

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

---

Etude radiocristallographique  
de dépôts galvaniques et de catalyseurs  
par l'analyse des raies de diffraction

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel  
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

par

Eric HOFER

Licencié ès Sciences physiques  
de l'Université de Neuchâtel

1965

MICROTECNIC SCRIPTAR S.A.  
1000 LAUSANNE

**Etude radiocristallographique  
de dépôts galvaniques et de catalyseurs  
par l'analyse des raies de diffraction**

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

---

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs P. DINICHERT, J. ROSSEL et H. E. HINTERMANN, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 20 décembre 1963

Le doyen:

Ch. TERRIER

A MA FEMME

# ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE DÉPÔTS GALVANIQUES ET DE CATALYSEURS PAR L'ANALYSE DES RAIES DE DIFFRACTION

par Eric Hofer,

Inscrité des sciences physiques de l'Université de Neuchâtel (Suisse)

## TABLE DES MATIÈRES

1.	INTRODUCTION GÉNÉRALE	3.2	Etude et influence de la texture
1.1	Etude des défauts dans les structures métalliques par les rayons X	3.3	Méthodes de diffraction
1.2	Application aux dépôts galvaniques et aux catalyseurs	3.4	Résultats
1.3	Analyse de Fourier du profil des raies de diffraction de rayons X	3.4.1	Etude préalable au microscope électronique
1.4	Calcul des coefficients de Fourier	3.4.2	Déformations
2.	ESSAIS EXPÉRIMENTAUX	3.4.3	Grandeur des cristallites et recristallisation
2.1	Aspect expérimental et résultats	3.4.4	Macles
2.2	Essais de reproductibilité	3.4.5	Dislocations
3.	APPLICATION A L'ÉTUDE STRUCTURALE DU CUIVRE ÉLECTRODÉPOSÉ EN PRÉSENCE DE THIOURÉE	3.4.6	Dureté
3.1	Electrodéposition et préparation des échantillons	3.5	Conclusions
		4.	INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR L'ACTIVITÉ DU NICKEL DE RANEY
		4.1	Mesure de l'activité
		4.2	Etude structurale aux rayons X
		4.3	Comparaison activité-structure
		4.4	Conclusions
		5.	CONCLUSIONS GÉNÉRALES
			Bibliographie

## Résumé

Par l'analyse de Fourier du profil des raies de diffraction de rayons X on a entrepris l'étude structurale de dépôts galvaniques de cuivre et de catalyseurs, ce qui permettait de déterminer les microdéformations quadratiques moyennes, la taille des cristallites, la densité de macles et de défauts d'empilement. L'énergie emmagasinée ainsi que la densité de dislocations ont été déduites de la grandeur des microdéformations. Les coefficients de Fourier des diverses réflexions ont été calculés à l'aide d'une ordinateur électronique. On a tout d'abord étudié trois dépôts connus et vérifié les résultats obtenus par la microscopie électronique. Puis on a entrepris l'étude systématique de cuivres électrodéposés en présence de thiourée. La grosseur du grain déterminée par l'analyse de Fourier varie entre 1350 et 180 Å, elle est minimale pour une densité d'inhibiteur de 20 mg par litre de bain galvanique. On n'a pas décelé de défauts d'empilement mais la densité de macles est élevée. Quant aux microdéformations, elles sont fortes, indiquant par là des valeurs élevées de l'énergie emmagasinée ( $\sim 0,25$  cal/g) et de la densité de dislocations ( $\sim 2 \cdot 10^{11}$  lignes par  $\text{cm}^2$ ). Une comparaison, dureté-grandeur des microdéformations, a donné des résultats concluants. Chaque fois que c'était possible, ces grandeurs ont été comparées à celles obtenues par l'observation au microscope électronique des mêmes échantillons.

Des mesures de vitesse de réaction de l'hydrogénation de la double liaison de l'acide crotonique pour produire l'acide butyrique en présence d'un catalyseur : le nickel de Raney, ont été comparées aux résultats de l'analyse structurale des mêmes échantillons de ce catalyseur. On a trouvé une relation linéaire entre la vitesse de réaction et l'inverse de la grosseur du grain du catalyseur. Cette dernière est très petite (32 Å) alors que l'énergie emmagasinée est très forte (3,1 cal/g).

## 1. INTRODUCTION GÉNÉRALE

### 1.1 Etude des défauts dans les structures métalliques par les rayons X

Avec le développement des techniques instrumentales et l'apparition d'appareils de diffraction de rayons X équipés de goniomètres et de détecteurs de radiation, il a été possible d'obtenir avec plus de précision le profil des raies de diffraction de rayons X qu'on ne pouvait le faire avec les anciennes méthodes photographiques.

L'étude ne se borne plus à une simple mesure de la largeur de la raie mais s'étend à la forme même de cette dernière pour en tirer des enseignements plus précis et plus complets sur la structure des métaux étudiés.

La plupart des travaux entrepris jusqu'à ce jour se sont centrés sur l'analyse de l'élargissement des raies causé par l'écroutissage des métaux étudiés<sup>1</sup>. Un petit nombre d'auteurs ont pensé qu'il serait intéressant d'appliquer ces méthodes à des métaux présentant de petits grains et de fortes déformations sans que ces particularités proviennent d'une action mécanique extérieure: dépôts galvaniques<sup>2, 3</sup>, couches évaporées<sup>4</sup>.

Nous avons tout d'abord utilisé ces techniques pour étudier des dépôts galvaniques, mais nous avons en outre pensé qu'il serait intéressant de les appliquer à un tout autre domaine, celui des catalyseurs où nous avons aussi des conditions de finesse de grain largement suffisantes pour provoquer un élargissement des raies de Debye-Scherrer et où une étude de l'activité du catalyseur en fonction de la structure pouvait s'avérer fructueuse.

### 1.2 Application aux dépôts galvaniques et aux catalyseurs

Les propriétés mécaniques intéressantes des dépôts galvaniques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs. (Dans ce laboratoire: Steinemann, Renaud, Hintermann et Braun.<sup>5</sup>) La dureté d'un dépôt galvanique, par exemple, est élevée, la plupart du temps égale ou supérieure à celle du même métal écroui. Pour quelques métaux, comme le chrome, elle est même nettement supérieure<sup>6</sup>. On sait, d'autre part, que certaines propriétés des métaux, telle que la résistance à la déformation plastique, n'atteignent qu'un faible pourcentage de celles calculées théoriquement à partir des forces de liaison entre atomes, 20 % pour le cuivre par exemple<sup>7</sup>. On explique ce fait par l'existence, au sein de l'édifice cristallin régulier, de dislocations qui peuvent se mouvoir facilement lorsque de très petites tensions sont appliquées. Un métal idéal, sans dislocations, aurait les propriétés mécaniques prévues par la théorie. Ceci ne se rencontre en pratique que chez les « trichites » (wiskers) ou fibres monocristallines qui ont une résistance à la déformation plastique identique à la valeur théorique; on peut dès lors penser que ces trichites ne contiennent

aucune dislocation, ou que ces dernières sont complètement immobilisées. Pour augmenter la résistance à la traction ou la dureté, il faut donc trouver un moyen d'empêcher ou du moins de limiter le mouvement des dislocations. Pratiquement, on y parvient: 1. en diminuant la grosseur du grain; 2. en déformant la structure mosaïque par écroutissage; 3. en incorporant au métal de base des inclusions de corps étrangers. Par la première de ces méthodes on limite le mouvement des dislocations, celles-ci se mouvant au travers de leur cristal d'origine mais ne pouvant franchir les limites du joint de grain. Par l'écroutissage, on suscite de fortes déformations à l'intérieur du métal qui créent des « emmêlements » complexes de dislocations (dislocations sessiles) qui empêchent le mouvement d'autres dislocations (dislocations glissiles). Les inclusions étrangères au métal de base peuvent ancrer les dislocations empêchant ou freinant notablement leur mouvement.

Des conditions identiques peuvent être créées dans les dépôts galvaniques, surtout dans ceux déposés en présence d'inhibiteurs. A l'aide de la théorie de la croissance des cristaux de Stranski<sup>8</sup>, Fischer<sup>9</sup> a montré qu'une forte inhibition peut bloquer des chaînes de croissance du cristal et conduire à un affinement notable du grain. Vermilyea et son école ont montré expérimentalement que la vitesse de croissance électrolytique de trichites est contrôlée par ce processus<sup>10</sup> et que la même explication peut être appliquée aux dépôts galvaniques<sup>11</sup>.

Des tensions analogues à celles suscitées par l'écroutissage s'observent dans les dépôts galvaniques. Leur présence est connue depuis bientôt un siècle<sup>12, 13</sup>. Elles peuvent provenir de distorsions de l'édifice mosaïque provoquées par les conditions d'électrodéposition<sup>14, 15</sup>, de la transformation d'hydrogène atomique inclu dans l'édifice cristallin lors du dépôt en hydrogène moléculaire<sup>6, 16, 17</sup>, de l'entrée et de la sortie d'hydrogène atomique lors de l'électrodéposition<sup>16, 17</sup>, de la présence de dislocations créées par des accidents de croissance<sup>6, 18</sup>. Steinemann et Hintermann<sup>19</sup> ont mesuré dans des dépôts de cuivre des densités de dislocation de  $10^8$  à  $10^{11}$  lignes de dislocation par  $\text{cm}^2$ . (Il va de soi que les autres causes de tensions peuvent aussi créer des dislocations.) Ces tensions ont aussi pour origine la présence d'inclusions d'inhibiteur au sein de l'édifice cristallin du dépôt<sup>19</sup>. A l'aide de la microscopie électronique<sup>19</sup> on a mesuré des densités d'inclusions de l'ordre de  $10^{17}$  par  $\text{cm}^3$ . Jan<sup>20</sup> a effectué les mêmes mesures par la diffusion des rayons X aux petits angles et a obtenu des résultats semblables.

L'ancrage des dislocations par les inclusions qui est aussi une cause d'amélioration des qualités mécaniques du métal électrodéposé a été observé pour des dépôts de cuivre effectués en présence de gélatine<sup>19, 21</sup>.

Une bonne connaissance de ces défauts s'avérerait nécessaire si l'on voulait faire la liaison entre les procédés électrolytiques, la structure cristalline et les propriétés mécaniques des échantillons étudiés. Diverses méthodes d'investigation ont été utilisées avec succès: la microscopie électronique<sup>19</sup>, la

diffraction des rayons X<sup>5, 22</sup> ou encore cette technique plus moderne qu'est l'analyse de Fourier du profil des raies de diffraction de rayons X<sup>2, 3</sup>. La microscopie électronique par transmission permet de déceler et de situer des défauts, de livrer par des méthodes de comptage, des valeurs telles que grosseur du grain ou densité de dislocations. L'analyse de Fourier permet d'obtenir une valeur plus statistique de la taille des cristallites, la surface examinée de l'échantillon étant beaucoup plus grande. Elle donne, en plus, la grandeur des microdéformations et fournit des renseignements sur la densité de certains défauts. C'est cette dernière technique que nous utiliserons, tout en vérifiant par la microscopie électronique les grandeurs obtenues par les rayons X chaque fois que ces deux méthodes se recoupent.

Il pouvait être intéressant d'appliquer ces mêmes techniques à un tout autre sujet: l'étude de la structure du nickel de Raney. Le nickel de Raney est un catalyseur obtenu généralement en attaquant un alliage Ni-Al par de la soude caustique. (E. Lieber et F. L. Morritz<sup>23</sup> ont passé en revue les divers modes de préparation.) L'aluminium est dissout et il reste un squelette de nickel, spongieux, pyrophorique. Les premières études structurales<sup>24</sup> montrèrent qu'il s'agissait d'un corps cristallisé (cubique faces centrées); les diamètres des cristallites estimés d'après la largeur des raies de diffraction étaient inférieurs à 100 Å.

Topley a montré le premier<sup>25</sup> que la vitesse de réaction en présence d'un catalyseur hétérogène (catalyse de contact) était proportionnelle à la surface du catalyseur.

En fait, trois facteurs expliquent cette relation: 1. le facteur géométrique<sup>26</sup>; 2. le facteur électronique<sup>27</sup> et 3. les imperfections de la surface<sup>28</sup>. Le premier, étudié tout d'abord par Beeck<sup>29</sup>, lie l'activité au paramètre du réseau de la surface de contact. A l'appui de cette thèse, on a montré récemment sur des monocristaux<sup>30, 31</sup> la différence d'activité catalytique des différentes faces cristallines. Le facteur électronique mis en premier lieu en évidence par Couper et Eley<sup>32</sup> et par Dowden et Reynolds<sup>33</sup> tient à l'état de remplissage de la bande *d* du cristal. La chemisorption ou formation d'une liaison covalente entre le catalyseur et la molécule de gaz capable de céder des électrons, est facilitée par l'existence d'une bande *d* non complète, ce qui implique un métal de transition. Les effets des imperfections sont dus à l'état de la surface: marches, dislocations vis, pouvant agir comme centres actifs de catalyse.

Si l'on admet cette proportionnalité entre la surface active du catalyseur et la vitesse de réaction en présence de ce catalyseur, il semble raisonnable de chercher quelle pourrait être la relation entre la grosseur du grain et la vitesse de réaction.

Des études de grosseur de grains de catalyseurs avaient été entreprises sur des gels d'alumine par Jellinek et Fankuchen<sup>34</sup> par la diffusion des rayons X aux petits angles. D'autre part l'influence de la dimension des cristallites sur l'activité de catalyseurs de nickel a été examinée par Ishikawa<sup>35</sup>, la grosseur des grains étant déterminée

par la formule de Scherrer. Mais il semble fort probable que l'analyse de Fourier des raies de diffraction de rayons X n'ait pas encore été appliquée à des catalyseurs.

### 1.3 Analyse de Fourier du profil des raies de diffraction de rayons X

L'influence de la grosseur du grain sur la largeur des raies de diffraction est connue depuis fort longtemps<sup>36</sup>. D'autres facteurs influencent aussi la forme des réflexions de Debye-Scherrer: la densité de macles, la densité de défauts d'empilement, la grandeur des microdéformations. Les premiers essais d'estimation d'une probabilité de défauts d'empilement par une méthode de rayons X ont été effectués par Barrett<sup>37</sup>. L'analyse théorique rigoureuse de ce problème a été faite par Paterson<sup>38</sup>. Mais, en plus de l'élargissement structural proprement dit, il en existe un autre, dû aux effets instrumentaux<sup>3</sup> cette fois-ci: dimension de la source de rayons X, échantillon plat, divergence verticale du rayonnement, absorption du rayonnement par l'échantillon, largeur de la fenêtre d'entrée du compteur, mauvais alignement du dispositif<sup>39</sup>.

