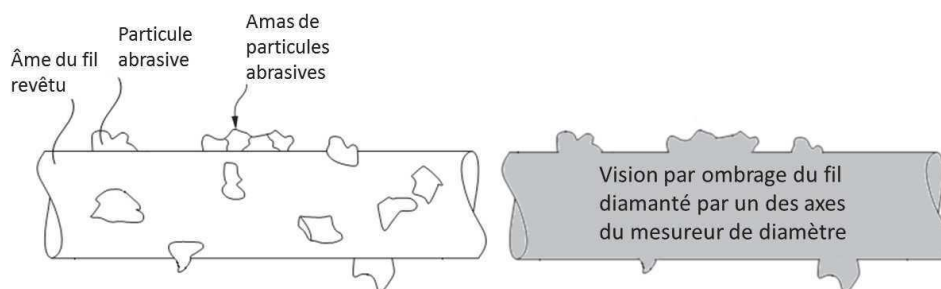


Figure 3-17 : Principe de mesure du diamètre du fil diamanté par ombrage sur un axe

Ce mesureur est utilisé pour suivre l'évolution dans le temps de la teneur en diamant sur le fil. En effet, pour un diamètre d'âme de fil et une épaisseur électrodéposée donnés, plus la teneur en diamant est élevée sur le fil plus le diamètre moyen sera élevé. Ce diamètre moyen en sortie de production sera notée ϕ_{tot} . Il sera un des moyens possibles pour quantifier le taux d'incorporation.

- un microscope optique,
- un laboratoire de chimie contenant entre autres un spectromètre de flamme et une fluorescence X.

Pour ce qui est de l'analyse du fil à de plus forts grossissements ainsi que de l'analyse chimique de zones précises, l'utilisation d'un MEB peut être utilisée.

2) Impact des paramètres de production

Afin d'étudier l'impact des paramètres de production, plusieurs configurations d'essais sont possibles :

- la première consiste à se placer dans des conditions de production stabilisée. Cela signifie que des ajouts périodiques de particules de diamant nickelées neuves sont effectués à intervalle régulier afin d'obtenir, au bout d'un certain temps, une teneur statistiquement stable de la population des revêtements des particules de diamant. A la suite de cette période de stabilisation, les paramètres à étudier peuvent être modifiés.
- la seconde consiste à effectuer au moins deux essais distincts. Au démarrage de chaque essai, une mono-charge initiale de particules de diamant nickelées neuves est insérée dans le bain exempt de particule active. Entre chaque essai, un ou deux paramètres sont modifiés.

Pour ces configurations, ainsi que pour le reste de l'étude, le pH a été fixé dans l'intervalle $1,8 < pH < 2,4$ et de manière préférentielle à 2,0. Ce choix a été motivé par les informations suivantes :

- plus le pH est bas, plus la présence d'amas est faible.
- l'étude de la corrosion du dépôt Ni-P n'a pas montré d'inconvénient à utiliser un pH de 2 au lieu d'un pH de 2,8.

a. La vitesse de production

A la suite du pH, le paramètre prépondérant maîtrisé a été la vitesse de production du fil. Lorsque les lignes ont été équipées du suivi de diamètre en ligne couplé à la supervision, la possibilité de fournir un ordre de grandeur quantifiable était envisageable dans des conditions stabilisées de dépôt. A titre d'exemple, lors de l'essai L004 16-06-01, deux vitesses de lignes ont été testées. Plus la vitesse est faible, plus ϕ_{tot} et donc le taux d'incorporation est élevé (cf. Figure 3-18).

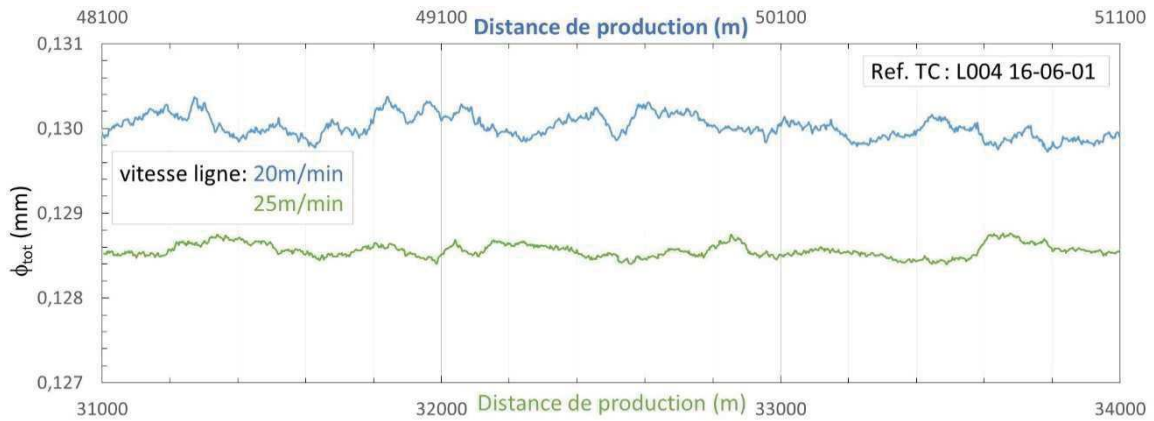


Figure 3-18 : Extrait du suivi de production L004 16-06-01 – impact de la vitesse sur le diamètre moyen du fil en sortie de production et donc sur le taux d’incorporation

b. La température

Ce paramètre n’a pas été détecté comme une variable prépondérante avant l’équipement des lignes d’une supervision combinée à un contrôleur de diamètre. La régulation de ce paramètre effectué par un PID était donc restée dans sa configuration initiale $\Delta T_{initiale,théorique} = \pm 1^{\circ}C$. Lors de l’installation de ces équipements, les constats suivants ont été faits. L’inertie de la chauffe du bain de codépôt avec ce paramétrage par défaut engendre un $\Delta T_{initiale,réel} = \pm 1,75^{\circ}C$ pour $\Delta T_{initiale,théorique} = \pm 1^{\circ}C$. Cette variation n’impacte pas le diamètre final du fil en sortie si le bain de codépôt est exempt de diamant nickelé. Par contre dans le cas d’un bain de codépôt contenant des particules nickelées, une certaine quantité de diamant se dépose sur le fil et donc modifie le diamètre moyen du fil en sortie de production, ϕ_{tot} . Et, plus l’amplitude de la variation en température est conséquente, plus la variation de ϕ_{tot} est importante (cf. Figure 3-19).

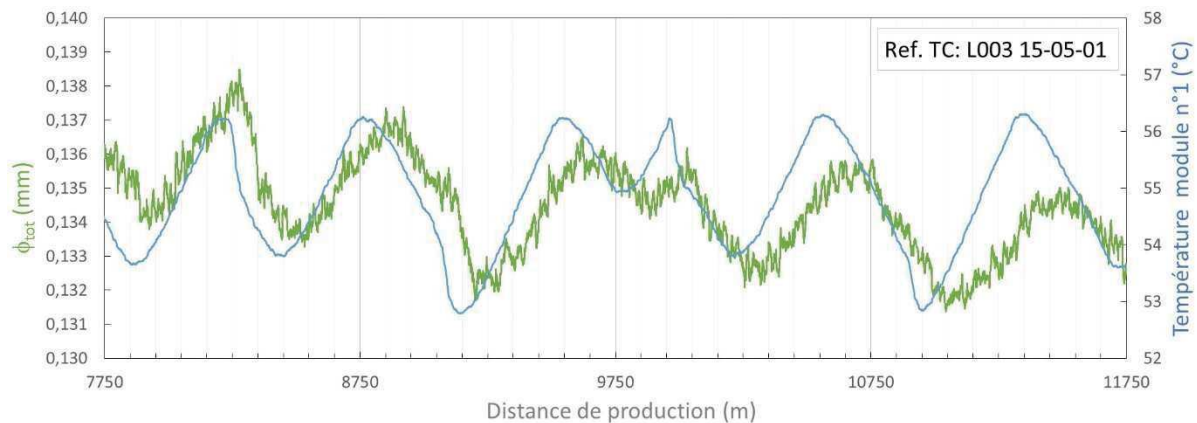


Figure 3-19 : Extrait du suivi de production L003 15-05-01 –Influence de la fluctuation de température sur le taux d’incorporation

La consigne du PID a donc été modifiée pour la suite du projet :

$$\Delta T_{initiale} = \pm 1,75^{\circ}C \rightarrow \Delta T_{actuelle} = \pm 0,1^{\circ}C.$$

Quant à la consigne de la température, elle semble être un paramètre judicieux pour régler avec précision le niveau souhaité du taux d’incorporation des diamants (cf. Figure 3-20).

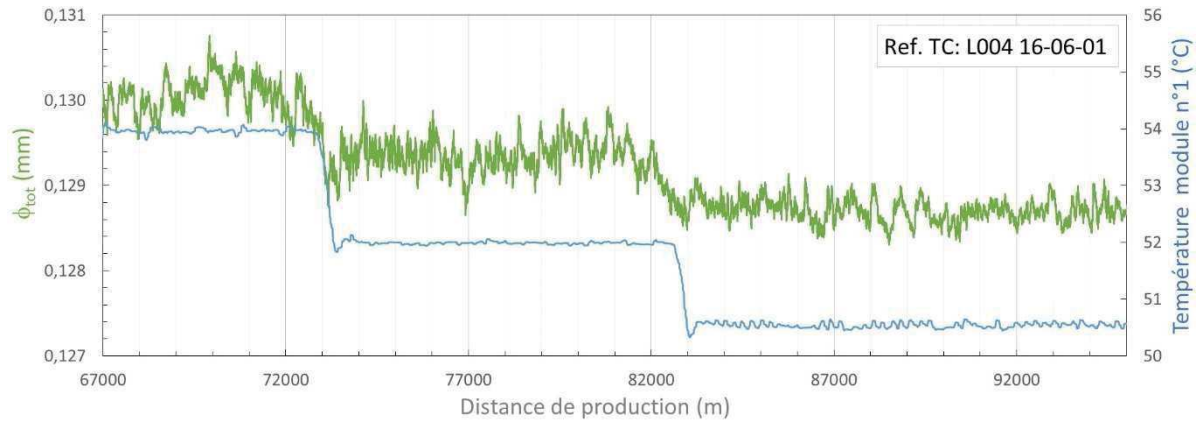


Figure 3-20 : Extrait du suivi de production L004 16-06-01 – Impact de la consigne de température sur le diamètre moyen du fil et donc sur le taux d’incorporation

c. La quantité de diamant incorporé dans le bain

Le diamant nickelé est un des éléments les plus coûteux du procédé. La maîtrise de sa consommation est donc un enjeu primordial à la réussite du projet. Sa concentration dans le bain doit donc être optimisée. Pour cela, son impact sur le taux d’incorporation des particules a été testé dès le début du projet en doublant la quantité de diamant incorporé dans le bain entre deux essais à paramétrages identiques. La différence de résultat est très significative. Plus la concentration en particules de diamant dans le bain est élevée, plus le taux d’incorporation des diamants est conséquent (cf. Figure 3-21) ce qui est en accord avec la quasi-totalité des données bibliographiques (cf. p.133).

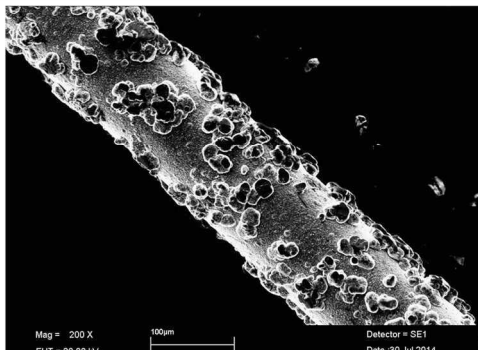
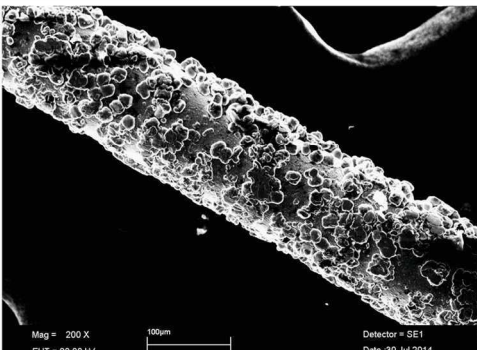
référence interne	L004 14-29-02	L004 14-30-01
[particules] _{initiale}	4,5 g/L	9 g/L
observation MEB		

Figure 3-21 : Impact de la concentration de particules de diamant dans le bain de codépôt

Un des enjeux des études à venir sera donc de diminuer au maximum cette quantité de diamant à incorporer avec une vitesse de production appropriée pour être le plus rentable économiquement tout en fabricant un produit conforme aux cahiers des charges des clients.

d. La concentration en cobalt dans le bain

1^{ère} observation

Au démarrage du projet, le cobalt était connu et utilisé pour modifier les propriétés mécaniques du dépôt. Mais il est rapidement apparu comme étant aussi un facteur prépondérant dans le taux d'incorporation des particules sur le substrat. En effet, dans des conditions similaires de production, l'observation des fils produits montre que ce taux augmente avec l'ajout de cobalt (cf. Figure 3-22). L'origine de ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation du potentiel zêta des particules avec l'ajout de cobalt (cf. p.149). Cet ajout favorise donc une plus forte adsorption des particules à la surface du fil avant leur insertion dans le dépôt de manière irréversible par voie électrolytique ce qui explique l'augmentation du taux d'incorporation des particules sur le fil avec l'ajout de cobalt dans le bain.

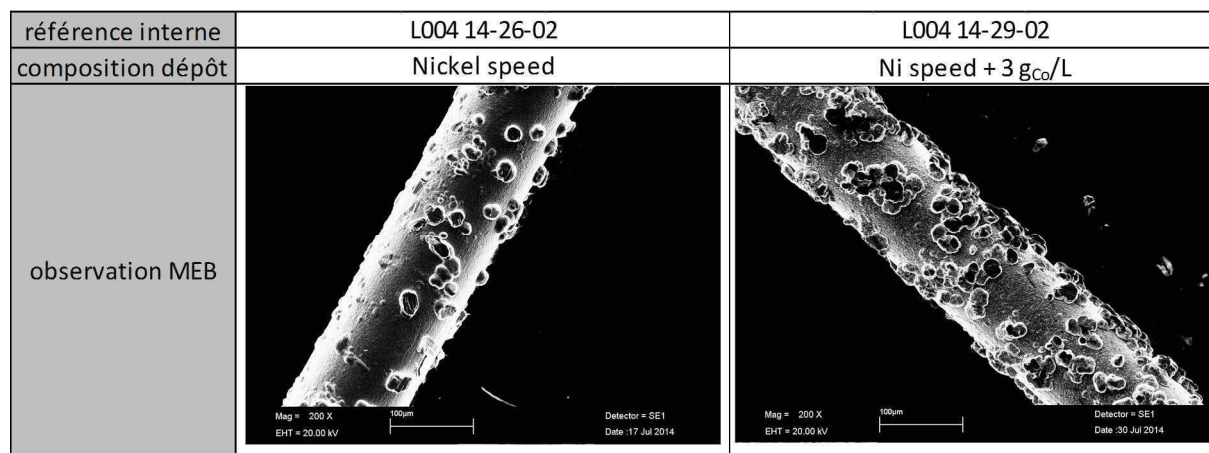


Figure 3-22: Impact de la concentration en cobalt dans le bain sur le taux d'incorporation des particules

L'analyse comparative du ratio $\%_{wt}Co_{dépôt}$ (cf. Chapitre 2) sur la bosse d'un diamant et sur une zone du revêtement proche de cette même bosse (cf. Figure 3-23) a révélé une teneur en cobalt plus conséquente sur le dépôt en zone 2 et 4 qu'en zone 1 et 3 (cf. Figure 3-23). L'hypothèse formulée est que le cobalt s'adsorbe encore plus préférentiellement au nickel à la surface des particules incorporées à la surface du fil par effet de pointe ce qui engendre $\%_{wt}Co_2 > \%_{wt}Co_1$ et $\%_{wt}Co_4 > \%_{wt}Co_3$ (cf. Chapitre 2 – explication de la relation $\%_{wt}Co_{bain}$ vs $\%_{wt}Co_{dépôt}$).

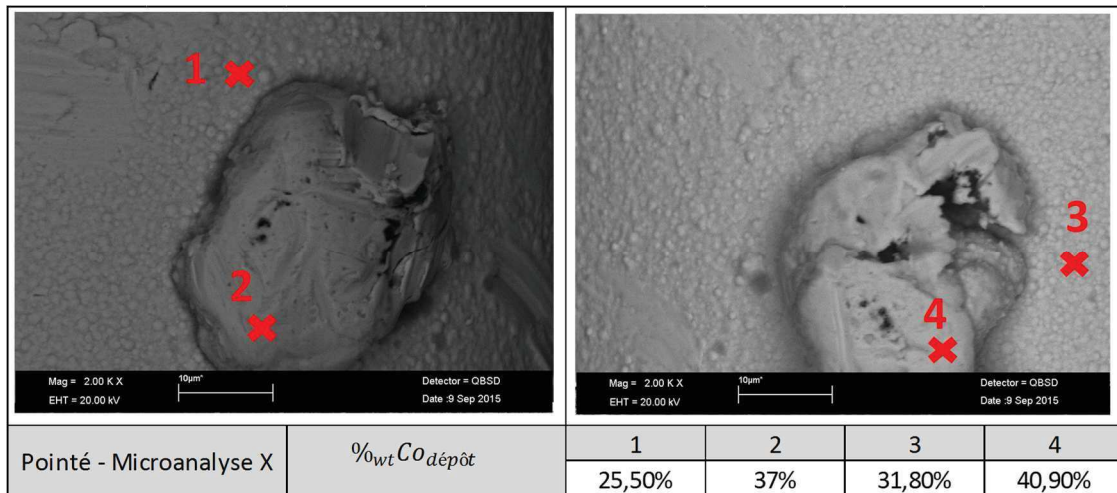


Figure 3-23 : Observation MEB du fil diamanté L004 15-16-01 (cf. Chapitre 4) - valeurs du ratio %wt Co dépôt sur le revêtement sur le fil et sur la bosse du diamant

L'utilisation du cobalt a donc un double intérêt. Son ajout ou l'augmentation de son ratio %wt Co bain augmente la dureté du dépôt et la productivité de la ligne par la diminution de la quantité de diamant actif dans le bain et/ou l'accélération de la vitesse de production pour obtenir un même taux d'incorporation qu'avec un bain ayant un plus faible ratio %wt Co bain.

Avec appui de la supervision

Après l'installation de la supervision et du contrôleur de diamètre, le réel impact du cobalt pouvait être démontré avec précision. Pour cela, trois essais ont été réalisés avec un même lot de diamants (revêtement PW30DCR) et des paramètres de production identiques hormis la concentration en cobalt et la quantité de diamants injectée lors de la mono-charge.

Les suivis du ϕ_{tot} (cf. Figure 3-24) révèlent un comportement différent selon les paramètres de l'essai de 0 à 6000 m de production ce qui n'est plus le cas au-delà de cette distance.

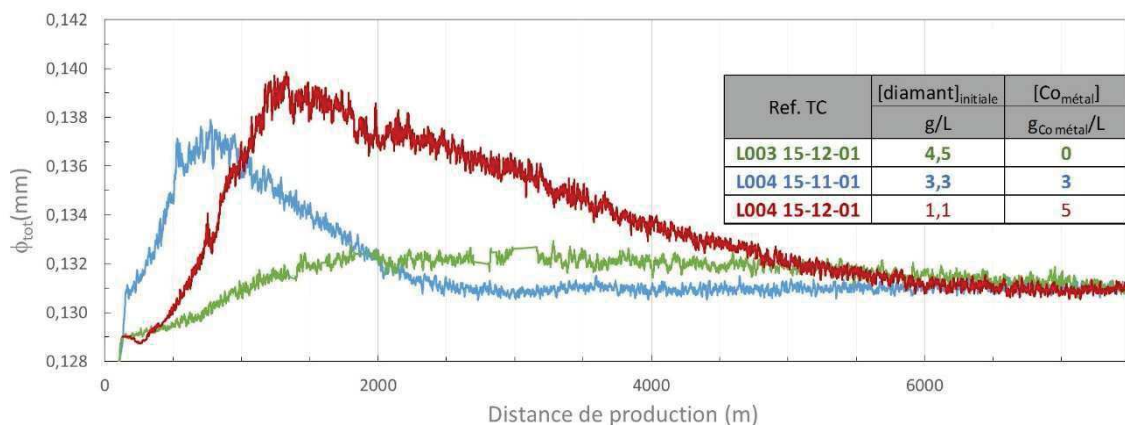


Figure 3-24 : Evolution de sur le diamètre du fil au cours de la production

Afin de comparer ces trois essais, un moyen visuel simple est l'aire sous la courbe « ϕ_{tot} -distance de production ». Chaque aire fournit un moyen indirect de quantification du nombre de particules présentes sur le fil pour un intervalle choisi de distance de production. Plus l'aire

est grande pour cet intervalle donné, plus le nombre de particules présentes sur le fil sera grand.

Comme la vitesse de production est fixe et identique entre ces trois essais, les aires peuvent être comparées.

D'un point de vue visuel, cette aire sous la courbe (dans l'intervalle 0 à 6000 m de production) est d'autant plus grande que la concentration en cobalt l'est aussi malgré la diminution de la concentration des particules de diamant présentes dans le bain.

Ces résultats montrent l'impact significatif du cobalt sur le taux d'incorporation des particules. Il met aussi en avant un comportement non linéaire du dépôt des particules de diamant sur le fil au cours du temps alors que l'étude de la vitesse de corrosion du dépôt des particules donnait une réponse quasi-linéaire et similaire malgré les fluctuations de la concentration des particules présentes dans le bain et de la concentration en cobalt dans le bain.

La relation entre la corrosion des particules et le taux d'incorporation des particules est donc à approfondir par la suite (cf. p.172).

e. La tension du module n°1

Sa valeur à un instant t dépend de l'état de résistivité du système électrique aux bornes du redresseur. Ce système contient l'anode, la cathode, le bain et les connectiques reliant les électrodes au redresseur. Sa stabilité ne peut être totalement maîtrisée par l'opérateur en l'état actuel des machines. Afin de connaître l'impact réel de ce paramètre sur la variation du diamètre moyen, trois essais mono-charge avec un même lot de diamant de revêtement PW30A et des conditions identiques de production, excepté cette tension, sont comparés. Dans le cadre des études « mono-charge » à venir, le suivi du ϕ_{tot} est remplacé par le taux d'incorporation $\Delta\phi$:

$$\text{Équation 3-26} \quad \Delta\phi = \phi_{tot} - \phi_{initial}$$

$\phi_{initial}$: diamètre moyen mesuré du fil par le contrôleur de diamètre avec les épaisseurs des dépôts de la gamme de fabrication avant l'incorporation des diamants dans le bain.

Il peut en être déduit que :

- la valeur ou la faible augmentation de la tension dans le temps n'impacte pas de manière significative $\Delta\phi$ contrairement à une forte fluctuation (zone noté A sur la Figure 3-25). Et s'il y a une forte fluctuation de tension pendant un certain laps de temps, $\Delta\phi$ suit de nouveau la même évolution à la fin de cette période perturbée qu'un essai stable en tension.
- dans des conditions similaires de production, le signal global $\Delta\phi$ est quasi-identique. Cette méthode d'analyse est donc appropriée et répétable pour juger des produits fournis.

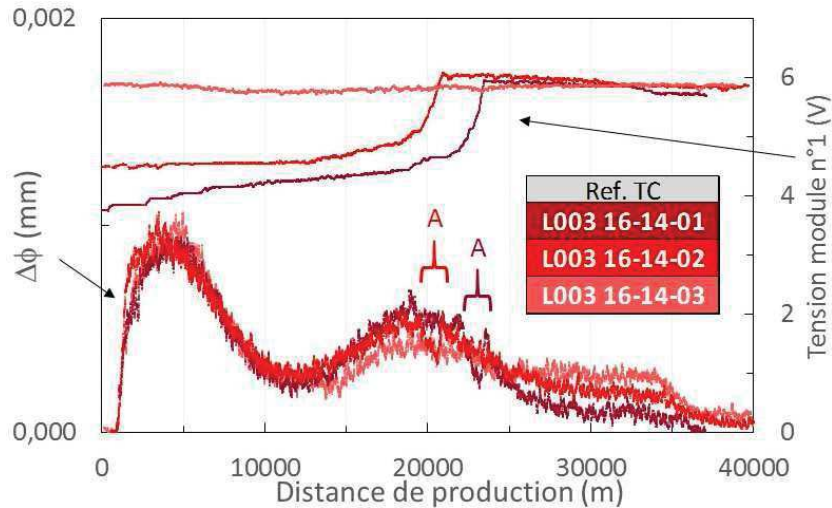


Figure 3-25 : Lien « Tension du module n°1- $\Delta\phi$ » et répétabilité du signal $\Delta\phi$

Cette fluctuation parasite de $\Delta\phi$ causée par une forte variation de tension est bien visible lors d'essai mono-charge. Par contre, son impact sur une production longue durée et stabilisée n'a été observé qu'à la suite d'un problème persistant sur le système électrique dans la zone « connectique-anode-bain » (cf. Figure 3-26).

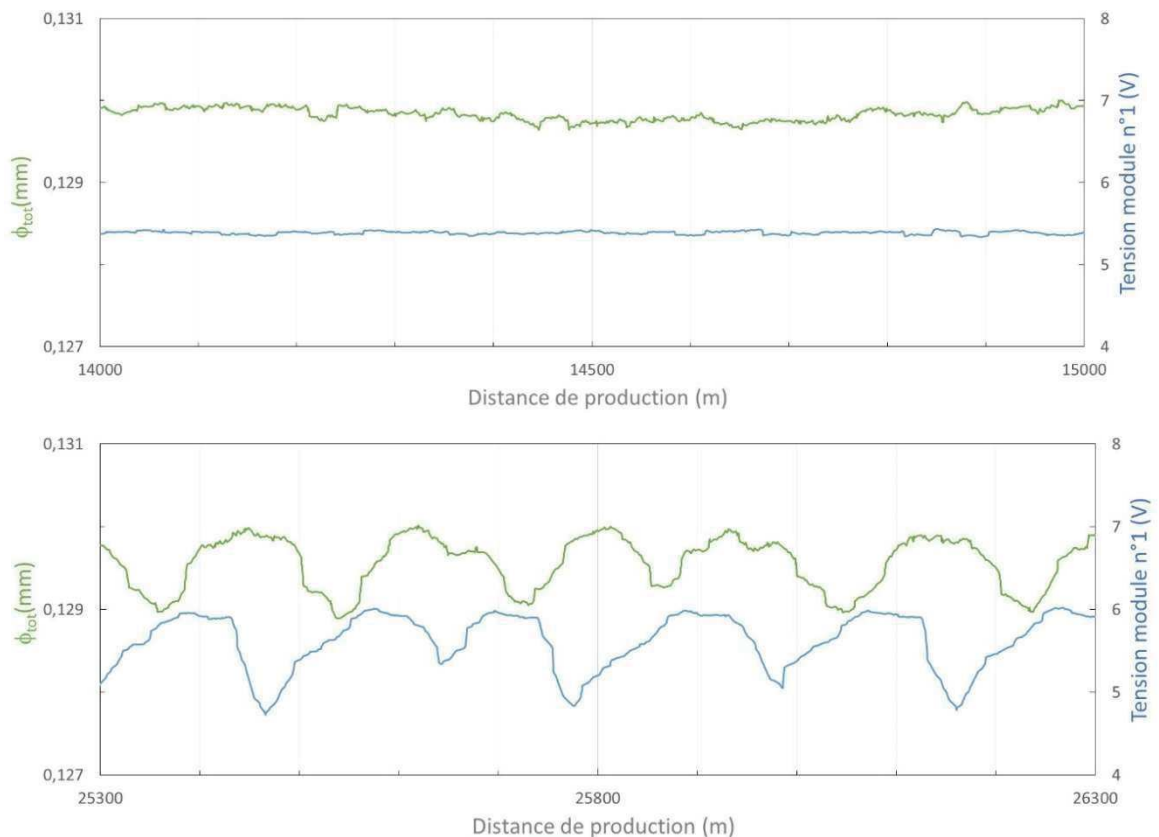


Figure 3-26 : Impact de la fluctuation de tension du module de codépôt sur le diamètre ϕ_{tot}

Au vu de ce résultat, il pourrait être intéressant dans un avenir plus ou moins proche de maîtriser cette fluctuation afin de créer un séquençage spécifique sur un produit défilant en continu. Mais dans le cadre de notre application, cette fluctuation engendre un produit non-conforme.

