



# Analyse des textures et mécanisme de l'électrocristallisation du nickel

Jean Amblard

## ► To cite this version:

Jean Amblard. Analyse des textures et mécanisme de l'électrocristallisation du nickel. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1976. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-04603568⟩

**HAL Id: tel-04603568**

**<https://hal.science/tel-04603568v1>**

Submitted on 6 Jun 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.

A.O. 12387

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- Paris VI -

par

Jean AMBLARD

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la Thèse :

*Analyse des textures et mécanisme de  
l'électrocristallisation du nickel*

Soutenue le 23 Avril 1976 devant la Commission d'Examen

Composée de	MM. A. AUTHIER	Président
	P. COULOMB	Examineur
	I. EPELBOIN	"
	M. FROMENT	"
	J.M. SAVEANT	"



*Ce travail a été effectué au sein du Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.*

*J'exprime tout d'abord ma profonde gratitude à Monsieur I.EPELBOIN, Directeur de ce groupe, pour la bienveillance avec laquelle il m'y a accueilli, la confiance qu'il m'a toujours manifestée et la permanence de sa disponibilité à mon égard.*

*J'exprime également ma vive reconnaissance à Monsieur M.FROMENT, Directeur de Recherche qui, après m'avoir proposé le sujet, m'a constamment guidé et encouragé. J'ai souvent puisé dans sa vaste expérience de très précieux conseils, notamment lors de la rédaction de ce manuscrit.*

*Je suis heureux de témoigner ici ma très respectueuse gratitude à Monsieur A.AUTHIER, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui a bien voulu suivre les développements de mon travail en qualité de Parrain et présider le jury réuni pour l'examiner.*

*Je sais particulièrement gré à Monsieur P.COULOMB, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, et à Monsieur J.M.SAVEANT, Professeur à l'Université Paris VII, d'avoir accepté de faire partie de ce même jury en qualité de rapporteurs.*

*Ce travail doit beaucoup à mes camarades de l'équipe "électrocristallisation", Monsieur G.MAURIN, Chargé de Recherche, et Monsieur J.THEVENIN, Maître-Assistant à l'Université Paris VII, auprès desquels j'ai pu bénéficier d'une initiation solide à l'électrochimie du nickel et, peut-être plus encore, de la stimulation apportée par de fréquentes discussions.*

*Il doit également beaucoup, pour sa partie expérimentale, au doctorat de 3ème cycle que Monsieur N.SPYRELLIS, Assistant à l'Ecole Polytechnique d'Athènes, a préparé pendant trois ans à mes côtés. Il m'est très agréable de trouver ici l'occasion de l'en remercier chaleureusement.*

*La tentative d'interprétation que j'en ai faite s'est alimentée de fructueuses discussions avec de nombreux collègues du groupe. Il ne m'est guère possible de les citer tous, ni de peser ici ce qui revient à chacun. Je voudrais qu'ils sachent cependant que je n'oublie pas tout ce qu'elle leur doit.*

*Je tiens à remercier enfin l'ensemble du personnel du laboratoire, techniciens et chercheurs, dont l'aide souvent sollicitée a grandement facilité ma tâche. Je remercie tout particulièrement Melle C.CHAPUIS, Mme A.LEFEVRE, Mr S.MAURO et Melle POIROT qui ont assuré la réalisation pratique de ce manuscrit.*

## PLAN DE LA THESE

### Premier chapitre : électrocristallisation et texture

I,1)	historique	1
I,2)	mécanisme de l'électrocristallisation du nickel	4
I,3)	texture et cristallogénèse	8
I,4)	texture et adjuvants	16
I,5)	texture et propriétés	21

### Deuxième chapitre : méthode radiocristallographique d'étude des textures de fibre

II,1)	introduction	23
II,2)	configuration de l'espace réciproque et paramètres à déterminer	25
II,3)	exploitation numérique d'un diffractogramme D.S.	34
II,4)	exploitation des figures de pôles	40
II,5)	échantillons de référence	50
II,6)	identification des macles	59
II,7)	conditions expérimentales d'étude	64