Il fallait donc, avant d'élaborer une théorie exacte de l'influence des divers défauts sur la forme des raies de diffraction, être capable d'éliminer l'influence de ces effets instrumentaux. La méthode rigoureuses nous en a été fournie par Stokes<sup>40</sup>. Il a montré que le profil de la raie à analyser était le résultat de la convolution des fonctions décrivant, l'une le profil dû aux effets structuraux, l'autre celui dû aux facteurs instrumentaux. Or, on sait qu'à la convolution de deux fonctions correspond la multiplication de leurs transformées de Fourier. D'autre part, on obtient expérimentalement la raie élargie par les facteurs instrumentaux seuls en enregistrant un diagramme du même échantillon recuit de telle manière que les effets structuraux soient négligeables. Donc, si  $AC_n$  et  $BC_n$  sont les coefficients de Fourier de la réflexion à analyser et  $AA_n$  et  $BA_n$  les mêmes coefficients de la raie recuite, Stokes a montré que les coefficients  $A_n$  et  $B_n$  de la fonction exprimant les effets structuraux seuls sont donnés par:

$$B_n = \frac{(AA_n)(AC_n) + (BA_n)(BC_n)}{(AA_n)^2 + (BA_n)^2}$$

$$A_n = \frac{(BC_n)(AA_n) - (AC_n)(BA_n)}{(AA_n)^2 + (BA_n)^2}$$

Connaissant ces coefficients de Fourier, on peut par une transformation obtenir le profil de la raie corrigée. Mais il semble plus avantageux d'entreprendre l'étude structurale à partir de ces mêmes coefficients. Les premiers travaux effectués dans ce sens le furent par Stokes et Wilson<sup>41</sup>, Bertault<sup>42</sup>, Warren et Averbach<sup>43</sup>. Cette méthode a été développée principalement par Warren et ses

collaborateurs <sup>44, 45, 46</sup>. Elle a été récemment revue par Warren <sup>1</sup>, et l'on utilisera les notations de cet exposé dans la suite de la présente étude.

Nous pouvons exprimer la puissance diffractée par unité de longueur du cône de diffraction d'un diagramme de Debye-Scherrer (l'élargissement instrumental ayant été préalablement déduit par la méthode de Stokes <sup>40</sup>) par une série de Fourier aux coefficients  $A_n$  et  $B_n$  :

$$P'_{2\theta} = \frac{G(u+b)}{|b'_3|} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \left\{ A_n \cos 2\pi n (h'_3 - l' - \delta) + B_n \sin 2\pi n (h'_3 - l' - \delta) \right\} \quad (1)$$

Les symboles de cette relation sont définis comme suit :

$G$  : fonction de l'angle de diffraction  $\theta$

$$G = \frac{K f^2 (1 + \cos^2 2\theta)}{\sin^2 \theta}$$

où  $f(\theta)$  est le facteur de diffusion atomique tiré des « International Tables for X-Ray Crystallography » et  $K$  est une grandeur pratiquement constante pour une raie de diffraction donnée.

$u + b$  : nombre total de réflexions participant à la formation d'une raie de Debye-Scherrer  $hkl$ .

$b$  : réflexions affectées par la présence de défauts.

$u$  : réflexions non affectées par la présence de défauts.

$n$  : harmonique de Fourier.

$l/|b'_3| = |a'_3|$  : période fictive utilisée lors du calcul des coefficients de Fourier, déterminée par la largeur de la raie entre les deux points où elle émerge du bruit de fond.

$\delta$  : déplacement du pic dû à la présence de défauts d'empilement <sup>40</sup>.

$h'_3 = 2 |a'_3| \sin \theta / \lambda$  und  $|a'_3| / l' = |a_3| / l = a / l_0$ ;  
 $l_0 = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$

où :

$l$  : ordre de la réflexion (la raie  $hkl$  est considérée comme une réflexion  $00l$  d'une cellule orthorhombique équivalente).

$|a_3|$  : dimension d'une cellule unitaire dans la direction perpendiculaire aux plans réflecteurs  $(00l)$ .

$a$  : pour le système cubique, arête du cube unité.

Si nous décrivons le cristal en termes de colonnes de cellules unitaires perpendiculaires aux plans réflecteurs, et si nous introduisons la distance  $L = n |a'_3| = n / |b'_3|$  mesurée le long d'une colonne, le coefficient des cosinus a la valeur suivante :

$$A_L = \frac{N_L}{N_3} \langle \cos 2\pi l_0 L \varepsilon_L / a \rangle \quad (2)$$

$N_L$  est le nombre moyen des paires de cellules distantes de  $L$  dans une colonne du domaine cohérent, alors que  $N_3$  est le nombre de cellules par colonne. La moyenne, indiquée par les crochets, est prise sur toutes les paires de cellules distantes de  $L$  dans chaque colonne du petit cristal.  $\varepsilon_L$  est la composante de la déformation le long d'une colonne, prise en moyenne sur la distance  $L$  de cette colonne, et vaut  $\Delta L / L$ .

Le coefficient  $A_L$  peut donc être considéré comme le produit d'un coefficient « grandeur des particules » ( $N_L / N_3 = A_L^p$ ) et d'un coefficient « distorsion » (le terme entre crochets). Pour de petites valeurs de  $l_0$  et de  $L$  le cosinus peut être développé en série et (2) devient :

$$A_L = \frac{N_L}{N_3} (1 - 2\pi^2 l_0^2 \left(\frac{L}{a}\right)^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle) \quad (3)$$

Dans le cas probable où les déformations sont distribuées selon une loi gaussienne il est avantageux de prendre le logarithme de  $A_L$ , soit :

$$\begin{aligned} \ln A_L &= \ln \frac{N_L}{N_3} + \ln (1 - 2\pi^2 l_0^2 \left(\frac{L}{a}\right)^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle) \\ &= \ln \frac{N_L}{N_3} - 2\pi^2 l_0^2 \left(\frac{L}{a}\right)^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle \end{aligned} \quad (3a)$$

En effet, dans ce cas,  $\langle \cos 2\pi l_0 \frac{L}{a} \varepsilon_L \rangle =$

$$= \exp \left[ - 2\pi^2 l_0^2 \left(\frac{L}{a}\right)^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle \right] \text{ mais (3a) reste}$$

valable en toute généralité pour de petites valeurs de  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ , de  $L$  et de  $l_0$ .

Il est maintenant possible de séparer l'élargissement des raies dû aux déformations, en procédant comme suit : si l'on reporte  $\ln A_L (l_0)$  en fonction de  $l_0^2$  pour différentes valeurs de  $L$  on doit obtenir une droite. L'intersection de celle-ci avec l'ordonnée donne la valeur  $A_L^p$ .

Si l'on ne dispose que de deux ordres d'une réflexion  $h_1 k_1 l_1$ , par exemple 111 et 222, ou 200 et 400, cette extrapolation linéaire des valeurs  $A_L$ , en fonction de  $l_0^2$  semble être le meilleur traitement physique<sup>44</sup>.

Disposant de la valeur de  $A_L^P$ , nous pouvons calculer les déformations pour différentes valeurs de  $L$ :

$$\langle \epsilon_L \rangle^{1/2} = \left\{ \ln \left( \frac{A_L^P}{A_L} \right) \right\}^{1/2} \frac{a}{l_0 \sqrt{2} \pi} \frac{1}{L} \quad (4)$$

La grandeur des blocs de diffraction cohérente s'obtient à partir de  $A_L^P$ . Bertaut<sup>42</sup> a montré que :

$$-\left( \frac{dA_L^P}{dL} \right)_{L \rightarrow 0} = \frac{1}{\langle D \rangle_{eff}} \quad (5)$$

Cette dimension effective des particules  $\langle D \rangle_{eff}$  inclut l'effet des domaines cohérents, des défauts d'empilement et des macles (probabilité de trouver un défaut d'empilement entre 2 plans (111) :  $\alpha$ ; probabilité de trouver une macle :  $\beta$ ) :

$$\frac{1}{\langle D \rangle_{eff 111}} = \frac{1}{\langle D \rangle_{111}} + \frac{1.5 \alpha + \beta}{a} \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (6)$$

Dans (1) la série des cosinus a un maximum en  $h'_3 - l' - \delta$  ce qui déplace le pic de la raie de  $\Delta h'_3 = \delta$ . Expriment  $\delta$  par sa valeur qui est fonction de la présence de défauts d'empilement et combinant les résultats des deux réflexions 111 et 200 on peut écrire :

$$\Delta(2\theta_{200}^o - 2\theta_{111}^o) = \frac{-45 \sqrt{3} \alpha}{\pi^2} (tg \theta_{200} + 1/2 tg \theta_{111}) \quad (7)$$

où  $\Delta(2\theta^o)$  représente la différence angulaire entre le pic de la raie recuite et celui de la raie non recuite. Le recuit élimine les défauts d'empilement de l'échantillon. La réflexion 111 est déplacée par les défauts d'empilement vers les grands angles alors que la réflexion 200 l'est vers les petits angles, les deux effets s'additionnant, il y a compensation partielle pour un mauvais positionnement de l'échantillon et pour des variations du paramètre du réseau dues aux divers traitements. Le coefficient des sinus est directement proportionnel à la probabilité de macle. Ces défauts engendrent donc une asymétrie des raies :

$$B_n \sim \frac{\beta}{\sqrt{3}} \frac{b}{u+b}$$

Il existe plusieurs méthodes pour calculer  $\beta$ . La plus récente, due à Cohen et Wagner<sup>47</sup>, évalue l'asymétrie de la raie en mesurant le déplacement de son centre de gravité ( $\Delta CG$ ) par rapport à son sommet :

$$\Delta CG (^o 2\theta) = (\pm) \frac{360 \ln 2}{\pi^2 \sqrt{3}} \frac{b}{u+b} \beta tg \theta \quad (8)$$

(le signe ( $\pm$ ) dépend de la raie envisagée). Ce qui nous donne pour les raies 111 et 200 :

$$\Delta CG (^o 2\theta)_{111} - \Delta CG (^o 2\theta)_{200} = \frac{\beta (11 tg \theta_{111} + 14.6 tg \theta_{200})}{\beta (11 tg \theta_{111} + 14.6 tg \theta_{200})} \quad (9)$$

En combinant ainsi les résultats des deux premières réflexions, les effets du doublet  $K\alpha_1\alpha_2$  et du chevauchement des raies sont fortement atténués.

#### 1.4 Calcul des coefficients de Fourier

La fonction à analyser  $P'_{2\theta}$  est donnée par un enregistrement sur lequel on peut mesurer des valeurs discrètes  $P'_v$  suivant des intervalles réguliers  $\theta_v$  compris entre  $\theta_{min}$  et  $\theta_{max}$ . Les coefficients de Fourier sont calculés à partir de (1), après avoir, dans une étape préalable, divisé les ordonnées par le facteur angulaire  $(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta$  et par le carré du facteur de diffusion atomique  $f$ . Dans (1),  $h'_3 - l' = 2 |a'_3| / \lambda (\sin \theta - \sin \theta_0)$ ,  $\theta_0$  correspondant au centre de gravité de la raie. Comme la position du centre de gravité a une grande importance et est difficile à évaluer graphiquement avec précision, on a préféré calculer d'abord la transformée en prenant l'origine au début de la raie, calculer ensuite la position du centre de gravité et, par une opération, passer des coefficients obtenus précédemment à ceux correspondant à la fonction ayant son origine au centre de gravité comme dans (1).

Pour le calcul pratique des coefficients de Fourier, on utilisera la variable  $x$  définie entre 0 et  $2\pi$  dont la valeur est :

$$x = 2\pi |a'_3| (s - s_{min})$$

où  $s = 2 \sin \theta / \lambda$ , donc  $1/(s_{max} - s_{min}) = |a'_3|$ . Les coefficients de Fourier sont calculés par sommation :

$$A_n = \frac{1}{K'} \sum_{x=0}^{x=1} P'_{2\theta}(x) \cos nx,$$

$$B_n = \frac{1}{K'} \sum_{x=0}^{x=1} P'_{2\theta}(x) \sin nx.$$

La fonction  $P'_{2\theta}$  étant donnée selon des intervalles réguliers  $\theta_v$ , il faut maintenant, pour pouvoir effectuer les sommations, la connaître selon des intervalles égaux en  $x$  ou plus simplement en  $2 \sin \theta / \lambda$ . On interpolera les valeurs  $P'_v$ , de façon à obtenir les valeurs  $P'_{2\theta}(x)$  qui obéissent à ces conditions. On peut, pour le calcul des sommes, réduire l'intervalle des sinus et cosinus de 0,  $2\pi$  à 0,  $\pi/2$  en utilisant les symétries de ces fonctions suivant le schéma de Runge<sup>48</sup>.

Il s'agit maintenant de déplacer l'origine de la fonction  $P'_{2\theta}(x)$  au centre de gravité  $x_0$  de la raie, calculé avec précision, de manière que les coefficients des sinus soient minima et ne dépen-

dent que de l'asymétrie de la raie et non du choix de l'origine : soit à effectuer le changement de  $P'(x)$  en  $P'_1(x) = P'(x - x_0)$ .

D'après Guinier<sup>48</sup>, changer l'origine dans l'espace objet revient à multiplier la transformée par un facteur de module 1 et d'argument  $x_0$ ,  $x_0$  étant égal à  $2\pi |a'_3| (s_0 - s_{\min})$ ,  $s_0 = 2 \sin \theta_0 / \lambda$ .

Les nouvelles valeurs des coefficients correspondant à la fonction ayant son origine au centre de gravité sont :

$$A'_n = A_n \cos n(-x_0) - B_n \sin n(-x_0),$$

$$B'_n = A_n \sin n(-x_0) + B_n \cos n(-x_0).$$

Ayant calculé les coefficients  $AC_n$  et  $BC_n$  de la raie à analyser et  $AA_n$  et  $BA_n$  de la raie du même échantillon recuit, on déduit l'élargissement instrumental par la méthode de Stokes<sup>40</sup>.

La suite de ces calculs a été agencée de telle façon qu'elle se prête à la programmation sur l'ordinateur IBM 1620 qui était à notre disposition. Dans une première étape, on introduit la fonction à analyser sous forme de valeurs discrètes,  $\theta_{\min}$  et  $\theta_{\max}$  et le nombre d'intervalles. On corrige ensuite les ordonnées par le facteur angulaire  $f^2 (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta$  et l'on fait correspondre à chaque ordonnée son angle correspondant. Dans une seconde phase, on calcule les coefficients de Fourier et dans une dernière étape, on effectue la correction

de Stokes. L'on obtient finalement les coefficients en fonction de  $n$  ou mieux en fonction de  $L$  ( $L$  étant égal à  $n |a'_3|$ ).

Connaissant les coefficients de Fourier  $A_{L,111}$  et  $A_{L,222}$  ainsi que  $\Delta CG$ , on est à même de calculer :

$\langle \epsilon_1^2 \rangle^{1/2}_{111}$  : « déformation quadratique moyenne prise en moyenne sur la distance  $L$  normale aux plans (111) ». Calculé d'après (4)

$\langle D \rangle_{eff 111}$  : « grandeur des blocs de diffraction cohérente » ou grandeur des cristallites déterminée par l'analyse de Fourier. Calculé d'après (5)

$\langle D \rangle_{F 111}$  : « grandeur calculée des cristallites due à la seule présence des défauts ». Défini d'après (6) de la manière suivante :

$$\langle D \rangle_{F 111} = \frac{1}{a} = \frac{(1,5 \alpha + \beta)}{4} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$\alpha$  : « probabilité de trouver un défaut d'empilement entre deux plans (111) ».  $\alpha^{-1}$  : nombre moyen de plans (111) entre deux défauts d'empilement. Calculé d'après (7)

$\beta$  : « probabilité de trouver une macule entre deux plans (111) ».  $\beta^{-1}$  : nombre moyen de plans (111) entre deux macules. Calculé d'après (9).