3) Relation entre le dépôt Ni-P et le taux d'incorporation

Connaissant l'impact des paramètres de production et la mise en place d'un cahier des charges du fil suite aux essais de découpe (cf. Chapitre 4), une gamme de production a été mise en place. Lors des essais de production, différents lots de particules revêtues ont été testés et de fortes variations de comportement ont été constatées. Afin de comprendre l'origine de ces variations, la première étape a été d'effectuer des essais comparatifs entre ces lots de diamants.

a. Mode opératoire

Pour une composition de bain et des paramètres de production fixées (cf. Tableau 3-16), une charge unique initiale de particules de diamant est insérée dans le réacteur.

information		module codépôt					
Vitesse	$e_{\text{tot, théo}}$	pH	Ni	NaCl	H ₃ BO ₃	Co	[diamant] _{initiale}
m/min	μm		$g_{\text{Ni métal/L}}$	assimilé $g_{\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O/L}}$	g/L	$g_{\text{Co métal/L}}$	g/L
25	4	2	90-130	7-14	20-40	~5	~0,6

Tableau 3-16 : Paramètres fixés de production

Une succession de prélèvements de bain peut être mise en place pour connaître l'évolution de la corrosion des particules au cours du temps.

L'exploitation de la courbe « $\Delta\phi$ - distance de production » révèle les variations de comportement des particules selon leurs temps de présence dans le bain mais apporte aussi une quantification du taux cumulé d'incorporation. Ce taux cumulé est obtenu en calculant l'aire sous la courbe « $\Delta\phi$ - distance de production » par la méthode des trapèzes entre chaque point consécutif de cette courbe. L'ensemble de ces intervalles intégrés est ensuite cumulé sur l'intervalle de distance choisie pour fournir le graphique du taux cumulé d'incorporation en fonction de la distance de production. L'origine de l'abscisse de ce graphique est l'incorporation des particules dans le bain.

b. Capabilité du taux cumulé d'incorporation

Comme vu précédemment (cf. Figure 3-25), les trois essais avec le lot Hyperion 12-25 PW30A dans des conditions similaires de production prenant en compte les variations de la concentration en cobalt dans le bain compris entre 5,5 et 6,1 $g_{\text{Co métal/L}}$ et les fluctuations de de tension du module n°1 (cf. p.170) montrent la bonne répétabilité du signal « $\Delta\phi$ - distance de production ».

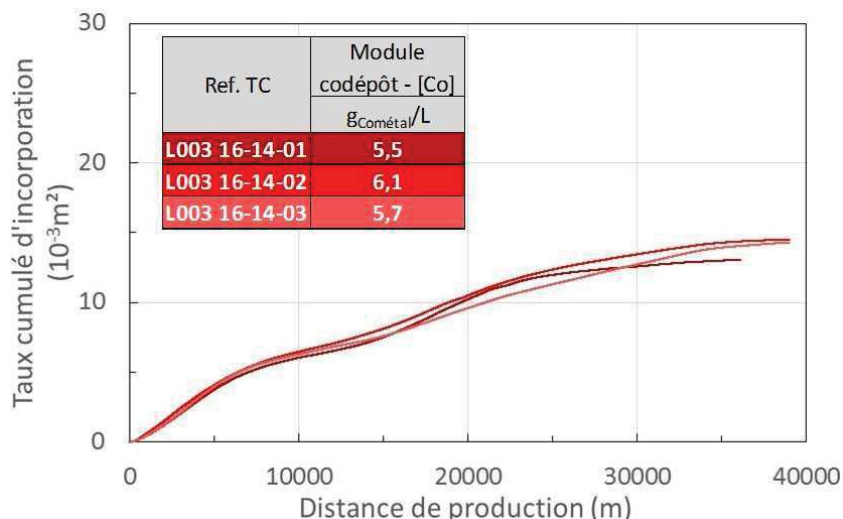


Figure 3-27 : Dépôt PW30A_D0 - Etude répétabilité – Taux cumulé d'incorporation

Ce signal est transcrit en taux cumulé d'incorporation (cf. Figure 3-27). Les écarts entre ces courbes montrent la très bonne répétabilité des résultats pour un système « bain-particules-cathode » donné.

c. Répétabilité du dépôt PW30CR entre différents lots

Trois lots jugés comme identiques par le fournisseur ont été détectés comme ayant un comportement différent lors de leur utilisation en production. Ils ont donc été comparés à l'aide d'essai mono-charge avec pour seule variation de paramètre le lot des particules de diamant nickelés.

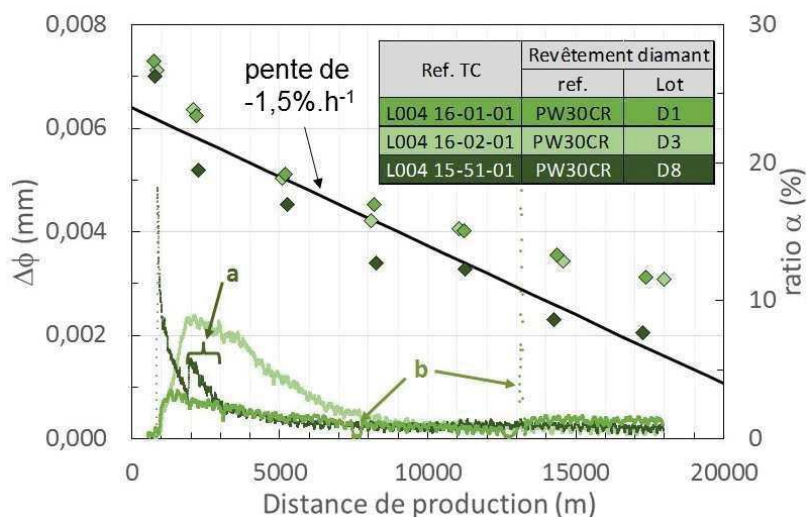


Figure 3-28 : Comparaison du signal $\Delta\phi$ entre trois lots différents de particules nickelées PW30CR

Lors du test du lot D8, la tension du module de codépot a brutalement changé (cf. Figure 3-27 – début à 2000 m). Ce changement de tension n'impacte pas le résultat en dehors de la zone de perturbation d'environ 1000 m, noté *a* (cf. p.170). Lors de l'essai du lot D1, deux perturbations mineures du signal $\Delta\phi$ sont causées par un problème technique sur le contrôleur

de diamètre (zone noté « b »). Ces perturbations sont lissées pour le calcul des taux cumulés d'incorporation.

Ces résultats montrent (cf. Figure 3-28 et Figure 3-29) que :

- les lots D1 et D3 en termes de corrosion sont considérés comme identique (aux incertitudes expérimentales près). Par contre, le taux d'incorporation est très différent entre ces deux lots lors des 8000 premiers mètres de production.
- les lots D1 et D8 du point de vue du taux d'incorporation et de la vitesse de corrosion sont similaires au-delà des 3000 premiers mètres de production. Le pourcentage corrodé est plus conséquent pour le lot D8 suite à une corrosion accélérée au tout début de l'essai. Cette vitesse élevée de corrosion au démarrage est aussi couplée avec un pic conséquent du $\Delta\phi$ ce qui se traduit par un plus fort taux d'incorporation sur cette courte période.

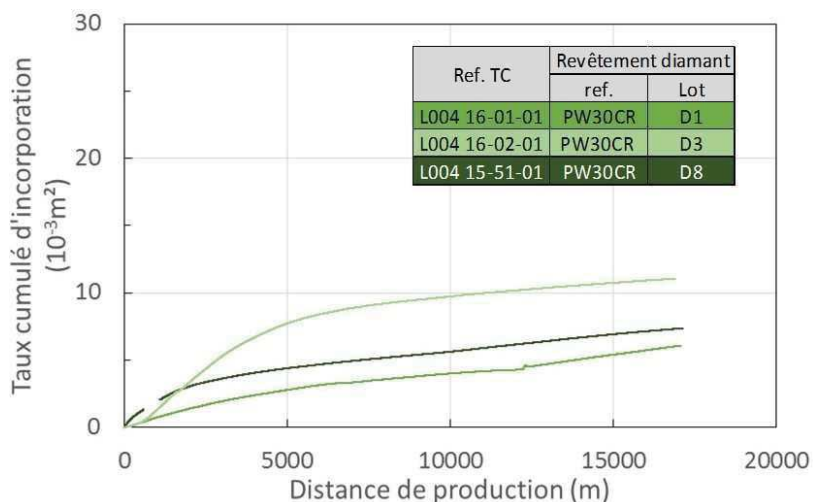


Figure 3-29 : Comparaison du taux cumulé d'incorporation entre 3 lots différents de particules de diamant nickelées PW30CR

Ces trois lots ont donc des différences comportementales (vitesse de corrosion et taux d'incorporation) dans des conditions d'utilisation similaires. Il est donc évident que les dépôts des trois lots ont des caractéristiques différentes. Afin d'éclaircir ce manque de stabilité, le fournisseur a été contacté pour trouver une solution aux problèmes. L'hypothèse formulée pour expliquer la non-répétabilité des tests en termes de taux d'incorporation et de vitesse de corrosion est la méthode d'ajout périodique de l'élément étain (cf. p.140) dans le réacteur du fournisseur. D'après le fournisseur, cette technique crée des « strates » ayant des propriétés anticorrosives variables dans le dépôt et peu répétables entre les lots à l'heure actuelle. D'où les variations constatées lors de nos essais entre les trois lots de diamants. De plus, Thermocompact ne souhaite pas prolonger les études avec ce type de dépôt au vu de la présence d'étain dans le dépôt. En effet, ce dernier passe dans le bain du module de codépôt au fur et à mesure de la corrosion des particules. Ne pouvant pas être éliminé simplement, il

se trouve de plus en plus concentré avec le vieillissement du bain et son impact sur la qualité du dépôt ne peut être mesuré simplement.

d. Recherche d'une solution plus stable

Les alternatives au PW30CR proposées par Sandvik sont au nombre de deux nommés PW30 standard et PW30 modifié (cf. Tableau 3-4). La différence notable fournie est seulement l'augmentation de la teneur en phosphore de 1% du PW30 standard au modifié. D'un point de vue théorique, cette augmentation du phosphore devrait sensiblement améliorer la tenue à la corrosion de ce nouveau dépôt. Pour compléter cette étude, une poudre vendue par Diprotex avec un revêtement dénommé « N30 » est aussi testée.

Afin de déterminer les différences entre ces quatre revêtements, une comparaison est effectuée.

Comparatif PW30CR, N30, PW30 standard et modifié

Tout d'abord, la distance produite lors de ces essais mono-charge (cf. Figure 3-30) fluctue. En effet, des problèmes techniques sur la machine de production ont causé dans certains cas un arrêt prématuré de la ligne (rupture fil...). Cependant, les données $\Delta\phi$ antérieures aux problèmes peuvent être présentées et exploitées lors de ce comparatif (cf. Figure 3-30).

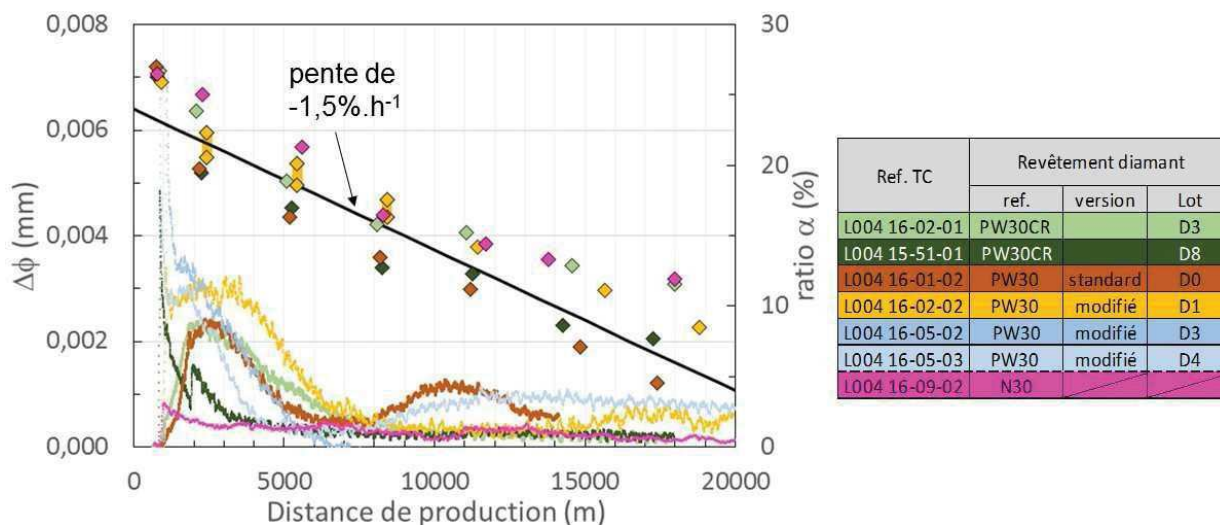


Figure 3-30 : Comparaison de différents lots dans des conditions similaires de production

L'allure de l'évolution de la corrosion des lots de PW30CR-D3 et D8 révèle une variation significative pour une même référence dans nos conditions de bains (cf. p.173). Et vu que les résultats obtenus avec les deux versions de PW30 et le N30 sont compris dans l'intervalle de fluctuation du PW30CR, l'augmentation de la teneur en phosphore ou la présence d'étain dans le dépôt ne semble pas jouer de manière significative sur l'évolution de la corrosion dans notre milieu.

De plus, ces résultats confirment que la vitesse de corrosion ne semble pas liée de manière simple aux taux d'incorporation. Par exemple, pour une vitesse de corrosion similaire

entre le PW30 standard et le PW30CR-D8, l'aspect de la courbe « $\Delta\phi$ - distance de production » est très différente.

La comparaison $\Delta\phi$ en fonction de la distance de production pour les différents lots de PW30 modifié montre une forte dispersion de comportement. Cela revient à dire que les fluctuations du procédé de fabrication du revêtement Ni-P de Sandvik impacte notre production et ne fournit donc pas un comportement stable dans le temps pour un même lot mais aussi d'un lot à l'autre.

Cependant, la population de particules est constituée d'une représentation statistique de l'ensemble des états de vieillissement du dépôt en condition de production stabilisée. Cela revient à dire que l'atteinte de la consigne d'une certaine valeur de $\Delta\phi$ avec des paramètres de production fixes dépend de la répétabilité entre les lots de diamant à fournir un taux total d'incorporation similaire.

Pour cette étude comparative, ce taux total d'incorporation n'étant connu que pour deux essais (L004 16-05-03 et L004 16-09-02), une comparaison sur une longue distance fournissant une tendance est préférée. Le taux cumulé d'incorporation à 18 000 m (cf. Figure 3-31) est :

- similaire entre les lots PW30 modifié D1 et D4 malgré des courbes « $\Delta\phi$ - distance de production » différentes.
- quasiment deux fois plus grand pour le lot PW30CR-D4 que pour celui du PW30CR-D8
- plus élevé à 18 000m avec les dépôts PW30 modifié qu'avec les dépôts PW30CR.
- assez proche entre le dépôt N30 de Diprotex et le PW30CR-D8 malgré une différence significative entre les vitesses de corrosion de ces deux dépôts.

Ces résultats montrent donc l'intérêt d'instaurer, au moins pour un certain temps, un test mono-charge de chaque nouveau lot de Sandvik fourni afin de connaître l'évolution de son taux cumulé d'incorporation (cf. Figure 3-31). Si le taux total d'incorporation a une amplitude de fluctuation trop conséquente entre les lots, la gamme de production devra être ajustée (modification de la vitesse, température...) selon la valeur obtenue du taux total d'incorporation. Cela diminuerait considérablement l'efficacité de la production. Concernant le lot Diprotex, son taux de capture est proche d'un des lots PW30CR de Sandvik et bien plus faible que celui des lots à base de PW30.

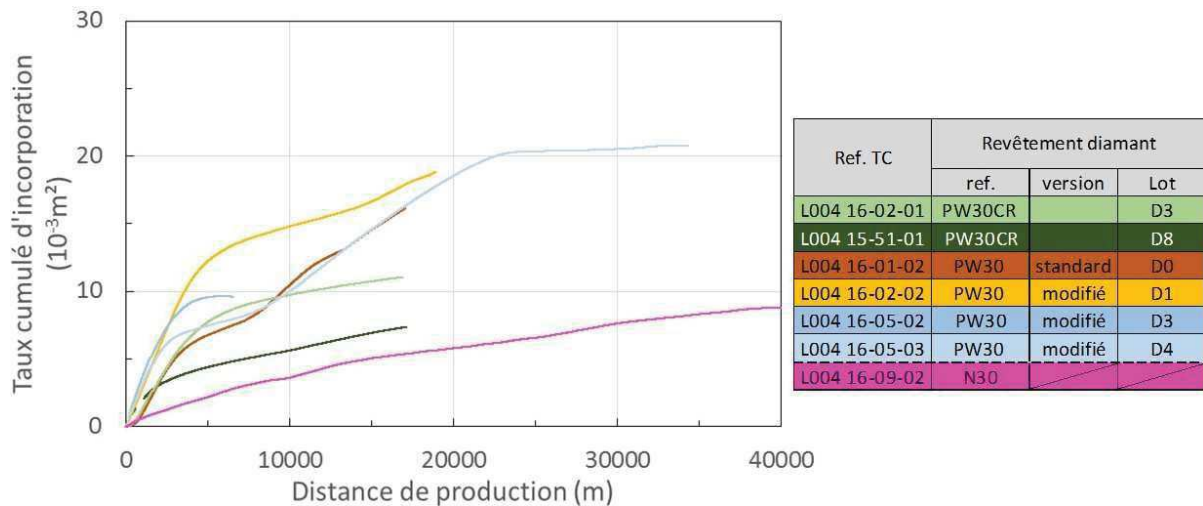


Figure 3-31 : Comparatif de l'évolution du taux cumulé d'incorporation entre différents lots de particules de diamant

La présence d'un très fort pic au démarrage est observable à la fois sur un lot de PW30CR et sur deux lots PW30 modifié. Il n'est donc pas causé par le manque de maîtrise de l'ajout d'étain dans le dépôt. Il révèle cependant un comportement aléatoire en extrême surface du dépôt des particules neuves de Sandvik. Ce pic est très gênant en condition de production stabilisée. En effet, à chaque ajout périodique, $\Delta\phi$ augmente de manière significative et incontrôlable. Il est donc absolument nécessaire de supprimer ce pic de démarrage.

Si cela n'est pas réalisable, des essais complémentaires avec différents lots de dépôt N30 de Diprotex seront effectués afin de valider l'absence de ce pic lors de leurs utilisations dans nos bains et de connaître la variabilité du taux d'incorporation.

Etude du pic initial

Suite à ces résultats, une étude collaborative entre Thermocompact et Sandvik est lancée pour supprimer la présence de ce pic initial. Sachant que ce phénomène est intimement lié à la zone d'extrême surface du dépôt et que la certitude de Sandvik sur la maîtrise de leur étape de dépôt est élevée, l'hypothèse formulée est le manque de répétabilité de l'étape de séchage des poudres. En effet, cette étape n'est pas standardisée de leur côté.

Pour déterminer l'impact du séchage, un lot de diamant issu du même cycle de dépôt a donc été séparé en quatre sous-lots (A, B, C, D). Chaque sous-lot a suivi une étape de séchage différente (cf. Figure 3-32).

éch.	type four	°C	h
A	1	T ₁	4X
B	1	T ₁	X
C	2	T ₁ -15	4X
D	2	T ₁ -15	X

Figure 3-32 : Etude du pic initiale – Données fournies par Sandvik

Des échantillons sont fournis à Thermocompact pour réaliser un essai mono-charge pour chaque sous-lot. Pour faciliter l'exploitation de ces données, nous allons parler de la réactivité

des particules. Cette réactivité est la capacité des particules à se déposer juste après leur incorporation dans le bain. Si la réactivité est trop grande, cela se traduit par la présence d'un pic initial. Si elle est plus lente, les particules mettent plus de temps à s'activer et cela se traduit par une montée plus ou moins lente de $\Delta\phi$ sur les 1000 premiers mètres de production. Pour ces essais, l'incorporation des diamants dans le bain est effectuée à 900 m de production.

D'après les résultats, la réactivité des particules dans notre bain semble décroître dans l'ordre suivant : D, C, B, A (cf. Figure 3-33). Les sous-lots D et C sont considérés non-conformes à notre utilisation (présence d'un pic initial).

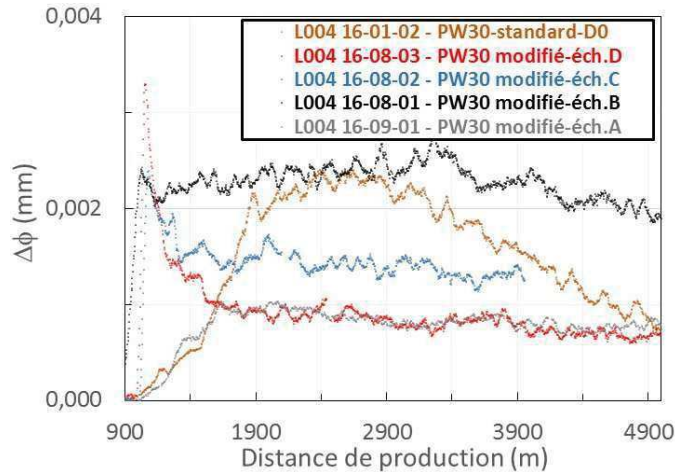


Figure 3-33 : Etude de l'impact du séchage des particules nickelées sur la réactivité

Le choix du séchage semble donc jouer un rôle prépondérant dans le comportement des poudres juste après leur incorporation dans le bain. Afin de qualifier les lots avant livraison, Sandvik a développé un test interne qui semble approprié pour valider au moins la conformité ou non en termes de réactivité.

D'après ces résultats, les hypothèses formulables sur l'origine de ces différences de réactivité sont :

- la diffusion ou l'élimination d'un élément présent initialement en extrême surface de la couche au cours du séchage. Et cet élément joue un rôle prépondérant dans la réactivité des particules. Une hypothèse pourrait être l'impact du poison de catalyse utilisé à la fin du dépôt Ni-P.
- l'oxydation en surface de certains éléments diminuant ainsi la réactivité des particules.

De plus, le taux cumulé d'incorporation est bien différent entre ces quatre sous-lots même en ne prenant pas en compte les 1000 premiers mètres après incorporation des diamants (cf. Figure 3-33 au-delà de 1900 m de distance de production). Ces différences ne peuvent être expliquées facilement. En effet, l'historique de dépôt du Ni-P sur les particules est identique entre ces essais jusqu'au séchage et d'après les données de production suivies en interne, les conditions sont similaires aux incertitudes près.

Pour conclure, l'échantillon le plus approprié semble donc être le B avec un taux d'incorporation élevé et l'absence d'un pic initial. L'échantillon A peut être jugé comme acceptable. La compréhension de l'origine de la variation du $\Delta\phi$ et donc du taux cumulé d'incorporation n'est pas encore bien cernée.

e. Etude du nouveau revêtement PW30A

Suite à cette étude sur le pic initial, la recette de Sandvik du PW30 modifié est figée avec les paramètres de séchage du sous lot B et sera référencée par Sandvik comme le revêtement PW30A.

Au vu des résultats ci-dessus, plusieurs essais mono-charge ont été effectués avec des poudres revêtues par Sandvik (PW30A) afin de :

- prouver la stabilité/répétabilité du signal « $\Delta\phi$ - distance de production » pour des conditions fixées de production et un lot de poudre donné (D0) (cf. p.172).
- Connaître la répétabilité entre quatre lots différents de production de Sandvik (cf. ci-dessous).

Répétabilité du signal entre différents lots de particules revêtues

Les résultats des essais mono-charges montrent une allure similaire : présence de deux bosses avec l'amplitude de la première plus conséquente que la seconde (cf. Figure 3-34). Cependant, la fluctuation de la réponse « $\Delta\phi$ - distance de production » au cours du temps montre la non-maîtrise du fournisseur sur « l'élément » créant la capacité des particules à être capturées dans nos conditions de production.

De plus, la standardisation du séchage ne suffit pas à supprimer le risque de la présence d'un pic initial (cf. Figure 3-34 – Lot D3) même si l'amplitude dans ce cas devrait être acceptable pour notre application.

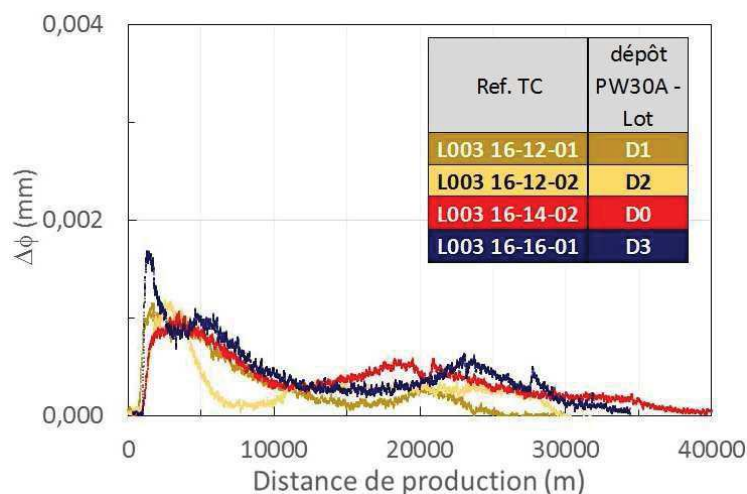


Figure 3-34 : Dépôt PW30A – Comparatif du signal pour différents lots

Concernant la valeur du taux cumulé d'incorporation à 25500 m de production (cf. Figure 3-35), l'ordre de grandeur est similaire pour les quatre essais. Mais il serait quand même

nécessaire a priori de créer deux gammes de fabrication distinctes pour la production en régime stabilisé (c'est-à-dire pour un nombre de diamant/mm fixé) de par l'écart des valeurs du taux d'incorporation entre les lots [D1, D2] et [D0, D3].

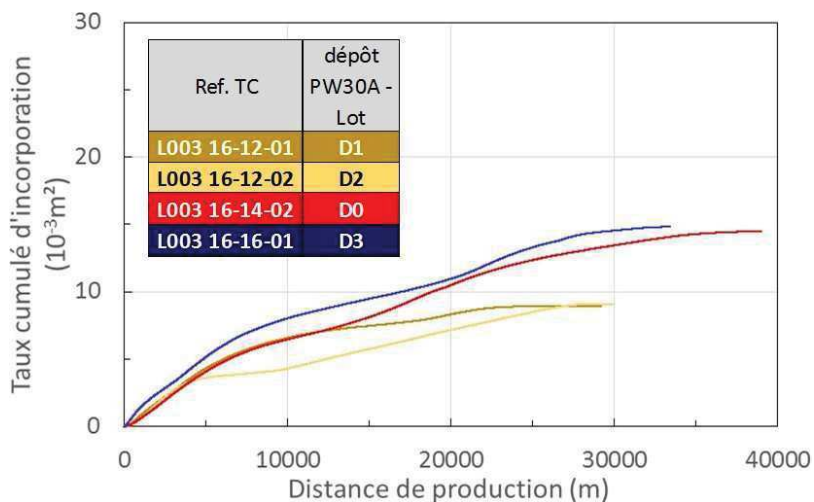


Figure 3-35 : Dépôt PW30A – Comparatif du taux cumulé d'incorporation pour différents lots

4) Conclusion

L'étude du taux d'incorporation des diamants revêtus sur le fil dans nos conditions de production a montré l'impact significatif des paramètres de production tels que le pH, la vitesse, la température, la quantité de particules actives dans le bain, la concentration en cobalt dans le bain et la variation brutale de tension du module de codépôt métal-particule.

Le revêtement Ni-P des particules s'avère nécessaire pour que les particules se déposent sur le fil dans nos conditions actuelles de production. Son étude a montré que sa vitesse de corrosion semble liée de manière complexe à la réactivité et à l'évolution du taux d'incorporation dans l'intervalle de temps de vie du dépôt Ni-P. Au niveau de la réactivité, l'impact significatif du séchage des particules est démontré. Suite à sa standardisation, les essais mono-charge n'ont pas montré l'atteinte d'une forte stabilité entre les lots fournisseurs. Cependant, la fluctuation du taux d'incorporation entre les lots PW30A semble plus tenue qu'avec les lots PW30CR en l'état d'avancement actuel et l'amplitude des pics initiaux a été fortement diminuée, voire supprimée, selon les lots.

La comparaison entre le PW30 modifié et le PW30A montre une diminution significative du taux cumulé d'incorporation assimilable au taux total d'incorporation. La seule évolution entre ces deux références Sandvik est *a priori* la standardisation du séchage. Son impact n'est donc peut-être pas limité seulement à la réactivité du dépôt. Le dépôt PW30A a aussi été comparé au dépôt N30 de Diprotex. Ce comparatif révèle que le taux total d'incorporation des différents lots testés de PW30A est similaire ou légèrement plus élevé à celui du N30 de Diprotex.

