B. Nguyen
E. Chainet

L'électrolyse en courant pulsé

Dans cet article, nous présentons diverses améliorations que l'on peut obtenir par la mise en œuvre d'électrolyses en régime pulsé comparée à celle d'opérations traditionnelles en courant continu ; nous analysons plus particulièrement le cas de l'obtention de dépôts métalliques, métaux purs ou alliages. Nous nous fondons essentiellement sur des travaux de recherche réalisés en France et citons également quelques laboratoires étrangers spécialistes du sujet. Nous signalons les cas qui, à notre connaissance, ont abouti à des essais industriels, notre but étant l'illustration de l'état d'avancement du transfert technologique et non pas l'établissement d'une liste exhaustive des unités opérationnelles à ce jour.

Introduction

Habituellement, une opération industrielle d'électrolyse se fait en imposant l'intensité du courant Icc, c'est-à-dire, dans le cas d'une réaction unique par exemple, en imposant sa vitesse ; le dispositif expérimental est conçu de façon à minimiser la différence du potentiel U à appliquer aux bornes de la cellule pour limiter le coût énergétique. Dans ces conditions, un seul paramètre électrique s'ajoute aux paramètres opératoires habituels (composition de la solution, température, agitation...) pour maîtriser la qualité du produit obtenu et, en cas de réactions concurrentes, sa vitesse d'obtention.

Comparativement, le régime pulsé le plus simple *(fig. 1a)* est défini par trois paramètres électriques :

- T la durée de l'impulsion,
- T' la durée du temps de pause,
- Ip l'intensité du courant imposé pendant l'impulsion.

Un régime un peu plus complexe, souvent préconisé *(fig. 1b)*, implique deux paramètres électriques complémentaires, I_{pa} et T_a, relatifs à l'impulsion anodique supplémentaire.

On peut citer, également, les régimes de potentiel pulsé, fondés sur le contrôle de la valeur de la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence (montage à trois électrodes) ; le plus simple *(fig. 2a)* impose la valeur de la tension d'équilibre $E_{éq}$ pendant le temps de pause T' et une impulsion de tension de valeur constante $E<E_{éq}$ pendant le temps T. Un tel régime permet, en principe, le contrôle de la nature des réactions mises en jeu, donc de la sélectivité. Cependant, la modélisation des phénomènes est délicate, car le saut brutal de potentiel à la fin de l'impulsion cathodique entraîne l'apparition d'un courant anodique au début du temps de pause *(fig. 2b)*. De plus, la régulation de la tension E est rarement utilisée en site industriel, car elle est plus délicate à mettre en œuvre que la régulation de courant qui fait l'objet de cet article.

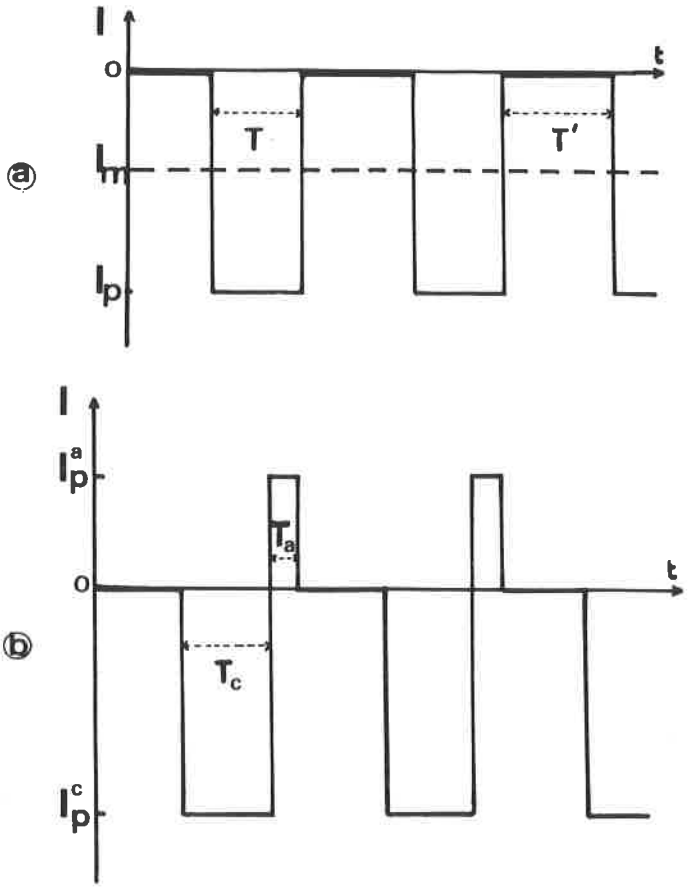

FIGURE 1. - *Régime intentiostatique pulsé :*
a - simple,
b - avec inversion du sens du courant.

On conçoit que de tels régimes offrent la possibilité d'une conduite mieux contrôlée du procédé et d'une plus grande maîtrise des qualités du produit formé.

Les essais de laboratoire ont confirmé depuis longtemps ces prévisions ; citons quelques exemples :

- la qualité d'un dépôt de chrome obtenu à partir d'un bain de Cr (VI) est améliorée si on impose périodiquement de courtes coupures de courant,

- l'utilisation d'un courant continu mal redressé est favorable pour la préparation des peroxodisulfates $S_2O_8^{2-}$,

Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et Génie des Procédés, INP Grenoble, unité associée au CNRS UA 1212, Domaine universitaire, Boite Postale 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères.