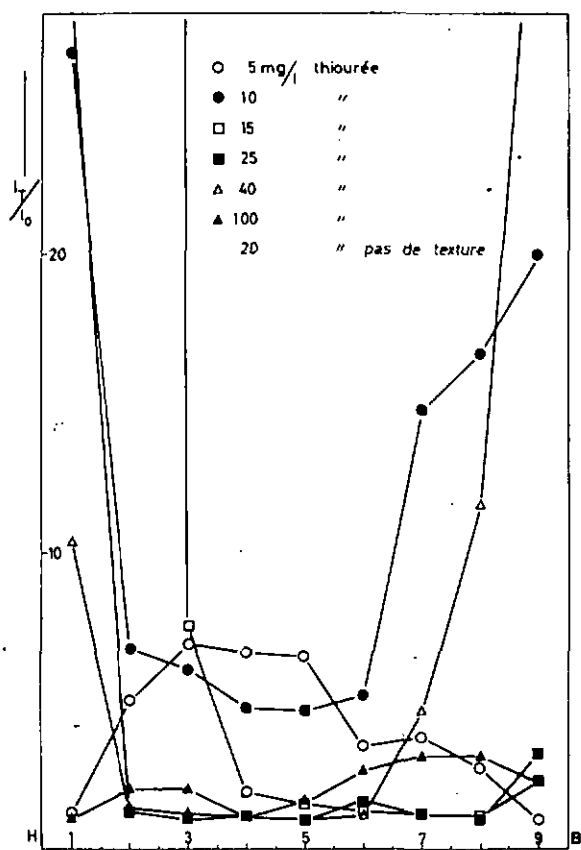


Fig. 1. Coefficient de texture [110] en fonction de la position de l'échantillon sur la cathode.

## 2. ESSAIS EXPÉRIMENTAUX

Pour tester ces techniques il semblait que le meilleur moyen était de les appliquer à trois échantillons connus, différents, et en plus de faire subir à ces dépôts des traitements thermiques afin de faire varier la grosseur du grain et les microtensions.

### 2.1 Aspect expérimental et résultats

On a analysé trois dépôts déjà étudiés au microscope électronique par Steinemann et Hintermann<sup>19</sup> : un cuivre déposé dans un bain alcalin (le dixième dépôt de Steinemann et Hintermann), deux autres échantillons déposés dans un bain acide en présence de respectivement, 80 et 200 mg/l de gélatine (les sixièmes et septièmes dépôts de Steinemann et Hintermann). Les échantillons ont été recuits 1 heure à des températures variant entre 100 et 750° C. Après avoir été portées aux températures de recuit, les préparations ont été laissées refroidir lentement sous vide.

Nous avons calculé la taille des blocs de diffraction cohérente  $\langle D \rangle_{eff\ 111}$  et la déformation quadratique moyenne  $\langle \varepsilon_{1,2} \rangle^{1/2}_{111}$ . Celle-ci décroît pour de grands L (exemple figures 5 et 6); McKeehan et Warren expliquent cette décroissance par le fait que, pour de grands L, il n'y a plus de contribution des petits domaines proches des défauts pour lesquels la déformation est la plus forte.

On n'a pas mesuré de déplacement du pic des raies 111 et 200, indiquant par là l'absence de défauts d'empilement. Les macles sont présentes, elles étaient déjà mises en évidence par la microscopie électronique<sup>19</sup>. Leur probabilité, calculée par la méthode de Cohen et Wagner<sup>47</sup>, est pourtant faible, soit 0,002 pour le dépôt effectué en présence de 80 mg/l de gélatine et 0,006 pour le dépôt contenant 200 mg/l d'inhibiteur. On a calculé la grandeur des cristallites due à la présence de ces défauts  $\langle D \rangle_{F\ 111}$ . Elle est de 4150 Å pour le premier et de 1050 Å pour le second échantillon. Au contraire de ce qui se passe pour les métaux écrouis, la petite taille des blocs de diffraction cohérente n'est pas due à ce genre de défauts. Tenant compte du fait que la distorsion élastique due aux inclusions tombe comme  $1/r^3$  et celle due aux dislocations comme  $1/r$ , on peut penser que  $\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$  est surtout dû aux dislocations. En faisant d'autre part l'hypothèse que ces dernières ont une séparation maximale et une interaction minimale, on peut, à partir des déformations, calculer une densité de dislocations par la formule de Williamson et Smallman<sup>50</sup>

$$\varepsilon_{ms} = \frac{16 \langle \varepsilon_{50}^2 \rangle}{b^2}$$

où  $b$  est le vecteur de Burgers de la dislocation ( $a/2 [110]$ ).

Les diverses grandeurs obtenues ont été résumées sur le tableau No 1. En supposant une répartition isotrope des déformations, on peut calculer, à partir de la distorsion, l'énergie emmagasinée, par la formule de Faulkner<sup>51</sup>:

$$V = \frac{15 E}{2(3 - 4\nu + 8\nu^2)} \langle \varepsilon^2 \rangle$$

où  $E$  est le module d'Young dans la direction  $[hkl]$  de la déformation et  $\nu$  le nombre de Poisson correspondant.

La déformation quadratique moyenne  $\langle \varepsilon_{1,2} \rangle^{1/2}$  est une composante normale aux plans réflecteurs, prise en moyenne sur une longueur  $L$  et élevée au carré, dont on prend la moyenne pour chaque région de l'échantillon. D'après McKeehan et Warren<sup>44</sup>, on obtiendrait la véritable valeur de la déformation pour un  $L$  petit. On a donc choisi de calculer  $V$  pour  $L = 20$  Å, valeur qui semblait assez petite pour satisfaire à cette condition, mais assez grande pour que  $\langle \varepsilon_{1,2} \rangle^{1/2}$  puisse être donné avec précision. Ces valeurs de  $V$  en fonction de  $T_r$  ont été calculées pour le cuivre électro-déposé dans un bain alcalin et reportées sur la figure 1. La valeur trouvée pour  $V$  à 20°C : 0,14 cal/g, est en bon accord avec les mesures calorimétriques. Les trois dépôts ont été étudiés au microscope électronique. Les préparations ont été amincies électrolytiquement, perpendiculairement à la direction de croissance des cristaux dans un bain acide phosphorique-alcools. Elles ont été examinées par transmission au microscope électronique Siemens Elmiscope I à des grossissements variant entre 22 000 et 160 000 fois, sous des tensions de 80 kV. La façon de procéder a été décrite dans<sup>19</sup>. La méthode élaborée par Braun<sup>52</sup>, qui lie le volume moyen des grains  $\bar{V}$  à leur disposition linéaire moyenne  $\bar{L}$  mesurée sur les clichés par la relation  $\bar{V} = 1,88 \bar{L}^3$  a été utilisée pour déterminer le diamètre moyen des grains.

Les valeurs obtenues ont été comparées aux résultats livrés par l'analyse de Fourier sur le tableau No 1. Sur le même tableau, on a encore indiqué les valeurs de la densité de dislocation  $\varepsilon_{dl}$  tirées de<sup>19</sup> en regard de la même grandeur obtenue par la formule de Williamson et Smallman  $\varepsilon_{ms}$ . On remarque que la taille des blocs cohérents est généralement plus faible que la grandeur du grain livrée par la microscopie électronique. Cela provient du fait que l'on mesure deux grandeurs apparentées mais non identiques; d'une part une distance de cohérence dans la direction  $[111]$ , de l'autre un diamètre moyen des cristallites. En outre, les domaines cohérents ne sont pas seulement limités par les joints de grain, mais aussi par l'existence d'une sous-structure due principalement aux défauts de croissance. Quant à la valeur  $\varepsilon_{ms}$  elle semble en bon accord avec les estimations de la microscopie électronique.

Ces premiers essais auront donc permis de constater que les grandeurs obtenues par l'analyse de Fourier correspondent à des réalités physiques et

	Conc. gélatine (mg/l)	Température de recuit 1 h. (°C)	$\langle D \rangle_{eff\ 111}$ (Å)	Dim. cristal. micr. él. (Å)	$\langle D \rangle_{F\ 111}$ (Å)	$\beta$	$\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}_{111}$ (‰)	$\varepsilon_{ms}$ rayons X (cm <sup>-2</sup> )	$\varepsilon_{dl}$ micr. él. (cm <sup>-2</sup> )
Bain alcalin		frais	800	1400	—		0,205	1,65.10 <sup>11</sup>	3.10 <sup>10</sup>
		200	800	1400	—		0,115	0,32.10 <sup>11</sup>	—
Bain acide + inhibiteur	80	frais	250	680	4150	0,002	0,310	2,2.10 <sup>11</sup>	2,10 <sup>11</sup>
	80	175	400	720	4150	0,002	0,260	—	—
	200	frais	360	810	1050	0,006	0,180	0,8.10 <sup>11</sup>	2,10 <sup>11</sup>

Tableau No 1. Résultats de l'analyse de Fourier de raies de diffraction de rayons X de dépôts de cuivre comparés aux valeurs livrées par la microscopie électronique.

que ces méthodes peuvent être appliquées à l'étude de dépôts galvaniques. En outre, en plus des valeurs telles que tailles des blocs de diffraction cohérente, microdéformations, densité de défauts, on est à même de donner deux grandeurs importantes : la densité de dislocations et l'énergie emmagasinée, complétant par là l'image structurale du dépôt étudié.

## 2.2 Essais de reproductibilité

Les comparaisons rayons X - microscope électronique montraient déjà la validité de cette étude. Un complément utile s'avérait être la connaissance des limites de reproductibilité de cette méthode. Pour ce faire, on a pris un échantillon (un dépôt de cuivre) et l'on a effectué cinq fois les opérations suivantes : serrer l'échantillon dans le porte-échantillon, opérer la diffraction, mesurer les ordonnées  $P_{\nu}$  selon des intervalles égaux à l'aide d'un pantographe, calculer les transformées de Fourier et effectuer la correction de Stokes sur l'ordinateur électronique IBM 1620, séparer graphiquement l'effet de taille de l'effet de déformation, calculer les grandeurs  $\langle D \rangle_{eff\ 111}$  (taille des blocs de diffraction cohérente,  $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}_{111}$  (déformation quadratique moyenne) et  $\langle D \rangle_{F\ 111}$  (taille des cristallites due à la seule présence des défauts). L'écart maximum et l'erreur moyenne ont été calculés pour ces diverses grandeurs et reportés sur le tableau No 2.

	$\langle D \rangle_{eff\ 111}$	$\langle \epsilon^2_{20} \rangle^{1/2}_{111}$	$\langle \epsilon^2_{50} \rangle^{1/2}_{111}$	$\langle \epsilon^2_{100} \rangle^{1/2}_{111}$	$\langle D \rangle_{F\ 111}$
Écart maximum	± 5 %	± 3 %	± 5 %	± 6 %	± 5 %
Erreur quadratique moyenne	± 2,5 %	± 1,3 %	± 1,7 %	± 2,4 %	± 2,6 %

Tableau No 2. Essais de reproductibilité.

Ce tableau révèle un fait important, un écart de 10 % entre deux mesures différentes ne peut être regardé comme significatif d'une différence physique.

## 3. APPLICATION A L'ÉTUDE STRUCTURALE DU CUIVRE ÉLECTRODÉPOSÉ EN PRÉSENCE DE THIOURÉE

Les techniques expérimentales étant mises au point, il était intéressant de les appliquer à l'examen approfondi de l'influence d'un inhibiteur, à diverses concentrations, la thiourée cette fois-ci, sur les différents paramètres directement et indirectement mesurables par l'analyse de Fourier et d'essayer de lier ces observations à la mesure d'une grandeur mécanique : la dureté.

## 3.1 Electrodeposition et préparation des échantillons

Les dépôts, de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, ont été effectués sur des feuilles de cuivre laminé, préalablement recuites, de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La cellule utilisée pour l'électrodeposition était de forme cylindrique, à cathode rotative. Ses dimensions étaient :

*cathode* : diamètre 40 mm, hauteur : 100 mm, hauteur effective \* 82 mm ;

*anode* : diamètre 80 mm, hauteur : 100 mm. Cette cellule a été étudiée spécialement pour avoir une bonne reproductibilité des paramètres suivants : *i* : densité de courant, *T* : température, *G* : géométrie, *A* : agitation, qui ont été tenus constants pour le dépôt de cette étude.

Sept dépôts ont été effectués, en utilisant la thiourée comme inhibiteur aux concentrations suivantes : 5, 10, 15, 20, 25, 40 et 100 mg/l ; ces chiffres indiquent la concentration avant l'électrodeposition.

La composition du bain, constante pour les sept dépôts, était : 1 n  $\text{CuSO}_4$ , 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; les autres valeurs constantes étaient *i* : 28 mA/cm<sup>2</sup> et *T* : 22° C.

Afin de conserver les dépôts frais jusqu'à l'examen, ils étaient plongés dans de l'azote liquide immédiatement après l'électrodeposition et conservés ainsi jusqu'à la diffraction. Les échantillons ont été examinés après avoir été recuits une heure sous vide aux températures suivantes : 100, 175, 250, 350, 450 et 550° C.

## 3.2 Etude et influence de la texture

La plupart des dépôts présentaient une texture, que l'on a étudié à l'aide d'un goniomètre à réflexion sur la surface de l'échantillon du type de Schultz<sup>53</sup>, avec les modifications apportées par Chernock et Beck<sup>54</sup>. L'emploi de cet instrument présente l'avantage de ne point requérir de corrections d'absorption pour chaque position de l'échantillon. Le coefficient de texture a été défini comme le rapport de l'intensité à l'angle de texture sur l'intensité échantillon horizontal.

Pour un cuivre déposé en présence d'un fort inhibiteur, on devrait d'après Pangarov<sup>55</sup> avoir une texture [110]. C'est en effet ce que l'on observe, bien que pour certains échantillons apparaisse en plus une texture [311] et même [211].

\* Hauteur de la feuille de cuivre sur laquelle est effectué le dépôt.

On a tout d'abord étudié l'intensité de la texture en fonction de l'endroit de la cathode où a été prélevé l'échantillon (fig. 1). On remarque immédiatement que le coefficient de texture varie fortement du haut en bas de la cathode. Pour 5 mg/l d'inhibiteur l'intensité maximum est au centre, pour 10 et 15 mg/l en haut, à 20 mg/l il n'y a pas de texture, pour 25 mg/l on a un coefficient uniforme, quant à 40 et 100 mg/l la texture la plus forte

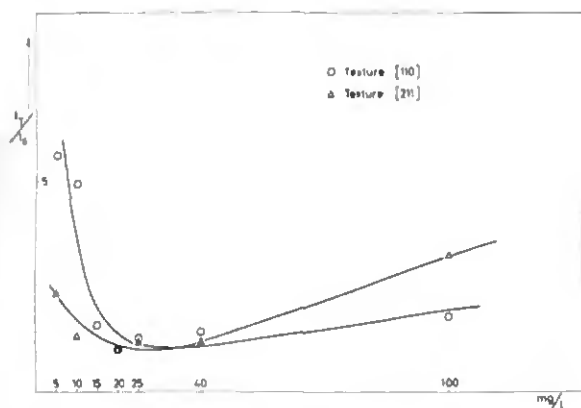


Fig. 2. Coefficients de texture [110] et [211] en fonction de la concentration en inhibiteur.

est au bas de la cathode. Ce qui montre qu'à certaines concentrations l'inhibiteur agit avec plus d'efficacité à certains endroits.