### Troisième chapitre : contrôle des paramètres de l'électrocristallisation

III,1)	potentiel cathodique $V_c$	69
III,2)	pH de l'électrolyte	71
III,3)	distribution de l'épaisseur déposée	72
III,4)	composition de la solution	75
III,5)	autres paramètres	78
III,6)	géométrie et fonctionnement de la cellule	79

Quatrième chapitre : résultats expérimentaux

IV,1)	<i>introduction</i>	81
IV,2)	<i>diagramme de textures dans l'état de référence</i>	82
IV,3)	<i>analyse détaillée des textures <math>[\bar{1}10]^A</math>, <math>[\bar{2}11]</math>, <math>[\bar{1}00]</math> et <math>[\bar{2}10]</math></i>	88
IV,4)	<i>modifications de textures induites par le butyne-2 diol-1,4</i>	102
IV,5)	<i>modifications induites par le cis butène-2 diol-1,4</i>	116
IV,6)	<i>modifications induites par le benzène sulfonate de sodium</i>	121
IV,7)	<i>sélection géométrique homogène</i>	125

Cinquième chapitre : interprétation et conclusions 127

## INTRODUCTION

---

L'électrocristallisation du nickel est un problème complexe, encore mal connu malgré la somme considérable de travaux qui lui ont été consacrés depuis plus d'un siècle. Cette complexité s'est traduite sur le plan pratique par l'empirisme des méthodes utilisées en galvanoplastie pour trouver des conditions de dépôt permettant d'obtenir des revêtements doués de propriétés macroscopiques particulières. Sur un plan plus fondamental cependant, le mécanisme par lequel s'opèrent la décharge et l'incorporation au réseau métallique des ions  $\text{Ni}^{++}$  reste pour l'essentiel très incertain.

Une importante propriété structurale des dépôts électrolytiques polycristallins est leur texture de fibre : leurs cristallites manifestent une tendance souvent marquée à aligner une direction cristallographique particulière  $[\text{hkl}]$  dans le sens du champ électrique. Les indices de cette direction varient de façon critique avec les conditions d'électrolyse (potentiel cathodique, pH et composition de la solution) mais sans que l'on sache avec précision pourquoi.

Le but de ce travail est de montrer quel progrès peut être apporté à la connaissance du mécanisme de l'électrocristallisation du nickel par l'analyse de la texture de dépôts préparés dans des conditions bien définies et reproductibles. Cette analyse a été conduite avec beaucoup de soin au moyen d'une méthode par diffractométrie de rayons X, spécialement développée à l'occasion de ce travail pour l'étude quantitative des orientations préférentielles des dépôts électrolytiques épais de nickel.

Après un bref historique, le premier chapitre montre quelles étapes du mécanisme la connaissance de la texture peut contribuer à élucider. Elle doit tout d'abord permettre de préciser les modalités encore discutées de la cristallogénèse. On présente ici une analyse critique des deux théories (germination bidimensionnelle, sélection géométrique) actuellement avancées pour expliquer les textures des dépôts électrolytiques de nickel : aucune ne rend compte des résultats expérimentaux. La détermination de la texture doit permettre également d'analyser les modifications structurales provoquées dans les dépôts par l'introduction en solution d'adjuvants organiques brillants, à condition toutefois de résoudre les problèmes techniques délicats posés par l'analyse de la texture de dépôts brillants, formés de tout petits cristallites.

On trouvera dans le deuxième chapitre un exposé détaillé de la méthode radiocristallographique utilisée dans ce but. Après avoir précisé quels paramètres sont à déterminer, compte tenu de la symétrie de révolution des textures de fibre, on montre par quels mouvements du diffractomètre les obtenir. L'analyse d'un échantillon texturé nécessite l'exploitation combinée de figures de pôles partielles et de diffractogrammes classiques type Debye-Scherrer, ainsi que l'étude comparée d'échantillons étalons exempts d'orientation préférentielle.

Le troisième chapitre est consacré au contrôle des paramètres de l'électrocristallisation. L'accent y est surtout mis sur ceux qui exercent une influence décisive sur la texture des dépôts de nickel. On y discute également des exigences supplémentaires imposées par l'utilisation d'une méthode de mesure très sensible de la texture, qui postule en particulier la préparation d'échantillons d'épaisseur homogène.