Pour finir, ces études ont montré le lien fort entre l'état de la couche de Ni-P en contact avec le bain à un instant t et la capacité des particules à être capturées sur le fil. La

Chapitre 3

compréhension de ce qui crée la réactivité et le taux d'incorporation est liée *a priori* à la capacité d'analyser de manière poussée les couches Ni-P des particules de diamant (présence d'un élément en quantité variable en fonction de l'épaisseur de la couche...) et de le relier dans un second temps aux variations du signal « $\Delta\phi$ - distance de production ».

IV. Conclusion

La compréhension et la maîtrise du codépôt métal-particules sur un substrat par voie électrolytique nécessite la compréhension des interactions entre les interfaces des différents solides présents dans l'électrolyte. Le comportement de ces différentes interfaces entre elles a été abordé par l'intermédiaire de la théorie DLVO et non-DLVO. Les grandeurs caractéristiques de ces théories qui sont l'épaisseur de la double couche et le potentiel zêta, peuvent être mesurées pour un fluide diphasique liquide-particules à l'aide d'appareils exploitant les principes d'électrophorèse ou d'électroacoustique. Quant à l'incorporation des particules dans un dépôt, elle peut être quantifiée d'un point de vue expérimental par leur taux d'incorporation $\Delta\phi$. L'étude des différents couples métal-particules présents dans la littérature a montré l'absence de tendance comportementale généralisable.

Notre procédé utilise des particules de taille supérieure à 8 μm et inférieure à 25 μm qui sont revêtues d'un alliage Ni-P à leur surface. Ces caractéristiques sont très éloignées de celles de la littérature, ce qui rend l'exploitation de ces données limitée pour notre application. L'étude de l'électrolyte chargé de particules en tant que fluide diphasique a montré que l'épaisseur de double couche des particules est fine, que le temps d'immersion joue grandement sur le potentiel zêta mesuré, qu'une analyse plus poussée de ce potentiel était peu approprié à notre procédé de fabrication et que son extrapolation aux comportements des particules dans nos conditions d'utilisation était complexe.

Afin de se rapprocher de nos conditions, des essais sur lignes ont été effectués pour déterminer les paramètres influant ou non la corrosion du revêtement des particules et le taux d'incorporation des particules dans le dépôt. Ces essais ont aussi été combinés afin d'apporter de la compréhension sur les raisons des fluctuations de ce taux d'incorporation au cours du temps et de mieux maîtriser le comportement des particules dans notre système « bain-particules-cathode ». Grâce à ces connaissances acquises, la production de fil diamanté avec des caractéristiques choisies et maîtrisées a été possible sur de longues distances de production. Ces fils produits avec différentes caractéristiques ont pu être testés dans un second temps sur des machines de découpe.

V. Nomenclature

a	rayon d'une particule considérée comme sphérique (μm)
A	constante de Hamaker (J)
C_j	concentration molaire des ions au cœur de la solution (mol. L^{-1})
CVP	Colloïd Vibration Potential (V)
CVI	Colloid Vibration Current (A)
C_{cal}	constante de cellule
d	distance minimale entre les deux entités (μm)
e	épaisseur d'un dépôt (μm)
E	valeur du champ électrique extérieur (V. m^{-1})
F	constante de Faraday (96500C. mol^{-1})
h	constante de Planck ($6,626. 10^{-34}\text{J. s}$)
k_b	constante de Boltzmann ($1,381. 10^{-23}\text{J. K}^{-1}$)
$m_{NiP}(t)$	masse globale du revêtement présent sur une particule à un instant t (g)
$m_1(t)$	masse globale d'une particule de diamant revêtue Ni-P à un instant t (g)
$m_{Ni}(t)$	masse du nickel présent dans le revêtement à un instant t (g)
$m_P(t)$	masse du phosphore présent dans le revêtement à un instant t (g)
∇P	gradient de pression de la vibration acoustique (Pa. m^{-1})
R	constante universelle des gaz parfaits ($8,314\text{J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$)
T	température (°K ou °C selon les indications)
v_e	vitesse électrophorétique (m. s^{-1})
z_j	nombre de valence de l'ion j
α	ratio massique de $m_{Ni}(t)$ par rapport à $m_1(t)$ (%)
α_i	polarisation électronique du dipôle i ($\text{J}^{-1}. \text{C}^2. \text{m}^2$)
ϵ_0	constante diélectrique du vide ($8,854. 10^{-12}\text{J}^{-1}. \text{C}^2. \text{m}^{-1}$)
ϵ_d	permittivité diélectrique du milieu ($\text{J}^{-1}. \text{C}^2. \text{m}^{-1}$)
ϵ_r	permittivité relative
ϕ_{tot}	diamètre du fil diamanté en sortie de production (μm)
$\phi_{initial}$	diamètre moyen mesuré du fil avec les épaisseurs de dépôt mais sans les particules de diamant (μm)
$\Delta\phi$	différence entre ϕ_{tot} et $\phi_{initial}$ (μm)
ψ	potentiel électrostatique (mV)
Φ_{tot}	énergie potentielle totale d'interaction (J)

Chapitre 3

Φ_{dc}	énergie potentielle totale de la double couche (J)
Φ_{vdw}	énergie potentielle totale des interactions de Van der Waals (J)
γ	ratio massique de $m_{NiP}(t)$ par rapport à $m_1(t)$ (%)
η	viscosité du milieu ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)
φ	fraction volumique des solides
κ^{-1}	longueur de Debye (nm)
μ_i	moment dipolaire du dipôle i (C.m)
μ_e	mobilité électrophorétique ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$)
ν	fréquence électronique d'absorption (Hz)
ρ_i	masse volumique de i ($g.cm^{-3}$)
ζ	potentiel zêta (mV)

VI. Références bibliographiques

- [1] H.C. Hamaker. The London - Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica IV*, 10, 1937.
- [2] V. C. Ruiz. *Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2009.
- [3] H.H. Girault. *Electrochimie physique et analytique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2012 - 2eme édition.
- [4] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochimie - Principes, méthodes et applications*. 1983.
- [5] Z. Adamczyk and P. Weronki. Application of the DLVO theory for particle deposition problems. *Adv Colloid Interface Sci*, 83:137–226, 1999.
- [6] J. Briant. *Phénomènes d'interface agents de surface - principes et modes d'action*. Edition Technip - Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs.
- [7] A. V. Delgado. *Interfacial electrokinetics and electrophoresis*, volume 106 of *Surfactant science*. Marcel Dekker, 2002.
- [8] A.S. Dukhin and P.J. Goetz. New developments in acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions. *Colloids Surf, A*, 192:267–306, 2001.
- [9] N. Guglielmi. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *J. Electrochem. Soc.*, 119(8):1009–1012, 1972.
- [10] C. Buelens, J.P. Celis, and J.R. Roos. Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particles. *J. Appl. Electrochem.*, 13:541–548, 1983.
- [11] A. Hovestad and L.J.J Janssen. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *J Appl Electrochem*, 25:519–527, 1995.
- [12] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, and F.C. Walsh. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf. Coat. Technol.*, 201:371–383, 2006.
- [13] M. Verelst, J.P. Bonino, and A. Rousset. Electroforming of metal matrix composite: dispersoid grain size dependence of thermostructural and mechanical properties. *Mater Sci Eng, A*, 135:51–57, 1991.
- [14] C.C. Lee and C.C. Wan. A study of the composite electrodeposition of copper with alumina powder. *J. Electrochem. Soc.*, 135(8):1930–1933, 1988.
- [15] F.K. Sautter. Electrodeposition of dispersion-hardened nickel- Al_2O_3 alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 110(6):557–560, 1963.
- [16] A. Bund and D. Thiemiig. Influence of bath composition and pH on the electrodeposition of alumina nanoparticles and nickel. *Surf Coat Technol*, 201:7092–7099, 2007.

- [17] F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, and S. Steinhäuser. Interface behavior in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic. *Electrochim. Acta*, 48:3063–3070, 2003.
- [18] A.S. Dukhin and P.J. Goetz. Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions. *Adv Colloid Interface Sci*, 92:73–132, 2001.
- [19] G. Parida, D. Chaira, M. Chopkar, and A. Basu. Synthesis and characterization of Ni-TiO₂ composite coatings by electro-co-deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 205:4871–4879, 2011.
- [20] L. Benea, E. Danaila, and J-P Celis. Influence of electro-co-deposition parameters on nano-TiO₂ inclusion into nickel matrix and properties characterization of nanocomposite coatings obtained. *Mater. Sci. Eng., A*, 610:106–115, 2014.
- [21] D. Thiemig and A. Bund. Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings. *Surf Coat Technol*, 202:2976–2984, 2008.
- [22] S. Spanou, E.A. Pavlatou, and N. Spyrellis. Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications. *Electrochim. Acta*, 54:2547–2555, 2009.
- [23] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, and A. Leopold. Details of crystalline growth in co-deposited electroplated nickel films with hard (nano)particles. *Appl Surf Sci*, 253:2399–2408, 2006.
- [24] A.S. Almusallam, Y.M. Abdulraheem, M. Shahat, and P. Korah. Aggregation behavior of titanium dioxide nanoparticles in aqueous environments. *J Dispersion Sci Technol*, 33:728–738, 2012.
- [25] H. Simunkova, P. Pesenda-Garcia, J. Wosik, P. Angerer, H. Kronberger, and G. E. Nauer. The fundamentals of nano and submicro-scaled ceramic particles incorporation into electrodeposited nickel layers: Zeta potential measurements. *Surf. Coat. Technol.*, 203:1806–1814, 2009.
- [26] Hong-Kee Lee, Ho-Young Lee, and Jun-Mi Jeon. Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating. *Surf Coat Technol*, 201:4711–4717, 2007.
- [27] S.K. Kim and H.J. Yoo. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition. *Surf Coat Technol*, 108-109:564–569, 1998.
- [28] G. Maurin and A. Lavanant. Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode. *J Appl Electrochem*, 25:1113–1121, 1995.
- [29] S.H. Yeh and C.C. Wan. Codeposition of SiC powder with nickel in a Watts bath. *J Appl Electrochem*, 24:993–1000, 1994.
- [30] S.W. Watson. Electrochemical study of SiC particle occlusion during nickel electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 140(8):2235–2238, 1993.

- [31] E.C. Lee and J.W. Choi. A study on the mechanism of formation of electrocodeposited Ni-diamond coatings. *Surf Coat Technol*, 148:234–240, 2001.
- [32] E.C. Lee and I.T. Moon. Electrolytic codeposition of diamond particles with nickel and cobalt metals. *Plat Surf Finish*, pages 55–59, 2002.
- [33] Nabeen K. Shrestha, Takashi Takebe, and Tetsuo Saji. Effect of particle size on the co-deposition of diamond with nickel in presence of a redox-active surfactant and mechanical property of the coatings. *Diamond Relat Mater*, 15:1570–1575, 2006.
- [34] Hitoshi Ogihara, Mohd Safuan, and Tetsuo Saji. Effect of electrodeposition conditions on hardness of Ni/B/diamond composite films. *Surf Coat Technol*, 212:180–184, 2012.
- [35] Malathy Pushpavanam, H. Manikandan, and K. Ramanathan. Preparation and characterization of nickel-cobalt-diamond electro-composites by sediment co-deposition. *Surf Coat Technol*, 201:6372–6379, 2007.
- [36] A. Hovestad and L.J.J. Janssen. Electroplating of metal matrix composites by codeposition of suspended particles. *Mod. Aspect. electroc.*, 38:475–532, 2005.
- [37] L. Wang, Y. Gao, H. Liu, Q. Xue, and T. Xu. Effects of bivalent Co ion on the co-deposition of nickel and nano-diamond particles. *Surf Coat Technol*, 191:1–6, 2005.
- [38] H. Zhou, N. Du, and L. Zhu. Characteristics investigation of Ni-diamond composite electrodeposition. *Electrochim. Acta*, 151:157–167, 2015.
- [39] J.W. Graydon and D.W. Kirk. Suspension electrodeposition of phosphorus and copper. *J. Electrochem. Soc.*, 137(7):2061–2066, 1990.
- [40] S.W. Watson and R.P. Walters. The effect of chromium particles on nickel electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 138(12):3633–3637, 1991.
- [41] A.S. Dukhin, P.J. Goetz, T.H. Wines, and P. Somasundaran. Acoustic and electroacoustic spectroscopy. *Colloids Surf, A*, 173:127–158, 2000.
- [42] D.F. Grech, S. Abela, M. Attard, and E. Sinagra. Coating of diamond particles for production of metal matrix composites. *Surf. Eng.*, 29, 2013.
- [43] L. Lacourcelle. *Traité de galvanotechnique*. Galva-conseils Edition, 1996.
- [44] R. Taheri. *Evaluation of electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings*. PhD thesis, university of Saskatchewan - Saskatoon, august 2002.
- [45] B. Etcheverry. *Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composite NiP-Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite*. PhD thesis, INP Toulouse, 2006.
- [46] Y. Ben Amor, I. Frateur, P. Mat, and M. Boualam. Dépôt chimique de nickel : synthèse bibliographique. *Matériaux et techniques*, 102(101):1–12, 2014.
- [47] V.F. Makarov, Yu. V. Prusov, and I.O. Lebedeva. Electroless deposition of nickel coatings with high phosphorus content. *Russ J Appl Chem*, 78(1):82–84, 2005.
- [48] J. Georgieva and S. Armyanov. Electroless deposition and some properties of In-Cu-P and Ni-Sn-P coatings. *J. Solid State Electrochem.*, 11:869–876, 2007.

Chapitre 3

- [49] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Ed. Gauthier-Villars, 1963.
- [50] G. Charlot. *Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions*. 7ème édition, 1983.
- [51] J. Tonneau. *Tables de chimie - Un mémento pour le laboratoire*. 1991.

Chapitre 4. La découpe aux fils abrasifs

L'objectif de ce chapitre est de fournir dans un premier temps les informations disponibles dans la littérature sur l'impact de la combinaison « machine-fil-matière » sur l'efficacité à abraser et sur la qualité des produits usinés mais aussi d'indiquer les différents moyens disponibles pour les étudier.

Au vu des informations de la littérature et des marchés photovoltaïques potentiels détectés par Thermocompact, les études de coupes se sont portées exclusivement sur du silicium monocristallin de section carré 156x156 mm² dans le cadre de cette étude.

Afin de connaître les tendances des paramètres influents du fil diamanté, des études sur une machine de laboratoire Takatori WSD-K2 à recette fixée ont été effectuées avec du fil de diamètre d'âme 120 µm. A la suite de ces études, certaines des tendances observées ont été testées sur des machines de wafering à slurry rétrofittées pour utiliser du fil diamanté. Ces essais ont confirmé quelques tendances et donné pour certains fils des résultats prometteurs mais ont aussi soulevé quelques interrogations sur l'impact de certains paramètres.

Mais l'évolution rapide du marché photovoltaïque à la fin de la thèse a fortement réorientée ce projet. En effet, les machines de wafering à slurry rétrofittées pour utiliser du fil diamanté de diamètre d'âme 120 µm seront bientôt devenues peu compétitives suite à l'arrivée sur le marché de machines dédiées aux fils fins diamantés. Fort de l'expérience acquise sur le fil diamanté de diamètre d'âme 120 µm, Thermocompact a réussi à fournir rapidement un fil diamanté de diamètre d'âme 70 µm pouvant être utilisé sur cette nouvelle génération de machine de wafering. De plus, les premiers résultats sont encourageants pour la commercialisation de ce produit.

I. Etat de l'art

La découpe filaire de matériaux durs et fragiles (silicium, saphir, céramiques...) est largement utilisée dans l'industrie mais peu présente dans la littérature. Quant au sujet traitant de la découpe wafering de silicium monocristallin et multicristallin au fil diamanté, l'intérêt de ce sujet a augmenté récemment et cela se ressent au niveau du nombre d'études publiées.

Pour rappel, la découpe de wafers de silicium par fil diamanté doit remplir les exigences suivantes pour gagner des parts de marché sur la découpe au slurry :

- une bonne performance du processus d'enlèvement de matière
 - o une découpe du silicium en un temps fixé et optimisé pour avoir une productivité identique voire meilleure à celle atteignable par la découpe au slurry.
 - o un nombre de casse de fils d'un point de vue statistique sur n coupes inférieur au seuil d'acceptation du découpeur. L'origine de ces ruptures de fils peut être de diverses origines telles :
 - qu'une trop grande sollicitation mécanique de type fatigue en traction et en torsion du fil (cet aspect ne sera pas traité dans la thèse),
 - qu'un choix non optimum des caractéristiques abrasives du fil (particules, liant).
 - o Un trait de scie plus fin
- des produits obtenus conformes aux exigences du découpeur. Pour cela des grandeurs caractérisables sur chaque wafer sont mesurées. Les grandeurs mesurées peuvent varier selon le domaine d'application visée.

De ces exigences, les questionnements suivants se dégagent :

- quelles sont les grandeurs caractéristiques de chaque wafer à connaître pour évaluer de sa conformité selon le domaine d'application visée ?
- quel est l'impact du type de procédé de découpe sur la qualité du produit découpé ?
- comment suivre l'évolution du processus d'enlèvement de matière pour pouvoir quantifier une amélioration en lien avec des modifications de paramètres de production du fil diamanté ?
- quel peut être l'impact de la modification des paramètres de découpe ou de matière sur la qualité des wafers ?

1. Grandeurs caractéristiques des wafers de silicium

Les wafers de silicium sont largement utilisés dans les applications de la microélectronique et du photovoltaïque. Ils doivent remplir un cahier des charges strict quant à leurs caractéristiques géométriques, leurs états de surface et leurs caractéristiques mécaniques. La conformité des wafers de silicium découpés est analysée sur des lignes spécifiques de contrôle. Selon le domaine d'application, le nombre de caractéristiques analysées peut évoluer. Par exemple dans la microélectronique le warp (définition - cf. p.193) est analysé alors qu'il ne l'est pas dans le photovoltaïque.

a. Caractéristiques géométriques

Épaisseur

L'épaisseur des wafers est liée au pas des guides-fil, nommé communément pitch (terme anglais) et à la largeur du sillon, nommé communément kerf (terme anglais), créé par l'abrasion filaire (cf. Figure 4-1). Ce kerf est directement lié aux caractéristiques du fil (par exemple pour le fil abrasif : diamètre de l'âme du fil, épaisseur et propriétés du liant, caractéristiques des particules abrasives).

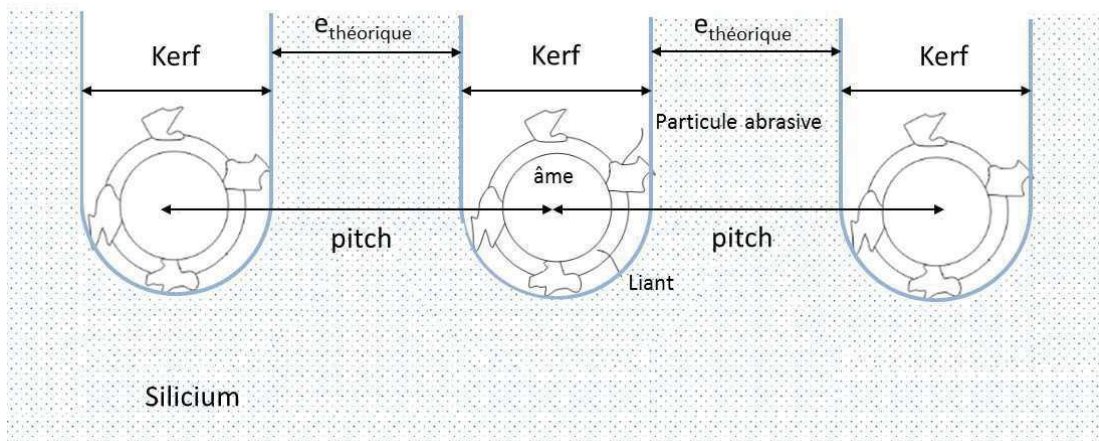


Figure 4-1 : Explication schématique du kerf, du pitch et de l'épaisseur théorique des wafers

Dans les machines industrielles, ce kerf fluctue au cours de la découpe pour diverses raisons liées à la machine, au fil diamanté utilisé et à la matière. Cela engendre des fluctuations d'épaisseur sur un même wafer. C'est pourquoi une série de mesures est effectuée pour obtenir l'épaisseur moyenne du wafer, $e_{moyenne}$ (μm):

$$\text{Équation 4-1} \quad e_{moyenne} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i$$

e_i (μm) La valeur de l'épaisseur en un point de mesure

Cette épaisseur est de l'ordre de 800 μm pour des applications de la microélectronique et de 180-200 μm pour les applications photovoltaïques.

TTV

Le TTV, abréviation du terme anglais « Total Thickness Variation », est un paramètre important pour déterminer la qualité d'un wafer. Il est défini comme suit :

$$\text{Équation 4-2} \quad TTV = e_{Max} - e_{Min}$$

e_{Min} Valeur de l'épaisseur la plus petite mesurée sur l'ensemble du wafer

e_{Max} Valeur de l'épaisseur la plus grande mesurée sur l'ensemble du wafer

La valeur du TTV de chaque wafer est grandement liée aux spécificités de la machine utilisées mais aussi aux caractéristiques du fil utilisé. Quel que soit le domaine industriel d'application, la valeur maximale acceptée du TTV est généralement de 30 μm .

Warp

Le paramètre dénommé warp¹ est utilisé dans le domaine de la microélectronique où l'épaisseur des wafers empêche leur déformation sous contrainte. Elle permet de caractériser la forme du wafer. En effet, sa valeur repose sur le calcul de l'écart maximum entre la surface médiane du wafer analysée par rapport à un plan de référence². Cet écart est mesuré au-dessus et en dessous de ce plan de référence.

$$\text{Équation 4-3} \quad warp = RPD_{max} - RPD_{min}$$

RPD_{max} ³ est défini comme étant la plus grande distance entre la surface médiane du wafer et le plan de référence au-dessus de ce même plan. Sa valeur est positive.

RPD_{min} est défini comme étant la plus grande distance entre la surface médiane du wafer et le plan de référence en dessous de ce même plan. Sa valeur est négative.

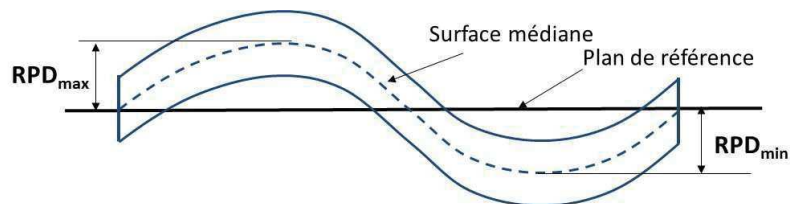


Figure 4-2: Schéma explicatif du warp d'un wafer

La valeur de ce paramètre est lui aussi liée à la fois aux spécificités de la machine de découpe et aux caractéristiques du fil. Sa valeur maximale généralement acceptée est de l'ordre de 50 μm en sortie de découpe.

¹ Le mot « warp » est le terme anglais pour désigner un gauchissement permanent d'un matériau.

² C'est le plan médian d'un wafer ayant des surfaces parfaitement planes et parallèles entre elles. Et il est représenté comme étant placé dans l'appareil de contrôle.

³ RPD : abréviation de « Reference Plane Deviation »

Moyens de mesure

Il existe différents moyens de mesure de ces caractéristiques géométriques. Ces moyens peuvent être manuels ou automatisés pour optimiser le traitement d'un grand nombre de wafers. Dans le cadre des études présentées (cf. Chapitre 4-II et 4-III), les moyens sont à l'échelle d'un laboratoire.

Trois moyens ont été utilisés selon la localisation des campagnes d'essai :

- une machine E+H Metrology-MX 204-8-49-q,
 - o Elle mesure en 49 points (n=49) l'épaisseur sur un wafer carré de 156x156 mm² (cf. Figure 4-3). Si le wafer est de plus faible dimension, le nombre de mesures diminue.

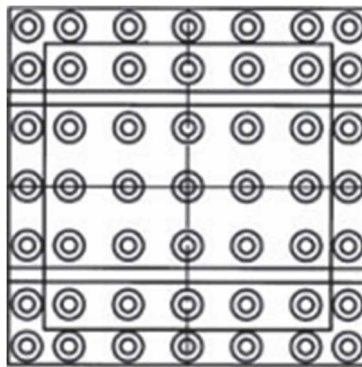


Figure 4-3 : Machine E+H Metrology – MX 204-8-49-q – Schéma de l'emplacement des 49 points de mesure sur un wafer carré standard de 156x156 mm²

- un système de mesure confocal à lumière blanche,
 - o Les mesures s'effectuent sur trois lignes (cf. Figure 4-4 – lignes en pointillé) comme sur les lignes de contrôle automatisées du fabricant Henneke.

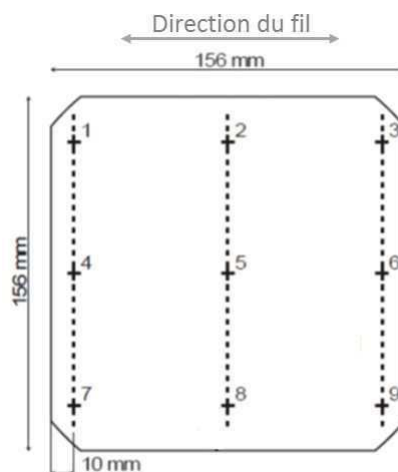


Figure 4-4 : Dessin schématique des zones d'analyse pour les caractéristiques géométriques (lignes en pointillées) et d'état de surface (profil de rugosité (R_a , R_z) et d'ondulation (W_t) mesurées aux croix notées de 1 à 9)

- un mesureur mécanique développé en interne.
 - o Une étude comparative entre cet appareil et la machine E+H metrology – MX 204-8-49-q a été concluante pour qualifier l'utilisation de ce moyen interne pour la mesure des TTV des wafers en sortie de la machine de laboratoire Takatori WSD-K2 (cf. Chapitre 4-II).

b. Etats de surface des wafers en sortie découpe

L'étude de l'extrême surface d'un wafer peut donner des indications sur les mécanismes d'enlèvement de matière ayant eu lieu lors de la fabrication du wafer. Si cette analyse se limite à l'observation poussée de la surface par topographie, le contrôle est non-destructif. Par contre, si l'objectif est d'analyser l'impact en profondeur ces mécanismes d'enlèvement de matière (observation des microfissures), le contrôle devient destructif. Ces deux contrôles peuvent être effectués à l'aide d'un microscope confocal laser (CLSM⁴) après préparation des échantillons à analyser pour le contrôle destructif.

Un autre contrôle de l'état de la surface du wafer peut être effectué par analyse des profils⁵ de rugosité (R_a, R_z) et d'ondulation (W_t) en différents points de contrôle (par exemple, cf. Figure 4-4).

c. Tenue mécanique des wafers

Le contrôle de la tenue mécanique des wafers est effectué à l'aide d'un banc de flexion 4 points. C'est un contrôle destructif qui est effectué dans le photovoltaïque pour avoir une vision statistique des propriétés mécaniques des wafers découpés. L'étude consiste à prélever un certain nombre de wafers représentatifs de la découpe selon l'expérimentateur qui est ensuite séparé en deux lots. Pour le premier lot, les wafers sont placés de manière à avoir les barres du banc de flexion 4 points parallèles à la direction de défilement du fil lors de l'usinage (noté position //). Pour le second lot, elles sont placées perpendiculairement (noté position \perp). L'exploitation des résultats peut être mise sous forme d'un graphique de Weibull.

2. Comparatif des wafers en sortie de découpe au slurry et au fil abrasif

Le découpeur souhaitant passer au fil abrasif (dans la littérature disponible dans ce domaine, les particules abrasives fixées sur le fil sont des diamants) cherche au moins à

⁴ CLSM : Abréviation de l'anglais « Confocal Laser Scanning Microscopy »

⁵ Les profils de rugosité et d'ondulation sont définis dans la norme NF EN ISO 4287 :1998

maintenir le niveau de qualité des wafers égal à celui obtenu avec une découpe au slurry. Il est donc nécessaire de comparer les résultats de ces deux types de découpe.

a. Impact sur la géométrie des wafers

L'utilisation d'un procédé slurry nécessite le défilement d'un fil en « one-way mode » (cf. Chapitre 1.II.2.b.) à une vitesse d'environ 15 m/s. La couche de slurry entourant le fil est d'environ 15 µm à l'entrée dans le lingot de silicium et décroît au fur et à mesure de sa traversée. Cela engendre la fabrication de wafers en fuseau (cf. Figure 4-5) avec un TTV de l'ordre de 15-20 µm [1]. Cet effet de fuseau n'est pas observé avec un fil abrasif (indépendamment de son mode de découpe (Back&Forth ou one-way)) ; Dans ce cas, le TTV obtenu est de l'ordre de 7 à 15 µm [1].