Du point de vue pratique, et c'est la raison pour laquelle on a effectué ces mesures, ceci a permis de choisir les préparations qui seront soumises à l'analyse de Fourier, dans la région centrale où la texture est constante et minimum pour la plupart des échantillons. Sur la figure 2, on a reporté ce coefficient de texture « central » en fonction de la densité de thiourée.

### 3.3 Méthodes de diffraction

L'enregistrement des diagrammes a été effectué à l'aide d'un diffractographe Philips en utilisant un compteur proportionnel. On a utilisé la radiation  $\text{CoK}\alpha$  (tension 30 kV, courant 10 mA) avec filtre de fer, ce qui permettait d'éliminer la fluorescence du cuivre de l'échantillon. La fente d'ouverture à la sortie du tube de rayons X était de  $1^\circ$ , alors que le diaphragme à l'entrée du compteur était de 0,2 mm. La vitesse du goniomètre a été choisie de  $\frac{1}{4}$  de degrés  $2\theta$  par minute.

Les préparations étaient tenues dans un porte-échantillon en acier inoxydable qui était placé dans le four avec le dépôt lors du recuit, de telle manière

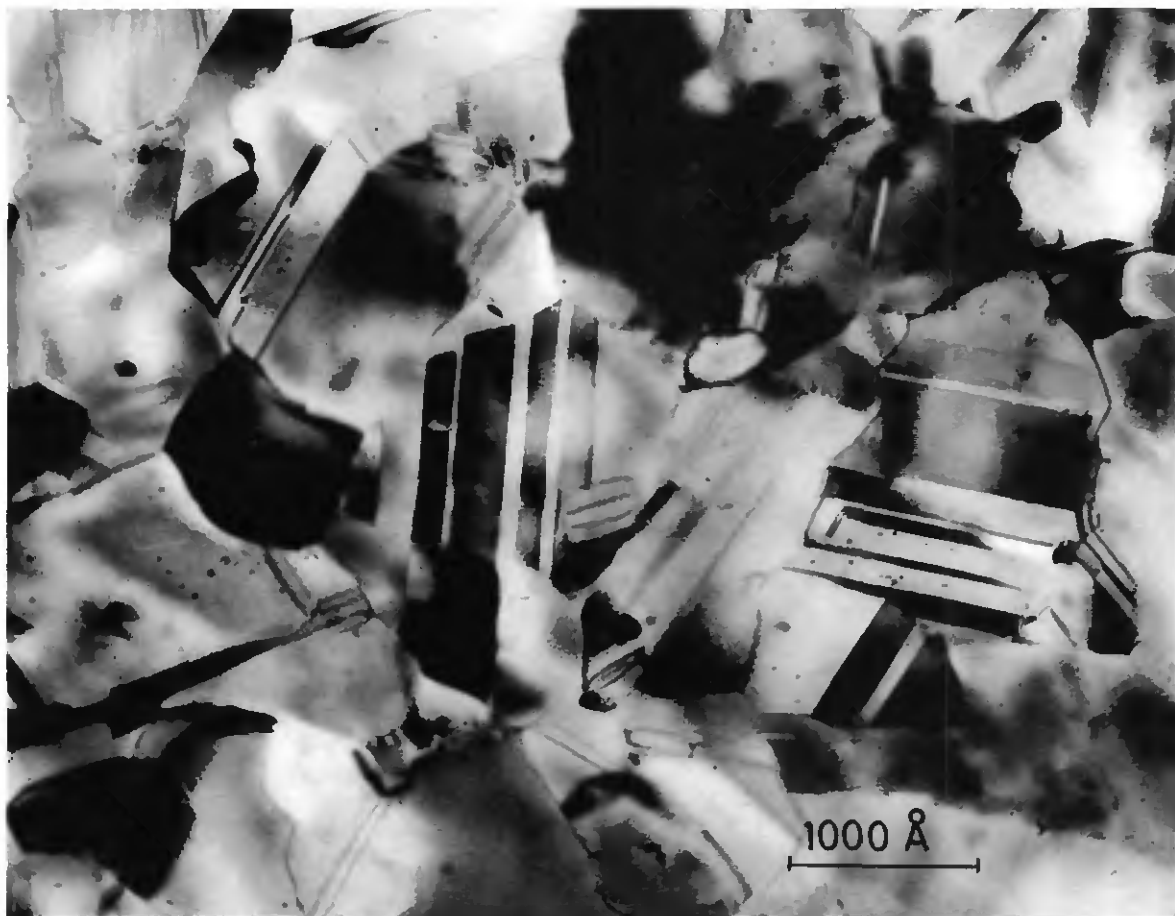


Fig. 3. Dépôt de cuivre obtenu dans un bain acide contenant un inhibiteur : la thiourée (10 mg/l).

que les conditions lors de la prise des différents diagrammes soient reproductibles. Le bruit de fond a été enregistré en avant et en arrière des raies recuites à 550° C, dans les mêmes conditions que pour le diagramme lui-même et déduit pour chacun.

Pour effectuer la correction de Stokes, on a utilisé comme standard la raie recuite à 550° C. Pour détecter s'il ne s'opérait pas un recuit des échantillons à la température ambiante, on a fait une diffraction à environ -160° C, les préparations ayant été préalablement conservées sous azote liquide. On a utilisé pour cela un appareillage analogue à celui de Wagner<sup>56</sup>. Les échantillons étaient placés dans un cylindre de verre organique ; à l'intérieur de celui-ci se trouve un porte-échantillon creux dans lequel entre de l'azote liquide, le liquide à ébullition sortant de cette cavité est conduit au-dessus de l'échantillon dans une première enceinte fermée par du mylar, ce qui a pour but de minimiser les gradients de température et le givrage. Autour de cette première enceinte, s'en trouve une seconde, close aussi par du mylar, dans laquelle passe un courant d'azote sec à température ambiante, empêchant le givrage sur la première membrane. Des essais ont montré que le mylar n'influait ni la largeur ni la forme des raies.

### 3.4 Résultats

#### 3.4.1. Etude préalable au microscope électronique

La microscopie électronique donnant une image plus qualitative du métal étudié, il était intéressant de faire précéder les résultats de l'analyse de Fourier par une description des divers dépôts faits sur la base de micrographies électroniques.

Le dépôt à 5 mg/l de thiourée a de grands grains divisés par des sous-joints et des macles. Il ressemble beaucoup aux cuivres électrodéposés dans des bains acides sans additifs. On y remarque des inclusions d'inhibiteur le plus souvent disposées en chaînes. La grosseur du grain, mesurée par la méthode de Braun, est de 1500 Å. Avec 10 mg/l on obtient un dépôt à grains ronds, petits (620 Å), plus homogène aussi (fig. 3). Les inclusions, nombreuses, sont aussi réparties plus statistiquement. Le cuivre électrodéposé en présence de 15 mg/l de thiourée est assez différent de ceux de cette série. Les grains sont allongés dans une direction préférentielle. On remarque des cordons d'inclusions disposées dans la direction du grand axe des grains. Les macles ne sont pas réparties unifor-

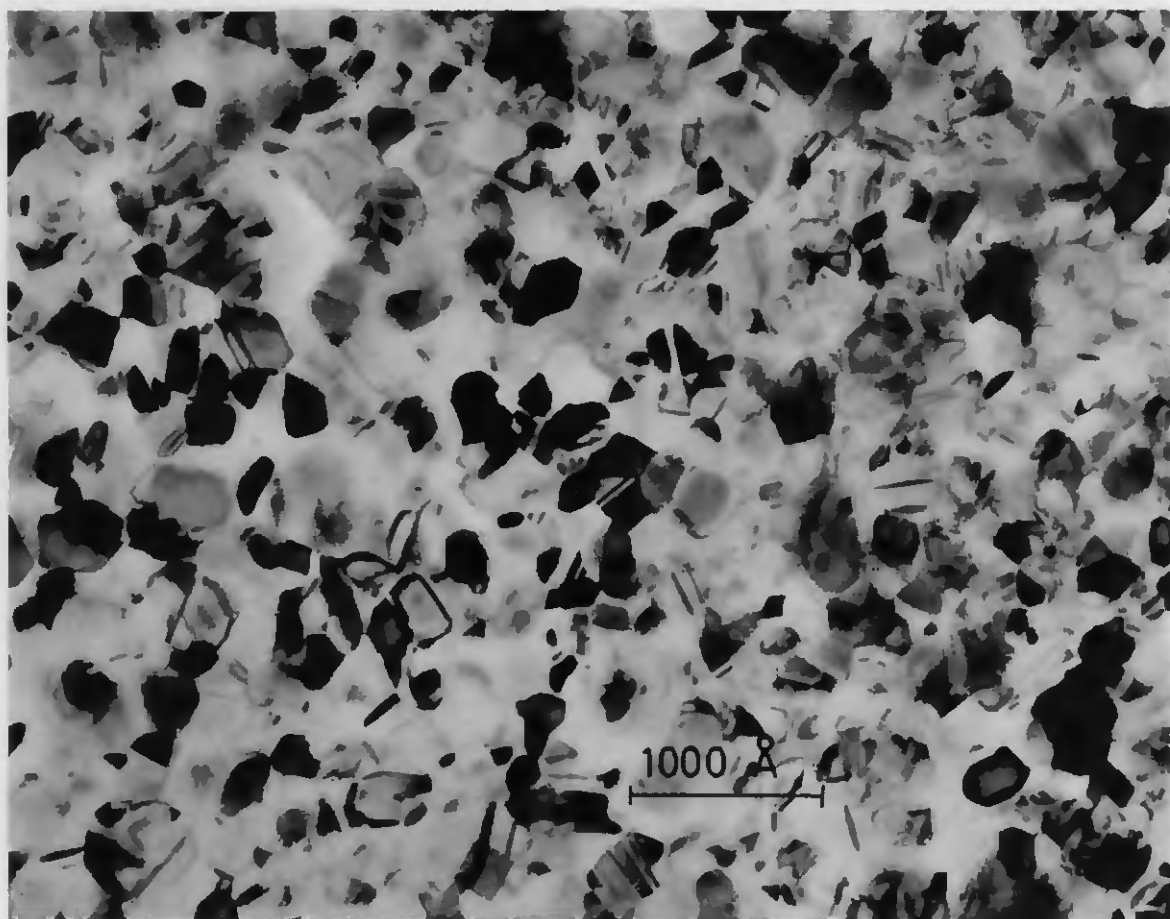


Fig. 4. Idem que pour la figure 3 (20 mg/l).

mément dans le dépôt, certains endroits en présentent beaucoup et l'échantillon, à ce moment, ressemble beaucoup au précédent, d'autres parties n'en ont presque pas. La grosseur du grain est de 990 Å. Le dépôt à 20 mg/l de thiourée est à grains ronds, très petits (250 Å); et très homogène (fig. 4). Le suivant (25 mg/l d'inhibiteur) est semblable au précédent, mais avec un grain plus gros, 470 Å. L'aspect du dépôt à 40 mg/l de thiourée est assez analogue à celui de 10 mg/l, toutefois il présente une structure plus dispersée. Le grain est de même dimension : 615 Å. Avec 100 mg/l d'inhibiteur, on est en présence d'un dépôt à grains petits, dont le diamètre est difficilement estimable, environ 350 Å, la micrographie montre une structure en aiguilles.

En résumé, on se trouve devant deux extrêmes, 5 et 100 mg/l, une mesure perturbée : 15 mg/l et une série de dépôts, assez homogènes, entre 10 et 40 mg/l de thiourée, avec un affinement marqué du grain dans la région 20 à 25 mg/l d'inhibiteur.

### 3.4.2. Déformations

Les déformations ont été calculées en fonction de L pour les sept dépôts (deux exemples en sont donnés sur les figures 5 et 6). Elles sont fortes,

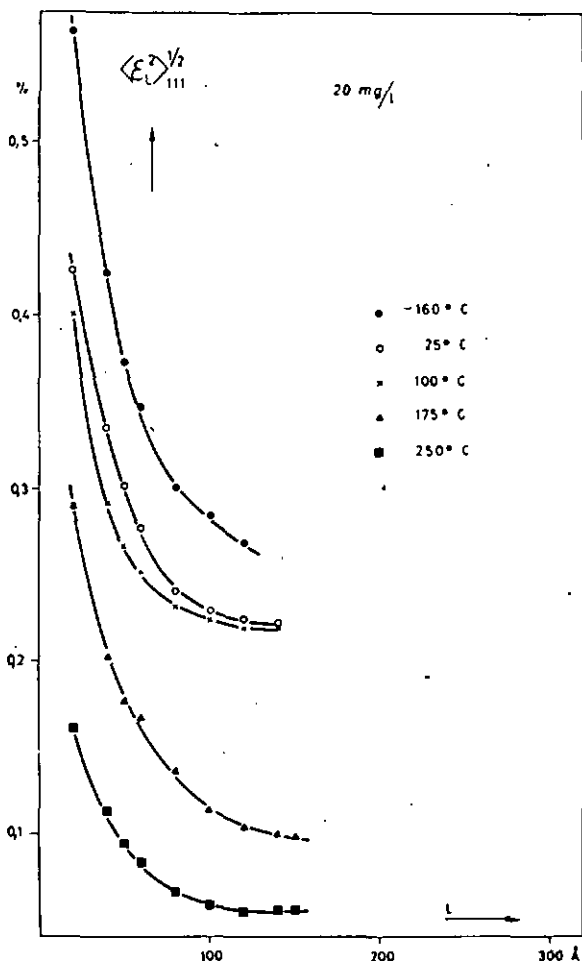


Fig. 5. Déformation quadratique moyenne  $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  prise en moyenne pour différents L et reportée en fonction de ces L pour diverses températures de recuit  $T_r$ . 20 mg/l de thiourée.