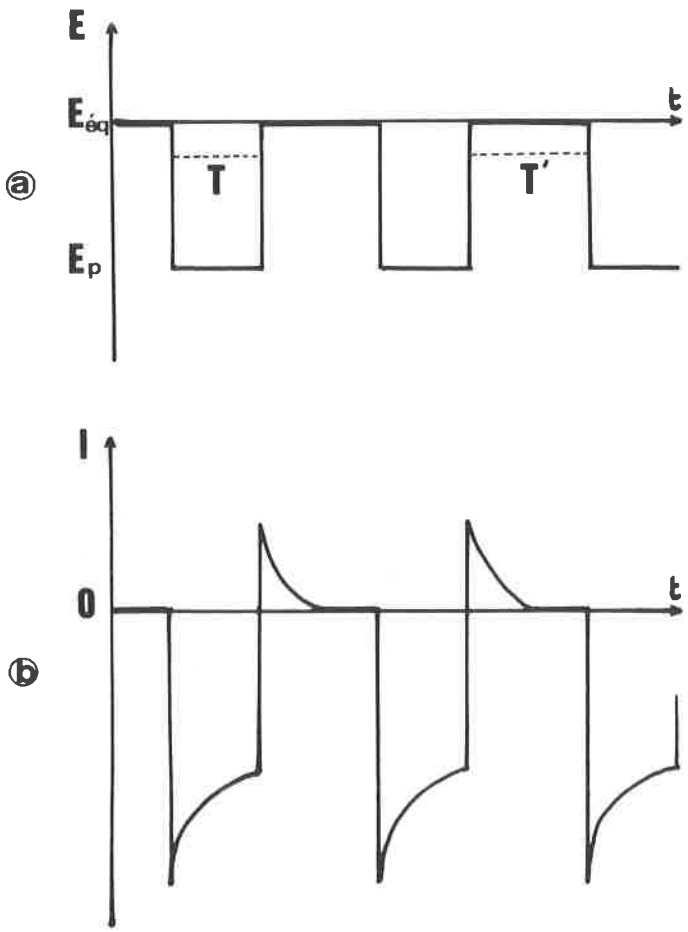

FIGURE 2. - *Régime potentiostatique pulsé :*
a - impulsions de potentiel imposées,
b - réponse en courant correspondante.

- les dépôts métalliques sont souvent moins dendritiques lorsqu'ils sont obtenus en régime pulsé,

- lors de codépôts métalliques, des alliages de teneurs variées peuvent être obtenus en modifiant les caractéristiques électriques du signal.

Cependant, les chercheurs ont rapidement constaté que ces améliorations étaient rarement transposables d'un système à un autre, d'où impossibilité de prévoir *a priori* le régime électrique le mieux adapté à l'obtention d'un produit donné.

Des recherches de nature plus fondamentale ont alors été entreprises dans le but de comprendre l'influence de la forme du signal électrique sur le déroulement des processus réactionnels. A l'heure actuelle, ce but est encore loin d'être atteint, mais il est cependant possible de classer les améliorations du produit selon les processus physico-chimiques mis en jeu.

Lorsque les mécanismes réactionnels sont constitués d'étapes multiples, chimiques, et électrochimiques (réactions d'électrosynthèse, notamment), l'influence du régime pulsé est le plus souvent liée au temps de repos qui, en défavorisant le déroulement des étapes électrochimiques, modifie les compétitions entre étapes et intermédiaires réactionnels [1]. Par exemple, en régime pulsé, le rendement d'un dépôt de cuivre peut devenir inférieur à la valeur de 100 % observée en régime continu, du fait du passage en solution de l'intermédiaire réactionnel Cu^+ pendant le temps de pause [2].

Si une réaction parasite conduit à la formation d'une couche solide sur l'électrode, des inversions de courant peuvent dans certains cas faire disparaître cette couche, au moins partiellement : ainsi, pour la production du fluor par oxydation des ions fluorure en milieu de sels fondus, des alternances cathodiques sont préconisées pour empêcher la passivation de l'électrode de graphite [3].

Ces préparations doivent pour l'instant être analysées cas par cas pour obtenir la meilleure sélectivité possible.

Nous allons détailler plus particulièrement les modes de raisonnement et les résultats concernant les dépôts de métaux purs et d'alliages. Les propriétés de dépôts concernées peuvent être classées en quatre catégories selon le mode d'action du régime pulsé sur le déroulement des réactions :

- 1. la morphologie (rugosité et répartition du dépôt sur les pièces),

- 2. la structure cristalline (qui conditionne la porosité, par exemple),

- 3. les inclusions non métalliques (impuretés ou constituants d'un dépôt composite).

L'ensemble de ces caractéristiques interviennent notamment sur les tensions internes, la dureté, la fissuration, la résistance à la corrosion...

- 4. la composition des dépôts d'alliages métalliques.

En pratique, il faut souvent prendre en compte simultanément plusieurs de ces aspects.

Les comparaisons avec le régime de courant continu se font en général pour une même vitesse de dépôt : $I_{cc} = I_m = I_p\, T/(T + T')$ *(fig. 1a)*. Les différences observées sont attribuables, notamment pour les points 1 et 4, aux modifications du transport de matière lorsque l'on passe d'un régime continu à un régime pulsé. Nous allons tout d'abord décrire ces phénomènes de transport.