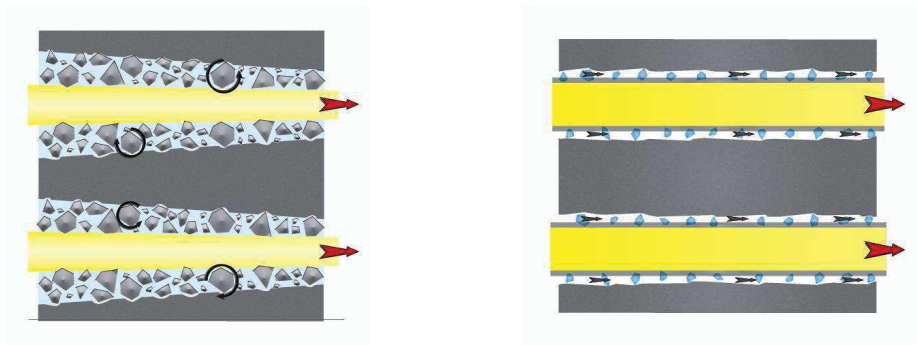


Figure 4-5 : Influence du mécanisme d'abrasion sur le procédé de wafering avec particules abrasives mobiles (gauche) et avec particules abrasives fixes (droite) d'après [1]

b. Impact sur l'état de surface des wafers

Selon le mode d'abrasion, l'état de surface du wafer en sortie de découpe est différent. La découpe au slurry arrache de la matière par indentation roulante des particules de SiC dans le silicium (cf. Figure 4-5) laissant à la surface du wafer une structure constituée de collines et de vallées distribuées aléatoirement (cf. Figure 4-6).

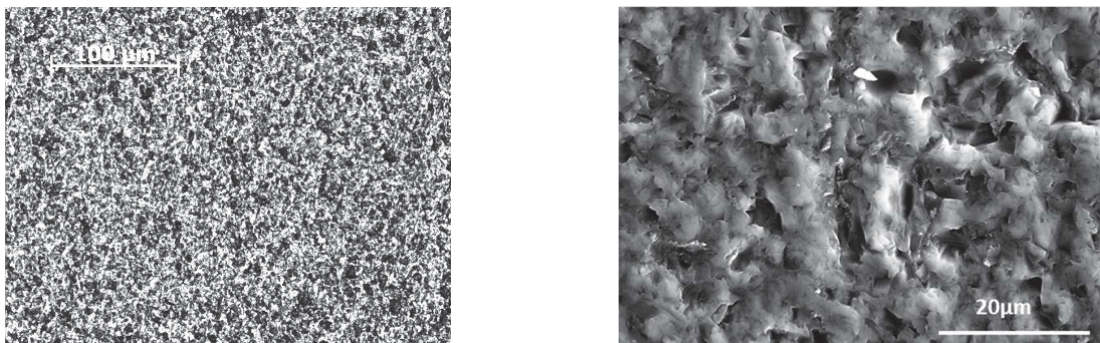


Figure 4-6 : Morphologie de surface d'un wafer découpé au slurry à deux grossissements différents [1, 2]

Quant à la découpe au fil diamanté, la surface des wafers est constituée de lignes ponctuées de manière aléatoire par des cratères de diverses profondeurs (cf. Figure 4-7). A la surface de ces wafers, une couche de silicium amorphe peut être observée à la surface du wafer à l'endroit où les diamants ont déformé de manière plastique le silicium (surfaces lisses). Le silicium est cristallin partout ailleurs [3].

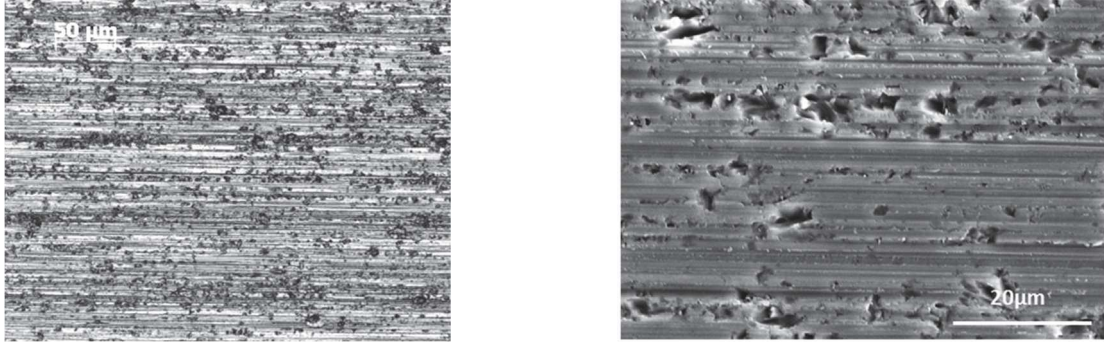


Figure 4-7: Morphologie de surface d'un wafer découpé au fil diamanté à 2 grossissements différents [1, 2]

L'observation de ces wafers en topographie indique une différence de profondeur de la zone d'endommagement d'extrême surface (SSD⁶) entre les deux procédés ($SSD_{slurry} = 5 - 6 \mu m$ vs $SSD_{fil\ diamanté} = 2 - 3 \mu m$ [1]).

Quant à l'observation en coupe transversale de ces wafers (contrôle destructif), elle révèle la présence de microfissures. Leurs profondeurs et leurs densités peuvent être étudiées. D'après Bidiville [3], la profondeur maximale des microfissures est quasiment la même avec les deux procédés mais la densité des microfissures est bien plus élevée sur les wafers découpés au slurry.

c. Impact sur les propriétés mécaniques

Pour les wafers découpés au slurry, le comportement des wafers à la rupture retranscrit sur les courbes de Weibull est très proche entre les essais réalisés avec la position des wafers // et \perp . Pour les wafers découpés au fil diamanté, la valeur de la rupture des wafers en position // est statistiquement plus faible de manière significative par rapport aux wafers en position \perp et par rapport aux wafers découpés au slurry [3, 4, 5]. L'écart entre fil diamanté et slurry est d'autant plus conséquent si le matériau découpé est du silicium multicristallin [5]. Quant aux wafers découpés au fil diamanté en position \perp , la valeur de la rupture des wafers est statistiquement quasiment égale ou supérieure à celle des wafers découpés au slurry selon les résultats de la littérature quel que soit la microstructure du silicium découpé [3, 4, 5].

⁶ SSD : Sub Surface Damage

Sur du silicium multicristallin, cette différence de comportement mécanique en position // est fortement diminuée à la suite d'une attaque chimique avec KOH enlevant environ 2µm de silicium sur chaque face [3].

d. Conclusion

La découpe au fil diamanté a de nombreux avantages par rapport à la découpe au slurry sur les wafers. La géométrie est améliorée, la profondeur de l'endommagement de surface est plus limitée et sera enlevée plus facilement par les traitements de surface ultérieurs. Le seul inconvénient est la diminution des propriétés mécaniques du wafer en position // par rapport à la découpe au slurry. Cette différence est fortement diminuée en passant de la découpe du silicium multicristallin au monocristallin et elle peut aussi complètement disparaître ou devenir non significative selon les traitements ultérieurs à la découpe de la surface des wafers (par exemple une attaque chimique).

3. Processus d'enlèvement de matière

Pour obtenir des wafers découpés avec les caractéristiques souhaitées, il est nécessaire de découper le matériau désiré (ici du silicium) avec une machine ayant une certaine recette de découpe et du fil abrasif avec les caractéristiques adéquates. Dans cette partie, l'intérêt se porte dans un premier temps sur les mécanismes d'usinage du silicium par fil diamanté puis sur les caractéristiques du fil diamanté nécessaire pour avoir une efficacité optimale d'enlèvement de matière et ensuite sur la manière de la quantifier expérimentalement au cours du procédé de découpe.

Quant au changement des paramètres de découpe sur la qualité des wafers découpés et à la diminution du temps de découpe ainsi que l'impact de la microstructure du silicium à découper, elle sera traitée de manière sommaire dans un troisième temps.

a. Mécanismes d'usinage du silicium

Le silicium est un matériau dur et fragile. Son usinage par enlèvement de matière peut être réalisé à l'aide de diamants fixés à une surface (par exemple un fil) selon deux mécanismes : un mécanisme de fracture (mode fragile) et un mécanisme de rayure (mode ductile). Ils sont visibles tous les deux à la surface des wafers usinés par fil diamanté (cf. Figure 4-7). Mais ces traces laissées sur ces wafers proviennent seulement des diamants ayant frotté sur ces faces (cf. Figure 4-8 - zones B). Le réel mode d'enlèvement de matière fixant l'efficacité de découpe se passe au fond du sillon (cf. Figure 4-8 - zone A).

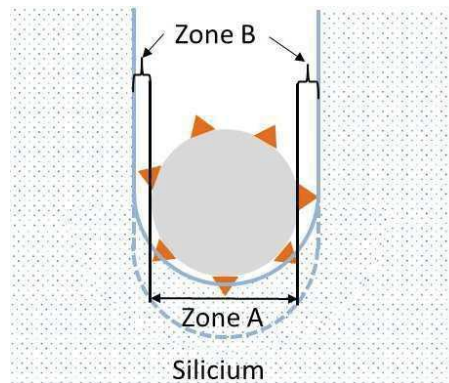


Figure 4-8 : Schéma explicatif des zones nommées A et B

La compréhension de l'enlèvement de matière au fond du sillon passe par l'étude de l'interaction du déplacement d'un diamant sur du silicium. Le mécanisme généralement accepté est une indentation du silicium par le diamant suivi d'un déplacement du diamant indenté dans le silicium. Selon la profondeur du sillon de découpe nommé aussi profondeur d'indentation, le mécanisme d'enlèvement de matière change. Le changement de mode « ductile à fragile » est compris entre 0,2 et 1 μm d'après la bibliographie de Wu [6] et fixé à 0,5 μm par Chung [7].

Cette transition ductile-fragile peut aussi être définie par une charge critique fournie à chaque diamant du fil qui fluctue entre 0,003 N et 0,03 N selon les conditions [8].

D'après ces données, le volume de matière retirée par un diamant est donc plus conséquent en mode fragile qu'en mode ductile. Il semble évident que le mode préférentiel à viser en fond de sillon pour avoir une bonne efficacité à retirer du silicium par diamant est donc le mode fragile.

D'après les observations, il semble évident que la majorité des diamants en contact avec les faces des wafers (cf. Figure 4-8 - zones B) n'indente pas assez la matière pour passer en mode fragile. C'est pourquoi, les rayures caractéristiques du mode ductile sont majoritairement visibles. Il semblerait intéressant de n'avoir que ce mode ductile en surface des wafers afin d'éliminer les microfissures de la surface des wafers.

b. Impact du fil abrasif

Dans le cadre de l'enlèvement de matière, les caractéristiques du fil peuvent être scindées en deux catégories : les particules abrasives et le maintien des particules abrasives à la surface du fil.

Les particules abrasives

L'efficacité des particules à retirer de la matière dépend non seulement de la granulométrie (tailles [2, 9, 10] et distribution de taille [2, 9, 10]), de la forme géométrique [2, 6, 9, 10], de leur

évolution au cours de la découpe [9, 10], mais aussi de leur répartition longitudinale, radiale et de leur densité linéique sur le fil [2, 8, 10].

Les quelques simulations publiées à ce jour permettent de quantifier certains de ces paramètres.

Par exemple, Chung [8] est le premier à proposer une simulation de l'impact de la distribution des diamants sur le fil pour la découpe de wafer de silicium. Pour cela, il suppose :

- que les diamants sont assimilables à des cônes indéformables fixés à la surface du fil. Il ne prend pas en compte ni la distribution de taille et de forme des diamants, ni le moyen de maintien de ces diamants sur le fil, ni la dégradation du fil diamant lors de son utilisation dans la machine.
- le mécanisme comme assimilable à une indentation qui provoque l'enlèvement de matière par fracture en mode fragile. L'enlèvement de matière dans ces conditions est donc nul en dessous de la valeur choisie pour la charge critique par diamant (choix de Chung [8] : 0,003 N).

Il en conclut que dans le mode fragile :

- la force sur chaque grain abrasif interagissant avec le fond du sillon et l'efficacité à retirer de la matière augmente avec la diminution du nombre de diamant interagissant avec le fond du sillon,
- la force par diamant évolue selon sa position (au fond du sillon ou sur le côté). L'efficacité à abraser est importante pour ceux présent au fond du sillon alors que les diamants localisés sur le côté du fil tendent seulement à modifier légèrement l'état de surface des wafers.

Quant à l'impact des formes géométrique des particules, elle est abordée par la simulation de la profondeur d'indentation du diamant de deux formes distinctes à charge fixe [6]. Selon cette étude, une forme pyramidale fournit une profondeur d'indentation au moins deux fois plus grande qu'une forme sphérique quel que soit la force normale appliquée à ces particules dans la gamme étudiée. Cela confirme l'importance de la forme des diamants sur l'efficacité à retirer du silicium par fil diamanté à une charge définie. Or la description de la forme exacte des grains est un problème très complexe. De nombreux critères existent mais ceux retenus au cours de ce travail sont la distribution de taille des diamants, le rapport de forme des particules initiales et la morphologie de surface des particules, i.e. forme des extrémités des protubérances (cf. Chapitre 1).

Concernant l'évolution des diamants restant fixés au fil lors de la découpe, une graphitisation nanocristalline de la pointe d'une partie des diamants est observée par Yang [10]. Il estime par calcul que la taille des cristaux varie de 10 nm proche de la surface à 52 nm à l'interface graphite-diamant. Selon l'auteur, cette graphitisation peut être causée par un

incrément local de contraintes compressives créées lors de l'usinage du silicium qui, arrivé à un certain seuil critique, transforme spontanément cette zone de diamant en graphite.

Si le diamant est peu friable, le graphite va être rayé par le silicium (dureté de Mohs du graphite est de l'ordre de 2) lors du déplacement du fil par rapport au silicium jusqu'à disparaître du diamant. Ce phénomène de graphitisation et de son retrait recommencera jusqu'à l'arrondissement du diamant. Cette forme n'étant pas performante pour retirer du silicium, l'efficacité à découper du fil diminuera.

Par contre si le diamant est friable, il aura tendance à se fractionner pour avoir de nouvelles arêtes tranchantes ce qui maintiendra *a priori* pendant un certain temps une efficacité de découpe plus performante que celle envisageable avec un diamant peu friable. Mais sa friabilité ne doit toutefois pas être trop élevée pour éviter un effritement trop rapide du diamant qui diminuerait également l'efficacité à abraser du fil.

Le maintien des particules à la surface du fil

Au cours de l'usure du fil lors de la découpe, la graphitisation des diamants n'est pas le seul phénomène pouvant diminuer l'efficacité de découpe d'un fil diamanté. Il y a aussi l'encrassement des diamants par le silicium, même si ce problème est fortement limité par le lubrifiant projeté sur le fil lors de la découpe. Quant aux contraintes mécaniques subies par les particules lors de la découpe, elles peuvent arracher les diamants à la surface du fil. Ces arrachements peuvent être causés par deux phénomènes distincts :

- le déroulement et l'enroulement du fil sur lui-même au niveau des bobines réceptrice et émettrice. Le frottement du fil sur lui-même peut occasionner des frottements « diamant-diamant » ou « diamant - liant enchâssant un autre diamant ». Ces frottements arrachent les diamants de la surface du fil ou dégradent le maintien des particules abrasives pour la suite de son utilisation. Ces arrachements engendrent donc une dégradation accélérée du fil abrasif. Ce problème a été supprimé par le fabricant de machine Meyer Burger par la création d'un nouveau système breveté de gestion fil [11] sur sa dernière version de machine de wafering, DW288+S3.
- la rupture de l'interface diamant-liant entraînant la libération du diamant de la surface du fil lors de la découpe du silicium. Cette probabilité de rupture peut être diminuée en jouant sur les propriétés de la couche ou des couches maintenant les diamants sur le fil.

Une trop grande répétition de ces arrachements peut créer une diminution de l'efficacité de découpe et peut même créer une ou des portions de fil de l'ordre de quelques mm exempts de diamants. Dans ces conditions, la rupture du fil lors de la découpe est inévitable d'après les découpeurs de wafers.

Conclusion

Le processus d'abrasion semble directement lié aux choix des diamants à incorporer (taille, distribution de taille, forme, résistance à la graphitisation, friabilité,) à leur répartition homogène sur le fil d'un point de vue longitudinal et radial, à la densité linéique de diamants sur le fil mais aussi aux caractéristiques de la couche ou des couches maintenant les diamants à la surface du fil.

c. Quantification macroscopique de l'efficacité du fil à abriter

Afin de pouvoir juger de l'impact de ces paramètres, il est nécessaire d'avoir un moyen de contrôle macroscopique de l'évolution de l'efficacité à retirer du silicium du fil diamanté au cours d'un essai de découpe avec des paramètres fixés.

Loi de Preston-Archard

Dans de nombreuses opérations d'abrasion, le constat empirique suivant est fait. La mise en contact d'une pièce de dureté H_1 et d'une contre-pièce de dureté $H_2 > H_1$ en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre entraîne un débit de matière ôtée à la pièce. Ce débit de matière est proportionnel à la force normale appliquée P (N) et à la vitesse de glissement entre les pièces v ($m.s^{-1}$).

La loi de Preston-Archard [9] formalise ce constat à l'échelle macroscopique :

$$\text{Équation 4-4} \quad Z = k.P.v$$

Z ($m^3.s^{-1}$) Débit de matière ôtée à la pièce

k (Pa^{-1}) Constante d'Archard ou vitesse d'abrasion

L'obtention du volume de matière ôtée (V) pendant un laps de temps d'abrasion Δt est donc facilement obtenu si P , k et v sont indépendants du temps sur cet intervalle Δt :

$$\text{Équation 4-5} \quad V = \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} Z.d t = k.P.v.\Delta t$$

La validation de l'application de la loi de Preston-Archard à l'abrasion filaire a été confirmée par Sillard [12] dans les conditions suivantes de laboratoire :

- La force P est constante au cours d'un essai,
- Δa (m) est l'avancée du fil,
- c (m) la largeur de la section coupée et b (m) le kerf,
- v ($m.s^{-1}$) la vitesse de défilement du fil,
- Le système est symétrique, i.e. une distance égale entre le bloc à découper et les poulies « guide-fil » (cf. Figure 4-9).

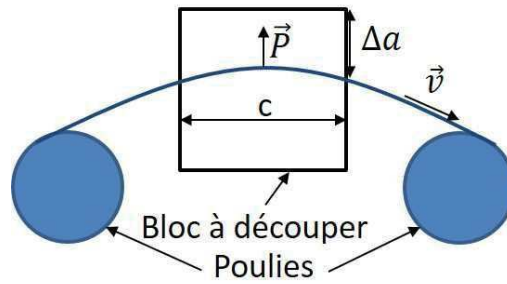


Figure 4-9 : Schéma représentatif de la loi de Preston-Archard en abrasion filaire

Le volume de matière ôtée (V) devient donc pour un laps de temps Δt : $V = c \cdot b \cdot \Delta a$.

Quant à la constante d'Archard, elle peut s'exprimer de la manière suivante :

Équation 4-6

$$k = \frac{c \cdot b \cdot \Delta a}{P \cdot v \cdot \Delta t}$$

Utilisation dans le cadre de la découpe à abrasif fixe de wafers

Le fonctionnement des machines de wafering ne permet pas d'utiliser directement la formule du calcul de la constante d'Archard proposé par Sillard [12]. En effet, l'utilisation de fil abrasif sur les machines industrielles de wafering nécessite l'utilisation d'une nappe de fil de plusieurs kilomètres qui est recyclée au fur et à mesure par l'intermédiaire de la gestion des B&F (cf. Chapitre 1.II.2.b.). Le fil utilisé pour la découpe à un instant donné a donc une usure évolutive en fonction de sa position dans la machine et donc une évolution de l'efficacité du fil à abraser sur sa longueur. De plus, l'usinage des wafers se fait par l'intermédiaire d'une recette de coupe qui ne fixe pas une force P constante au cours de la découpe mais une vitesse de déplacement du bloc à abraser (noté v_{table}) dépendante du temps de découpe visé, de la taille et de la forme du bloc à découper.

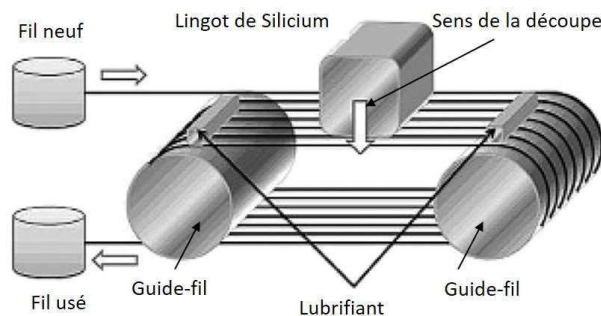


Figure 4-10 : Schéma explicatif du fonctionnement d'une machine de découpe wafering

Si l'on souhaite calculer la constante d'Archard, il est donc nécessaire :

- d'installer un capteur de force placé sur le système de déplacement du bloc à découper. Une courbe de la force moyenne $P_{moyenne} = f(t)$ sera obtenue,

- d'installer des capteurs de flèche à différents endroits de la nappe pour remonter à la donnée Δa à chaque instant t de chaque position.

Le traitement de ces données permettrait d'obtenir une courbe $K = f(t)$ pour chaque position ayant un capteur de flèche en supposant la force ($P_{1\ brin}$) sur les x brins de la nappe identique ($P_{1\ brin} = \frac{1}{x} \cdot P_{moyenne}$).

L'investissement pour l'atteinte de cette information est conséquent pour l'information retirée. Pour cette raison, la mesure de cette constante d'Archard n'est pas utilisée dans le monde industriel.

Les industriels n'utilisent souvent que l'une des possibilités suivantes pour suivre l'évolution de l'efficacité du fil abrasif :

- le suivi de l'évolution de $P_{moyenne}$ par un capteur fixé sur le système de déplacement du bloc à découper,
- le suivi de l'évolution du couple moteur nécessaire à entraîner les guides-fil,
- le suivi de l'évolution de la flèche en fonction de la position du fil dans la nappe de manière automatique par la présence de plusieurs capteurs de flèche dans la machine,
- un suivi ponctuel par un contrôle visuel de la nappe. Ce moyen est peu utilisé en absence de messages d'erreur de la machine car il nécessite l'arrêt de la découpe pendant le laps de temps de l'opération. Cette action peut engendrer des problèmes supplémentaires indésirables pour le découpeur.

Un de ces suivis suffit pour connaître l'évolution de l'usure plus ou moins globale de la nappe de fil. Par exemple, si $P_{moyenne}$ augmente pour un volume défini de matière à abraser, cela signifie que le fil s'use et que sa capacité à abraser diminue. Il en va de même pour une augmentation de la flèche du fil.

d. Impact de la recette de découpe

Les caractéristiques du fil et la manière de suivre son évolution en termes d'efficacité à abraser du silicium ont été abordées précédemment. Mais cette efficacité à abraser est aussi liée aux couplages du fil avec une recette de découpe. La simulation proposée par Chung [7] s'intéresse pour un fil et une matière à découper donnée à mesurer l'impact des paramètres v_{table} et vitesse de défilement fil (notée v_{fil}) sur la profondeur d'indentation des diamants dans le silicium. Cette simulation se base sur des diamants de forme conique indéformable répartis de manière aléatoire sur le pourtour du fil et sur sa longueur. La densité linéique de diamant présent sur le fil est fixée. Quant à la distribution en taille des diamants présents sur le fil, elle est prise en compte également.

Les conclusions sont les suivantes :

- quel que soit le positionnement des diamants sur le fil et leurs contacts avec du silicium, le mode d'enlèvement de matière est à chaque fois un mélange de mode ductile et fragile. Aucune zone ne peut avoir que le mode ductile ou fragile du fait de la distribution de taille des diamants.
- la diminution de v_{table} ou l'augmentation de v_{fil} augmente significativement le nombre de diamants actifs⁷ coupant en mode ductile (<0,5 μm) et une légère diminution du nombre de diamants actifs coupant avec une profondeur d'indentation supérieure à 1,4 μm .
- le doublement de v_{table} et de v_{fil} n'engendre aucun changement sur la distribution de la profondeur d'indentation des diamants actifs
- selon le positionnement des diamants (fond de sillon ou proche des surfaces des futurs wafers), le nombre de particules actives et la gamme de profondeur d'indentation sont différentes. L'efficacité à retirer de la matière est plus importante en fond de sillon que sur les côtés.

e. Conclusion

Le mécanisme de découpe du silicium par fil diamanté est un mélange d'enlèvement de matière par fracture (mode fragile) et par rayure (mode ductile). Cette méthode d'enlèvement de matière dépend de la profondeur d'indentation du diamant étudié et donc de la force appliquée sur ce diamant pour indenter le silicium. La valeur de ces paramètres fluctue selon la position du diamant sur le fil et dans le trait de découpe, de la densité linéique de diamant présent sur le fil, de la distribution de taille mais aussi de sa forme géométrique initiale ainsi que de son évolution dans le temps (graphitisation, friabilité).

Pour un fil diamanté à caractéristiques fixées, son efficacité à abraser est influencée par la recette de découpe utilisée (vitesse de défilement du fil et vitesse de table).

Afin de juger de l'amélioration ou de la détérioration de l'efficacité de découpe à l'échelle macroscopique en fonction des paramètres modifiés du fil diamanté ou de découpe, au moins un capteur de force ou/et de flèche dans la machine de découpe peut être utilisé.

⁷ Un diamant actif est un diamant rentrant en contact avec le silicium lors de cette simulation. Inversement, un diamant inactif ne rentre pas en contact avec le silicium lors de la simulation.

4. Impact du couple fil-machine et de la matière sur la qualité des wafers

Ce couplage « fil-machine » n'impacte pas que l'efficacité à abraser (cf. Chapitre 4.1.3) mais aussi la qualité des wafers découpés [7, 13, 14, 15]. Quant au choix de la microstructure du silicium à découper, il a aussi un impact sur la qualité de la découpe [5].

a. Impact du couple fil-machine

Pour un fil donné et une matière à découper donnée, le choix des paramètres de coupe tels que v_{fil} et v_{table} joue sur le comportement d'abrasion du fil et cela se traduit par des caractéristiques des wafers produits différentes. Quant à l'usure du fil au cours de la découpe d'un matériau, elle influe également sur les caractéristiques des wafers produits. Cette usure, pour un fil donné, peut être plus ou moins régulée par la machine en contrôlant la consommation fil (m/wafer) par l'intermédiaire de la gestion du B&F.

Sur l'endommagement de l'extrême surface

D'après Chung [7], l'atteinte d'un mécanisme purement ductile au niveau de la surface des wafers découpé par une machine à fil est impossible. Aucune publication et observation réalisée à ce jour ne semble contredire cette simulation. Les microfissures sont donc toujours présentes à la surface des wafers. Mais selon les caractéristiques du fil et de la recette employée, il est possible de modifier leurs densités et leurs profondeurs maximales. Selon Würzner [14], l'augmentation de v_{fil} engendre une diminution de la profondeur maximale de ces microfissures mais augmente aussi légèrement la fraction de silicium amorphe à la surface des wafers. Ses observations vont dans le même sens que les conclusions de la simulation de Chung [7] (cf. p204).

Quant au paramètre SSD (définition cf. p.199), il diminue avec l'augmentation de v_{fil} et la diminution de v_{table} d'après Gao [13].

Une autre étude sur le SSD [15] montre un comportement plus ductile avec une densité de microfissures plus faible avec un fil usé. Par contre, ces microfissures sont plus profondes. L'hypothèse formulée expliquant ces augmentations de la profondeur maximale des microfissures est l'arrachement des diamants à la surface du fil. Ces diamants arrachés viendraient rouler et indenter le silicium, créant des cratères sur les wafers. Ces microfissurations plus profondes peuvent expliquer la diminution de la résistance à la fracture des wafers.

Sur la rugosité de surface

La rugosité des wafers peut être améliorée par une augmentation de v_{fil} et par une diminution de v_{table} d'après l'étude de Gao [13] effectuée sur une scie à fil de paillasse. Quant

à l'usure du fil, elle diminue la rugosité de surface du wafer du fait du changement de proportion entre le mode ductile et fragile [15].

Sur le TTV et le warp

Quant aux caractéristiques géométriques du TTV et du warp, Gao [13] montre sur sa scie de laboratoire que :

- le warp diminue avec la diminution de v_{fil} et de v_{table} ,
- l'obtention d'un faible TTV est fortement reliée aux choix de la combinaison de valeur de ces 2 vitesses.

b. Impact de la microstructure du silicium

Afin de quantifier l'impact de la microstructure du silicium, Buchwald [5] a réalisé un comparatif des wafers découpés au fil diamanté en s'appuyant sur les résultats des mesures de TTV, de tenue mécanique des wafers et de la profondeur des microfissures. Une différence significative de qualité est constatée en faveur des wafers de silicium monocristallin par rapport au multicristallin (définition –cf. Chapitre 1). L'hypothèse formulée de ces écarts est la variation de l'orientation cristalline des grains dans le silicium multicristallin. Cette hypothèse se base sur les observations des variations de rugosité entre les grains et des variations de la profondeur des microfissures selon l'orientation cristalline des grains.

c. Conclusion

Les études menées sur l'impact de v_{fil} , de v_{table} et du choix de la microstructure du silicium montrent l'impact significatif de ces paramètres sur la qualité des wafers. Il en va de même de l'usure du fil au cours du procédé de découpe. Pour un fil donné, les paramètres de découpe utilisés et/ou le matériau découpé ont une influence certaine sur la découpe et sur la qualité des wafers obtenus.