$\langle \epsilon_{70}^2 \rangle^{1/2}_{111}$ , varie entre 0,0015 et 0,0030 (fig. 7). V, l'énergie emmagasinée a été calculée à partir de  $\langle \epsilon_{20}^2 \rangle^{1/2}_{111}$  et reportée en fonction de  $T_r$  (le point à  $-160^\circ\text{C}$  indique que la diffraction a été faite à cette température) (fig. 8 à 14). En observant ces courbes, on aperçoit immédiatement que

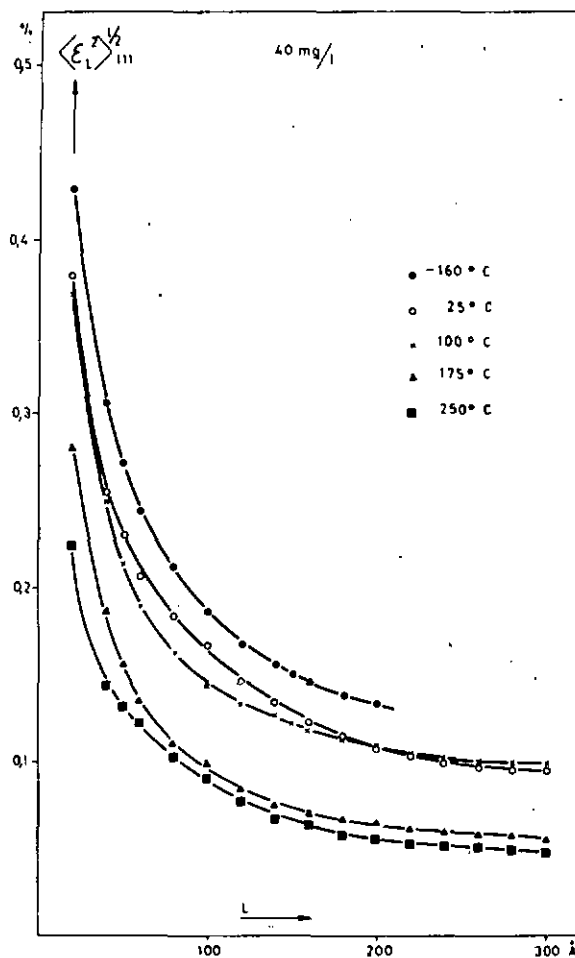


Fig. 6. Idem que pour la figure 5 (40 mg/l).

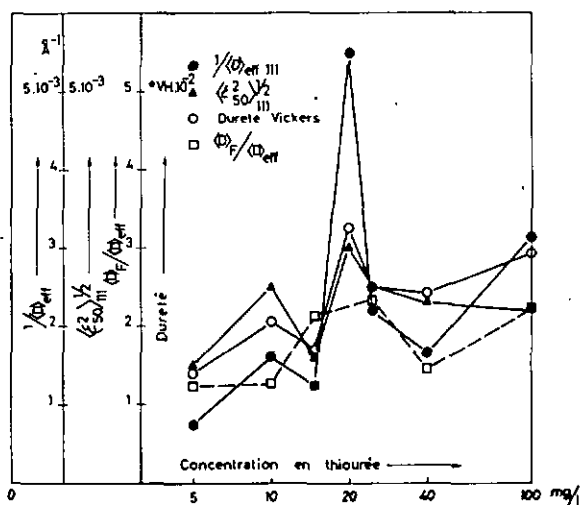


Fig. 7. Déformation quadratique moyenne  $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  inverse de la taille des blocs de diffraction cohérente  $1/\langle D \rangle_{eff 111}$ , rapport  $\langle D \rangle_r/\langle D \rangle_{eff}$  et dureté en fonction de la densité d'inhibiteur.

la libération de l'énergie emmagasinée ne se fait pas de façon parallèle pour les sept échantillons ; donc le mécanisme de recouvrement dépend de la concentration en inhibiteur qui, elle-même, influence la structure, le nombre d'impuretés ou de défauts du dépôt. De nombreux auteurs<sup>57, 58, 59</sup> ont étudié les processus de recouvrement du cuivre pur, après irradiation, écouissage, et indiquent cinq stades. Si les nombreux travaux publiés à ce sujet s'entendent sur l'énergie d'activation de ces différents stades ainsi que sur les températures auxquelles ils sont censés se passer, ils diffèrent quelque peu quant à l'interprétation cinétique du phénomène.

Le premier stade (entre 35 et 45° K) peut se caractériser par l'annihilation de paires proches (c'est-à-dire d'intersticiels immédiatement adjacents à une lacune)<sup>57, 58, 59</sup> ou, encore, par la régénération des petites zones fondues de dommage de radiation (spikes)<sup>58</sup>. Le second stade (entre -160 et -60° C) est considéré comme celui de la migration d'agglomérats de lacunes<sup>58</sup>, de la migration de doubles intersticiels<sup>59</sup>. Le troisième stade (entre -60 et 40° C) est caractérisé par la migration de doubles lacunes<sup>57</sup>, la migration d'atomes intersticiels et leur recombinaison avec des lacunes<sup>58</sup>, la migration de lacunes ou la dispersion d'agglomérats de lacunes<sup>59</sup>. Le quatrième stade (100 à 200° C) est caractérisé par tous les auteurs comme celui de la migration des lacunes isolées et leur disparition sur les joints de grain ou les dislocations. Tout comme le cinquième (~240° C) qui est unanimement regardé comme le stade de réorganisation du cristal par autodiffusion, migration des dislocations précédant ou allant de pair avec la recristallisation.

Ces informations sont résumées sur le tableau No 3 et on a essayé de comparer le recouvrement des échantillons étudiés avec le processus du cuivre pur donné par la littérature.

En fait, seuls les stades 3, 4 et 5 peuvent être observés, puisque la température du bain lors du dépôt est de 22° C. La diffraction sous azote liquide n'a pour but que d'empêcher un recouvrement à température ordinaire. Au vu des figures 8 à 14, les trois derniers stades ont été observés pour tous les dépôts. Les pourcentages indiqués sur le tableau ont été calculés d'après les courbes donnant V en fonction de T<sub>r</sub> (fig. 8 à 14), en supposant que les trois derniers stades, comme pour les libérations d'énergie emmagasinée après irradiation ou écouissage, représentent le 50 % de l'énergie emmagasinée totale. Il faut tout d'abord

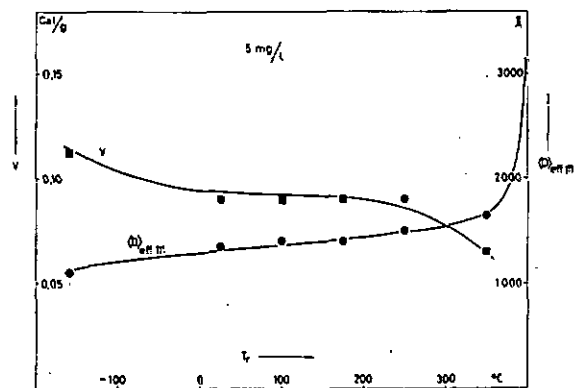


Fig. 8. Variation de la taille des blocs de diffraction cohérente  $\langle D \rangle_{eff 111}$  et de l'énergie emmagasinée V en fonction de la température de recuit T<sub>r</sub>. 5 mg/l de thiourée.

		Stade 1	Stade 2	Stade 3	Stade 4	Stade 5
Energie d'activation	<sup>58</sup>	0,1 eV	0,2 — 0,5 eV	0,72 eV	1,19 eV	2,1 eV
Intervalle de température	<sup>57</sup>	30 — 40° K	90 — 200° K	210 — 320° K	400° K	500° K
Valeurs admises pour ce travail	<sup>58</sup>	35 — 45° K	130 — 220° K — 160 à — 60° C	220 — 270° K — 60 à 40° C	370 — 470° K 100 — 200° C	500° K 240° C
Modèle	<sup>57</sup> <sup>58</sup>	annihilation de paires proches id. + régénération des « spikes »	migration d'intersticiels migration d'agglomérats de lacunes	migration de doubles lacunes migration d'intersticiels	migration de lacunes id.	autodiffusion id.
Libération de l'énergie emmagasinée après écouissage	<sup>57</sup>	0 %	40 %	30 %	10 %	10 %
Libération de l'énergie emmagasinée après irradiation	<sup>57</sup>	25 %	25 %	30 %	10 %	10 %
Libération de l'énergie emmagasinée dans le dépôt	5 mg/l 10 mg/l 15 mg/l 20 mg/l 25 mg/l 40 mg/l 100 mg/l			25 % 20 % 25 % 25 % 18 % 12 % 12 %	25 % 13 % 13 % 12 % 21 % 10 %	25 % 30 % 12 % 12 % 20 % 17 % 28 %

Tableau No 3. Libération de l'énergie emmagasinée dans les dépôts comparée à celle libérée après écouissage et irradiation.

faire deux remarques : 1. la présence d'assez nombreuses impuretés au sein de l'édifice cristallin retarde les divers stades ; on peut avoir dans ce cas un étalement et un chevauchement des processus successifs ; 2. par les rayons X on est plutôt censé observer des effets secondaires des stades 3 et 4, comme la migration de lacunes permettant un réarrangement du réseau de dislocations qui diminue les microtensions internes.

On pourrait faire l'hypothèse que des dépôts à structures identiques doivent avoir des courbes de recouvrement semblables. C'est en partie justifié, mais dans le cas pratique que l'on étudie, avec des échantillons morphologiquement assez dissemblables, c'est assez difficilement vérifiable.

Néanmoins on remarque un premier dépôt avec les deux premiers stades peu marqués, un échantillon présentant peu de déformations ( $\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}_{111} = 0,0015$ ), à la température ambiante, donc ayant des défauts plus stables qui nécessitent plus d'énergie pour les faire disparaître. Les cinq dépôts suivants (10, 15, 20, 25 et 40 mg/l de thiourée) sont assez semblables et assez proches des chiffres donnés par la littérature. Il y a pour tous une différence marquée entre la valeur de l'énergie emmagasinée, calculée à partir de la diffraction sous azote liquide et celle obtenue de la diffraction à température du laboratoire, ce qui indique un assez fort recouvrement à température ordinaire.

Elle est cependant moins marquée pour le dernier (40 mg/l), ce qui peut être dû à une structure plus distordue et, de ce fait, à une plus grande stabilité des défauts. Le dépôt effectué en présence de 100 mg/l de thiourée a les deux stades 3 et 4 peu marqués, il présente une forte déformation ( $\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}_{111} = 0,0022$ ) : la stabilité des défauts peut aussi provenir, comme dans le cas précédent, de sa structure mosaïque plus distordue.

### 3.4.3 Grandeur des cristallites et recristallisation

La grandeur des cristallites varie en fonction de la densité d'inhibiteur. L'inverse de cette grandeur  $1/\langle D \rangle_{eff\ 111}$  a été reporté en fonction de la densité de thiourée (fig. 7). En accord avec les valeurs livrées par la microscopie électronique, on a un affinement marqué du grain dans la région de 20 à 25 mg/l d'inhibiteur. On note (tableau No 4) une excellente concordance entre  $\langle D \rangle_{eff\ 111}$  et  $\bar{D}$  grosseur du grain de la microscopie électronique. La croissance des blocs de diffraction cohérente est différente pour chaque échantillon (fig. 8 à 14). Phénoménologiquement la recristallisation est décrite par deux processus, une nucléation puis la croissance. Sous certaines conditions, une

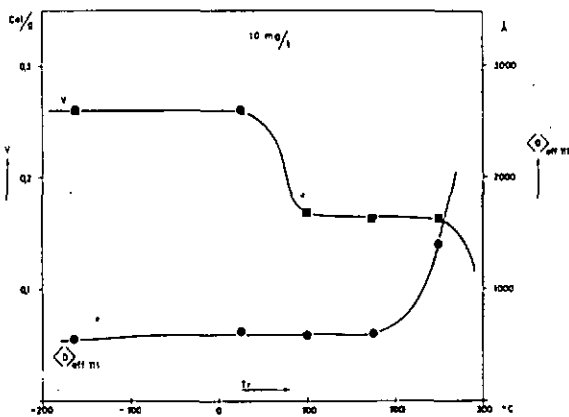


Fig. 9. Idem que pour la figure 8 (10 mg/l).

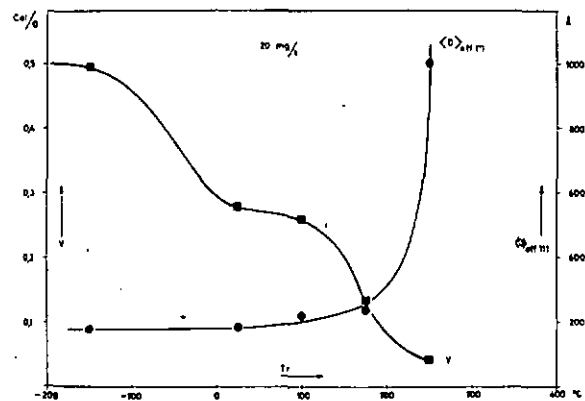


Fig. 11. Idem que pour la figure 8 (20 mg/l).

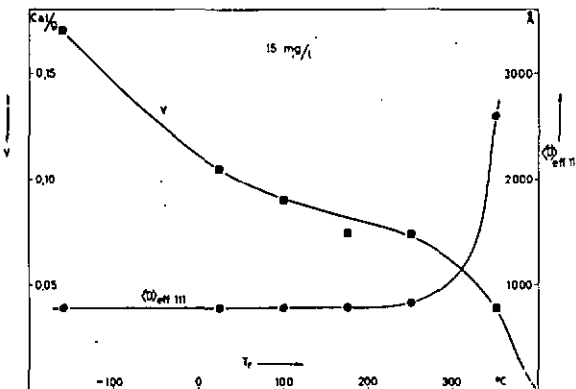


Fig. 10. Idem que pour la figure 8 (15 mg/l).

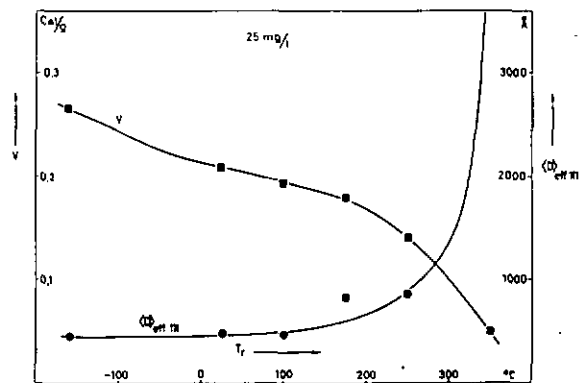


Fig. 12. Idem que pour la figure 8 (25 mg/l).

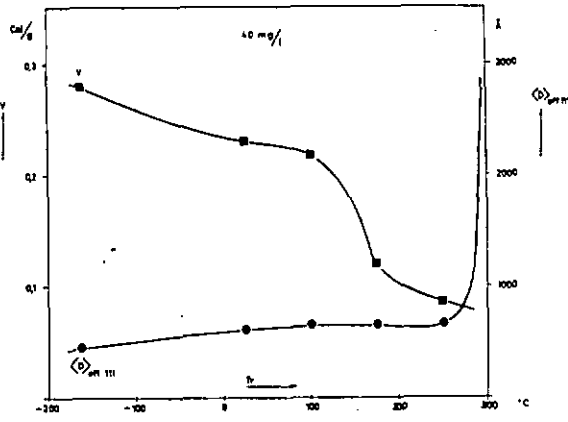


Fig. 13. Idem que pour la figure 8 (40 mg/l).

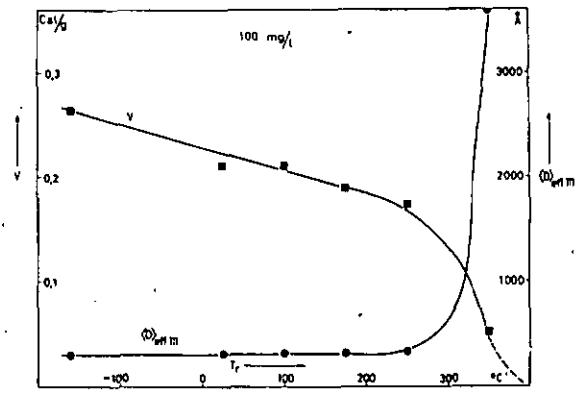


Fig. 14. Idem que pour la figure 8 (100 mg/l).

recristallisation secondaire suit la première. Elle a lieu, par exemple, lorsque la recristallisation primaire a été inhibée par la présence d'inclusions. De nombreux facteurs influencent le taux de nucléation comme la vitesse de croissance. Ils ont été passés en revue par Burke et Turnbull<sup>60</sup>. Ce sont : la déformation, la température, la densité d'impureté, l'orientation des cristallites et la durée du traitement thermique. Plus la déformation est grande, plus la recristallisation a lieu tôt, mais plus petits sont les grains nouvellement formés. Quant aux impuretés, elles retardent généralement la recristallisation.