I. - Transport de matière en régime pulsé

Cette analyse repose essentiellement sur les travaux de Ibl et son équipe ([4] par exemple). Ils ont proposé un modèle semi-quantitatif des phénomènes de diffusion compatible avec des calculs théoriques présentés par des équipes américaines [5, 6] ; il permet une approche phénoménologique du transport de matière à l'interface particulièrement efficace. Nous en donnons une présentation succincte dans le cas d'une réaction unique (pas de réaction concurrente).

Considérons une impulsion de courant de longue durée ; il y a consommation des espèces M à l'interface. Le profil de concentration (M) de cette espèce entre l'électrode et le cœur de la solution évolue au cours du temps comme indiqué schématiquement sur la figure 3a ; sa pente est fixée par la densité de courant imposée selon la première loi de Fick :

$$i_p = - nFD\,(d(M)/dx)_{x=0}$$

On voit qu'au bout d'un certain temps (t_3 dans cet exemple) le profil ne change plus : le régime stationnaire est établi lorsque la zone interfaciale appauvrie atteint l'épaisseur au-delà de laquelle la convection maintient la concentration constante (cette épaisseur ∂_N de la couche de diffusion dépend essentiellement de l'agitation du bain). Nous notons t_o (ici $t_o = t_3$) le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire. Sur la même figure est indiqué en pointillé le profil stationnaire correspondant à la vitesse maximale i_l de la réaction (intensité limite de diffusion).

Si après le temps $t_5 = T$, on impose un courant nul, les phénomènes de convection et diffusion vont peu à peu réapprovisionner l'interface ; le profil de concentration évolue comme indiqué sur la *fig. 3b*. Dans le cas où le réapprovisionnement est total au bout du temps T', des phénomènes identiques se produisent d'impulsion en impulsion ; inversement, si le temps de pause est insuffi-

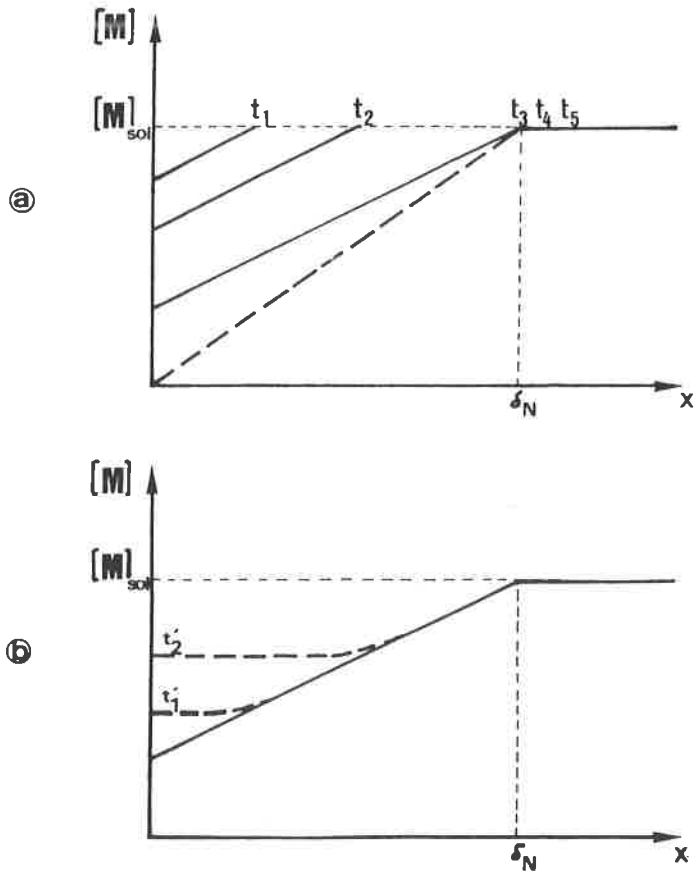

FIGURE 3. - *Impulsion intentiostatique de longue durée :*
a - évolution du profil de concentration et établissement du régime stationnaire : $T>t_3 = t_o$; — — — profil stationnaire limite,
b - évolution du profil de concentration pour les temps t' après l'impulsion.