5. Conclusion

L'optimisation de l'efficacité à abraser et de la qualité de wafers obtenus passe par le choix des caractéristiques du fil diamanté, de la recette de découpe et de la matière à découper. Cette efficacité à abraser peut être suivie au cours du processus de wafering par l'utilisation de capteurs installés dans la machine de découpe. Quant à la qualité des wafers obtenus, elle peut être étudiée et quantifiée par divers moyens de contrôle post-découpe.

II. Les caractéristiques liées aux propriétés abrasives

D'après les informations recueillies sur le processus d'enlèvement de matière, les caractéristiques du fil lors de la découpe sont intimement liées aux choix suivants : les propriétés du revêtement et les caractéristiques du diamant revêtu utilisé. Ces choix impactent aussi les caractéristiques des wafers obtenus.

Afin de mieux cerner l'impact de ces paramètres, Thermocompact peut s'appuyer sur une machine de découpe de laboratoire Takatori WSD-K2 pour tester ces pistes de recherche. L'ensemble de ces pistes présentées ont été réalisées avec un fil de diamètre d'âme 120 μm , une recette de découpe fixée (cf. Tableau 4-1). A la fin de chaque découpe, quatre wafers d'épaisseur proche de 550 μm sont obtenus. Les éléments de comparaison dans le cadre de ce travail sur Takatori est l'évolution de l'efficacité du fil à abraser au cours de la découpe grâce à un capteur mesurant l'évolution de la flèche de la nappe de fil et le TTV des quatre wafers obtenus grâce au moyen de mesure développé en interne (cf. p.194).

matériau à découper		temps de découpe	tension	vitesse de table moyenne	vitesse fil (v_p)*	consommation fil	nombre de wafers
nature	section (mm^2)	min	N	mm/min	m/s	m/wafer	
Silicium monocristallin	carré 156x156	227	15	0,75	8,33	85,9	4

Tableau 4-1 : Paramètres des découpes effectuées sur la machine WSD-K2 – (* : cf. p.22)

1. Etude préliminaire de l'épaisseur

L'épaisseur de dépôt enchâssant les particules n'étant pas un paramètre étudié dans la littérature, une étude préliminaire sur ce sujet était nécessaire.

Sur la ligne de production, la consigne de l'épaisseur finale du dépôt (e) dépend de e_1 et e_2 :

$$\text{Équation 4-7} \quad e = e_1 + e_2.$$

e_1 : Consigne de l'épaisseur à électrodéposer à l'aide du module de codépôt

e_2 : Consigne de l'épaisseur à électrodéposer à l'aide du module secondaire

En fixant e_1 , l'augmentation de e_2 a mis en évidence la mauvaise conductivité des diamants revêtus d'une faible épaisseur ($< 0,6 \mu\text{m}$) d'un alliage de NiP par rapport aux restes de la surface. En effet, cette mauvaise conductivité facilite une croissance accélérée à la base des particules alors que l'électrodéposition est très faible voire inexistante dans les zones les plus éloignées du substrat. Cela a pour effet de créer des bosses de forme trapézoïdale (cf.

Figure 4-11). Ce comportement montre l'importance de e_2 dans la capacité du liant à enchâsser les diamants à la surface du fil. De plus, il semble évident au premier abord que plus le dépôt entourant le diamant sera conséquent, plus le maintien de la particule sur le fil sera grand.

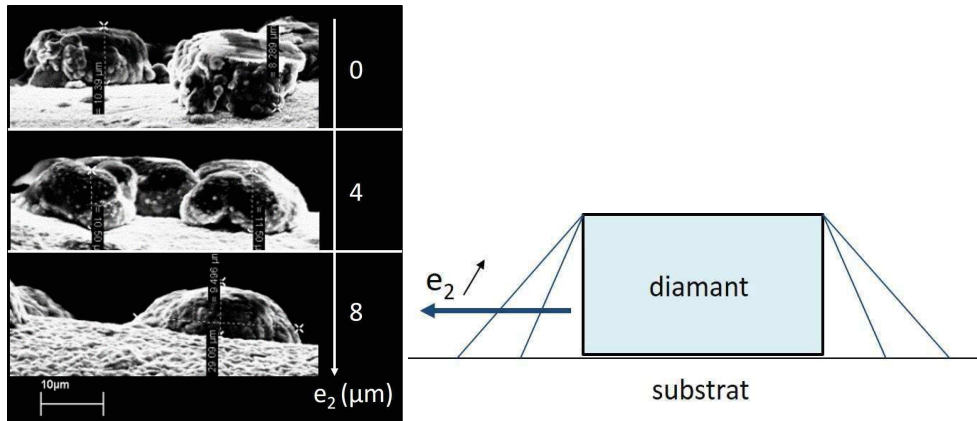


Figure 4-11 : (A gauche) Images MEB en électron secondaire du fil diamanté en fonction de e_2 / (A droite) schéma explicatif de l'évolution des bosses en fonction de e_2

Par contre, l'augmentation de e_2 doit être limitée pour ne pas détériorer les aptitudes du diamant à la découpe. D'après l'image post-découpe sur machine industrielle du fil L004 15-16-01, un exemple de diamant ayant déjà travaillé dans le silicium, i.e. qu'une partie de ce dernier n'est plus recouvert de liant alors que le reste est toujours enchâssé dans le liant a été observé (cf. Figure 4-12). Ce diamant dépasse du socle le maintenant sur le fil de $4,5 \mu\text{m}$. Ce socle étant bien aplati, cela montre son usure par abrasion avec le contact du silicium. La profondeur d'indentation maximale de ce diamant au cours de la découpe était donc de $4,5 \mu\text{m}$ ce qui correspond à un mode d'abrasion fragile [6]. Il y a de forte probabilité que cette profondeur maximale ait été atteinte en fond de sillon.

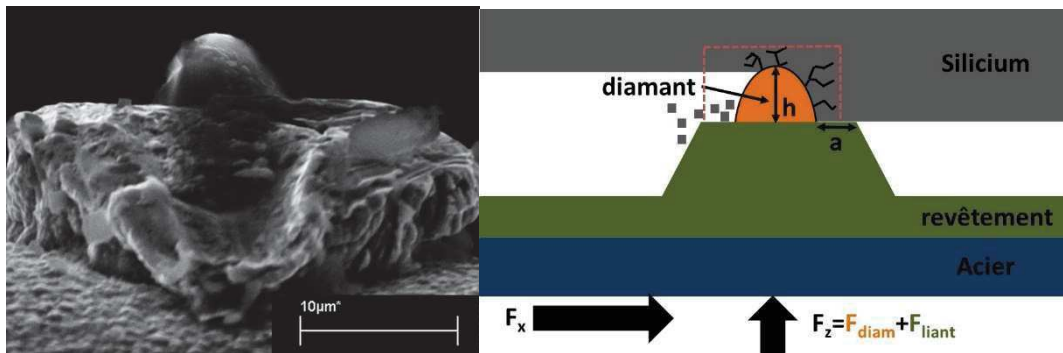


Figure 4-12 : (A gauche) Image MEB en électron secondaire d'un diamant ayant découpé du silicium et toujours enchâssé dans son revêtement – (A droite) Schéma de ce même diamant pendant la découpe

En traduisant ces observations de manière schématique, le système « fil-diamant-liant » en condition de découpe en fond de sillon est donc soumis à une force selon deux directions : x (F_x) et z (F_z). La première entraîne le déplacement du fil selon l'axe x tandis que la seconde

permet l'indentation du diamant dans le silicium. La profondeur d'indentation du diamant est liée à la hauteur de sa protubérance, notée h , de sa forme (cf. p.199) mais aussi de la grandeur liée au liant, notée a . Sachant que la libération du diamant du revêtement est causée par l'abrasion du revêtement par le silicium, on peut estimer que le liant enchâssant le diamant a une surface plane, parallèle et en contact avec le silicium. Cela signifie que la force F_Z fournie par la machine à l'échelle du diamant est en partie exercée sur le liant et se traduit par une contrainte $\frac{F_{liant}}{S_{contact\ liant-silicium}}$. Pour une force F_Z donnée, si la grandeur a est plus faible, cela revient à augmenter la contrainte $\frac{F_{liant}}{S_{contact\ liant-silicium}}$. Cette augmentation de contrainte va faciliter l'abrasion du revêtement ce qui aura pour effet d'augmenter h jusqu'à atteindre un équilibre. Pour une force F_Z donnée, la diminution de a qui peut se traduire par une diminution de l'épaisseur du liant favorise donc une pénétration plus profonde du diamant dans le silicium et donc un enlèvement de matière plus conséquent.

Il s'avère donc nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante de liant pour maintenir le diamant sur le fil lors de la découpe mais de ne pas trop augmenter cette épaisseur pour éviter la diminution du processus d'enlèvement de matière.

Suite à l'observation du fil leader du marché et de nombreux essais infructueux avec une épaisseur totale de liant de 8 μm , le choix a donc été de fixer l'épaisseur totale du liant pour un fil de diamètre d'âme 120 μm à 4 μm . Afin d'assurer le meilleur maintien avec cette épaisseur de liant, il s'avérait logique de s'intéresser à l'optimisation des propriétés du liant (cf. Chapitre 2).

2. Capabilité de la machine de découpe Takatori WSD-K2

Afin de cerner l'impact réel d'un changement de paramètre du fil (composition du liant, diamant) sur la déformée du fil (ou flèche) pendant la découpe et le TTV sur les wafers obtenus, il était nécessaire de connaître la capabilité⁸ de la machine de découpe Takatori WSD-K2. A cette fin, quatre fils produits avec les mêmes caractéristiques (cf. Tableau 4-2) ont été fabriqués sur les lignes de production et les essais de découpe ont été réalisés par deux opérateurs différents, noté 1 et 2 (cf. Figure 4-13). Afin de séparer la capabilité des lignes de production à fournir toujours un même fil, de l'impact d'un changement d'opérateur, trois essais de découpe ont été effectués par l'opérateur 2 avec un même fil sur des portions de production consécutives (n°4, n°5, n°6).

⁸ La capabilité est définie comme l'adéquation d'une machine ou d'un procédé à réaliser une performance demandée. Elle permet donc de mesurer la capacité d'une machine ou d'un procédé à réaliser des pièces dans l'intervalle de tolérance mentionné dans un cahier des charges.

Chapitre 4

âme du fil	diamant		liant	
diamètre	grade	densité linéique	épaisseur	composition
μm		diam/mm	μm	
120	Hyperion 12-25	30	4	Ni-30-40%Co

Tableau 4-2 : Caractéristiques des fils utilisés sur la machine Takatori lors de l'étude de capacité

Ces tests montrent une fluctuation de la flèche maximale d'environ 1,5 mm entre les différents essais (cf. Figure 4-13).

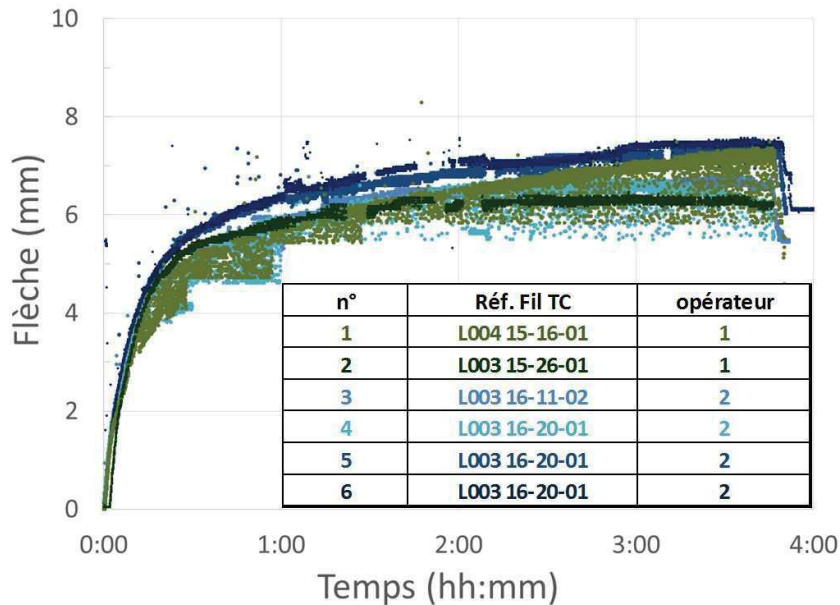


Figure 4-13 : Evolution de la flèche au cours de la découpe sur la machine Takatori lors de l'étude de capacité

Quant aux mesures de TTV, elles montrent une certaine dispersion des données entre les quatre wafers d'une même coupe mais aussi entre les coupes. Cependant ces résultats indiquent les deux tendances suivantes :

- l'ensemble des mesures de TTV est inférieure à 70 μm,
- le wafer ayant le plus bas TTV est compris entre 10 et 30 μm (cf. Figure 4-14).

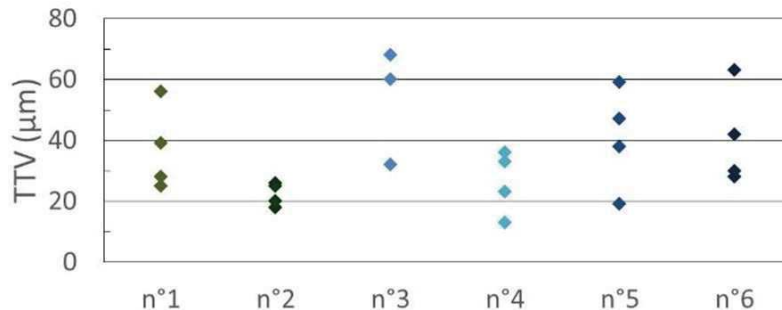


Figure 4-14 : Capacité Takatori - Valeurs des TTV obtenues

D'après ces résultats, l'utilisation de cette machine avec la recette choisie (cf. Tableau 4-1) ne permet pas d'atteindre un $TTV < 30 \mu m$ comme indiqué précédemment (cf. p.193). Le critère

de conformité d'un fil dans ces conditions d'utilisation sera fixé comme suit : $TTV < 70 \mu m$ et $10 \mu m < TTV_{min} < 30 \mu m$.

3. Optimisation des propriétés du liant

a. Le cobalt

Comme vu précédemment, l'utilisation de cobalt dans le revêtement a pour effet de faciliter l'incorporation des diamants sur le fil mais aussi d'augmenter de manière significative la dureté du liant (cf. Chapitre 2). Pour rappel, plus la concentration de cobalt dans le bain est conséquente, plus la teneur en cobalt dans le dépôt augmente et engendre une augmentation de la dureté au détriment de la ductilité.

Afin de connaître l'impact de ces propriétés sur la découpe, trois essais sur une machine de découpe de laboratoire, Takatori WSD-K2, ont été effectués. Les conditions de production des fils testés sont identiques, exceptée la quantité de diamant injectée et la teneur en cobalt. En effet, l'objectif est d'avoir exactement le même fil, excepté pour les caractéristiques du revêtement en termes de dureté et ductilité. Les résultats des wafers obtenus lors de ces essais (cf. Figure 4-15) sont peu différenciables au vu de la capacité de la machine de découpe (cf. Figure 4-14).

Les TTV sont tous inférieurs à 70 μm . Par contre l'essai L004 15-11-01 a un TTV minimal de 40 μm et une flèche maximale de 8 mm. Ces résultats le différencient des essais de capacité ainsi que des essais L003 15-12-01 et L004 15-12-01 (cf. Figure 4-15).

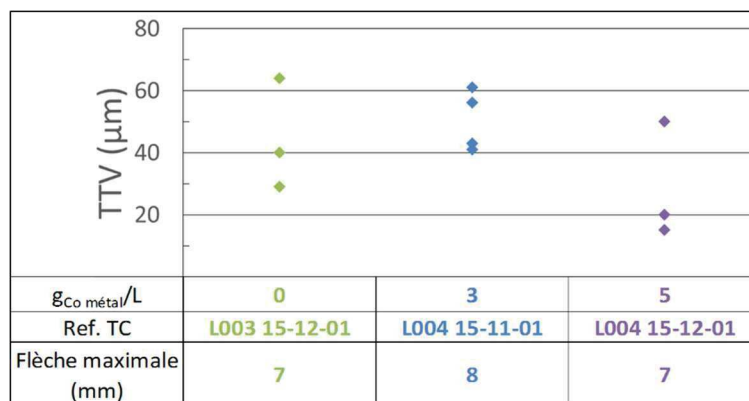


Figure 4-15 : Impact du cobalt lors de la découpe Takatori – valeurs des TTV obtenues

Au vu des connaissances actuelles, l'origine de ces écarts peut être causée par une diminution indésirable de la tension du fil au cours de la découpe Takatori ou bien par des performances moindres causées par les caractéristiques du fil L004 15-11-01. La seule manière de lever ce doute serait d'effectuer trois coupes à paramétrage identique avec un fil ayant les mêmes caractéristiques que l'essai L004 15-11-01. Or, la gestion du fil dans la Takatori dégrade de manière conséquente le fil par des frottements « fil-fil » ou « flasque de

bobine-fil ». La modification des propriétés du revêtement assurant le maintien des diamants sur le fil est donc difficilement analysable dans ces conditions. Donc si ces essais supplémentaires étaient effectués, la conclusion serait difficile et sûrement non-extrapolable à une machine industrielle. L'efficacité du liant Ni-Co par rapport à un liant Ni serait donc à comparer en découpe sur une machine industrielle ayant une excellente capabilité et ayant une gestion fil limitant, voire supprimant, les frottements décrits ci-dessus.

b. L'interface diamant – dépôt

Les découpes permettent aussi d'analyser les mécanismes d'usure du fil diamanté lors de son utilisation. Parmi ces mécanismes d'usure, l'intérêt se porte principalement sur ceux provoquant un arrachement du diamant de la surface du fil. Comme explicité ci-dessus, ces frottements peuvent provenir du frottement « diamant-diamant » lors de l'enroulement ou du déroulement du fil sur lui-même sur les bobines. Dans ce cas, les traces d'arrachements laissées sur le fil seront perpendiculaires par rapport à l'axe longitudinal du fil. Ce type d'arrachement est directement lié aux spécificités de la machine de découpe.

Par contre si les traces d'arrachements sont dans une direction proche de celle de l'axe longitudinal du fil, elles ont eu lieu lors du processus d'abrasion de la matière à découper.

Afin de juger de l'interface faible entre le diamant et le dépôt provoquant cet arrachement, une étude des bosses post-découpe a été réalisée pour différents types de dépôt électrodéposé et de diamant (grade, revêtement). Lorsque le diamant est arraché du revêtement, deux mécanismes sont possibles suite aux observations :

- le diamant est arraché sans endommager le pourtour du revêtement qui le maintenait au fil. Cela se traduit par un cratère, nommé arbitrairement A (cf. Figure 4-16)
- le diamant lors de son arrachement a provoqué l'arrachement d'une partie du pourtour du dépôt. Cela se traduit par un cratère, nommé arbitrairement B (cf. Figure 4-16).

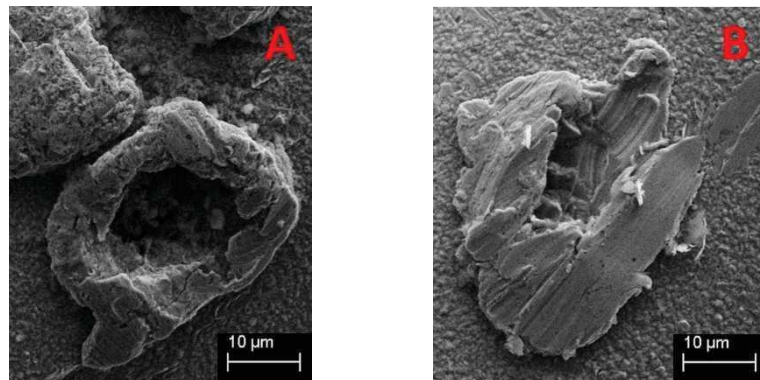


Figure 4-16 : Image MEB en électron secondaire - Les deux types de cratères observables à la surface du fil suite à l'arrachement d'un diamant

L'observation en électron rétrodiffusé de ces cratères ainsi que la micro-analyse X révèlent la présence de fragments de diamant au fond de ces cratères. Cela indique que des faiblesses présentes dans le diamant ont cédé suite à la sollicitation mécanique et avant que le revêtement maintenant ces fragments à la surface du fil ne lâche. Ces faiblesses peuvent aussi scinder un diamant en deux parties conséquentes (cf. Figure 4-17).

Quant à la microanalyse EDX sur le revêtement au fond de ces cratères, elle révèle la présence des éléments constituant le dépôt du fil mais aussi celle du phosphore provenant du revêtement de la particule. Si le revêtement de la particule contient également de l'étain (cas du revêtement PW30CR – cf. Chapitre 3), cet élément est alors aussi détecté.

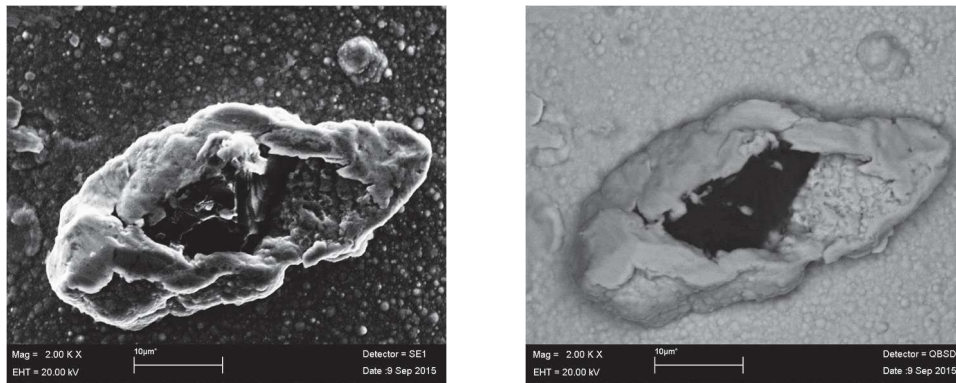


Figure 4-17 : Image MEB en électron secondaire (à gauche) et en rétrodiffusé (à droite) d'une même bosse post-découpe

Pour conclure, la morphologie de surface du diamant (type Hyperion), la différence de friabilité entre les grades de diamant (par exemple entre le grade MBM et RJK1) et la composition du dépôt électrodéposé et du revêtement des diamants ne semblent donc pas impacter les mécanismes d'arrachements. De plus, l'interface détectée comme la plus faible mécaniquement est celle entre le revêtement à base de Ni-P et le diamant.

4. Le diamant

Le choix du diamant semble primordial pour la réussite d'une découpe par abrasion. Afin de déterminer les pistes prometteuses, des essais comparatifs sur Takatori ont été réalisés :

- impact de la taille des diamants,
- impact du grade du diamant,
- impact de la densité des diamants.

a. La taille des diamants

La taille des diamants est un paramètre connu comme étant prépondérant dans les phénomènes d'abrasion [2, 9, 10]. Afin de mesurer son impact, un fil identique à celui utilisé

lors de la capabilité est produit avec comme seule différence la taille des diamants (cf. Tableau 4-3).

âme du fil	diamant		liant	
diamètre μm	grade	densité linéique diam/mm	épaisseur μm	composition
120	Hyperion 8-16	34	4	Ni-30-40%Co

Tableau 4-3 : Caractéristiques du fil utilisé L004 16-18-01

L'analyse de l'évolution de la flèche ne montre aucune différence avec celle obtenue lors de la capabilité par contre les mesures de TTV des wafers usinés avec un fil ayant des diamants 8-16 μm à sa surface sont très éloignées de celles obtenues lors des essais de capabilité (cf. Figure 4-18). Ce résultat ayant été répété plusieurs fois (essais notés a, b et c), il est donc démontré qu'avec les caractéristiques d'un fil 120 μm tels que décrit dans les tableaux ci-dessus (cf. Tableau 4-2 et Tableau 4-3), l'impact de la taille des diamants sur les produits découpés est conséquent.

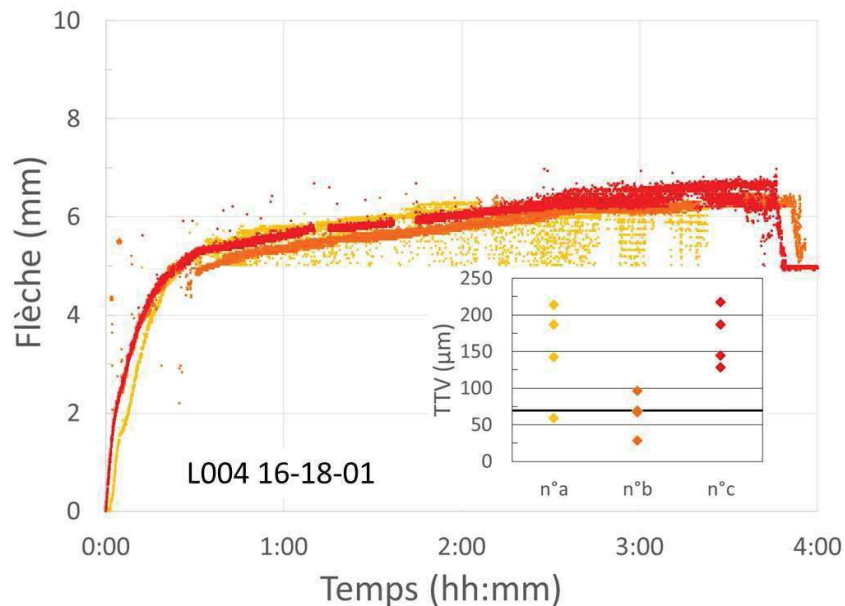


Figure 4-18 : Répétabilité – Evolution de la flèche au cours de la découpe et valeurs de TTV

Ainsi, si le fabricant de fil diamanté diminue la granulométrie des diamants déposés à la surface du fil de 12-25 μm à 8-16 μm sans modification des autres paramètres de production, le fil produit sera donc non conforme.

b. Le grade du diamant

L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact du choix du diamant sur la découpe. A cette fin, plusieurs fils ont été produits avec des caractéristiques similaires (cf. Tableau 4-4) exempté le grade du diamant : MBM, RJK1, Hyperion, VMM (cf. Chapitre1).

Ces résultats (cf. Figure 4-19) montrent des données similaires aux essais de capabilité :

- une fluctuation de la flèche de l'ordre de 1,5 mm entre les différents essais
- les TTV obtenus sont inférieurs à 70 µm pour l'ensemble des wafers et le TTV le plus faible de chaque essai est inférieur à 30 µm.

Il ne semble donc pas se dégager de tendance franche sur l'impact du changement de grade des diamants sur la capacité d'abrasion du fil et les résultats de TTV sur la machine de laboratoire WSD-K2 de Takatori.

âme du fil	diamant		liant	
diamètre	grade	densité linéique	épaisseur	composition
µm		diam/mm	µm	
120	selon essai	25-35	4	Ni-30-40%Co

Tableau 4-4 : Caractéristiques des fils testés

Afin de compléter cette étude, une comparaison est effectuée avec un fil de la concurrence produit par le leader du marché (cf. couleur noir sur la Figure 4-19). L'étude de la flèche montre une nette différence de comportement par rapport aux fils produits par Thermocompact. Après une heure de découpe, la flèche se stabilise pour les fils de Thermocompact alors que celle du fil concurrent ne change pas de pente. Cette différence d'évolution de la flèche pourrait être attribuée à une meilleure résistance des fils Thermocompact à l'usure au cours de la découpe sur la machine Takatori.

En ce qui concerne des valeurs de TTV obtenues, elles sont du même ordre de grandeur.