Si l'on observe les courbes de croissance des dépôts étudiés, on remarque chez certains (5, 10, 20, 25 et 40 mg/l de thiourée) avant la croissance rapide du grain annonçant la recristallisation, un léger accroissement de celui-ci. Cet accroissement pourrait être induit par la migration de lacunes sur les joints de grain ou les dislocations : l'absorption de ces lacunes par les dislocations engendrerait une montée de ces dernières, complétée par un réarrangement du réseau de dislocations qui occasionnerait une augmentation de la taille des cristallites  $\langle D \rangle_{eff\ 111}$  mesurée par l'analyse de Fourier. Ces processus ont été décrits par Van Bueren et Hornstra<sup>61</sup>.

On sait que plus l'énergie de déformation emmagasinée par le cristal est forte, plus la température de recristallisation est basse. Nos valeurs confirment cette règle et sont en bon accord avec les mesures calorimétriques<sup>62</sup>.

### 3.4.4 Macles

Il n'y a pas de déplacement des raies 111 et 200 indiquant par là, l'absence, le peu de stabilité ou le très petit nombre de défauts d'empilement. Ce fait a d'ailleurs été vérifié par la microscopie électronique. En revanche les macles sont nombreuses et parfaitement observables. Leur formation dans un métal obtenu électrolytiquement en présence d'un inhibiteur a suscité de nombreuses interprétations. Elles consistent la plupart à voir le blocage d'une direction de croissance par l'inhibiteur<sup>6</sup>. Hinton, Schwartz et Cohen<sup>2</sup> expliquent l'apparition de ce défaut, en faisant intervenir le mécanisme d'empilement des plans (111), l'arrivée d'une molécule d'inhibiteur pouvant soit créer une dislocation sans interrompre la séquence d'empilement, soit bloquer cette dernière et obliger les nouveaux plans à s'empiler dans l'ordre inverse créant ainsi la macle. Ils indiquent que ces deux mécanismes dépendent : 1. de l'endroit où se loge la molécule d'inhibiteur, 2. des dimensions de cette dernière. La plupart du temps, l'inhibiteur ne se trouve pas dans le bain sous une forme simple, mais il y forme, avec les ions du cuivre, des complexes dépendant d'une foule de facteurs mal connus. Il se peut fort bien, qu'à certains moments, ces complexes se présentent sous des formes plus favorables à la formation de macles. Mais la nature même des phénomènes se passant à l'intérieur du bain lors de l'électrodéposition empêche de passer à une explication plus quantitative.

Conc. thiourée (mg/l)	$\bar{D}$ micr. él. (Å)	$\langle D \rangle_{eff111}$ (Å)	$\langle D \rangle_{F111}$ (Å)	Energie emmagasinée $v$ (cal/g)	Densité de macles $\beta$	$S_{111}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$S_c^*$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$\langle \varepsilon_{250}^2 \rangle^{1/2}_{111}$ (‰)	Dureté (°VH)
5	1500	1350	1640	0,09	0,005	$0,50 \cdot 10^{11}$	$0,50 \cdot 10^{11}$	0,15	139
10	620	620	780	0,26	0,011	$1,55 \cdot 10^{11}$	$1,65 \cdot 10^{11}$	0,25	206
15	990	780	1640	0,11	0,005	$0,65 \cdot 10^{11}$	$0,75 \cdot 10^{11}$	0,16	170
20	250	180	400	0,28	0,021	$2,20 \cdot 10^{11}$	$2,30 \cdot 10^{11}$	0,30	335
25	470	450	1050	0,21	0,008	$1,55 \cdot 10^{11}$	$2,30 \cdot 10^{11}$	0,25	205
40	610	600	870	0,23	0,009	$1,30 \cdot 10^{11}$	$1,50 \cdot 10^{11}$	0,23	197
100	350	310	700	0,21	0,012	$1,20 \cdot 10^{11}$	$3,00 \cdot 10^{11}$	0,22	245

Tableau No 4. Cuivre-thiourée. Principaux résultats de l'analyse structurale.

La probabilité de trouver des macles a été calculée par la méthode de Cohen et Wagner. L'influence de l'élargissement instrumental et du doublet  $K_{\alpha_1\alpha_2}$  peut être minimisée par le choix approprié des fentes à la sortie du tube générateur de rayons X et à l'entrée du compteur. D'autre part, une étude récente de Witt et Schoening<sup>63</sup> laisse apparaître que si l'asymétrie est mesurée sur les raies entières, comme on le fait grâce aux calculs sur l'IBM 1620, l'influence du doublet n'introduit pas d'erreur appréciable dans la détermination de  $\beta$ .  $\beta$  a été calculé pour les sept échantillons (tableau No 4). Elle varie entre 0,005 et 0,021. A partir de ces valeurs de  $\beta$ ,  $\langle D \rangle_{F111}$  a été calculé. La valeur absolue de la densité de macle n'a peut-être pas une grande signification. Ce qui semble être plus important est la comparaison entre  $\langle D \rangle_{eff111}$  et  $\langle D \rangle_{F111}$ . En effet, il y a des échantillons présentant une grande valeur de  $\beta$ , mais pour lesquels  $\langle D \rangle_{F111}$  est beaucoup plus grand que  $\langle D \rangle_{eff111}$  (20 et 25 mg/l de thiourée), indiquant par là une densité relative de macles faible. Alors que d'autres, (5, 10 et 40 mg/l d'inhibiteur) où cette différence est peu marquée, doivent avoir des grains partagés par de nombreuses macles, ce qui d'ailleurs est confirmé par la microscopie électronique. On peut dès lors classer les échantillons en dépôts où l'influence des macles est prépondérante, ceux où  $\langle D \rangle_v / \langle D \rangle_{eff} < 2$  (5, 10 et 40 mg/l de thiourée) et en dépôts où la petitesse de la taille des blocs de diffraction cohérente est due à d'autres causes, ou  $\langle D \rangle_v / \langle D \rangle_{eff} > 2$  (20 et 25 mg/l d'inhibiteur). On a reporté  $\langle D \rangle_v / \langle D \rangle_{eff}$  en fonction de la densité de thiourée dans le bain (fig. 7). On remarque aussi un maximum dans la région 20 à 25 mg/l d'inhibiteur.

### 3.4.5 Dislocations

En admettant l'hypothèse que les stades de recouvrement sont uniquement dus aux mécanismes prévus par la littérature, et en supposant que toute l'énergie restant dans le métal au stade 5 est due à la somme des énergies des dislocations individuelles, toutes interactions entre elles étant négligées, on peut, connaissant l'énergie d'une dislocation simple, calculer une densité de dislocations  $\zeta_c$ . Cette énergie vaut, d'après Cottrell<sup>64</sup>,  $1,5 \cdot 10^{-4}$  erg/cm. On est à même, en outre, de calculer une densité de dislocations  $\zeta_{ms}$  par la formule de Williamson et Smallman. Ces deux grandeurs, calculées pour tous les dépôts, ont été portées sur le tableau No 4. On remarque une bonne concordance, la valeur  $\zeta_c$  étant généralement légèrement supérieure à  $\zeta_{ms}$ . Il y a en fait peu de différence entre ces deux méthodes. Dans la première, on postule que seul le stade 5 est celui de la libération d'énergie des dislocations et l'on sépare ainsi la déformation due aux dislocations de celle due à d'autres causes, alors que dans la seconde on sépare la déformation due aux dislocations en utilisant le fait qu'elle décroît comme  $1/r$ . Dans chacune on fait l'hypothèse que les dislocations ont

une séparation maximale et une interaction minimale. Mais on ne tient pas compte d'effets annexes tels que l'ancrage des dislocations par les inclusions. Néanmoins, les comparaisons avec les résultats de la microscopie électronique faites au chapitre précédent montrent que les résultats obtenus par les deux méthodes sont valables.

### 3.4.6 Dureté

Les mesures de dureté ont été effectuées sur un appareil Zeiss D 30 type Hanemann. Les duretés Vickers ont toutes été mesurées sous une charge de 20 g. Les échantillons sur lesquels on a évalué ces grandeurs ont tous été prélevés dans la même région de la cathode que ceux utilisés pour l'examen radiocristallographique.

Trois facteurs semblent influencer la dureté : 1. la finesse du grain, 2. la densité de dislocations, 3. l'ancrage des dislocations par les impuretés. La finesse du grain limite le mouvement des dislocations ; la densité élevée des dislocations restreint elle-même le mouvement de ces dernières. C'est pour cette raison que l'on a reporté la dureté Vickers en fonction de la température de recuit  $T_r$ , en même temps que les déformations quadratiques moyennes  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}_{111}$  et la taille des cristallites mesurée par l'analyse de Fourier  $\langle D \rangle_{eff111}$  (fig. 15 à 21). On remarque une excellente concordance entre ces trois grandeurs démontrant par là que la dureté dépend de  $\langle D \rangle_{eff111}$  et de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}_{111}$ . Pour deux dépôts, 10 et 40 mg/l de thiourée, elle n'est pas influencée par la première diminution des tensions (stade 3), ce qui semble naturel si l'on pense qu'il s'agit à ce stade d'un simple réarrangement du réseau de dislocations. On remarque aussi (fig. 7) que les dépôts présentant les plus petits grains et les plus fortes déformations, sont ceux dont la dureté est la plus élevée, et l'on observe aussi ici un comportement semblable entre la dureté, l'inverse de la taille des cristallites et la déformation quadratique moyenne.

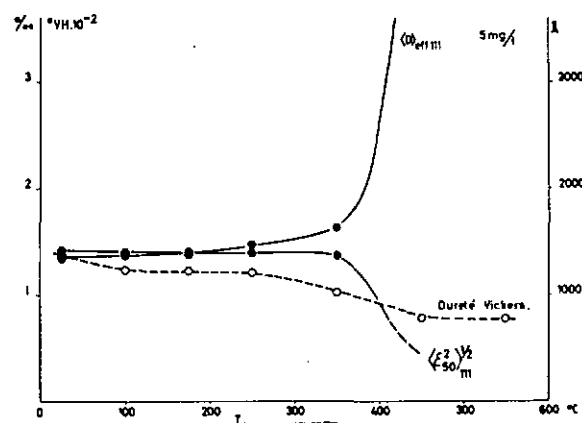


Fig. 15. Dureté Vickers, microdéformation  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$  et grandeur des cristallites  $\langle D \rangle_{eff111}$  en fonction de la température de recuit  $T_r$ . 5 mg/l de thiourée.

### 3.5 Conclusions

En fait, la figure 7 pourrait servir de conclusion à l'étude structurale du système cuivre-thiourée. En examinant ces courbes, on remarque une première région, de 5 à 15 mg/l de thiourée, que l'on pourrait dénommer : « région d'interaction normale », l'inhibiteur y produisant les effets attendus, à savoir : affinement du grain, forte texture, nombreuses macles, effets qui tous peuvent être expliqués par des mécanismes relativement simples faisant intervenir le blocage de certains plans de croissance par l'inhibiteur.

De 15 à 30 mg/l, la thiourée exerce une action plus marquée ; cette région peut être appelée : « région d'interaction forte ». Les molécules d'inhibiteur sont assez nombreuses pour bloquer toutes les directions de croissance, causant de fortes déformations, provoquant une structure à petits grains. Pour les mêmes raisons, la densité relative de macle diminue, la texture disparaît, le dépôt est vraiment homogène. Les qualités mécaniques sont alors les plus élevées, c'est la région où l'inhibiteur a son maximum d'effets.

Plus loin, de 30 à 100 mg/l, les effets sont plus divers, on pourrait appeler cette région : « région d'interaction complexe ». Il semble que l'on revien-

ne en arrière, la taille des grains, la densité relative de macles augmente ; la texture réapparaît et la dureté baisse ; ou les molécules sont trop nombreuses et se gênent mutuellement dans leur action de blocage, ou elles forment des complexes avec le cuivre moins agissants que précédemment. Dans le même échantillon, on peut avoir des régions qui ressemblent au premier stade (nombreuses macles, texture), d'autres au second (petits grains homogènes).

Une étude encore plus détaillée semblerait s'imposer. Mais notre maîtrise des procédés électrolytiques n'est pas encore assez complète pour que l'on puisse faire varier l'action de l'inhibiteur par pas plus fins. En outre, ce n'était pas le but de ce travail qui était d'ouvrir la voie, de mettre au point les méthodes, puis de tracer le schéma d'une étude structurale complète.

La mesure de la dureté a été choisie dans cette étude pour des raisons pratiques : elle peut être faite sur de petites pièces comme celles rencontrées en horlogerie et ne nécessite pas une séparation du dépôt du métal de base. Mais la comparaison avec d'autres grandeurs, mieux définies du point de vue physique, telles que résistance à la traction, résistivité électrique s'imposera dès que l'on sera à même d'effectuer les dépôts de façon

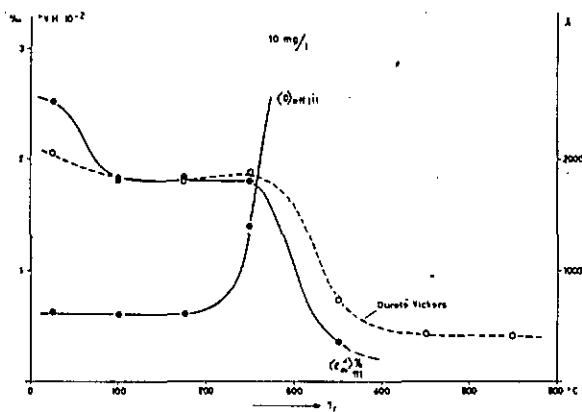


Fig. 16. Idem que pour la figure 15 (10 mg/l).

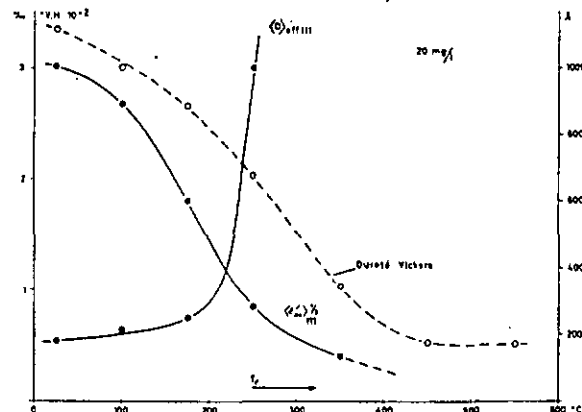


Fig. 18. Idem que pour la figure 15 (20 mg/l).