On y justifie enfin le choix des adjuvants organiques étudiés : ce sont des représentants typiques des deux grandes classes de brillanteurs industriels.

Le quatrième chapitre groupe l'ensemble des résultats expérimentaux. On précise tout d'abord sous forme d'un diagramme de textures les domaines de stabilité des quatre orientations préférentielles  $[110]$ ,  $[211]$ ,  $[100]$  et  $[210]$  des dépôts de nickel préparés à partir d'une solution de Watts exempte d'adjuvant (état de référence) après quoi on étudie en détail chacune de ces orientations.

A partir de cet état de référence bien déterminé, trois sections sont ensuite consacrées aux modifications induites par les adjuvants choisis, introduits progressivement dans une solution à pH constant (4,5). Les résultats sont alors confrontés aux données classiques de la littérature, généralement obtenues au moyen de techniques très insuffisantes.

Enfin, la dernière section ouvre la discussion qui va suivre en concluant à l'existence probable d'un mécanisme de croissance sélective des cristaux dans la direction de l'axe de fibre.

Une interprétation de l'ensemble de nos résultats est proposée dans le cinquième et dernier chapitre. Les conclusions que nous y tirons, concernant aussi bien les textures de l'état de référence que les modifications y apportées par les adjuvants organiques, font largement appel aux données disponibles de la littérature consacrée aux dépôts électrolytiques de nickel.

Un dernier paragraphe montre enfin les perspectives ouvertes par de telles conclusions, plus particulièrement en ce qui concerne le mécanisme de l'électrocristallisation de ce métal de transition.

## CHAPITRE I

---

### ELECTROCRISTALLISATION ET TEXTURE

---

#### I,1) HISTORIQUE

---

Pendant très longtemps l'histoire du dépôt électrolytique du nickel a été jalonnée de découvertes empiriques concernant essentiellement la mise au point de solutions d'électrolyse aptes à donner des dépôts doués de propriétés particulières.

##### I,1,1 Premiers dépôts

Alors que les nombreuses tentatives précédentes avaient invariablement fourni des dépôts cassants ou "brûlés", se détachant spontanément du support, R.BOTTGER obtient le premier un succès en utilisant une solution de sulfate de nickel ammoniacal (1843).

Vers 1878, E.WESTON propose l'addition d'acide borique dont le rôle est de compenser l'appauvrissement de l'électrolyte en  $H^+$  résultant de la décharge cathodique simultanée des protons. Il est alors possible de maintenir le pH de la solution suffisamment acide pour prévenir la précipitation de l'hydroxyde  $Ni(OH)_2$ .

On introduit vers 1900 des ions chlorure. Ceux-ci sont réputés favoriser la dissolution des anodes de nickel, aisément passivables, et diminuer la polarisation cathodique.

En 1916, O.P.WATTS publie la composition d'une solution permettant le nickelage rapide. Outre l'acide borique et du chlorure de nickel, celle-ci comporte pour l'essentiel du sulfate  $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$  très soluble. On peut dès lors obtenir, à des densités de courant dix fois plus élevées qu'auparavant, des rendements cathodiques convenables. C'est pour cette raison que la solution de Watts reste encore de nos jours la base de la plupart des électrolytes modernes de nickelage.

### I,1,2 Dépôts brillants

Les dépôts préparés à partir d'une solution de Watts exempte d'additif ayant en général un aspect très mat, on constate bientôt qu'en lui ajoutant des quantités très faibles de composés particuliers - organiques ou minéraux - il est possible d'obtenir des dépôts brillants. Un progrès décisif est enregistré à cet égard par l'utilisation d'acides sulfonés aromatiques (M.SCHLÖTTER, 1935), à la suite de quoi l'emploi se généralise des composés organiques les plus divers, mais dont la formule exacte, généralement protégée par brevet, reste souvent inconnue. Règne alors l'empirisme le plus absolu dans la recherche de brillanteurs nouveaux et des conditions optimales - fréquemment très critiques - de leur mise en oeuvre. On s'attache d'autant moins à comprendre à quel stade interviennent ces adjuvants dans l'électrocristallisation du nickel que le mécanisme de celle-ci, même dans les cas les plus simples, reste encore une énigme.