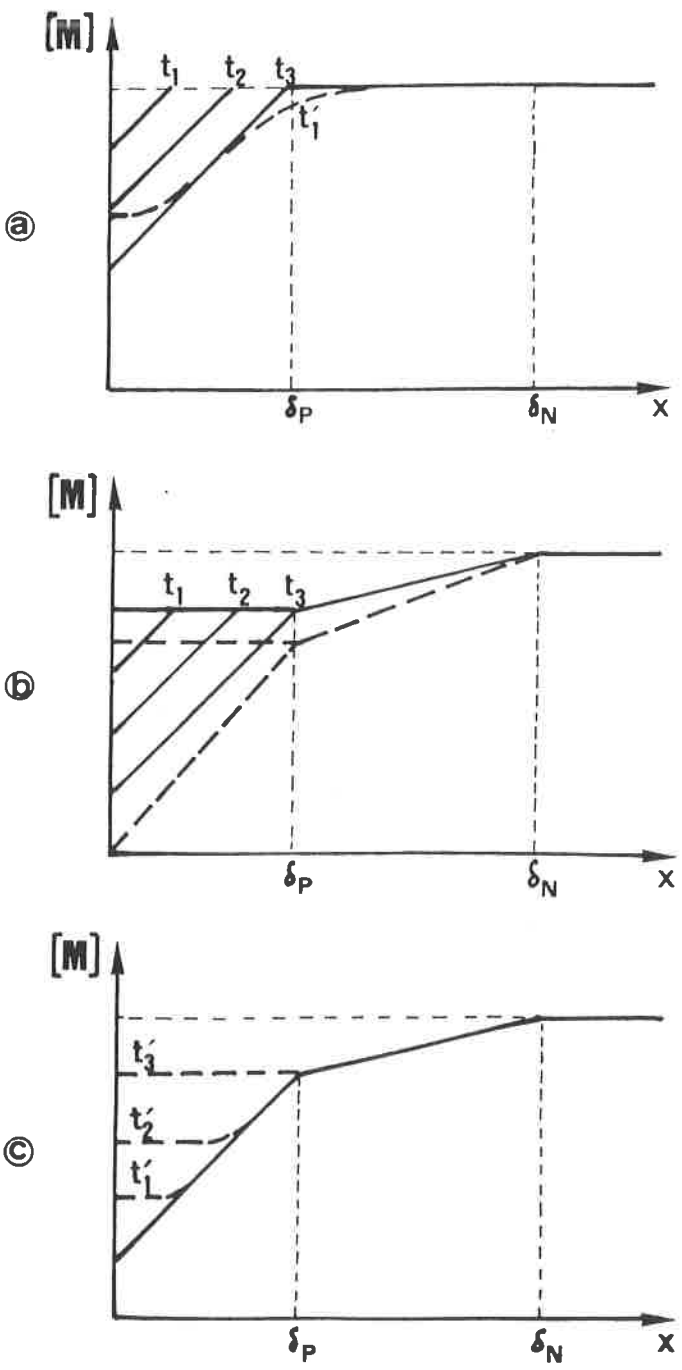

FIGURE 4. - *Impulsion intentiostatique de courte durée* $T = t_3 < t_o$
a - évolution du profil de concentration pendant ——— et après — — la première impulsion,
b - régime pulsé permanent : évolution du profil de concentration pendant une impulsion de durée $T = t_3$; — — — —profils correspondant à l'intensité impulsionnelle limite I_{pl},
c - régime pulsé permanent : évolution du profil de concentration pendant le temps de pause de durée $T' = t'_3$.

sant pour retrouver l'état initial, la seconde impulsion voit le régime stationnaire établi au bout d'un temps t'_o inférieur à t_o.

Il en résulte que, pour $T >> t_o$ et quel que soit T', on observe pratiquement un régime « stationnaire interrompu ».

Considérons maintenant le cas d'impulsions de très courte durée : $T << t_o$; pendant la première impulsion *(fig. 4a)*, la couche appauvrie n'atteint pas l'épaisseur ∂_N ; pendant le temps de pause, le réapprovisionnement par diffusion entraîne un élargissement de cette couche ; on montre que, après un certain nombre d'impulsions, il s'établit un régime permanent modélisable par l'existence de deux couches :

- côté solution, une couche « stationnaire » où le profil de concentration est fixé par la valeur de la densité de courant moyenne i_m ;
- côté électrode, une couche « pulsée » dans laquelle le profil évolue pendant chaque impulsion et pendant le temps de pause comme indiqué sur les *fig. 4b et 4c* respectivement. L'épaisseur de cette couche ∂_p ne dépend que de T et T'.

Il existe un profil limite (indiqué en pointillé en fin d'impulsion et en fin de période) pour la valeur maximale i_{pl} de la densité de courant imposable, pour T et T' fixés.

Dans ces conditions, le régime de transport de matière est totalement différent de celui qui caractérise l'état stationnaire ; on montre cependant que la vitesse maximale de la réaction est indépendante du régime imposé (i_{ml} en régime pulsé et i_l en régime continu sont égaux).

Il convient de remarquer que lorsque T' est suffisant pour que le réapprovisionnement soit pratiquement total en fin de période, le régime est constitué d'impulsions indépendantes.

II - Morphologie des dépôts

En régime pulsé, on peut obtenir des dépôts ne présentant pas la croissance dendritique observée en régime continu pour une même vitesse de formation. Le modèle en deux couches est à la base de la compréhension de cette amélioration :

- soit tout d'abord le cas d'une distribution régulière des lignes de courant. En régime de courant continu, les irrégularités de la surface peuvent être amplifiées par le dépôt si leur hauteur h est inférieure à l'épaisseur ∂_N de la couche de diffusion : en effet l'apport de matière y est favorisé ; on dit qu'il s'agit d'un micropofil *(fig. 5a)*. En revanche, si h est très supérieur à ∂_N, la couche de diffusion suit la surface dont aucun point ne subit de dépôt préférentiel (macropofil, *fig. 5b*).

On conçoit qu'en régime pulsé, si l'appauvrissement interfacial est majoritairement localisé dans la couche pulsée ($\partial_p << \partial_N$, $I_p >> I_m$), cette seule couche est à considérer de sorte qu'une irrégularité de surface, de hauteur h, se comporte comme un micropofil en courant continu mais devient un macroprofil en régime pulsé lorsque $\partial_p < h < \partial_N$.

On a ainsi pu obtenir [7], pour des valeurs I_p très élevées (jusqu'à 250 A.cm^{-2}) et des durées d'impulsion très courtes (30 µs), de très bons dépôts de cuivre sans aucune tendance dendritique, ce qui n'est pas le cas pour le régime continu correspondant à la même vitesse de dépôt.