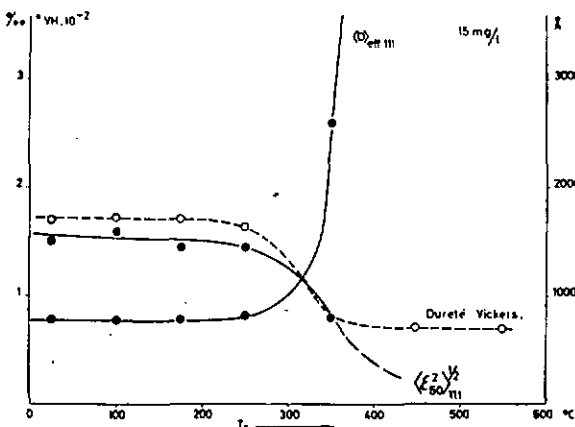


Fig. 17. Idem que pour la figure 15 (15 mg/l).

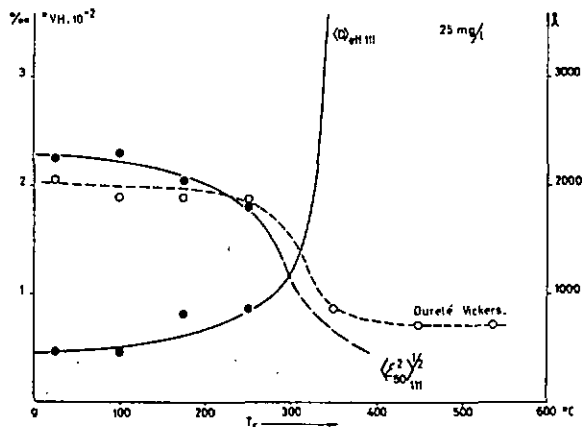


Fig. 19. Idem que pour la figure 15 (25 mg/l).

plus reproductible. Tout d'abord, afin de serrer de plus près le but final de ces études, qui est de lier les procédés électrolytiques aux qualités mécaniques des dépôts, et ensuite, pour mettre au point de nouvelles méthodes d'analyses encore plus simples et plus rapides.

#### 4. INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR L'ACTIVITÉ DU NICKEL DE RANEY

La seconde application de ces techniques est l'étude structurale du nickel de Raney. Comme on désirait faire une comparaison entre l'activité du catalyseur et sa structure, on devait, pour commencer, trouver un moyen d'effectuer la mesure de l'activité du nickel de Raney.

##### 4.1 Mesure de l'activité

Il fallait tout d'abord chercher une réaction utilisant le nickel de Raney comme catalyseur dont la vitesse pouvait être mesurée à l'aide d'une grandeur physique simple. L'hydrogénation de la double liaison de l'acide crotonique pour produire l'acide butyrique a été choisie, la consommation d'hydrogène en fonction du temps devenant la mesure de la vitesse de réaction. Cette réaction ayant été étudiée par Morritz, Lieber et Bernstein<sup>65</sup>, on s'est inspiré de leur appareillage pour effectuer l'hydrogénation. Il se compose principalement d'un ballon réservoir pour l'hydrogène, d'un ballon agité dans lequel se produit la réaction et d'un manomètre à mercure pour mesurer la baisse de pression au cours du temps, indiquant elle-même la consommation d'hydrogène. Celle-ci est linéaire au début de la réaction, puis diminue progressivement pour cesser totalement quand la transformation de l'acide crotonique en acide butyrique est totalement effectuée. L'activité peut donc être définie comme étant la pente à l'origine de la courbe indiquant la pression mesurée sur le manomètre en fonction du temps.

Cinq paramètres doivent être tenus constants : 1 la quantité d'acide crotonique, 2. la quantité de

catalyseur, 3. la pression, 4. la température et 5. la vitesse d'agitation.

La quantité d'acide crotonique ne pose pas de problème, on a choisi 250 ml (1 n). La première difficulté expérimentale était d'obtenir des quantités de nickel de Raney égales pour chaque expérience. Celui-ci étant pyrophorique, il brûle à l'air libre. Il doit être manipulé dans un liquide ou un gaz protecteur. Le problème a été résolu comme suit : on prélève à l'aide d'une mesure des quantités égales (~2,5 g) de nickel de Raney mouillé (alcool ou eau distillée), pâteux, que l'on place dans des ampoules de verre. On chauffe ces ampoules au bain-marie entre 100 et 120° C sous une atmosphère d'argon pour évaporer le liquide. On les cèle remplies de gaz et on les pèse. On élimine ensuite les ampoules dont le contenu s'écarte de plus de 4 % de la valeur moyenne. La pression est la même au début de chaque expérience (780 Torr). L'appareillage réalisé ne permet pas de faire une hydrogénation à pression constante, mais comme la vitesse de réaction est peu sensible à la pression<sup>65</sup> et que l'on n'utilise que le début de la courbe représentant la consommation d'hydrogène en fonction du temps, cela n'a pas d'influence sur les mesures. On a effectué les hydrogénations dans un local thermostaté entre 23 et 24° C. La vitesse d'agitation peut facilement être tenue constante.

Les deux principales causes d'erreur sont : 1. des différences dans les quantités de catalyseur, 2. des variations de température.

Pour mettre en relief le premier cas, on a effectué des hydrogénations avec différentes quantités de catalyseur. La vitesse de réaction a été reportée en fonction de la quantité de nickel de Raney (fig. 22). Dans le cas étudié, on se trouve dans la région où l'activité varie rapidement et linéairement avec la quantité de catalyseur. La température est le facteur le plus important ; entre 11 et 25° C l'activité peut doubler<sup>65</sup>. Les températures de la salle et de l'acide ont une grande influence. Pour cette raison, on attend que l'acide ait pris la température du local avant de faire l'expérience. Néanmoins, ce facteur a dû être la principale cause de dispersion dans nos mesures.

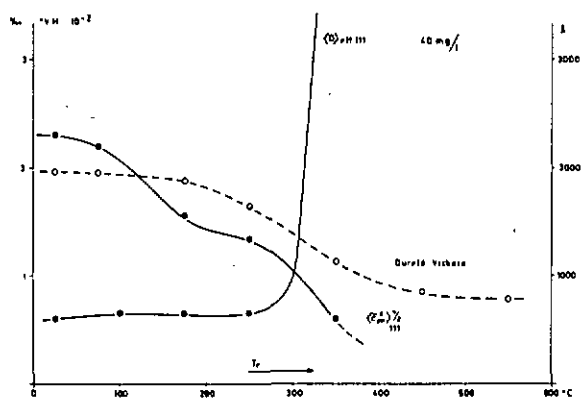


Fig. 20. Idem que pour la figure 15 (40 mg/l).

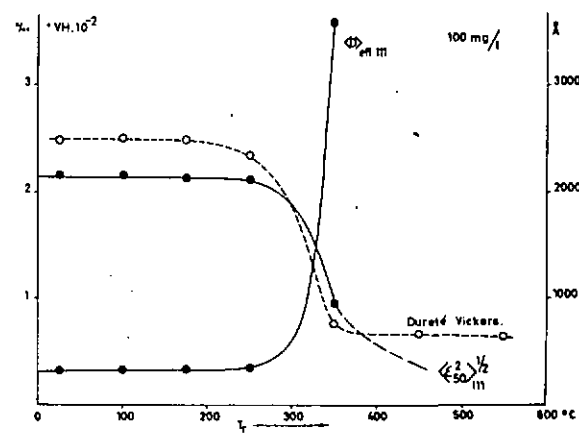


Fig. 21. Idem que pour la figure 15 (100 mg/l).

Le nickel de Raney utilisé était un produit du commerce\*.

Afin de faire varier la grosseur du grain, on a fait subir aux échantillons des recuits échelonnés entre 200 et 700° C et ceci durant des temps allant d'une à quatre heures. Le nickel de Raney était placé dans un tube de verre pyrex ou de quartz, fermé, séché au bain-marie sous atmosphère inerte. Le traitement thermique était fait dans un bain de sel, le catalyseur étant constamment dans une atmosphère d'argon.

#### 4.2 Etude structurale aux rayons X

Lors de la diffraction, le nickel de Raney est placé dans un porte-échantillon, imbibé d'huile de silicone et recouvert d'une membrane de mylar empêchant l'air de pénétrer et d'oxyder le catalyseur. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment. On a utilisé, pour la correction de Stokes, un spécimen traité une heure à 850° C. Pour effectuer le recuit à cette température, le nickel de Raney a été mélangé à de la poudre d'alumine pour éviter le frittage et placé dans un four à vide. Après le

traitement, la poudre de nickel est séparée magnétiquement de l'alumine puis démagnétisée.

L'analyse de Fourier des raies de diffraction ainsi obtenues a été effectuée et on a calculé les mêmes paramètres qu'aux chapitres précédents, soit : la taille des blocs de diffraction cohérente  $\langle D \rangle_{eff\ 111}$ , la déformation quadratique moyenne prise en moyenne sur une distance  $L \langle \epsilon_{1,2}^2 \rangle^{1/2}_{111}$ ,  $\alpha$  probabilité de défauts d'empilement,  $\beta$  probabilité de trouver des macles,  $\langle D \rangle_{p\ 111}$  grandeur calculée des cristallites dues à la seule présence des défauts.  $V$ , l'énergie emmagasinée, a été calculée à partir de  $\langle \epsilon_{20}^2 \rangle^{1/2}_{111}$ .  $V$  ainsi que  $\langle D \rangle_{eff\ 111}$  ont été reportés en fonction du recuit d'une heure,  $T_r$  (fig. 23).

La taille des blocs cohérents de diffraction  $\langle D \rangle_{eff\ 111}$  est très petite, 32 Å pour un échantillon frais, soit un peu plus que l'empilement d'une dizaine de plans (111), elle augmente lentement avec la température, il faut un traitement thermique à 700° C pour lui faire atteindre une valeur dix fois plus forte.

Les défauts sont beaucoup plus nombreux que dans les cuivres électrolytiques. Les macles et les défauts d'empilement sont présents. La densité de macles et de défauts d'empilement, bien qu'élévée (0,018 et 0,045 pour le nickel de Raney non traité) est relativement faible si l'on considère le rapport  $\langle D \rangle_p / \langle D \rangle_{eff} \sim 3$  pour l'échantillon frais,  $\sim 6$  pour le nickel de Raney recuit à 700° C. Les défauts ne sont donc pas la cause principale de la finesse du grain.

L'énergie emmagasinée est très élevée, 3,09 cal/g pour un échantillon frais. Elle est dix fois plus forte que celle des cuivres électrolytiques. L'énergie emmagasinée d'un nickel déformé par trois

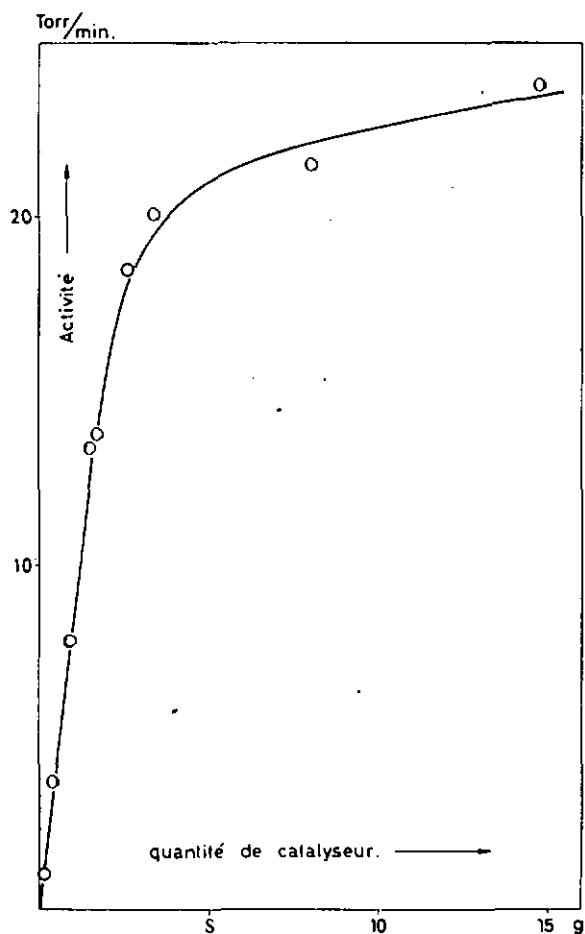


Fig. 22. Activité en fonction de la quantité de catalyseur.

\* Fluka AG, Buchs SG.

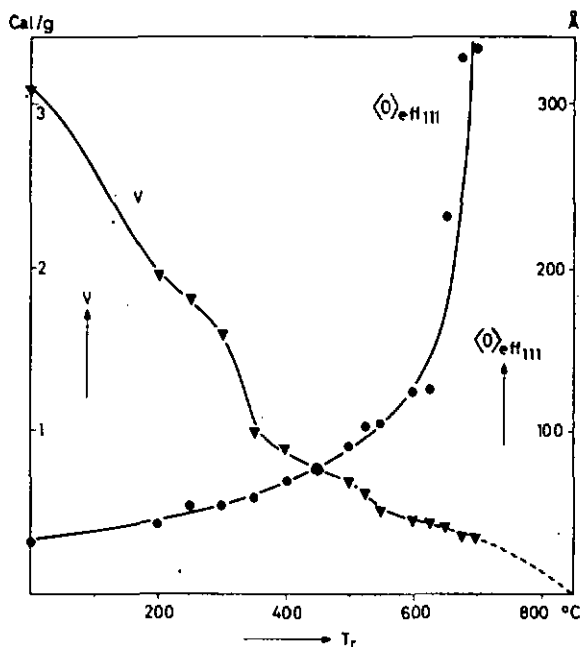


Fig. 23. Nickel de Raney : énergie emmagasinée  $V$  et grandeur des cristallites déterminée par l'analyse de Fourier  $\langle D \rangle_{eff\ 111}$  en fonction de la température de recuit (h).

compressions successives de 25 %, perpendiculaires les unes par rapport aux autres, calculée de façon identique par Michell et Løvegrove<sup>66</sup> est de 0,53 cal/g. Il faut un traitement thermique à 550° C pour que l'énergie emmagasinée du nickel de Raney atteigne cette valeur.

Sur le tableau No 5, on a résumé l'ensemble des études aux rayons X en donnant quelques-unes de ces valeurs pour des températures de recuit (1 h) caractéristiques.

Température de recuit (1 h) (° C)	$\gamma$ (Torr./min)	$\langle D \rangle_{eff}$ (Å)	$\langle e^{20} \rangle^{1/2}$ (°/o)	$\alpha$	$\beta$	$\langle D \rangle_F$ (Å)
frais	20,0	32	1,15	0,045	0,018	94
200	15,0	43	0,92	0,028	0,014	144
300	13,0	54	0,79	0,024	0,008	181
400	9,0	70	0,62	0,014	0,004	314
500	7,7	90	0,55	0,006	0,007	525
600	5,4	126	0,44	0,005	0,004	772
700	2,3	335	0,39	—	—	—

Tableau No 5. Résultats caractéristiques de l'analyse de Fourier de raies de diffraction de rayons X du nickel de Raney, et de l'activité  $\gamma$  de ce catalyseur.