Pour des raisons pratiques, des classifications se font jour cependant entre plusieurs catégories d'additifs organiques, selon les modifications qu'ils provoquent dans les propriétés macroscopiques des dépôts. On distingue généralement les agents brillanteurs des agents nivelants (E.B.SAUBESTRE, 1957). Les premiers sont susceptibles de conduire à des dépôts brillants tandis que les seconds permettent d'obtenir des revêtements plus lisses que le substrat de départ. On distingue en outre deux classes différentes de brillanteurs selon qu'ils donnent des dépôts semi-brillants, assez ductiles (brillanteurs primaires) ou des dépôts très brillants, mais fragiles, et présentant des contraintes assez élevées (brillanteurs secondaires). Cependant ces diverses classifications paraissent bien formelles dans la mesure où un même additif peut être à la fois brillanteur et nivelant ; c'est le cas du butyne-diol par exemple.

### I,1,3 Conditions de préparation et propriétés macroscopiques

En fait l'emploi de nombreux adjuvants dans les électrolytes industriels de nickelage a rendu plus patente une évidence déjà reconnue : les dépôts de nickel ont des propriétés macroscopiques extrêmement sensibles aux conditions électrochimiques de leur préparation. Compte tenu du vif intérêt suscité par l'obtention de revêtements possédant des caractéristiques déterminées (aspect superficiel brillant, bonnes propriétés mécaniques ou magnétiques, résistance accrue à la corrosion, etc...), on s'explique l'extrême profusion des publications consacrées, pendant la première moitié du 20ème siècle, à la description de conditions d'électrolyse optimales

.../...



devant conduire aux propriétés attendues. Pour ne citer qu'un exemple, l'énorme travail expérimental de A.BRENNER (1952) nous paraît illustrer typiquement cette démarche. Retenons-en, également comme exemplaire, une des principales conclusions : au terme de l'étude d'une grande variété de propriétés physiques en fonction de tous les paramètres contrôlables (température, pH, composition et agitation de l'électrolyte, densité de courant, nature et mode de préparation du substrat, etc...), il ressort que le paramètre déterminant en premier lieu les dites propriétés reste la composition de la solution.

#### I,1,4 Premières études structurales

Parallèlement à ces recherches très pragmatiques se sont développées des études structurales, à la faveur de l'apparition de nouvelles techniques d'investigation.

C'est ainsi qu'en 1924, très peu après la découverte des rayons X, R.GLOCKER et E.KAUPP montrent que les dépôts électrolytiques de certains métaux possèdent une texture rappelant celle d'une fibre : leurs cristallites sont préférentiellement orientés de manière à ce qu'une direction cristallographique simple,  $[100]$  dans le cas du nickel, soit alignée dans le sens du champ électrique. Par ailleurs les indices de Miller de cette direction varient avec les conditions d'électrolyse.

Il a fallu attendre le développement de la diffraction et de la microscopie électroniques pour obtenir des précisions sur la genèse de ces textures, en même temps que sur la morphologie des cristallites (G.I.FINCH, 1936 et 1947 ; R.WEIL, 1950) : Dans un premier temps, l'orientation cristalline du dépôt est induite par celle du substrat (épitaxie) ; puis vient un stade de transition où les cristallites, très petits, paraissent désorientés, après quoi s'établit progressivement le mode de croissance stable du dépôt. Celui-ci est caractérisé conjointement par l'existence d'une texture propre, dépendant seulement des conditions d'électrolyse, et par l'apparition d'un faciès cristallin particulier, caractéristique du mode de croissance, dépendant lui aussi des seules conditions de l'électrolyse. Notons que c'est à partir de l'observation - tant par microscopie optique qu'électronique - de la morphologie des cristallites des dépôts électrolytiques que H.FISCHER a pu classer les formes de croissance les plus courantes en cinq ou six grandes catégories (1954).

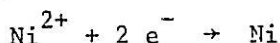
## I,2) MECANISME DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL

La manière difficilement prévisible dont varient les propriétés aussi bien macroscopiques que structurales des dépôts de nickel en fonction des paramètres de l'électrolyse reflète en définitive l'extrême complexité des phénomènes gouvernant à l'interface métal-électrolyte la cristallisation de ce métal de transition. La complexité est ici de nature double, dans la mesure où le mécanisme de l'électrocrystallisation en général est encore incertain, à quoi vient s'ajouter le problème particulier posé par les métaux du groupe du fer.