- En revanche, en cas de mauvaise répartition des lignes de courant (liée à la géométrie de la cellule), la densité de courant peut atteindre localement des valeurs élevées par effet de pointe ; l'appauvrissement interfacial important qui en résulte permet en général de réguler la vitesse de dépôt sur la pièce. On conçoit que cette limitation diffusionnelle étant moindre en régime pulsé, l'épaisseur du dépôt ainsi obtenu sera moins uniforme qu'en courant continu ; seul l'effet des «micropointes» pourra être compensé. Un tel effet défavorable vis-à-vis de la macroréparti-tion peut être mis à profit pour réaliser des dépôts localisés.

Essais industriels

L'amélioration de la morphologie d'un dépôt repose donc sur l'utilisation d'impulsion de très courte durée avec un rapport I_p/I_m aussi élevé que possible. De plus, on propose souvent de faire précéder le temps de pause par une courte impulsion anodique *(fig. 1b)* qui redissout préférentiellement les quelques excrois-sances qui auraient pu se former pendant l'impulsion précédente. De nombreux essais industriels positifs sont signalés dans la littérature ; en France, ils concernent notamment l'électroformage du nickel et de l'or [8], le zincage au tonneau [9], les dépôts d'or sélectifs pour la connectique (revêtements en bandes avec une meilleure répartition des pistes [9, 10]) et, plus généralement, les productions pour lesquelles une bonne microrépartition du dépôt est le but recherché [9].

Ces applications se heurtent cependant à une limitation pratique en réacteur industriel : l'interface électrode-solution se comportant comme un condensateur, la charge de cette capacité peut représenter un phénomène non négligeable aux fréquences élevées (typiquement supérieures à quelques centaines d'hertz) ; en conséquence, seule une partie du courant imposé sert à la réaction électrochimique ; ce courant, dit faradique, peut prendre une forme nettement différente de celle du courant imposé et même se rapprocher d'un régime continu [4] *(fig. 6)*.

A ce niveau, il convient de citer un brevet récent [11] concernant la recharge des accumulateurs nickel-zinc : il permet d'éviter la croissance dendritique du zinc qui jusqu'à présent obère l'extension du marché de ce type de générateurs ; il repose sur l'utilisation de fréquence pas trop élevées (T_c de l'ordre de quelques secondes, T_a de l'ordre de un dixième de seconde) combinée à la présence d'additifs spécifiques dans le bain.

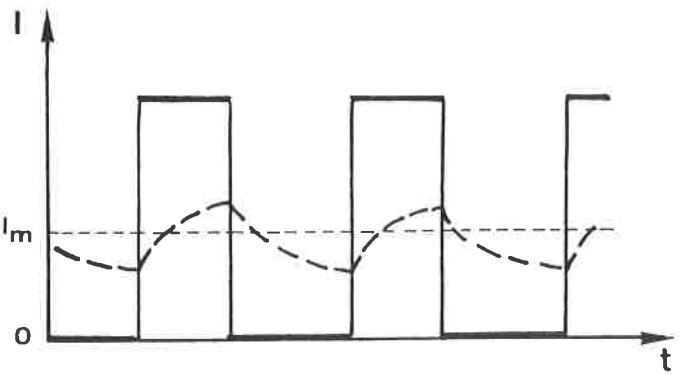

FIGURE 6. - *Influence de la charge de la capacité de double couche* :
——— forme du courant imposé,
— — — forme du courant faradique correspondant.

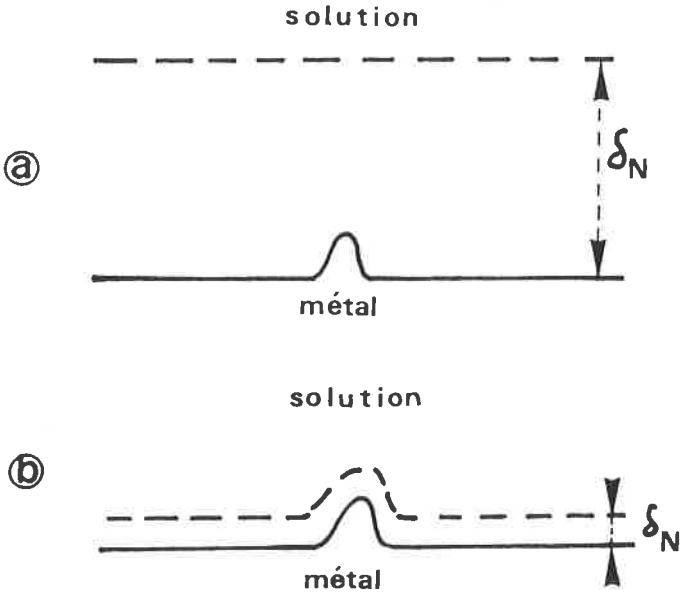

FIGURE 5. - *Irrégularité de surface se comportant comme un micro-profil* (a) *ou un macroprofil* (b) *selon la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion.*

III - Structure cristalline des dépôts

Sur la base des modèles de la cristallisation électrochimique, on sait que, en courant continu, plus la tension appliquée à l'électrode est négative par rapport à sa valeur d'équilibre, plus les germes formés sont nombreux, ce qui conduit à des dépôts à grains fins.

En régime pulsé, l'intensité imposée I_p doit être importante pour assurer une vitesse moyenne de réaction acceptable ; on conçoit que les dépôts obtenus soient en général plus fins qu'avec le régime continu conduisant à la même vitesse de formation. Un tel résultat est très souvent observé [7].