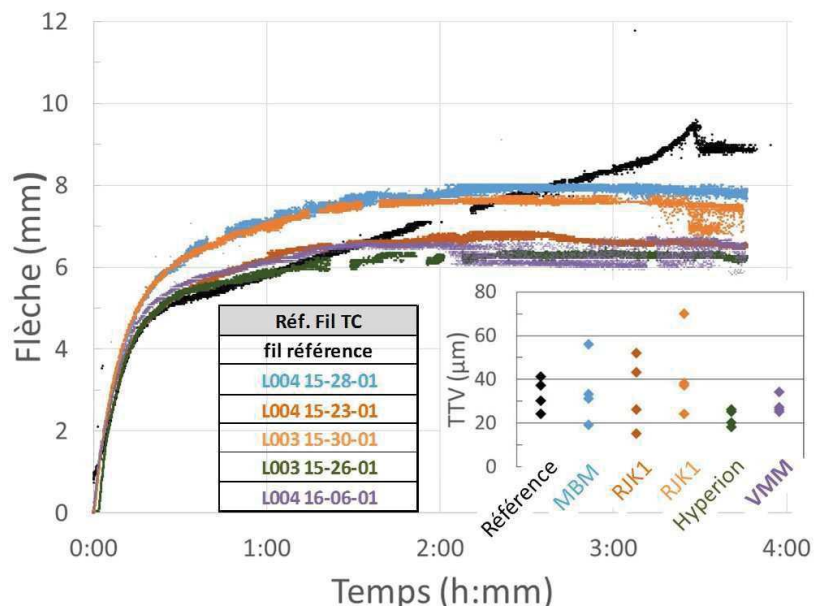


Figure 4-19 : Impact du grade des diamants sur la flèche et les valeurs de TTV

c. La densité linéique des diamants sur le fil

Un autre paramètre indiqué comme ayant un impact sur le processus d'enlèvement de matière est la densité linéique des diamants sur le fil [2, 10]. La densité linéique est mesurée de deux manières différentes (cf. Tableau 4-5) :

- par prélèvement d'échantillon de fil que l'on vient insérer dans un support permettant de tenir l'échantillon en exposant un côté « avant » de cet échantillon à un dispositif d'observation (microscope électronique ou optique) et de faire pivoter l'échantillon de 180° autour de son axe longitudinal afin d'observer le côté « arrière » de l'échantillon qui était jusqu'à présent caché. Quatre zones de longueur 0,9 mm sont observées des deux « côtés ». Les diamants présents sur le bord sont comptés 0,5 fois puisqu'ils sont visibles sur les deux faces. Quant aux autres, chaque diamant ou amas de diamant compte pour un. De ce comptage sur ces quatre zones ponctuelles, une densité en diamant/mm est obtenue.
- par l'exploitation des données de la supervision qui fournit la mesure du diamètre apparent du fil tout au long de la production. La densité linéique peut être traduite par la différence du diamètre du fil diamanté par rapport au diamètre du fil revêtu exempt de diamant ($\Delta\Phi$).

$\Delta\Phi$	μm	1 \pm 0,3	2 \pm 0,3	4 \pm 0,3
comptage visuel	diam/mm	20 - 25	30 - 35	40 - 60

Tableau 4-5 : Densité linéique des diamants sur le fil - Corrélation empirique entre les deux méthodes de comptage pour une granulométrie 12-25 μm et une épaisseur de revêtement de 4 μm

Pour les grades de diamants (MBM, RJK1 et Hyperion), trois densités linéiques ont été testées (cf. Figure 4-20).

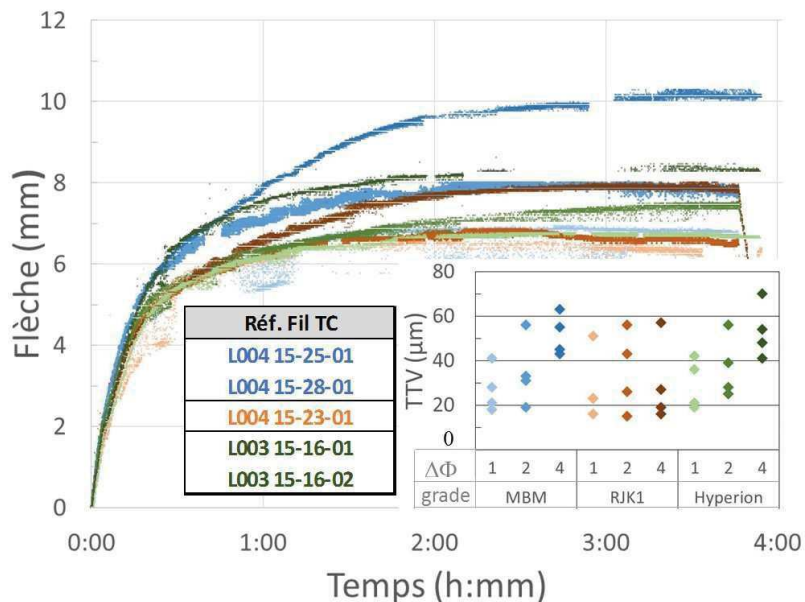


Figure 4-20 : Impact de la densité linéique sur la flèche et les valeurs de TTV

En termes de flèche maximale, l'écart constaté entre les différentes densités linéiques avec les grades RJK1 et Hyperion n'est pas suffisant pour être considéré comme une tendance. En effet, l'écart reste dans la variation de l'étude de capabilité (fluctuation de la flèche maximale de l'ordre de 1,5 mm). Par contre, l'écart entre la flèche maximale de la plus faible et de la plus

forte densité linéique testées avec le grade MBM est de l'ordre de 4 mm. La capacité abrasive dans ce cas-là a donc tendance à diminuer avec l'augmentation de la densité linéique.

Quant aux TTV, le plus faible des essais MBM et Hyperion de densité linéique $\Delta\Phi = 4 \mu m$ est supérieur à 30 μm .

Ces résultats tendent à indiquer que l'augmentation de la densité linéique au-dessus d'un certain seuil dégrade :

- l'efficacité du fil à abraser,
 - o Ce résultat va dans le même sens que les travaux de simulation de Chung [8].
- la qualité des produits découpés sur la machine de laboratoire Takatori.

Comme vu précédemment, les caractéristiques des diamants employés (forme, friabilité...) impactent fortement sur la profondeur d'indentation au cours de la découpe ce qui peut expliquer une différence de la valeur du seuil critique de la densité linéique selon les grades de diamant.

5. Conclusion

L'ensemble de ces études sur machine Takatori a permis de démontrer l'impact de l'épaisseur du dépôt électrodéposé mais aussi celle de la taille des diamants sur le processus d'enlèvement de matière mais aussi sur la qualité des produits découpés.

Pour ce qui est des autres pistes explorées, certaines tendances ont pu être observées selon les axes de recherche (densité linéique de diamant sur le fil, grade du diamant...).

Cependant, l'optimisation du fil à produire par l'intermédiaire de la machine Takatori a atteint ses limites. En effet, cette machine de laboratoire a de nombreuses différences par rapport aux machines industrielles utilisant le fil diamanté. Il est donc indispensable de poursuivre ces études sur des machines similaires à celles des fabricants de wafers.

III. La découpe sur des machines industrielles

Le parc mondial des machines de wafering au fil diamanté est très disparate du fait de l'intérêt récent pour ce fil. C'est pourquoi il peut être séparé en deux catégories distinctes. La première est constituée des machines à slurry qui ont été rétrofittées par leurs utilisateurs ou par des kits fournis par les fabricants de machines pour pouvoir utiliser ce fil diamanté. La seconde est constituée des machines dédiées au fil diamanté qui ont fait leur apparition depuis peu sur les catalogues des fabricants de machine de wafering. Ces machines sont souvent conçues pour l'utilisation exclusive de fils fins diamantés (i.e. le diamètre d'âme du fil est inférieur à 100µm).

Quant aux clients potentiels de Thermocompact, ils ont souvent deux objectifs clairs de production :

- avoir au moins une double source d'approvisionnement de leur consommable principal, le fil diamanté. Dans le wafering silicium, la source d'approvisionnement n°1 actuellement est souvent du fil fabriqué par la société japonaise Asahi Diamond Industrial Co. La seconde place est souvent disputée entre plusieurs fournisseurs, voir vacante, pour des raisons de non-obtention des spécifications du découpeur pour les fils déjà testés.
- optimiser les coûts de production. Cela se traduit par une volonté forte :
 - o de diminuer le temps de la découpe
 - o de diminuer le coût du fil par wafer, ce qui peut se traduire par une diminution du prix d'achat du fil et/ou une diminution de la consommation de fil par wafer.
 - o de diminuer le taux de casse du fil lors de la découpe
 - o voire même d'augmenter le nombre de wafers obtenus pour une longueur donnée de silicium par une diminution du diamètre des fils diamantés.

Il est bien sûr évident, que l'atteinte de ces objectifs ne doit pas dégrader la qualité des wafers obtenus.

Afin d'être crédibles auprès de ces clients potentiels lors de la prise de contact, Thermocompact doit donc pouvoir démontrer la qualité de ces fils par des résultats concrets de découpe réalisés proche des conditions utilisées par les potentiels clients. Pour cela, des essais ont été réalisés sur deux types de machines rétrofittées (cf. Chapitre 4-III-1) et sur une machine de wafering dédiée aux fils fins diamantés (cf. Chapitre 4-III.2).

1. Les machines rétrofittées

A l'heure actuelle, les découpeurs sont équipés principalement de machine au slurry ou de machines rétrofittées acceptant du fil diamanté de diamètre d'âme 120 μm voir 100 μm . L'utilisation de diamètres plus fins sur ces machines entraîne de nombreux problèmes qui ne semblent pas pouvoir être résolus sans une re-conception totale des machines rétrofittées.

Les clients potentiels, ayant ce type de machine et ne souhaitant pas renouveler leur parc par des machines dédiées à l'utilisation de fil fin diamanté, recherchent un temps de découpe le plus court possible avec un risque de casse fil en dessous de leur seuil d'acceptation et un coût du fil par wafer le plus bas possible pour optimiser leur productivité. Ce travail est quasiment effectué à chaque fois avec un fil du fabricant ASAHI. La seconde source d'approvisionnement doit donc remplir ces conditions.

Sur ce panel de « découpeurs », les clients démarchés par Thermocompact utilisent sur leurs machines rétrofittées des fils ayant pour diamètre d'âme 120 μm et ils ne cherchent pas à diminuer ce diamètre.

a. Simulation des conditions industrielles

Afin d'être représentatif des conditions industrielles, il est nécessaire de réaliser plusieurs découpes successives. En effet, dans les conditions industrielles, lors du montage d'une nouvelle bobine émettrice, une nappe de fil neuf est créée dans la machine. Lors de cette première découpe (C1), cette nappe s'use et se fait remplacer petit à petit par du fil neuf grâce à la gestion fil de la machine (cf. Chapitre 1.II.2.b.). A la fin de C1, la nappe est constituée d'un fil avec différents degrés d'usure selon la position du fil sur la nappe. Le fil proche de la bobine émettrice est très peu usé, cette usure augmentant linéairement le long de la nappe de fil. Cette nappe n'étant pas changée avant le lancement de C2, l'apport de fil neuf se fait donc exclusivement par la gestion fil de la machine (cf. Chapitre 1.II.2.b.). Les découpes suivantes se font dans les mêmes conditions que C2 (nappe inchangée et apport de fil neuf exclusivement par la gestion fil du B&F) jusqu'à la consommation totale du fil neuf présent sur la bobine émettrice nécessaire pour démarrer une nouvelle coupe. Si la distance restante n'est pas suffisante, un changement de bobine a lieu et la première coupe aura de nouveau une nappe de fil neuf à son démarrage.

Dans les conditions d'essais réalisés sur les machines rétrofittées, la découpe C2 permet d'atteindre au cours de la découpe l'usure nominale du fil qui sera alors similaire pour les coupes suivantes (C3, C4...) jusqu'à la consommation complète du fil présent sur la bobine émettrice. Dans les conditions fixées lors de ces essais, la réalisation de deux coupes consécutives (C1 et C2) simule donc les conditions industrielles.

Pour rappel, le cumul de cette alimentation en fil neuf par coupe issu de la gestion fil est exprimé en m/wafer (cf. Tableau 4-7 et Tableau 4-9).

b. Machine B5 rétrofittée d'Applied Material

L'objectif de ces essais est de comparer le fil référence du marché (ici, le fil ASAHI 0,12 10-20 high concentration) avec deux produits de Thermocompact ayant des spécificités bien distinctes (cf. Tableau 4-6). Le choix de ces caractéristiques a pour objectif de montrer l'impact du grade des diamants combiné avec les deux brevets de Thermocompact sur l'utilisation du cobalt [16] et de la faible densité linéique de diamant [17] sur une machine industrielle B5 rétrofittée du fabricant Applied Material.

Réf. Fil TC	diamant			liant	
	grade	densité linéique		épaisseur µm	composition globale
		comptage visuel (diam/mm)	$\Delta\Phi$ (µm)		
L003 15-14-01	RJK1 12-22	~80	5,8	4	Ni-8%Co
L003 15-26-01	Hyperion 12-25	20-25	1,25	4	Ni-26%Co

Tableau 4-6 : Caractéristiques des fils Thermocompact de diamètre d'âme 120 µm testés sur la machine B5 rétrofittée

Définition des paramètres de découpe machine

Lors de la campagne d'essai, des problèmes de rupture fil lors de la découpe ont été rencontrés avec les fils Thermocompact. Vu l'impossibilité de trouver les ruptures initiales du fil dans la nappe détruite, l'hypothèse la plus probable a été de considérer que les propriétés de l'âme d'acier du fil n'étaient pas suffisantes pour résister aux contraintes mécaniques imposées lors de la découpe. Cette étude mécanique ne sera pas traitée dans la thèse.

Afin de limiter ces sollicitations mécaniques, la recette de base a été légèrement modifiée en termes de tension et de consommation fil mais sans toucher au temps de découpe (cf. Tableau 4-7).

réf. Fil TC	matériau à découper			temps de découpe min	tension N	vitesse de table moyenne mm/min	vitesse fil (v_p)* m/s	consommation fil m/wafer	nombre de wafer
	nature	section (mm ²)	longueur (mm)						
Référence	Silicium monocristallin	carré 156x156	105	138	28	1,20	18	3	308
L003 15-14-01			150		25			3,9	440
L003 15-26-01			165						483

Tableau 4-7 : Paramètres des découpes effectuées sur la machine B5 rétrofittée – (* : cf. p.22)

Cette consommation plus élevée du fil a bien entendu un impact conséquent sur le prix de vente possible du fil en tant que seconde source d'approvisionnement. Mais suite à ces

modifications, aucune rupture de fil n'a eu lieu lors des découpes effectuées avec les fils Thermocompact.

Moyens d'analyse

La machine B5 rétrofittée utilisée lors de cette campagne d'essai est équipée de deux capteurs de flèche (cf. Figure 4-21) afin de suivre l'évolution du pouvoir abrasif du fil au cours de son utilisation [18].

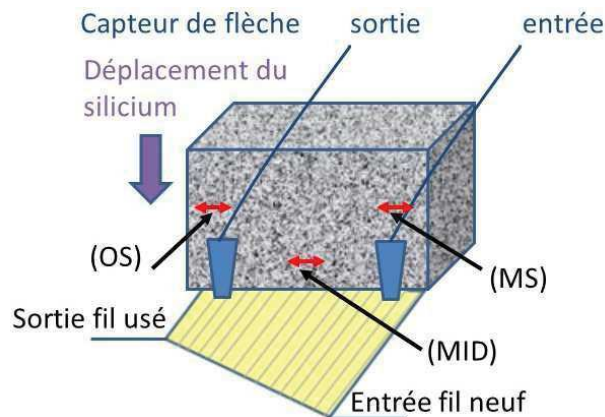


Figure 4-21 : Schéma explicatif du positionnement de capteurs de flèche dans la machine B5 rétrofittée et des wafers prélevés pour analyse pour L003 15-14-01 et L003 15-26-01

Pour des raisons de gain de temps au vu des moyens à disposition, ainsi que du coût des analyses, les wafers obtenus ne sont pas à chaque fois contrôlés dans leur totalité. Une étude statistique de la qualité des wafers est très vite préférée. Elle consiste à effectuer les mesures sur un prélèvement de 30 wafers consécutifs dans trois zones distinctes⁹ et représentatives de l'ensemble des wafers obtenues (cf. Figure 4-21). Chaque wafer sélectionné est contrôlé pour connaître son épaisseur moyenne et son TTV à l'aide de la machine E+H Metrology-MX 204-8-49-q.

Evolution de la flèche

Pour chaque fil testé, la comparaison des données des capteurs de flèche d'entrée entre C1 et C2 montre un comportement très similaire (atteinte d'un palier qui est quasiment identique entre C1 et C2 pour chaque fil). Cela montre la bonne homogénéité en termes d'efficacité abrasive du fil neuf entrant en apport lors de la découpe dans la zone de travail.

Par contre, la différence significative de flèche entre les deux essais de fil Thermocompact signifie que l'efficacité du fil L003 15-14-01 à abraser est plus faible que celui du L003 15-26-01 (cf. Figure 4-22). Au moins une des trois caractéristiques différentes entre ces fils (cf. Tableau 4-6) doit être à l'origine de cette différence. Au vu de l'étude sur la machine Takatori

⁹ Ces zones sont notées MS, MID et OS. Ce sont les initiaux des termes anglais suivant : « Machine Side », « MIDDle » et Operator Side ».

WSD-2, l'hypothèse la plus probable serait la forte densité linéique de diamant du L003 15-14-01.

Quant à la flèche du fil L003 15-26-01 en entrée de nappe (C1 et C2), elle est légèrement plus faible ou similaire à celle du fil référence alors que la tension appliquée au fil Thermocompact est plus faible que celle appliquée au fil référence¹⁰. L'efficacité abrasive du fil L003 15-26-01 est donc légèrement meilleure au fil référence lorsqu'il est peu utilisé dans ces conditions.

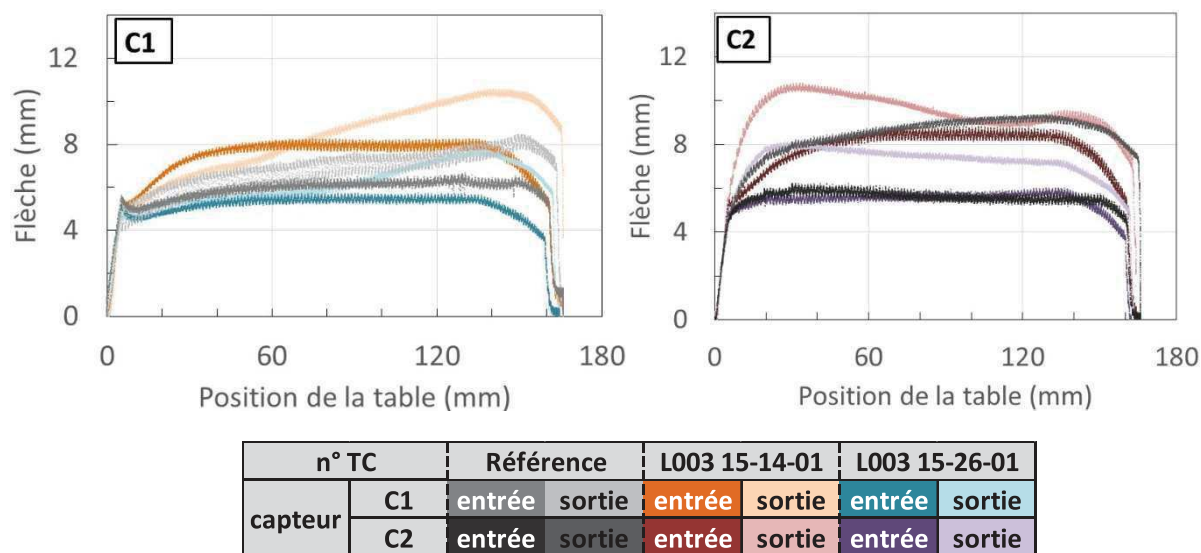


Figure 4-22 : Machine B5 rétrofittée - Evolution de la flèche du fil en entrée et sortie de nappe en fonction de la position de la table sur la première coupe (C1) et la seconde coupe (C2)

Quant au comportement des fils Thermocompact en sortie de nappe de C2, il évolue à l'inverse de celui du fil référence. La flèche des fils Thermocompact diminue au cours du temps indiquant que l'efficacité abrasive du fil s'améliore au fur et à mesure de l'avancée de C2 dans le temps alors que celle du fil référence augmente traduisant une dégradation de cette efficacité abrasive. Il semblerait donc que les fils Thermocompact après avoir atteint un certain degré d'usure ont une amélioration de leur efficacité à abraser.

Analyse des caractéristiques des wafers obtenus

L'étude de la moyenne des épaisseurs moyennes montre un décalage entre le fil référence et les fils Thermocompact. Cette différence peut s'expliquer par la différence des granulométries des diamants utilisés entre la référence (10-20 μm) et Thermocompact¹¹ (cf. Tableau 4-6). La plus faible moyenne des épaisseurs moyennes des wafers du L003 15-14-01 par rapport aux L003 15-26-01, qui va à l'encontre de la granulométrie des diamants, est causée par la très forte densité linéique de l'essai L003 15-14-01. Pour ce qui est de la grande

¹⁰ Plus la tension appliquée au fil à un degré d'usure donné est grande, plus la flèche sera faible.

¹¹ Un comparatif de distribution entre RJK1 12-22 et Hyp 12-25 est réalisé Chap.1.IV.2

dispersion des résultats d'épaisseur obtenues avec le fil L003 15-14-01 (cf. Figure 4-23), elle peut provenir de la forte densité linéique ou/et de la composition du revêtement.

Quant à l'analyse par zones (cf. Figure 4-23), elle pourrait révéler deux types de comportement :

- si le fil s'use peu, la moyenne des épaisseurs moyennes évolue peu en théorie en fonction des zones et de la découpe C1 et C2. Le couple « fil-machine » ne serait donc pas optimisé.
- si le fil se dégrade petit à petit, la moyenne des épaisseurs moyennes augmente au fur et à mesure de l'éloignement de l'entrée du fil neuf et elle continue d'augmenter de la même manière lors de C2. Cette seconde évolution traduirait une diminution du diamètre apparent du fil et donc une dégradation continue du fil lors de la découpe.

Le second comportement est légèrement visible pour l'essai L003 15-26-01 alors que l'essai L003 15-14-01 montre un comportement atypique. Ce comportement est sûrement causé par une certaine inhomogénéité d'usure du fil causé par la forte densité linéique de diamant (présence d'amas...).

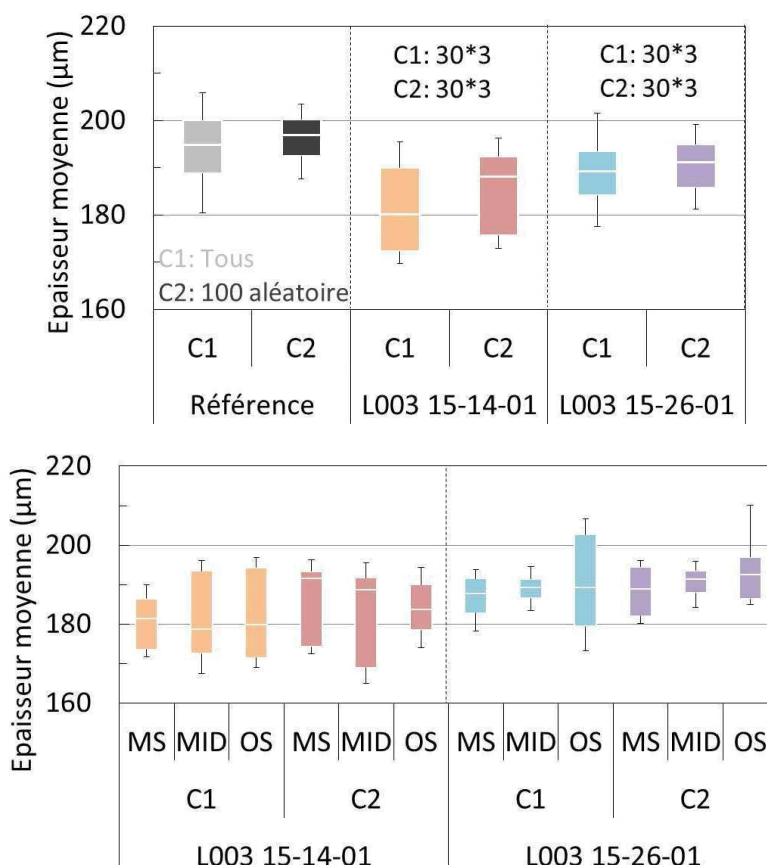


Figure 4-23 : Machine B5 rétrofittée – Diagramme en boîte (10%-25%-50%-75%-90%) - Comparaison d'épaisseur moyenne des wafers obtenus

Quant aux valeurs de TTV (cf. Figure 4-24), les résultats obtenus avec le fil L003 15-14-01 appuient l'hypothèse formulée sur l'impact de la densité linéique lors de l'étude sur la machine de découpe de laboratoire Takatori. Une trop forte densité linéique de diamant sur les fils Thermocompact engendre une augmentation de la valeur des TTV. Par contre, les TTV des wafers obtenus avec le fil L003 15-26-01 et ceux obtenus avec le fil référence sont du même ordre de grandeur. Le faible écart de dispersion entre ces essais ne sera pas analysé au vu des méthodes différentes de prélèvement.

Quant à l'étude par zone, elle montre une dégradation du TTV au fur et à mesure de l'éloignement de l'entrée du fil neuf. Le TTV des wafers est donc fortement impacté par le degré d'usure du fil.

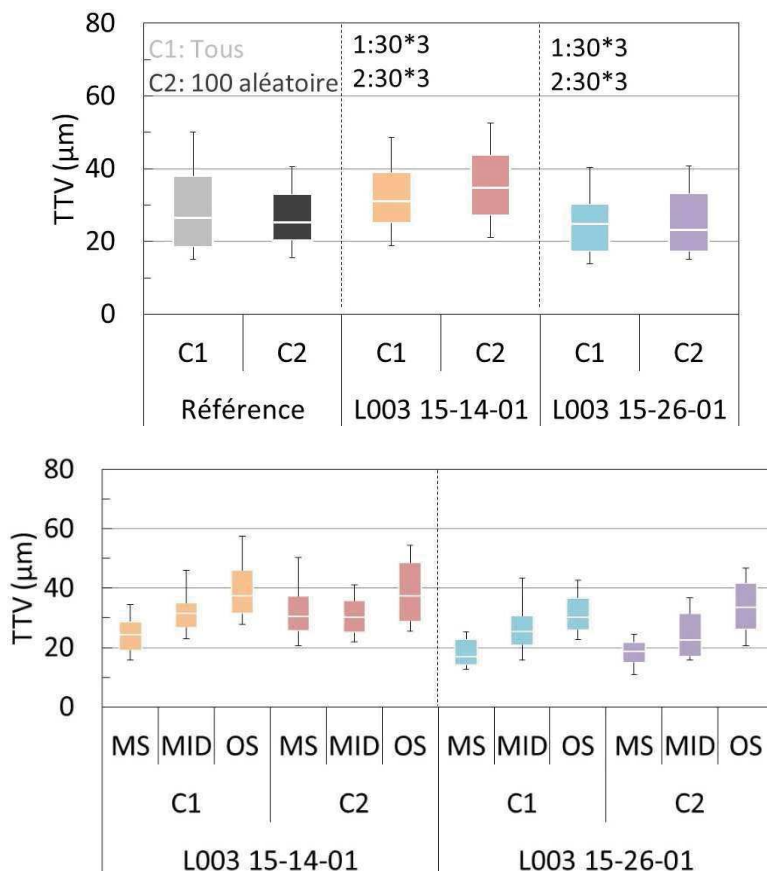


Figure 4-24 : Machine B5 rétrofittée – Diagramme en boîte (10%-25%-50%-75%-90%) – Comparaison du TTV des wafers obtenus

Conclusion

La commercialisation de fil de type L003 15-26-01 est donc envisageable pour remplacer le fil référence avec les conditions suivantes :

- Changement du pas des guides fil pour obtenir une épaisseur similaire
- Modification de la recette de découpe en tension de fil et en consommation de fil. Ce dernier paramètre implique malheureusement une diminution du prix \$/km de vente du fil. Pour éviter cette diminution, la résolution des

problèmes de rupture du fil lors des découpes est primordiale (ce sujet ne sera pas traité dans ce travail).

c. Machine DS264 rétrofittée de Meyer Burger

L'objectif de ces essais est de comparer le fil de référence du marché (ici, le fil ASAHI 0,12 12-25 standard concentration) avec trois produits fabriqués par Thermocompact ayant des spécificités bien distinctes (cf. Tableau 4-8) sur une machine DS264 rétrofittée.

Réf. Fil TC	diamant			liant	
	grade	densité linéique		épaisseur μm	composition globale
		comptage visuel (diam/mm)	ΔΦ (μm)		
L003 15-11-02	RJK1 12-22	~80	6,9	4	Ni-8%Co
L003 15-30-01			2,2		
L004 15-16-01	Hyperion 12-25	25-35	2,7		Ni-30-40%Co
L003 15-38-05					

Tableau 4-8 : Caractéristiques des fils Thermocompact testés sur la machine DS264 rétrofittée

Le choix de ces caractéristiques a pour objectif :

- de montrer l'impact des brevets combinés de Thermocompact sur l'utilisation du cobalt [16] et de la faible densité linéique de diamant [17] sur une machine industrielle rétrofittée du fabricant Meyer Burger
- de quantifier l'impact du grade des diamants (RJK1 vs Hyperion)
- de connaître la répétabilité du test avec des produits jugés similaires au premier abord au sein de Thermocompact mais ayant deux niveaux distincts de productivité.
 - o la vitesse de défilement du fil sur la ligne est augmentée d'environ 55% entre l'essai L004 15-16-01 et L003 15-38-05. Au vu du design de la ligne de production, ce changement modifie aussi dans les différents modules le temps de séjour du fil et la densité de courant appliquée au fil.