### I,2,1 Mécanisme de l'électrocrystallisation

Relativement mal connu il y a seulement une vingtaine d'années, le mécanisme de l'électrocrystallisation semble maintenant mieux compris, à la suite notamment des travaux de J.O'.M. BOCKRIS et collaborateurs (1967, 1970).

La réaction globale de décharge, qui se résume dans notre cas à



est en effet selon le mot de T.P. HOAR (1962) "trompeusement simple". On s'accorde généralement à la décomposer en une succession d'étapes élémentaires, selon le schéma ci-dessous :

- *transport* (par migration et convection naturelle ou forcée) de l'ion solvaté jusqu'à la limite externe de la couche de diffusion. A l'intérieur de cette couche, le transport s'effectue par migration et diffusion jusqu'à la limite externe de la double-couche de Helmholtz.
- *transfert de charge* à la traversée de celle-ci. Ce transfert serait précédé d'une déshydratation partielle (E.H. LYONS Jr, 1954 a et G. MILAZZO, 1969) voire totale (E. RAUB, 1967). On imagine maintenant plutôt une déshydratation progressive, l'ion métallique passant de l'état solvaté à l'état incorporé au réseau, sans modification brutale de sa sphère de coordinence. Selon ce point de vue (J.O'.M. BOCKRIS, 1967 et 1970) le transfert s'effectue-rait par saut d'un électron de la cathode jusqu'à l'ion, à la faveur d'une distorsion de l'enveloppe hydratée de celui-ci dans le champ électrique intense de la double couche (de l'ordre de 0,1 volt par Å). Les calculs montrent qu'il est plus probable que la décharge d'un ion bivalent s'effectue par une suite d'étapes monoélectroniques, que l'ion conserve une charge partielle après le transfert, enfin que ce transfert ait lieu sur un site-plan de la surface cathodique, sur lequel l'ion partiellement déchargé s'adsorbe, devenant ainsi un adion.

- l'étape finale d'édification du réseau métallique est considérée résulter de la *diffusion superficielle des adions*. Deux cas peuvent se présenter, selon qu'il existe ou non des gradins sur le substrat. Dans le premier cas, l'adion diffuse vers un gradin puis, le long de celui-ci, jusqu'à un site de *croissance* (position de demi-cristal, par exemple). Si d'aventure il se trouve sur un plan cristallin parfait, exempt de tout site de croissance, il est nécessaire d'envisager d'abord une étape de *nucléation*, au cours de laquelle plusieurs adions se réunissent pour former un germe (bidimensionnel, par exemple). Suivant la théorie classique, ce germe n'aura de chance de se développer que si sa taille dépasse une valeur critique, dépendant de la sur-tension. L'occurrence d'une telle situation est actuellement très contestée, dans la mesure où les substrats réels comportent suffisamment de défauts pour permettre la croissance (sur une dislocation-vis par exemple), sans qu'il soit jamais nécessaire d'invoquer une nucléation. On considère pourtant (J.O'.M. BOCKRIS, 1967) comme éventuellement possible une nucléation bidimensionnelle dans le domaine des plus hautes densités de courant, lorsque la concentration superficielle des adions est très élevée.

En dépit de son caractère encore spéculatif, le schéma de décharge par étapes ainsi proposé à l'essentiel mérite d'introduire un peu de logique dans un mécanisme difficile à appréhender du fait de l'échelle très réduite où s'effectuent les deux étapes de transfert de charge ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) et de croissance cristalline ( $\sim 10^3 \text{ \AA}$ ). Il permet également de comprendre toute l'importance de la composition de l'électrolyte : toute espèce chimique présente en solution (cations, anions, colloïdes, impuretés, adjuvants, etc...) est susceptible d'être adsorbée sur la cathode et d'inhiber de ce fait, soit la réaction de transfert, soit les étapes ultérieures de croissance cristalline (H. FISCHER, 1972 a et b), bref de modifier radicalement les circonstances de l'électrocristallisation. Il a reçu enfin, dans des conditions limitées de composition (solution de Watts, pH 3 à 5) et d'électrolyse (densités de courant moyennes) une confirmation expérimentale dans le cas particulier du nickel, où R. WIART (1968) a pu montrer grâce à des considérations cinétiques que la décharge s'effectue par l'intermédiaire d'un ion monovalent (supposé être  $\text{NiOH}^+$ ) adsorbé sur la cathode.