Cependant d'importantes exceptions sont signalées ; elles sont habituellement associées à des temps de pause T' assez élevés : l'augmentation de la taille des grains observée, contrairement aux prévisions, semble donc corrélée :

- soit à des phénomènes de recristallisation,
- soit à des phénomènes d'adsorption de produits tensio-actifs qui bloqueraient les sites de germination pour l'impulsion suivante.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode générale de prévision de ces phénomènes secondaires.

Essais industriels

L'obtention de dépôts à grains fins s'accompagne souvent d'une augmentation de la dureté, d'une dimution de la porosité et d'un aspect semi-brillant en absence de brillanteur dans le bain. Ces améliorations ont été confirmées par des essais industriels concernant les dépôts de nickel [12] et d'or dur pour la connectique [10], notamment lorsque les pièces à traiter ne présentent pas un bon état de surface.

IV - Inclusions non métalliques

Le plus souvent, ces inclusions sont intimement liées aux réactions d'électrode proprement dites, par exemple :

- incorporation de « polymères organiques » formés lors de la réaction de décomplexation des ions or et nickel ou cobalt dans les dépôts d'« or dur » à partir de bains à base d'ions cyanure et citrate,
- incorporation d'hydrogène dégagé simultanément : dépôt de chrome, nickel...

Dans ce cas, le temps de pause, en permettant la désorption de ces espèces, permet l'obtention de produits plus purs de qualité nettement améliorée.

En revanche, lorsque le but recherché est un dépôt composite, il faut que la désorption du produit incorporé ne se produise pratiquement pas pendant le temps de pause. La plupart des essais se sont révélés plutôt en défaveur des régimes pulsés, tout au moins en ce qui concerne la teneur en élément étranger.

Essais industriels

Les dépôts d'or cités aux points précédents bénéficient également de cette amélioration : leur teneur en carbone, venant des ions CN^- du bain, est nettement abaissée [7].

Pour ce qui concerne le passage au niveau industriel, ce sont essentiellement les productions de chrome dur qu'il convient de citer : en courant continu, ces dépôts, réalisés sur des pièces de grande surface (I_{cc} vaut quelques milliers d'ampères) présentent des fissures, ce qui nécessite une épaisseur de près de 100 µm pour assurer une protection contre la corrosion. Sur la base d'un brevet récent, deux entreprises [13] mettent en place des installations nouvelles : des inversions périodiques du courant (typiquement T_c de l'ordre de quelques secondes et T_a de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes) conduisent à des dépôts non poreux parfaitement protecteurs pour une épaisseur de 15 à 20 µm, avec une vitesse de dépôt identique à celle du régime continu.

V - Composition des alliages

Dans ce cas, il s'agit de comprendre comment un régime pulsé modifie la compétition entre plusieurs réactions électrochimiques concurrentes pour, à long terme, être à même de choisir le régime pulsé qui permet l'obtention d'un alliage présentant la composition désirée.

Le cas généralement analysé est celui d'alliages binaires (M_1, M_2) obtenus avec un rendement global de 100 % [14] ; on suppose les deux décharges indépendantes et l'absence de réaction parasite. La prévision directe du rendement est, en principe, possible dans certains cas :

- les cinétiques de chacune des décharges ne sont pas limitées par la diffusion des ions en solution, mais par la réaction de transfert de charge,
- le régime imposé est du type «régime stationnaire interrompu», c'est-à-dire que $T > t_o$ (voir § I).

Dans ces deux cas, on peut raisonner à partir des courbes i(e) représentant les variations de la vitesse de chaque décharge prise individuellement en fonction de la tension de l'électrode en régime stationnaire *(fig. 7)* : pour une valeur i_p de l'intensité de l'impulsion, on obtient immédiatement les parts i_1 et i_2 du courant relatives à chaque décharge, et donc la composition de l'alliage obtenu ; celle-ci est identique à celle du produit obtenu en régime continu pour $I_{cc} = I_p$ (si on se réfère à une même vitesse de dépôt, on aura bien évidemment des teneurs différentes).

La prévision est plus délicate lorsque le contrôle cinétique par la diffusion des ions en solution doit être pris en considération.

Prenons l'exemple le plus simple où le métal M_1 est plus noble que le métal M_2 ($E_{eq1} > E_{eq2}$). Si on impose pendant l'impulsion une densité de courant supérieure à i_{p11} *(fig. 3)*, la concentration des espèces M_1 à l'électrode s'annule en cours d'impulsion à l'instant $\tau < T$; pendant le reste de l'impulsion, la vitesse de la réaction 1 diminue pour atteindre, si la durée de l'impulsion est suffisante, la valeur limite en régime continu i_{11}. Pour $\tau < t < T$, la réaction 1 ne pouvant plus assurer seule le passage du courant imposé, la décharge du métal M_2 va s'effectuer simultanément à la vitesse $i_2(t) = i_p - i_1(t)$ *(fig. 8)*.

On voit que, à chaque impulsion, le dépôt est constitué d'une couche mince du métal M_1 pur sur laquelle se forme ensuite une couche d'alliage (M_1, M_2) de plus en plus riche en M_2 ; lorsque la durée de l'impulsion est suffisamment longue, on atteint la composition stationnaire telle que $i_2 = i_p - i_{11}$.

Il s'ensuit que lorsque l'on parle de la teneur de l'alliage déterminée par analyse chimique du dépôt, par exemple, il s'agit d'une teneur moyenne qui est, en principe, ajustable par le choix de la valeur T de la durée de l'impulsion par rapport à celle de τ (fig. 8).