Pour cela, la recette de découpe est fixée et identique pour l'ensemble de ces essais (cf. Tableau 4-9).

matériau à découper		temps de découpe	tension	vitesse de table moyenne	vitesse fil (v _p)*	consommation fil	nombre de wafer
nature	dimension (mm ³)	min	N	mm/min	m/s	m/wafer	
Silicium monocristallin	carré 156x156x230	170	28	0,959	18	2,3	696

Tableau 4-9 : Paramètres de découpe utilisés sur la machine DS264 rétrofittée – (*: cf. p.22)

Moyen d'analyse

La machine utilisée lors de ces essais est équipée d'un capteur fournissant l'évolution de la force normale F_z sur la brique de silicium au cours de la découpe. Par ce moyen, l'évolution de l'efficacité de l'ensemble de la nappe à abraser est connue. Plus sa valeur est élevée plus l'efficacité de l'ensemble de la nappe du fil à abraser est faible et vice versa. Ainsi l'état d'usure globale de la nappe de fil est donc indirectement analysable en suivant l'évolution de la force normale F_z au cours des découpes.

Quant à l'analyse des TTV et des épaisseurs moyennes, le prélèvement des wafers pour l'étude statistique est différent de celui appliqué lors des études sur la machine B5 rétrofittée. Dans ce cas, l'ensemble des wafers est noté en fonction de leur position dans la machine. La position 1 est celle du wafer le plus proche de l'entrée de fil neuf dans la machine et la position 696 est celle du wafer le plus proche de la sortie du fil usé dans la machine. En conservant cet ordre, un wafer sur cinq est prélevé de la position 5 à 640 ce qui équivaut à 128 wafers analysés par découpe. Quant à la mesure de l'épaisseur moyenne et du TTV, elle est réalisée par un système de mesure confocal à lumière blanche (cf. p.194).

Analyse des évolutions de la force normale F_z

L'analyse de l'évolution de la force normale F_z peut se départager en trois zones. Pendant les 1200 premières secondes de la découpe, l'évolution de cette force normale est liée à la variation de v_{table} et à l'efficacité d'abrasion du fil. Suite à cette période, la nappe de fil est suffisamment entrée dans le bloc de silicium pour arriver dans le régime permanent de découpe, i.e. v_{table} constant, qui se termine vers la 9200^{ème} seconde de la découpe (cf. Figure 4-25).

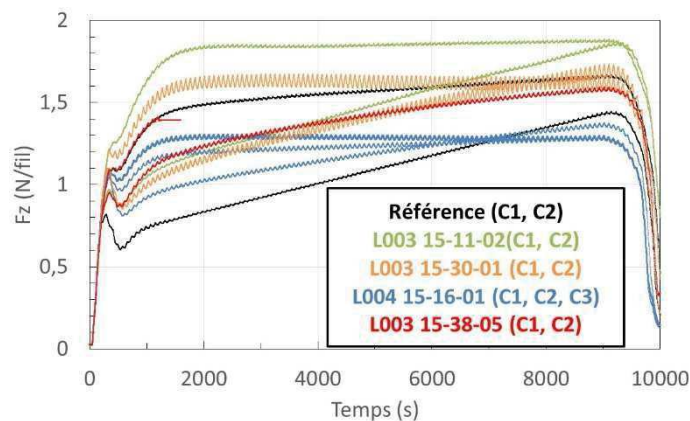


Figure 4-25 : Machine DS264 rétrofittée – Suivi de l'évolution de la force normale F_z au cours de la découpe

Dans ce régime, deux aspects sont à analyser :

- La rapidité d'usure de la nappe malgré l'apport de fil neuf par le « Back&Forth »

- Afin d'avoir une vue d'ensemble de cet aspect, la pente de la courbe F_Z des régimes permanents de la C1 et C2 est à observer. Le fil n'étant pas sollicité de manière conséquente entre la fin du régime permanent de C1 (noté C1F) et le début du régime permanent de C2 (noté C2D), la valeur de F_Z à C1F et C2D est donc très proche voire identique. En mettant bout à bout ces deux régimes permanents, l'évolution de l'efficacité de l'ensemble de la nappe à abraser est donc obtenue.
 - L'évolution de cette pente est différente entre le fil de référence et les fils Thermocompact. En effet, le fil de référence a une pente conséquente lors du régime permanent de C1 et une moins marquée lors du régime permanent de C2 alors que les fils Thermocompact ont une pente plus faible lors du régime permanent de C1 (excepté pour l'essai L003 15-11-02) et une pente très faible, assimilable à un palier lors du régime permanent de C2. Cette différence a sûrement pour origine un meilleur maintien de l'efficacité d'abrasion du fil Thermocompact dans le temps. L'usure de la nappe de fil Thermocompact dans son ensemble est donc stabilisée et ne se dégrade plus dès le début du régime permanent de C2 contrairement à celle du fil référence.
- La valeur de F_Z pendant les régimes permanents de C1 et C2

Pour rappel, plus F_Z est faible lors des découpes¹² C1 et C2, plus l'efficacité à l'abrasion est grande.

L'analyse de ces valeurs indique que la nappe du fil de référence a une meilleure efficacité d'abrasion quand elle est neuve et peu usée, i.e. au début du régime permanent. Mais cette efficacité se dégrade rapidement et devient équivalente voir inférieure à celle obtenue avec les fils Thermocompact excepté avec le fil L003 15-11-02.

Au-delà du temps 9200 s, la vitesse de déplacement de la table est diminuée jusqu'à être nulle. Cette étape a pour objectif de diminuer la flèche en fin de coupe afin de s'assurer de la coupe complète du silicium. Cela se traduit sur ce graphique par une chute de la force normale F_Z (cf. Figure 4-25).

Pour information, le fil L003 15-38-05 a cassé 1500 sec après le début de la découpe C2. L'origine de la casse est supposée d'origine machine par l'équipe réalisant ces essais.

¹² Le comparatif de la valeur de la force normale doit se faire pour des paramètres de découpe identiques

Analyse des caractéristiques des wafers obtenus

Comme pour les essais sur la machine B5 rétrofittée, les wafers découpés sur DS264 avec une forte densité linéique de diamant combiné à un revêtement global ayant une faible teneur en cobalt ont une plus forte dispersion pour les épaisseurs moyennes.

Quant à l'évolution de l'épaisseur moyenne, elle semble légèrement augmenter entre la C1 et la C2 pour les wafers découpés avec le fil référence, L003 15-11-01 et L003 15-30-01. Cette augmentation peut s'expliquer par une diminution du diamètre du fil de la nappe de C2 par rapport à C1 du fait de son usure. Cette évolution n'est pas visible pour les wafers obtenus avec le fil L004 15-16-01. L'usure de ce fil dans les conditions d'utilisation appliquée dans ces essais n'entraîne donc pas une diminution suffisante du diamètre du fil pour impacter l'épaisseur moyenne des wafers avant son évacuation définitive de la nappe.

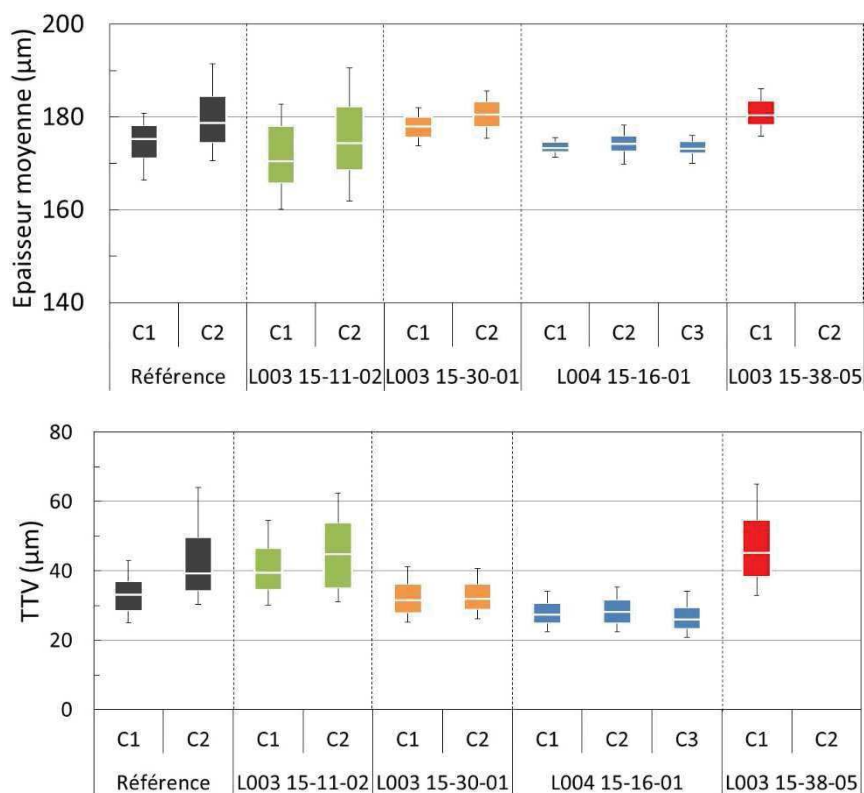


Figure 4-26 : Machine DS264 rétrofittée – Diagramme en boîte (10%-25%-50%-75%-90%) - Comparaison de la qualité des wafers obtenus

Concernant les mesures de TTV, ces valeurs augmentent avec l'augmentation de la densité linéique de diamant ce qui confirme l'hypothèse formulée sur la machine de laboratoire Takatori. Par contre, la conclusion sur l'impact du grade de diamant utilisé est plus complexe. A condition de production similaire excepté le grade de diamant (RJK1 (L003 15-30-01) vs Hyperion (L004 15-38-05)), l'essai avec les diamants RJK1 donne un meilleur résultat en termes de TTV. Si on compare l'essai L003 15-30-01 à L004 15-16-01, la différence de résultat est peu significative.

Et si on compare les deux essais avec diamants Hyperion L004 15-16-01 et L003 15-38-05, le résultat de TTV est très différent en C1.

Ces résultats en l'état actuel laissent des incertitudes sur l'impact du grade de diamant (Hyperion vs RJK1) et l'impact de la vitesse de production du fil.

Conclusion

D'après l'étude de l'évolution de la force normale F_z , les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'efficacité de la nappe de fil à abraser évolue différemment entre le fil de référence et les fils Thermocompact.
 - o les fils de Thermocompact atteignent une efficacité de découpe constante dès le début du régime permanent de C2 alors que celui du fil référence continue à se dégrader petit à petit.
- Des différences significatives de valeurs de F_z sont notées entre les fils Thermocompact.
 - o La combinaison d'une forte densité de diamant avec un revêtement de composition globale pauvre en cobalt a une efficacité d'abrasion plus faible qu'un fil ayant une densité linéique plus faible avec un revêtement de composition globale plus riche en cobalt (cf. Tableau 4-8)
 - o Les deux produits jugés comme similaires au premier abord (L004 15-16-01 et L003 15-38-05) donnent des écarts conséquents en termes de comportement à l'abrasion. Ces écarts soulèvent deux questionnements :
 - Est-ce que les différences jugées comme non significatives lors de leur fabrication a en fait un impact conséquent sur leurs propriétés en découpe ?
 - Est-ce que la machine de découpe DS264 était dans une configuration identique entre ces deux essais espacés ? (Problème de répétabilité des essais ?)

Une étude de l'impact de la vitesse de production sur les caractéristiques du fil et sur la découpe est donc à réaliser.

- L'efficacité d'abrasion ne semble pas liée aux grades des diamants au moins entre le grade Hyperion et RJK1. Les courbes des découpes C1 de L003 15-30-01 et L003 15-38-05 sont similaires au niveau de la pente et des valeurs de F_z .

Quant à l'étude des wafers, elle démontre que :

- Selon les fils testés de Thermocompact, les résultats sont similaires voire meilleurs par rapport au fil de référence (plus faible dispersion pour L003 15-30-01 et L004 15-16-01...)

Quant aux incertitudes levées au cours de ces essais, elles ne pourront être élucidées que lors d'une étude de capabilité du couple « machine-fil ». Cela nécessite donc un partenariat poussé avec un industriel lors des étapes de qualification du fil de Thermocompact.

2. La machine DW 288+série 3 de Meyer Burger

La grande compétitivité du marché photovoltaïque pousse les industriels à diminuer les coûts de production des panneaux solaires. Cela se ressent au niveau de la découpe wafering du silicium (cf. p.219).

Afin de répondre à la demande du marché, les fabricants de machine se sont donc lancés dans le développement de machines de wafering silicium dédiées à l'utilisation de fil fin diamanté (80 μm , 70 μm). A l'heure actuelle, la seule machine semblant se démarquer fortement est celle du fabricant Meyer Burger nommée DW288+V3¹³. Cette machine étant vendue avec une recette non optimisée, les découpeurs en possédant au moins une recherchent actuellement à optimiser le couple « paramètres de découpe – fil diamanté¹⁴ » en s'appuyant sur leurs savoir-faire. Suite à cette optimisation, le renouvellement plus ou moins conséquent de leur parc machine de production sera effectué.

A l'heure actuelle, seul le silicium monocristallin semble être découpé par un fil de diamètre d'âme 70 μm sur les machines DW288+V3. Afin de pouvoir démarcher des clients, Thermocompact a réalisé deux campagnes d'essais sur une machine DW288+V3 avec les paramètres suivants (cf. Tableau 4-10).

matériau à découper		temps de découpe	tension	vitesse de table moyenne	vitesse fil (v_p)*	consommation fil	nombre de wafer
nature	dimension (mm^3)	min	N	mm/min	m/s	m/wafer	
silicium monocristallin	carré 156x156x215	204	10	0,816	25	1	768

Tableau 4-10 : Paramètres de découpe utilisés sur la machine DS288+V3 – (*: cf. p.22)

¹³ Son lancement commercial a eu lieu en fin d'année 2015.

¹⁴ L'optimisation de ce couple machine-fil diamanté dépend du fabricant de fil diamanté et des spécificités du fil choisi

Cette machine a été équipée de quatre capteurs de flèche (cf. Figure 4-27) afin de suivre l'évolution du pouvoir abrasif du fil au cours de son utilisation [19]. Quant à l'étude des wafers découpés, seule une étude statistique est effectuée grâce aux prélèvements de 30 wafers consécutifs dans trois zones distinctes et représentatives de l'ensemble des wafers obtenus. Elles sont notées MS, MID et OS¹⁵ (cf. Figure 4-27). Ce choix de prélèvement a été fait pour des raisons de gain de temps au vu des moyens de mesure à disposition ainsi que du coût des analyses. La qualité des wafers obtenus est quantifiée à l'aide de la machine E+H Metrology - MX 204-8-49-q.

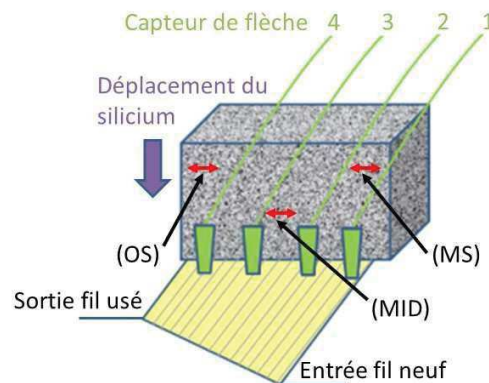


Figure 4-27 : Schéma explicatif du positionnement des capteurs de flèche dans la machine DS288+V3 et des wafers prélevés pour analyse

a. Recherche des paramètres sur une coupe

Le premier objectif a été de comparer le fil référence du marché (ici, le fil ASAHI 70 μm 8-16 HC) avec le fil L004 16-27-01 de Thermocompact sur une découpe dans des conditions identiques mais non optimisées. Suite à ce comparatif, l'objectif a été de diminuer la consommation fil lors de la découpe à 1 m/wafer et d'analyser les différentes réponses obtenues avec des fils ayant différentes caractéristiques (cf. Tableau 4-11). Ces essais sont aussi réalisés sur une seule découpe.

Dans l'ensemble de ces essais, les paramètres de découpes sont inchangés (cf. Tableau 4-10) excepté la consommation fil (cf. Tableau 4-12).

¹⁵ Ces noms sont les initiaux des termes anglais suivant : « Machine Side », « MIDdle » et « Operator Side ».

Réf. Fil TC	vitesse de défilement (m/min)	diamant			liant	
		grade	densité linéique		épaisseur μm	composition globale
			comptage visuel (diam/mm)	ΔΦ (μm)		
L004 16-27-01	25	HYP 8-16	20-40	0,7	2,4-2,5	Ni-40-48%Co
L004 16-23-01				1,9		
L004 16-34-02		VMM 8-16		1,3		
L004 16-35-04	15	HYP 8-16		1		

Tableau 4-11 : Caractéristiques des fils testés de Thermocompact sur la machine DS288+V3

Réf. Fil TC		Référence	L004 16-27-01	L004 16-23-01	L004 16-34-02	L004 16-35-04
consommation fil	m/wafer	2		1		

Tableau 4-12 : Consommation fil (m/wafer) lors des découpes sur la machine DS288+V3 en fonction des fils testés

Evolution de la flèche

L'analyse de l'évolution de la flèche peut se départager en trois parties distinctes. La première est comprise entre 0 et 500 secondes de découpe et la troisième entre 9500 et 11500 secondes. Dans ces deux parties, l'évolution de la flèche est liée à la variation de v_{table} et de l'efficacité du fil à abraser. Cette variation de v_{table} est nécessaire afin que la nappe de fil entre et sorte du bloc de silicium proprement. Quant à la seconde partie comprise entre 500 et 9500 secondes, v_{table} est constant ce qui permet d'étudier l'efficacité à abraser du fil dans un régime permanent.

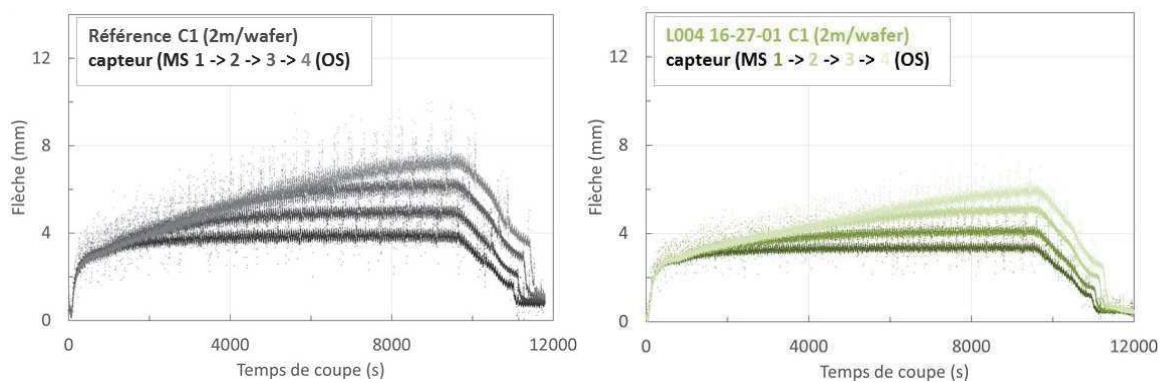


Figure 4-28 : DW288+série 3 – Evolution de la flèche du fil selon sa position sur la nappe en fonction du temps de la découpe – Comparaison entre le fil référence (à gauche) et L004 16-27-01 (à droite)

L'étude comparative de l'efficacité du fil de référence et du fil L004 16-27-01 à abraser montre un comportement similaire de l'évolution de la flèche au cours du temps (cf. Figure 4-28). Pour les zones analysées par les capteurs à l'exception du capteur 4, la flèche atteint une valeur palier avant la fin du régime permanent. Pendant la durée de ces paliers, l'efficacité

du fil à abraser n'évolue donc plus ; plus l'augmentation de la flèche sera grande, plus l'efficacité du fil à abraser sera faible dans ces conditions d'essai. Cela signifie que l'efficacité abrasive du fil L004 16-27-01 dans ces conditions d'essai est plus performante que celle du fil référence (cf. Figure 4-28). Quant à la pente de ces courbes, elles sont plus élevées pour le fil de référence que pour le fil L004 16-27-01. Cela signifie que la dégradation de l'efficacité à abraser est plus rapide au cours de la découpe pour le fil de référence. Le fil L004 16-27-01 a donc une efficacité abrasive plus élevée et se détériore plus lentement tout au long de la découpe par rapport à la référence dans ces conditions d'essai.

Lors des essais à 1 m/wafer, le comportement du fil est différent (cf. Figure 4-29 et Figure 4-30) de celui à 2 m/wafer (cf. Figure 4-28).

Mais avant d'aller plus en avant dans l'impact des différences entre ces essais, une étude de capacité machine est effectuée avec le fil L004 16-35-04 sur une seule découpe C1 (cf. Figure 4-29). L'observation des évolutions de la flèche au cours du temps montre un comportement identique. Cette machine a donc *a priori* une très bonne répétabilité de résultat au niveau de l'évolution de l'efficacité du fil à abraser au cours du temps de la découpe en fixant la recette de découpe, le fil et la matière à découper.

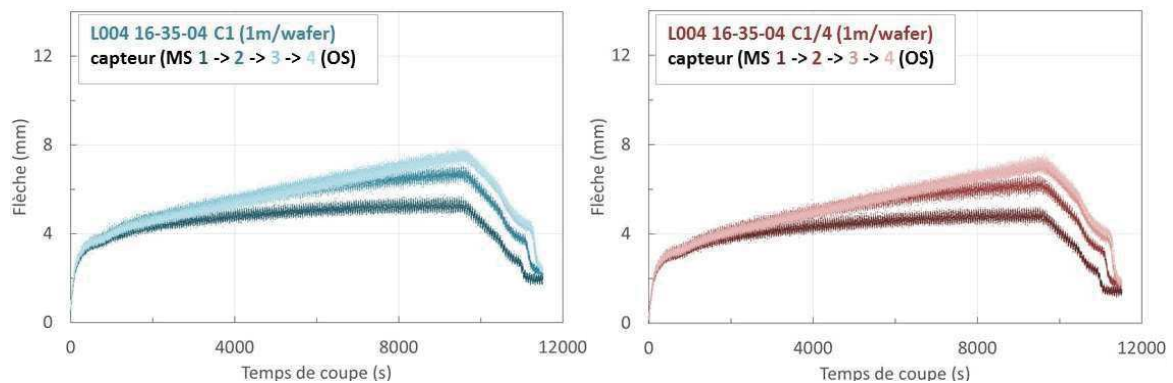


Figure 4-29 : DW288+série 3 – Evolution de la flèche du fil selon sa position sur la nappe en fonction du temps de la découpe – Etude de répétabilité avec le fil L004 16-35-04

Quant à l'impact de la diminution de la consommation de fil de 2 m/w à 1 m/w combinée à une légère augmentation de la densité linéique de diamant sur le fil et une diminution de la vitesse de défilement lors de la production du fil diamanté sur l'efficacité abrasive, elle peut être abordée en comparant les résultats d'essais L004 16-35-04 et L004 16-27-01.

D'après la bibliographie [2, 8, 10] et une tendance issue des études sur la machine Takatori (cf. p.216), l'augmentation de la densité linéique a pour effet de diminuer l'efficacité à abraser ce qui se traduit dans notre cas par une augmentation de la flèche. Quant à la diminution de la consommation fil (m/w), elle augmente l'usure du fil lors de la découpe ce qui se traduit généralement aussi par une baisse de l'efficacité à abraser, i.e. une augmentation de la flèche. La combinaison de l'évolution de ces deux paramètres devrait engendrer une augmentation

de la flèche, ce qui est observable sur les courbes des essais comparés (cf. Figure 4-28-droite et Figure 4-29). Quant à l'impact de la vitesse de défilement lors de la production du fil, elle n'est pas abordée par la bibliographie et elle ne semble pas visible avec l'étude de ces courbes du fait des trois paramètres bougés entre ces deux essais.

Quant à la quasi-superposition des courbes des capteurs 2, 3 et 4, elle est sur une période de temps plus longue pour le fil L004 16-35-04 que pour le fil L004 16-27-01. Ce comportement peut s'expliquer par la diminution d'apport du fil neuf au cours de la découpe.

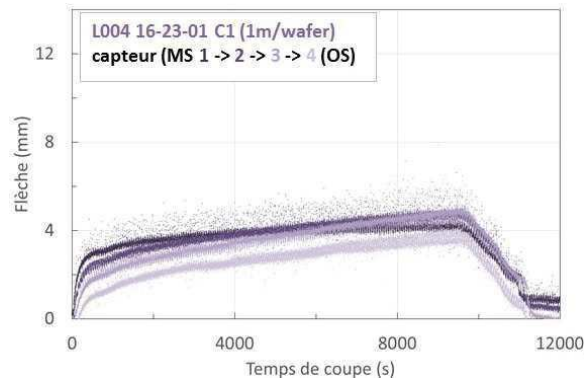


Figure 4-30 : DW288+série 3 – Evolution de la flèche du fil L004 16-23-01 selon sa position sur la nappe en fonction du temps de la découpe

L'étude de l'évolution de la flèche du fil L004 16-23-01 montre un comportement différent des essais précédents sur l'ensemble de l'essai. La flèche maximale mesurée est de 5mm en fin de découpe ce qui est bien inférieure aux essais précédents et l'évolution de la flèche évolue à l'inverse des essais précédents : le capteur 4 donne les valeurs de flèche les plus faibles et le capteur 1 donne quasiment les valeurs de flèches les plus fortes tout au long de C1.

La comparaison des paramètres de production entre le fil L004 16-23-01 et L004 16-35-04 indique deux différences : la vitesse de défilement lors de la production du fil diamanté (respectivement 25 m/min et 15 m/min) et l'indicateur $\Delta\phi$ (définition - cf. Chapitre3) différent ($\Delta\phi_{L004\ 16-23-01} = 1,9\ \mu m$ vs $\Delta\phi_{L004\ 16-35-04} = 1\ \mu m$). En supposant la distribution de diamant déposée identique à 15 m/min et à 25 m/min sur la ligne de fabrication du fil diamanté, l'indicateur $\Delta\phi$ est un indicateur précis de la densité linéique de diamant sur le fil. En considérant cette hypothèse, l'essai avec le fil L004 16-23-01 devrait donc avoir une flèche plus conséquente ce qui n'est pas le cas. L'impact de la vitesse de production empêche donc *a priori* la relation directe entre la densité linéique et l'indicateur $\Delta\phi$. La population des diamants à la surface du fil varie donc entre les deux essais ce qui peut expliquer ce résultat fort différent des essais précédents.

L'essai L004 16-34-02 a pour objectif de qualifier ou non l'utilisation de diamant de grade VMM 8-16 pour la fabrication de fil diamanté. La flèche conséquente dès le début de l'essai et

son augmentation significative au cours du temps jusqu'à la rupture du fil en cours de découpe (cf. Figure 4-31) montre une efficacité à abraser initiale plus faible qu'avec le grade de diamant Hyperion et une détérioration plus rapide au cours du temps. Suite à l'observation au microscope optique du fil proche de la zone de rupture, l'aspect du fil semble neuf à faible grandissement (aucune trace de diamant arraché...). Par contre, l'observation à plus fort grandissement du fil montre des diamants dépassant très faiblement de leur socle de maintien par rapport aux observations habituelles de fil usé. Ce grade de diamant semble s'être fait « polir » très rapidement au cours de la découpe. L'hypothèse formulée est que ce grade de diamant monocristallin (i.e. peu friable) est donc peu résistant à la graphitisation [10] dans ces conditions de découpe.

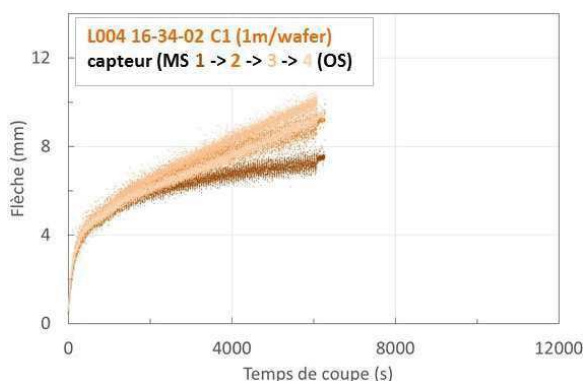


Figure 4-31 : DW288+série 3 – Evolution de la flèche du fil L004 16-34-02 selon sa position sur la nappe en fonction du temps de la découpe

Analyse des caractéristiques des wafers obtenus

Etude de l'épaisseur moyenne

L'étude de la moyenne des épaisseurs moyennes montre de nouveau un décalage entre le fil de référence et les fils Thermocompact. Les wafers obtenus avec les fils Thermocompact sont moins épais d'environ 4-5 μm excepté pour les wafers de début et de milieu de bloc obtenus avec le fil L004 16-23-01 (cf. Figure 4-32).