### 4.3 Comparaison activité-structure

On a traité durant une à quatre heures, des échantillons de nickel de Raney à des températures allant de 200 à 700° C, en tout vingt-cinq. Une partie de ceux-ci a été utilisée pour la mesure de l'activité, l'autre pour l'examen radiocristallographique.

On a reporté l'activité, définie précédemment en fonction de l'inverse de la grosseur du grain obtenue par l'analyse de Fourier  $\langle D \rangle_{eff}^{-1}$ . On observe (fig. 24), dans le domaine étudié, une relation linéaire de la forme :

$$\gamma = C \langle D \rangle_{eff}^{-1}$$

Mais  $\langle D \rangle_{eff}$  n'est pas la véritable grandeur mosaïque des cristallites  $\langle D \rangle$  ; elle est cependant liée à cette dernière par la relation (6) :

$$\langle D \rangle_{eff}^{-1} = \langle D \rangle^{-1} + \langle D \rangle_F^{-1}$$

Si l'on espère un comportement linéaire en fonction de  $\langle D \rangle^{-1}$ , il faudrait aussi pouvoir observer un comportement analogue en fonction de  $\langle D \rangle_F^{-1}$ . C'est ce que l'on vérifie sur la figure 25. Quelle doit être la microstructure du nickel de Raney pour expliquer une telle relation ? Supposons le catalyseur formé d'empilements de petits grains sphériques de diamètre  $\langle D \rangle$ . Le rapport surface-volume d'un grain vaut :

$$\frac{s}{v} = f \frac{1}{\langle D \rangle}$$

$f$  est un facteur de forme qui, dans le cas d'une sphère, vaut 6.

Cette relation reste valable pour un grain de forme quelconque et peut être étendue à une collection de grains contenue dans un volume  $V_o$ ,  $f$  devenant un facteur moyen valable pour la collection. Le nombre de grains contenus dans ce volume est :

$$n = \frac{V_o}{v} p$$

$p$  est un facteur décrivant l'empilement des grains. La surface totale de ces grains pour un volume donné est :

$$S = n \cdot s = f \cdot p \langle D \rangle^{-1} \cdot V_o$$

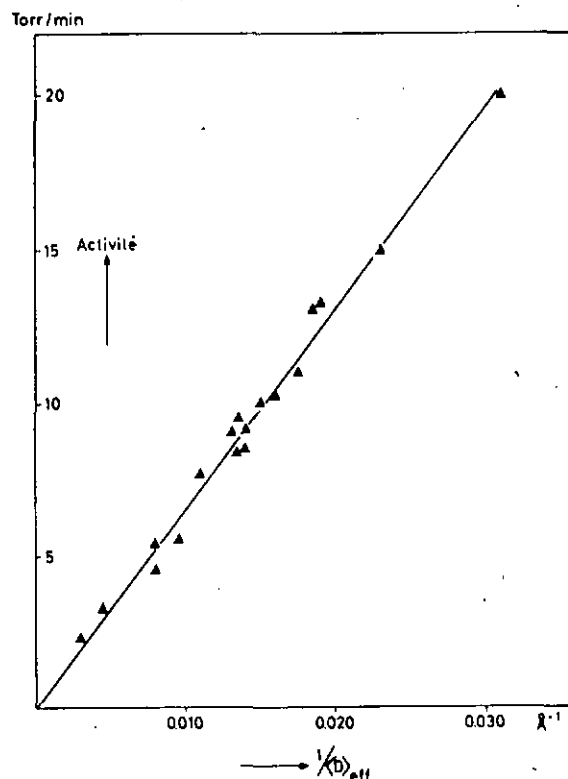


Fig. 24. Activité du catalyseur en fonction de l'inverse de la taille des domaines de diffraction cohérente  $1/\langle D \rangle_{eff}$ .

Si l'on admet que l'activité du catalyseur est proportionnelle à sa surface active, notre expérience est compatible avec un modèle représentant le nickel de Raney formé de petits grains plus ou moins liés entre lesquels se ferait la réaction chimique. Pour que ce modèle soit valable, il faut que  $f$  et  $p$  (ou leur produit) soient les mêmes pour chaque échantillon, c'est-à-dire qu'après chaque traitement thermique, les grains nouvellement formés aient en moyenne des formes et des dispositions semblables aux précédents.

#### 4.4 Conclusions

On pense ainsi avoir trouvé une nouvelle méthode pour évaluer la surface active d'un catalyseur, méthode indirecte, certes, mais rapide et précise pour un laboratoire équipé dans ce domaine. En outre, cette étude souligne encore une fois l'importance de la surface dans la catalyse de contact et permet de proposer un modèle expliquant la microstructure du nickel de Raney.

#### 5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Par ce travail, on a essayé de donner deux applications nouvelles aux méthodes primitivement développées par Warren et Averbach. Dans deux cas différents et, finalement, assez éloignés de leurs applications d'origine : les métaux écrouis, on a

pu montrer qu'elles étaient parfaitement utilisables. Combinées avec des traitements thermiques, complétées par quelques micrographies électroniques, elles sont à même de livrer un portrait structural complet du métal étudié. Et c'est cette image, ce résultat d'une étude structurale approfondie, base d'une connaissance complète des défauts de l'édifice cristallin, qui permet d'amener des idées nouvelles, de donner des éclaircissements sinon des solutions, à des problèmes techniques ou pratiques qui, au départ, n'avaient rien à voir avec les structures cristallines.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Steinemann qui est à l'origine de ces études radiocristallographiques sur les cuivres électrolytiques, M. Hintermann qui a supervisé ces travaux et m'a introduit dans l'étude des catalyseurs.

Ma reconnaissance va aussi au Professeur Rossel pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté et pour les nombreuses suggestions qu'il a faites lors de la rédaction de ce manuscrit.

J'ai apprécié l'appui que m'a toujours procuré la direction du LSRH qui m'a permis d'entreprendre ces études au sein de cette institution et je remercie particulièrement le Professeur Dinichert dont les conseils m'ont été précieux.

Ma gratitude va à mes collègues de travail qui ont effectué certaines mesures ou certaines préparations : MM. Braun, Javet, Jeanneret, Béguin et Guinand.

#### Bibliographie

- <sup>1</sup> B.E. Warren, Progr. in Metal Phys. 8, 147 (1959).
- <sup>2</sup> R.W. Hinton, L.H. Schwartz et J.B. Cohen, J. Electrochem Soc. 110, 103 (1963).
- <sup>3</sup> E.M. Hofer et P. Javet, Helv. Phys. Acta 35, 369 (1962).
- <sup>4</sup> A. Segmüller, Z. Metallkde (à paraître).
- <sup>5</sup> S. Steinemann, J.-P. Renaud, H.E. Hintermann et A. Braun, Bull. Soc. Suisse Chronométrie 4, 230 (1958).
- <sup>6</sup> H. Fischer, « Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen », Springer, Berlin (1954).
- <sup>7</sup> V.F. Zackay, Sci. American 72, 209 (1963).
- <sup>8</sup> J.N. Stranski, Naturwissenschaften 37, 289, 292 (1950).
- <sup>9</sup> H. Fischer, C.I.T.C.E. CR. 4 Réunion Cambridge, London (1952).
- <sup>10</sup> P.B. Price, C.A. Vermilyea et M.B. Webb, Acta Met. 6, 524 (1958).
- <sup>11</sup> D.A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc. 106, 66 (1959).
- <sup>12</sup> B. Mills, Proc. Roy. Soc. 26, 504 (1877).
- <sup>13</sup> Bouty, CR. Acad. Sci. Paris 88, 714 (1879).
- <sup>14</sup> L.G. Palatnik, E.L. Gebstein et J.S. Lukoz, J. tech. Physics USSR 10, 1756 (1940) cit. par H. Fischer (6).
- <sup>15</sup> H. Fischer, P. Huhse et F. Pawlek, Z. Metallkde 47, 43 (1956).
- <sup>16</sup> M.R.J. Wyllie, J. Chem. Physics 16, 52 (1948).
- <sup>17</sup> R.M. Bozorth, Phys. Rev. 26, 390 (1925).
- <sup>18</sup> N. Cabrera et D.A. Vermilyea, « Growth and Perfection of Crystals », John Wiley & Sons, Inc. New York (1958).
- <sup>19</sup> S. Steinemann et H.E. Hintermann, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech. 26, 202 (1960).
- <sup>20</sup> J.P. Jan, Z. angew. Math. Phys. 14, 1 (1963).
- <sup>21</sup> E.M. Hofer et P. Javet, Bull. Soc. Suisse Chronométrie 7-8, 779 (1962).
- <sup>22</sup> H. Binder et H. Fischer, Z. Metallkde 53, 161 (1962).

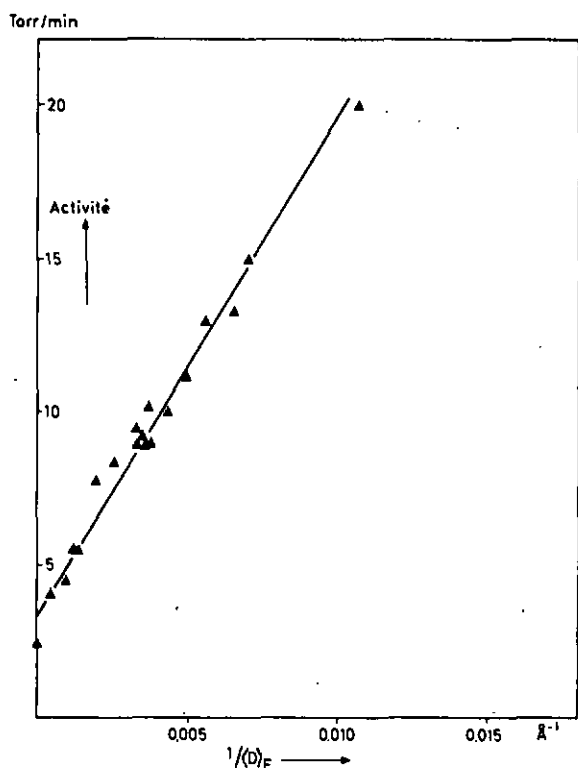


Fig. 25. Activité du catalyseur en fonction de l'inverse de  $\langle D \rangle_{F111}$  (grandeur calculée des cristallites due à la seule présence des défauts).

- <sup>23</sup> E. Lieber et F.L. Morritz, *Advanc. Catalysis* 5, 417 (1963).
- <sup>24</sup> G. Dupont et P. Piganiol, *Bull. Soc. Chim. France* 6, 322 (1939).
- <sup>25</sup> B. Topley, *Nature (London)* 128, 115 (1931).
- <sup>26</sup> O. Beeck, *Advanc. Catalysis* 2, 151 (1950).
- <sup>27</sup> B.M.W. Trapney, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 8, 404 (1954).
- <sup>28</sup> S.J. Gregg, « *The Surface Chemistry of Solids* », Chapman & Hall, London (1961).
- <sup>29</sup> O. Beeck, *Rev. mod. Physics* 17, 61 (1945).
- <sup>30</sup> A.T. Gwathmey et R.E. Cunningham, *Advanc. Catalysis* 10, 57 (1958).
- <sup>31</sup> H. Leidheiser et A.T. Gwathmey, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 1200 (1948).
- <sup>32</sup> R. Couper et D.D. Eley, *Disc. Faraday Soc.* 8, 174 (1950).
- <sup>33</sup> D.A. Dowden et P.W. Reynolds, *Disc. Faraday Soc.* 8, 184 (1950).
- <sup>34</sup> M.H. Jellinek et I. Fankuchen, *Advanc. Catalysis* 1, 257 (1948).
- <sup>35</sup> J. Ishikawa, *Nippon Kagaku Zasshi* 82, 135 (1961).
- <sup>36</sup> P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* (1918).
- <sup>37</sup> C.S. Barrett, *Trans. AIME* 188, 123 (1950).
- <sup>38</sup> M.S. Paterson, *J. appl. Phys.* 23, 805 (1952).
- <sup>39</sup> L. Alexander, *J. appl. Phys.* 21, 126 (1950). *J. appl. Phys.* 25, 155 (1954).
- <sup>40</sup> A.R. Stokes, *Proc. Phys. Soc.* 61, 382 (1948).
- <sup>41</sup> A.R. Stokes et A.J.C. Wilson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 38, 313 (1942).
- <sup>42</sup> F. Bertaut, *CR. Acad. Sci. Paris* 228, 187 (1949).
- <sup>43</sup> B.E. Warren et B.L. Averbach, *J. appl. Phys.* 21, 595 (1950).
- <sup>44</sup> M. McKeehan et B.E. Warren, *J. appl. Phys.* 24, 52 (1953).
- <sup>45</sup> B.E. Warren et E.P. Warekols, *Acta Met.* 3, 473 (1955).
- <sup>46</sup> C.N.J. Wagner, *Acta Met.* 5, 427, 477 (1957).
- <sup>47</sup> J.B. Cohen et C.N.J. Wagner, *J. appl. Phys.* 33, 2073 (1962).
- <sup>48</sup> C. Runge, « *Theorie und Praxis der Reihen* », G.J. Göschen, Leipzig (1904).
- <sup>49</sup> A. Guinier, « *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* » (2<sup>e</sup> éd.), Dunod, Paris (1956).
- <sup>50</sup> G.K. Williamson et R.E. Smallman, *Phil. Mag.* 1, 34 (1956).
- <sup>51</sup> E.A. Faulkner, *Phil. Mag.* 5, 519 (1960).
- <sup>52</sup> A. Braun, *Revue de Métallurgie* 52, 676 (1955).
- <sup>53</sup> L.G. Schultz, *J. appl. Phys.* 20, 1030 (1949).
- <sup>54</sup> W.P. Chernock et P.A. Beck, *J. appl. Phys.* 23, 34 (1952).
- <sup>55</sup> N.A. Pangarov, *Electrochim. Acta* 7, 139 (1962).
- <sup>56</sup> C.N.J. Wagner, Thèse, Université de Saarbrück (1957).
- <sup>57</sup> H.C. Van Bueren, « *Imperfections in Crystals* », North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1960).
- <sup>58</sup> A. Seeger, « *Theorie der Gitterfehlstellen* » *Hdb. Physik* VII/1, 383 (1955).
- <sup>59</sup> J.M. Corbett et R.M. Walker, *Phys. Rev.* 110, 767 (1958).
- <sup>60</sup> J.E. Burke et D. Turnbull, *Progr. in Metal Phys.* 3, 220 (1952).
- <sup>61</sup> H.G. Van Bueren et J. Hornstra, *Proc. 4 th. Symp. Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam (1960).
- <sup>62</sup> L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves, D. Michell et G.W. West, *Proc. Roy. Soc. A* 215, 507 (1952).
- <sup>63</sup> F. Witt et F.R.L. Schoening, *J. appl. Phys.* 33, 2464 (1962).
- <sup>64</sup> A.H. Cottrell, « *Dislocations and Plastic Flow in Crystals* » Oxford University Press, Oxford (1963).
- <sup>65</sup> F.L. Morritz, E. Lieber et R.B. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3116 (1953).
- <sup>66</sup> D. Michell et E. Lovegrove, *Phil. Mag.* 5, 499 (1960).

Tirage à part de MICROTECNIC, Volume XIX, N° 5/1965  
Scriptar S.A., 1000 Lausanne