Si les impulsions sont pratiquement indépendantes (valeur de T' élevée (voir § I)), τ est le temps de transition τ_1, défini pour une impulsion intentiostatique individuelle ; son expression analytique est connue.

Si les impulsions ne sont pas indépendantes, la concentration en espèces M_1 n'a pas le temps de reprendre sa valeur initiale à la fin de chaque période, de sorte que, en régime permanent, le temps τ noté τ_p est inférieur à la valeur calculée τ_1 ; il n'existe pas d'expression analytique pur τ_p ; on peut envisager par exemple une modélisation expérimentale [15].

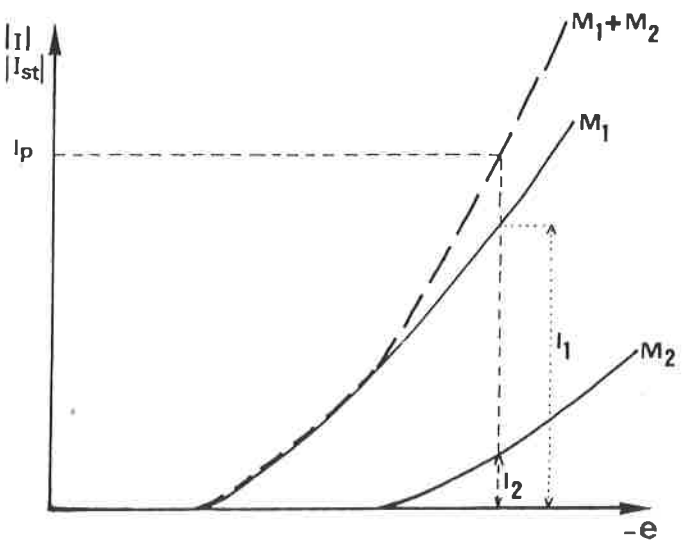

FIGURE 7. - *Prévision de la teneur d'un alliage binaire pour un contrôle cinétique par transfert de charge* (I) *ou pour un régime stationnaire interrompu* (Ist).

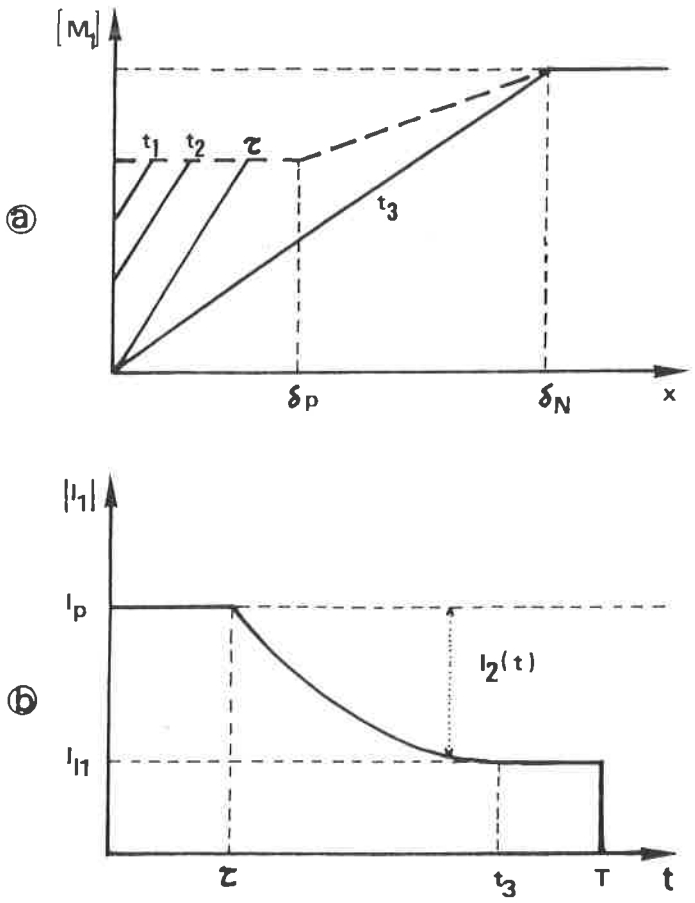

FIGURE 8. - *Prévision de la teneur d'un alliage binaire pour un contrôle diffusionnel de la décharge du métal noble* M_1 :
a - profils de concentration (M_1) (t),
b - variations du courant $I_1(t)$.

On voit que, sur un tel exemple, la prévision de la teneur de l'alliage est en principe possible à partir de la connaissance des valeurs de τ et i_1 (t).

En revanche, lorsque l'on s'écarte de ces exemples types, l'analyse de l'influence du régime pulsé doit être effectuée dans chaque cas particulier, les modèles généraux actuellement proposés étant très lourds à utiliser.

Il en est de même lorsque le dépôt de l'alliage binaire s'effectue concurremment avec un dégagement d'hydrogène puisqu'il s'agit alors de la compétition entre trois décharges.

Enfin, il faut noter que l'hypothèse initiale de décharges se déroulant de façon indépendante (additivité des courants mesurés pour les décharges individuelles) est souvent une simplification grossière qui peut invalider le résultat.

Essais industriels

Les caractérisitiques morphologiques et structurales des dépôts d'alliages bénéficient des mêmes améliorations que celle des métaux purs cités précédemment [16]. En ce qui concerne le paramètre composition de l'alliage, la littérature abonde d'exemples, à l'échelle du laboratoire ou du pilote, pour lesquels les régimes pulsés élargissent l'éventail des teneurs obtenues à partir d'un même bain [16, 17]. Cependant, en France, très peu d'essais industriels ont été signalés ; on peut citer des tests réalisés sur les alliages Sn-Pb [18].