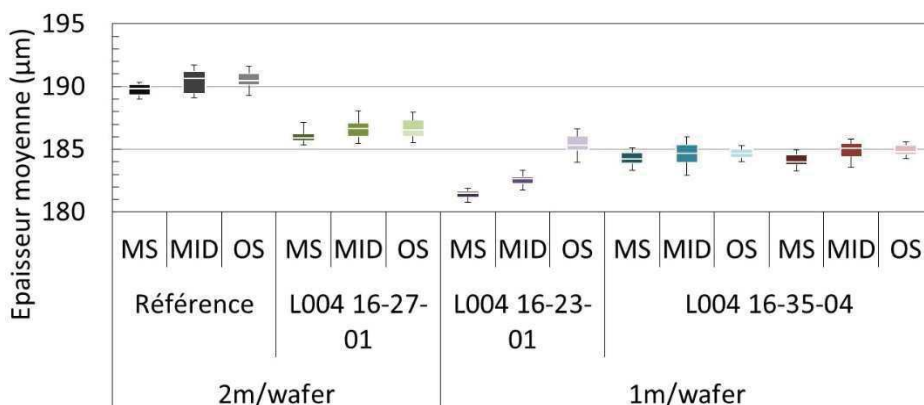


Figure 4-32 : Machine DW 288+série3 – Diagramme en boîte (10%-25%-50%-75%-90%) – comparaison des épaisseurs moyennes des wafers obtenus

Les résultats atypiques de la flèche du fil L004 16-23-01 se combinent donc avec une évolution forte de l'épaisseur moyenne entre les positions MS, MID et OS qui traduit une forte diminution du kerf du fil en fin de bloc, i.e. une forte diminution du diamètre apparent du fil et donc une usure conséquente du fil. Les autres essais montrent une dégradation peu marquée de l'épaisseur moyenne et donc une faible usure du fil au cours de leur découpe C1.

Les deux essais de répétabilité effectués avec le fil L004 16-35-04 donnent comme pour l'étude de la flèche des résultats quasiment identiques (cf. Figure 4-32).

Quant à la différence d'épaisseur moyenne entre L004 16-27-01 et L004 16-35-04, elle peut provenir de la différence d'un de ces paramètres ou de la combinaison de la différence de plusieurs de ces paramètres : l'apport de fil neuf (m/wafer), l'indicateur $\Delta\phi$ et la vitesse de production du fil diamanté.

TTV

La tendance de dégradation du TTV au fur et à mesure de l'usure du fil lors de la découpe est visible sur l'ensemble des essais. Quant aux valeurs des TTV obtenus, elles sont conformes aux spécifications de la machine. La combinaison de la machine avec une recette adaptée et d'un fil diamanté permet d'atteindre des TTV inférieurs à 15 μm ce qui est bien éloigné des résultats obtenus sur des machines rétrofittées.

Pour l'essai L004 16-23-01, le fort écart entre les wafers MS, MID et OS est de nouveau visible pour le TTV.

Les résultats de la répétabilité sont très proches au niveau des TTV et sont meilleurs que ceux des wafers obtenus avec le fil L004 16-27-01. L'origine de cette différence comme pour l'épaisseur moyenne peut être une différence ou une combinaison des différences au niveau des paramètres (cf. Tableau 4-11 et Tableau 4-12).

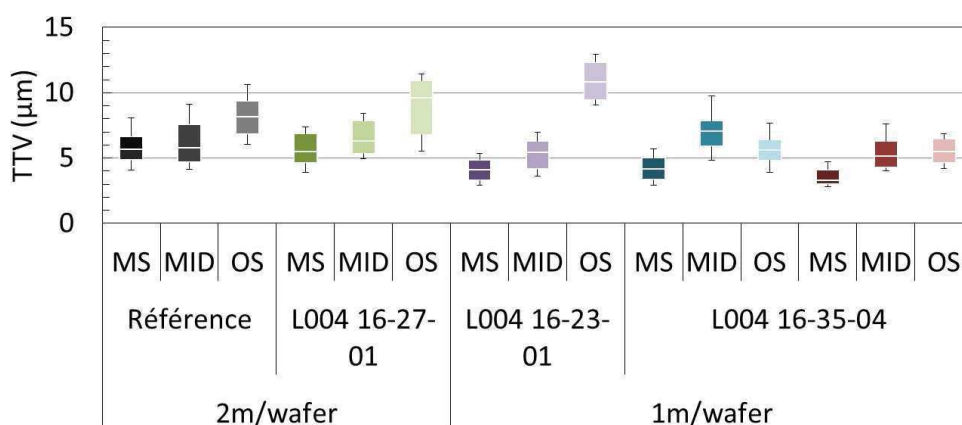


Figure 4-33 : Machine DW288+série 3 – Diagramme en boîte (10%-25%-50%-75%-90%) – Comparaison des TTV des wafers obtenus

Conclusion

La machine DW288+série3 a *a priori* une très bonne répétabilité des résultats pour un fil donné et une recette fixée pour la découpe de silicium monocristallin de section 156x156 mm². La diminution de l'apport de fil neuf au cours de la découpe C1 (2 m/wafer à 1 m/wafer) ne semble pas dégrader la qualité des wafers obtenus avec les fils Thermocompact. Quant aux variations de production du fil diamanté :

- l'utilisation du grade de diamant VMM 8-16 n'est pas qualifiable en l'état comme seconde source d'approvisionnement par rapport à notre référence actuelle (Hyperion 8-16).
- la vitesse de production du fil diamanté semble jouer sur les résultats de découpe tant au point de vue de l'efficacité à abraser que sur la qualité des wafers. Ce paramètre est donc à étudier de manière isolée afin de déterminer son réel impact sur la distribution des diamants déposés sur le fil et sur la découpe.

b. Tests en condition de production

Le fil L004 16-35-04 ayant donné les meilleurs résultats à 1 m/wafer, est utilisé pour la simulation des conditions industrielles. Au vu de la recette utilisée, il est nécessaire de réaliser quatre coupes consécutives notées C1, C2, C3, C4. La découpe C4 sera représentative d'une coupe standard de production (cf. p.220).

Lors de ces essais, le capteur de flèche n°2 a dysfonctionné lors de la découpe C3 d'où l'absence de données de flèche du capteur 2 sur le graphique (cf. Figure 4-34 – C3). La courbe de la flèche en fonction du temps de coupe n'est donc pas obtenue.

D'après les courbes de flèche en fonction du temps de coupe (cf. Figure 4-34), le régime stabilisé au niveau de l'efficacité à abraser du fil semble atteint sur les $\frac{3}{4}$ de la nappe lors de la découpe C2 et dès la découpe C3 sur l'ensemble de la nappe. La découpe C3 et C4 sont donc au niveau de l'efficacité à abraser une répétabilité d'une coupe standard de production.

Au vu des mesures géométriques des wafers (épaisseurs moyennes et TTV), les wafers de C1 donnent des résultats différents des coupes suivantes C2, C3 et C4. Cette différence provient de l'évolution de l'usure de la nappe de fil. Au cours de C1, elle est peu conséquente ce qui explique la faible dispersion des valeurs d'épaisseur moyenne et de TTV. Cette dispersion s'accroît avec l'usure de la nappe de fil jusqu'à l'atteinte des conditions d'une coupe standard de production.

Pour conclure, le régime stabilisé, d'après ces résultats, est atteint avec cette recette de découpe sur l'ensemble de la production dès C3. Et, le fil L004 16-35-04 avec ces conditions de découpe sur cette machine DW288+série 3 donne de très bons résultats sur les quatre découpes consécutives simulant son utilisation industrielle.

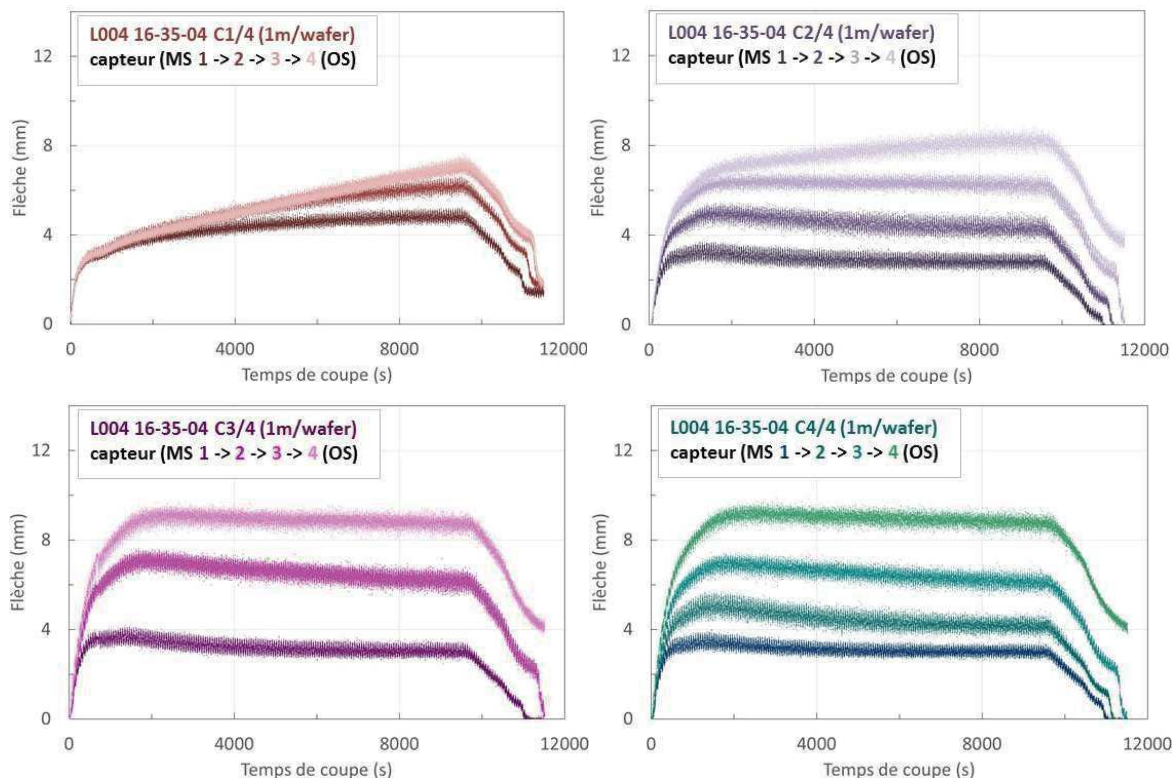


Figure 4-34 : DW288+série 3 – Evolution de la flèche du fil L004 16-35-04 selon sa position sur la nappe en fonction du temps des découpes C1, C2, C3 et C4

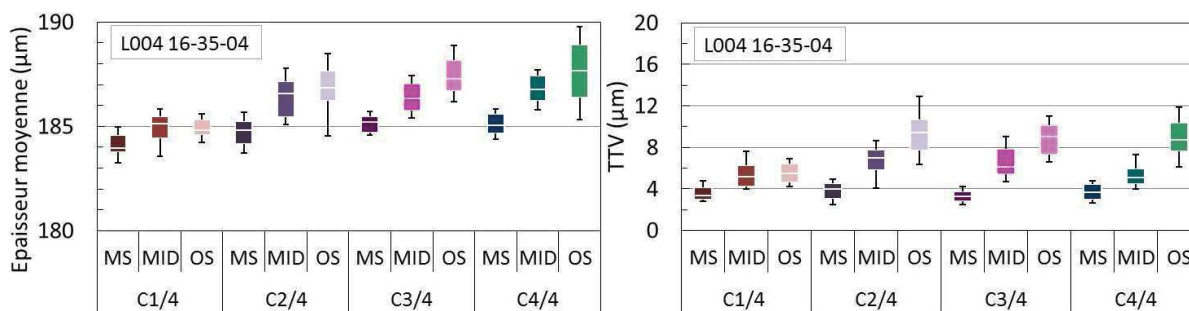


Figure 4-35 : Machine DW 288+série3 – Diagramme en boîte (10%-25%-50%-75%-90%) - Comparaison de la qualité des wafers obtenus

c. Conclusion

Les quelques essais réalisés sur la nouvelle machine DW288+série de Meyer Burger a permis de mettre en évidence l'impact de certains paramètres sur l'efficacité du fil à abraser et sur la qualité des wafers. Ils ont aussi soulevé des interrogations déjà existantes sur l'impact de la vitesse de production sur les caractéristiques des fils diamantés de Thermocompact.

Pour finir, la combinaison de la recette utilisée de la machine DW288+ série3 avec une consommation de fil neuf de 1 m/wafer et du fil ayant les caractéristiques similaires à l'essai L004 16-35-04 donne de très bons résultats de flèche et de qualité géométriques des wafers dans des conditions industrielles simulées. Ces résultats vont permettre de démontrer la qualité du fil diamanté 70 μm de Thermocompact avec les spécifications du fil L004 16-35-04 lors des démarchages chez de potentiels clients.

3. Conclusion

Les essais sur machines industrielles de wafering rétrofittées pour l'utilisation de fil diamanté de diamètre d'âme 120 μm a montré une différence de comportement des fils de référence par rapport au fil Thermocompact.

Sur la machine B5 rétrofittée, la modification de certains paramètres de découpe de la recette standard utilisée avec le fil référence était nécessaire pour l'utilisation du fil Thermocompact en tant que seconde source d'approvisionnement de ce fil référence. Si ces problèmes ne sont pas résolus, le fil ne sera pas vendu.

Sur la machine DS264 rétrofittée avec une recette fixée, le fil Thermocompact atteint une efficacité à abraser constante en régime permanent alors que le fil de référence se dégrade sensiblement.

Quant à la combinaison du grade de diamant Hyperion avec les deux brevets de Thermocompact sur l'alliage Ni-Co [16] et sur la densité linéique de diamant [17], elle a montré son intérêt sur du fil diamanté de diamètre d'âme 120 μm .

Les essais sur une machine de type DW288+série 3 de Meyer Burger à recette fixée a montré une meilleure efficacité de découpe du fil L004 16-27-01 par rapport au fil référence. Quant aux propriétés géométriques des wafers, le fil L004 16-27-01 donne des wafers légèrement moins épais de 4 μm environ par rapport à la référence. Par contre, les valeurs de TTV sont similaires entre ces deux fils.

Quant à la simulation des conditions de production avec le fil L004 16-35-04, les résultats obtenus sont jugés comme très bons. Ils vont permettre de démontrer la qualité du fil diamanté de diamètre 70 μm de Thermocompact lors des démarchages chez de potentiels clients.

Concernant l'étude de certains paramètres de production du fil, elle a montré l'impact du grade du diamant sur la découpe dans certains cas et l'impact des brevets Thermocompact. Mais elle a aussi soulevé des interrogations à deux reprises sur l'impact réel de la vitesse de production du fil diamanté sur les caractéristiques du fil. Ce point sera donc à éclaircir par des essais ultérieurs.

IV. Conclusion

L'optimisation du procédé de découpe wafering par fil diamanté passe par l'optimisation de l'efficacité du fil à abraser tout en fournissant des wafers conformes aux spécifications du découpeur. Pour cela, il est nécessaire d'optimiser la recette de découpe de la machine utilisée avec un fil diamanté ayant certaines spécificités pour la découpe d'un matériau spécifié. L'utilisation de moyens de contrôle est nécessaire pour suivre l'évolution de l'efficacité abrasive du fil lors de la découpe et pour juger de la qualité des wafers découpés. Cela se traduit par l'intégration de capteurs dans la machine de découpe et de moyens d'analyse des wafers post-découpe.

Dans le cadre de ce travail, l'objectif était de déterminer l'impact des caractéristiques du fil sur la découpe de silicium monocristallin de section carrée 156x156 mm² afin d'obtenir un produit capable de répondre aux exigences des clients potentiels.

Trois types de machines ont servi à atteindre ce but : une machine de laboratoire WSD-K2 de Takatori, deux machines industrielles de wafering rétrofittées pour l'utilisation de fil diamanté d'âme 120 µm (B5 de Applied Material et DS264 de Meyer Burger) et une machine dédiée à l'utilisation de fils fins, la DW288+V3 de Meyer Burger.

Tout en connaissant les différences entre les machines et leurs recettes de découpe respectives, des campagnes d'essais ont été effectuées afin d'aborder l'impact de l'épaisseur du dépôt électrodéposé, de la taille des diamants, de la densité linéique de diamant sur le fil et du grade des diamants sur l'efficacité du fil diamanté à abraser et sur la qualité des wafers obtenus.

Les essais les plus aboutis sur les machines rétrofittées ont montré l'intérêt de la combinaison du grade de diamant Hyperion avec les brevets Thermocompact sur l'utilisation d'alliage de Ni-Co et sur la densité linéique de diamant présent sur le fil. Malgré cela, il a été nécessaire sur les essais sur B5 rétrofittées d'adapter la recette pour les fils Thermocompact afin d'éviter la rupture du fil pendant le procédé de découpe.

L'évolution rapide de la découpe de silicium pour le marché photovoltaïque a été grandement accélérée par la mise sur le marché de la machine DW288+série 3 de Meyer Burger. Thermocompact fort de son expérience acquise avec les fils de diamètre 120 µm a développé un fil de 70 µm pouvant être utilisé sur cette nouvelle machine. Au vu des résultats obtenus lors de la simulation des conditions de production avec le fil L004 16-35-04, Thermocompact va pouvoir démontrer la qualité de ces fils diamanté 70 µm 8-16 lors des démarchages chez de potentiels clients.

Chapitre 4

L'ensemble de ces essais a aussi soulevé des interrogations sur l'impact de certains paramètres de production tels que la vitesse de fabrication du fil diamanté sur les caractéristiques du fil lors de la découpe. Des essais supplémentaires sur machines industrielles sont donc à planifier afin de lever ces zones d'ombres.

V. Références bibliographiques

- [1] F. Coustier, J-D Penot, G. Sanchez, and M. Ly. Diamond wire slicing: state of the art and perspectives. *Photovoltaics International*, 15, march 2015.
- [2] H. Wu. Wire sawing technology: A state of the art review. *Precis Eng*, 43:1–9, 2016.
- [3] A. Bidiville, J. Heiber, K. Wasmer, S. Habegger, and F. Assi. Diamond wire wafering: wafer morphology in comparison to slurry sawn wafers. In *25th European photovoltaic solar energy conference - Valencia, Spain*, 09 2010.
- [4] C. Yang, H. Wu, S. Melkote, and S. Danyluk. Comparative analysis of fracture strength of slurry and diamond wire sawn multicrystalline silicon solar wafers. *Adv. Eng. Mater.*, 15(5):358–365, 2013.
- [5] R. Buchwald, K. Fröhlich, S. Würzner, T. Lehmann, K. Sunder, and H. J. Möller. Analysis of the sub-surface damage of mc- and cz-Si wafers sawn with diamond-plated wire. *Energy Procedia*, 38:901–909, 2013.
- [6] H. Wu, C. Yang, and S. Melkote. Modeling and analysis of the grit level interaction in diamond wire sawing of silicon. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 84:907–913, 2016.
- [7] C. Chung and V-N Le. Depth of cut per abrasive in fixed diamond wire sawing. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 80:1337–1346, 2015.
- [8] C. Chung, G.D. Tsay, and M-H Tsai. Distribution of diamond grains in fixed abrasive wire sawing process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 73:1485–1494, 2014.
- [9] E. Felder. Usinage par abrasion - principes généraux. *Technique de l'ingénieur*, 2009.
- [10] J. Yang, S. Banerjee, J. Wu, Y. Myung, O. Rezvani, and P. Banerjee. Phase and stress evolution in diamond microparticles during diamond-coated wire sawing of Si-ingots. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 82:1675–1682, 2016.
- [11] S. Huggenberger and C. Heiniger. Wire management system - patent ep20120195539 20121204, 2012.
- [12] L. Sillard. Mécanique de la découpe du silicium au fil diamanté. Mémoire de fin d'étude d'école d'ingénieur - livrable CEA-LITEN DTS/RT/DR/2012/111, CEA-LITEN, 2012.
- [13] Y. Gao, P. Ge, and T. Liu. Experiment study on electroplated diamond wire saw slicing single-crystal silicon. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 56:106–114, 2016.
- [14] S. Würzner, A. Falke, R. Buchwald, and H. J. Möller. Determination of the impact of the wire velocity on the surface damage of diamond wire sawn silicon wafers. *Energy Procedia*, 77:881–890, 2015.
- [15] A. Kumar, S. Kaminski, S. N. Melkote, and C. Arcona. Effect of wear of diamond wire on surface morphology, roughness and subsurface damage of silicon wafers. *Wear*, 364-365:163–168, 2016.

Chapitre 4

- [16] M. Ly, G. Sanchez, and X. Weber. Abrasive sawing wire, production method thereof and use of same - patent fr20130054310 20130514, 2013.
- [17] M. Ly, G. Sanchez, L. Lafleur, X. Weber, and T. Decorps. Fil abrasif pour la découpe de tranches dans un lingot en matériau dur - demande de brevet n° 15 55519, 2015.
- [18] Livrable CEA-LITEN, DTS/RT/2015/168. Technical report.
- [19] Livrable CEA-LITEN, DTS/RT/2016/308. Technical report.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur le développement d'un fil à abrasifs fixes pour la découpe industrielle de blocs de silicium en wafers pour le marché du photovoltaïque.

Au démarrage de la thèse, Thermocompact possédait un bon savoir-faire dans le domaine du tréfilage et des procédés d'électrolyse en continu mais manquait de compétences dans le codépôt de matériaux composites avec des particules de diamant dont la taille est de l'ordre de quelques microns de diamètre. Les premiers essais ont révélé un manque de maîtrise du procédé, notamment une absence de maîtrise des paramètres influant sur le codépôt dans le temps, une faible vitesse de production et une non-répétabilité des essais. Par voie de conséquence, les caractéristiques techniques demandées au produit final n'étaient pas atteintes. Pour résoudre ces problèmes, trois axes ont été étudiés pendant cette thèse.

Après avoir défini les caractéristiques métallurgiques du fil d'acier servant de support aux matériaux pour la découpe du silicium, la relation entre la composition du bain, les conditions de dépôt et les propriétés du revêtement obtenu ont fait l'objet de la première partie de l'étude. L'analyse bibliographique a conforté le choix du bain au nickel sulfamate concentré pour donner une grande rapidité au dépôt. Quant à la volonté d'augmenter la dureté du dépôt, elle a abouti à l'ajout de sulfamate de cobalt dans les bains et à la création d'abaques sur la relation entre la concentration en cobalt dans le bain, la teneur en cobalt dans le dépôt, sa dureté et ses contraintes internes pour des conditions opératoires données.

La compréhension et la maîtrise du codépôt métal-particules sur un substrat par voie électrolytique nécessite celle des interactions entre les interfaces des différents solides présents dans l'électrolyte. Le bain pour le codépôt contient des particules de taille supérieure à 8 μm et inférieure à 25 μm qui sont revêtues d'un alliage nickel-phosphore à leur surface. Ces caractéristiques sont très éloignées de celles de la littérature, ce qui rend l'exploitation des données bibliographiques limitée pour notre application. Son étude en tant que fluide à caractère colloïdal a montré que l'épaisseur de double couche autour des particules revêtues d'une alliage Ni-P est très fine à cause des concentrations ioniques et que le temps d'immersion joue grandement sur le potentiel zêta. Les résultats obtenus ont démontré également que notre fluide diphasique « bain-particules revêtues Ni-P » était difficilement analysable par les techniques classiques de mesure de potentiel zêta. Afin de se rapprocher de nos conditions, des essais sur ligne de production ont été effectués pour déterminer les paramètres influant sur la corrosion du revêtement Ni-P mais aussi le taux d'incorporation des particules dans le dépôt.

Grâce à ces deux premiers axes de recherche et de développement, la production maîtrisée et répétable de fils diamantés de caractéristiques fixées a été possible avec de grandes longueurs de fils sur les lignes de production. Le troisième axe de cette thèse s'intéresse à la relation complexe entre les caractéristiques du fil, le type de machine et la matière à découper. Afin de simplifier cette relation, la matière à découper a été limitée au silicium monocristallin de section carrée 156x156mm². Quant aux trois types de machines utilisées, elles ont servi de moyen de test pour juger de l'influence des caractéristiques des fils diamantés produits. Dans un premier temps, une scie de laboratoire a été utilisée pour déterminer les pistes les plus prometteuses ; ensuite les deux autres types de machine ont permis de confirmer les tendances observées sur la machine de laboratoire mais aussi de qualifier ou non les fils diamantés de diamètre d'âme 120 µm et 70 µm développés par Thermocompact pour des applications industrielles. Les essais menés ont abouti à un produit conforme aux exigences des usineurs pour le fil 70 µm. Ces résultats vont permettre de démarcher des clients potentiels dans l'industrie du photovoltaïque.

Suite au travail mené au cours de cette thèse qui a contribué à la production de fils diamantés à l'échelle industrielle pour la découpe du silicium dans le domaine du photovoltaïque, les perspectives les plus intéressantes à étudier seraient :

- d'augmenter la productivité de ce produit sans détériorer ces caractéristiques de découpe,
- de ne plus être lié à l'utilisation d'un revêtement corrodable sur les particules pour réussir à les incorporer dans le revêtement à la surface du fil sans toutefois détériorer la productivité et la qualité du fil produit, ou développer un procédé de dépôt de nickel-phosphore sur des diamants, plutôt que de sous-traiter cette opération.
- de développer des fils diamantés de diamètre encore plus petits afin de suivre l'évolution rapide de la découpe wafering de silicium pour le marché du photovoltaïque,
- de développer des fils diamantés capables de remplacer la technologie slurry pour la découpe de silicium multicristallin,
- d'exploiter le savoir acquis avec les fils diamantés de diamètre d'âme 120 µm sur des briques de silicium monocristallin de section carrée 156x156mm² pour développer un fil spécifique à la découpe de briques de section circulaire pour les applications de la microélectronique,
- de construire des abaques reliant les propriétés « composition-dureté-contraintes internes » des revêtements utilisés sur les fils dédiés à la découpe du saphir industriel et d'étudier le comportement du revêtement des particules utilisées lors la production des fils dédiés à la découpe du saphir industriel du point de vue de la corrosion et du taux d'incorporation.

Résumé

Le passage de la technologie au slurry à celle au fil diamanté sur les machines à fils de découpe des blocs de silicium en wafers est motivé par des enjeux économiques et environnementaux. Depuis peu, cette transition de technologie dans l'industrie photovoltaïque s'est accélérée avec la commercialisation d'une nouvelle génération de machines. Afin de profiter de cette transition et de son avenir prometteur, Thermocompact s'est engagé dans le développement de fils diamantés. Le procédé choisi pour le dépôt des particules et du liant métallique enchâssant les particules à la surface du fil est la voie électrochimique. Les premiers essais de fabrication de fils diamantés ont révélé un manque de maîtrise du procédé d'élaboration et un échec pour atteindre les caractéristiques techniques demandées pour la découpe du silicium. Les travaux de cette thèse se sont donc axés dans un premier temps sur la relation entre le bain électrolytique, les conditions de dépôt et ses propriétés, puis sur le comportement des particules à la fois dans le bain jusqu'à leur incorporation à la surface du fil. L'étude s'est poursuivie sur la relation complexe entre les caractéristiques du fil produit, la matière à découper et la machine de découpe utilisée (design, paramètres utilisés). Ce travail a abouti à produire un fil diamanté de diamètre $70\mu\text{m}$ conforme aux exigences des usineurs pour la découpe à l'échelle industrielle du silicium monocristallin sur des machines de nouvelle génération. Les résultats de découpe vont permettre désormais de démarcher des clients potentiels dans l'industrie photovoltaïque.

Mots clefs : Electrodeposition / Alliages nickel-cobalt / Codépôts métal-particules / Fil diamanté / Découpe du silicium en tranches

Abstract

The change of technology from slurry to diamond wires in the wafer slicing machines is motivated by economic and environmental issues. Only recently, this transition of technology in the photovoltaic industry has ramped up with the commercialization of a new generation of wafering machines. So as to take advantage of this situation, Thermocompact has launched the development of diamond wires. The selected process is an electrochemical codeposition of metal and diamond particles embedded on the wire surface.

The first tests of diamond wire production have shown a lack of process control and a failure to reach the technical characteristics requested by its use. The studies in this thesis are based on the relationship between the electrolytic bath, the coating conditions and the coating properties, then on the behavior of particles both in the bath and up to their incorporation on the wire surface. The researches continued afterwards on the complex link between the characteristics of diamond wire, the material to slice and the machine used for slicing (design, recipe). This work has succeeded in defining a diamond wire with a diameter of $70\mu\text{m}$ in compliance with customer requirement for the industrial slicing of single crystalline silicon with the new generation of machines. These results will be now used for prospecting new customers in the photovoltaic industry.

Keywords: Electrodeposition / Nickel-cobalt alloys / Metal-particles composite coatings / Diamond wire / Silicon wafering