VI - Discussion

Les régimes pulsés offrent donc de multiples possibilités d'amélioration de la qualité ou de modifications de la composition des dépôts métalliques. Il convient également de signaler qu'ils influent également sur les réactions d'oxydation anodique : polissage électrolytique avec nivellement des microrugosités [19], anodisation de l'aluminium ; dans ce dernier cas, plusieurs pilotes industriels sont en fonctionnement, notamment pour une anodisation localisée [20].

En France, le passage à l'échelle industrielle se fait de façon irrégulière, des périodes d'engouement étant suivies de périodes de rejet. Les difficultés rencontrées sont de plusieurs sortes :

- du point de vue économique, pour une installation existante, travaillant avec un fort ampérage, le générateur permettant de passer à un régime pulsé représente un investissement très important*. Il n'est donc pas étonnant que ce soient des installations nouvelles, souvent très automatisées, qui incluent ce nouveau procédé ;

- du point de vue mise au point, un certain nombre d'échecs, avec retour au régime continu, sont dus à une étude incomplète du procédé : dans le cas des dépôts métalliques par exemple, l'objectif de qualité peut être obtenu, mais avec des problèmes de fonctionnement des anodes, solubles ou insolubles. Il semble que chaque nouveau procédé doive être repensé globalement, y compris pour ce qui concerne la composition du bain ;

- enfin, dans la définition même du régime pulsé à imposer : nous avons montré (§ I) l'importance du temps t_o caractéristique de l'établissement du régime stationnaire, sur le choix des valeurs T et T' ; or, lors d'un changement d'échelle d'installation, ce temps t_o test en général modifié ; il faut donc établir les règles de transposition des caractéristiques du régime électrique, ce qui est peu étudié jusqu'à présent [21].

Il semble qu'à l'heure actuelle commence une nouvelle période d'optimisme : de nombreux industriels testent des résultats de laboratoire en vue d'une prochaine réalisation ; à ce stade, les essais restent confidentiels, ce qui peut être considéré comme une preuve de la confiance qu'ils accordent aux régimes électriques pulsés.

Remerciements : Nous tenons à remercier Messieurs Catonné et Sutter pour leur aide et leurs conseils et Messieurs Bronoel, Pagetti et Vu Quang pour la documentation qu'ils nous ont communiquée.

* *Tout au moins pour une entreprise moyenne puisque une installation conçue spécifiquement, pour une opération de nickelage pulsé, peut valoir 0,5 MF en ordre de grandeur (NDLR).*

Références

[1] P.S. Fedkiw, W.D. Scott Jr, *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, *131*, 1304.

[2] C.C. Wan, H.Y. Cheh, H.B. Linford, *J. Appl. Electrochem.*, **1979**, *9*, 29.

[3] D. Devilliers, B. Tesseyre, M. Chemla, Journées Européennes des sels fondus, p. 103, Marseille, mai 1990.

[4] N. Ibl, *Surface Technology*, **1980**, *10*, 81.

[5] K. Viswanathan, M.A. Farrel-Epstein, H.Y. Cheh, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, *125*, 1772.

[6] D.T. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130*, 1657.

[7] N. Ibl, J.C. Puippe, H. Angerer, *Surface Technology*, **1978,** *6*, 287.

[8] C. Janca, *L'Usine Nouvelle*, **1982,** *11*, 126.

[9] Journée « Courants Pulsés », CRITT Surface Rhône-Alpes, avril 1990.

[10] B. Sutter, *CETIM Informations*, **1986,** *97*, 35.

[11] Sorapec et Seregie, Brevet français 8805701 28/4/88.

[12] M.A. Laroche, F. Mortier, B. Sutter, G. Vasseur, *CETIM Informations*, **1984,** *86*, 38.

[13] Sociétés TSM, Gaillonnet-Seraincourt 95450, Vigny, et Traitements, Terrenoire, 42011 Saint-Etienne.

[14] D. Landolt, *Oberfläche Surface*, **1984,** *25*, 6.

[15] F. Chauveau, *Thèse*, Grenoble, **1987.**

[16] M. Cherkaoui, E. Chassaing, K. Vu Quang, *Plating and Surface Finishing*, oct. **1987,** 50 ; *Surface and Coating Technology*, *34*, **1988,** 243.

[17] A. Knodler, E. Raub, C.J. Raub, *Oberfläche-Surface*, **1984,** *25*, 46 ; *Metalloberfläche*, **1984,** *38*, 379 ; **1985,** *39*, 21.

[18] G. Messin, A. Tai, J. Pagetti, *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, **1984,** *549*, 737 ; **1985,** *558*, 743.

[19] J.C. Puippe, R. Frey, N. Ibl, *Oberfläche Surface*, **1978,** *19*, 298.

[20] Procédés DALIC : Dalimat's 7 et Dalic Aero 3, 35501 Vitre.

[21] F. Lapicque, J.M. Hornut, G. Valentin, A. Storck, J. *Applied Electrochm.*, **1989,** *19*, 889.

SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach, CH-4002 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 73, 1990
sFr. 515.– + postage
32.– Europe
sFr. 515.– + postage
50.– Oversea

Still available

Reprinted editions
Vols 1–27 (1918–1944)

Vol. 28 Out of print

Original editions
Vols 29–72 (1946–1989)

Please request our
price list