### I,2,2 Problèmes plus spécifiques au dépôt de nickel

Avec un potentiel d'équilibre moins noble d'environ 250 mV que celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}$ , l'ion nickel ne peut être déchargé à partir d'une solution aqueuse sans qu'intervienne concurremment la décharge cathodique des protons. Dans les conditions usuelles de dépôt, cette réaction consomme peu de courant et passe généralement inaperçue. Elle se manifeste néanmoins

par un ensemble de conséquences qu'il ne paraît pas sérieux de négliger, telles que l'augmentation de pH au voisinage immédiat de la cathode pouvant entraîner la précipitation et l'inclusion de substances basiques dans le dépôt, la chute de rendement cathodique dès que l'on s'écarte des conditions optimales de dépôt (densités de courant moyennes, pH voisin de 4 en solution de Watts), la formation de pores, etc ... Compte tenu de cette réaction, il n'est pas possible d'assimiler le système  $Ni^{++} / Ni$  à une électrode simple. Il s'agit d'un système complexe, impliquant la simultanéité de la décharge des deux espèces  $H^+$  et  $Ni^{++}$ , sans préjuger d'une interaction mutuelle possible de ces deux réactions (E. RAUB, 1967).

Egalement à l'instar du fer et du cobalt, le nickel présente la particularité de se déposer avec des surtensions très importantes atteignant couramment plusieurs centaines de millivolts.

Ce comportement commun des métaux du groupe du fer, catalogués comme *inertes* suivant la classification de PIONTELLI, a été attribué à l'existence d'un ou plusieurs processus lents dans la chaîne de réactions conduisant de l'ion solvaté à l'atome métallique incorporé.

On a ainsi invoqué tour-à-tour :

- la dissociation difficile des aquocomplexes tétra- et hexacoordinés particulièrement stables.
  - la surtension d'activation très importante pour le transfert d'électrons d'un état ionique à un état métallique, tous deux très stables. D'où le caractère irréversible des processus, tant anodique que cathodique, dans le cas des métaux de transition.
  - une inhibition de la diffusion superficielle par suite de la présence d'adsorbats fortement liés à la surface cathodique, ainsi quasiment passivée.
  - un blocage des sites de croissance, soit directement par l'hydrogène atomique adsorbé, soit indirectement par l'hydroxyde ou les sels basiques formés dans le catholyte.
- etc ...

Quelles que soient en définitive les raisons véritables (celles que nous venons d'évoquer ne sont d'ailleurs pas incompatibles) des grandes surtensions de dépôt observées, la liste non exhaustive ci-dessus donne bien la mesure de la complexité du problème encore posé, en même temps que celle de notre ignorance.

.../...

### I,2,3 Objectifs d'une analyse des textures

Face à cette complexité, aucune méthode de nature à livrer des informations concernant une des étapes de ce mécanisme n'est, en principe, à dédaigner. Cependant la question se pose ici de savoir plus précisément en quoi, et comment, l'analyse précise des textures peut être un facteur de progrès dans la connaissance que nous en avons aujourd'hui. Nous consacrerons la fin de ce chapitre à y apporter un certain nombre de réponses.

- Le fait que les cristallites d'un dépôt de nickel ne soient pas orientés de manière totalement aléatoire traduit l'existence d'une *anisotropie* dans les causes de leur formation. Il est donc clair qu'une analyse des textures doit essentiellement contribuer à préciser les modalités de leur cristallogénèse. Nous montrerons dans la section (I,3) quels types de problèmes restent à résoudre, compte tenu de l'état du sujet qui sera rappelé brièvement.

- Cependant l'anisotropie responsable de l'existence de textures particulières dans une solution de composition déterminée peut être profondément affectée - voire disparaître - par suite de l'introduction dans cette solution d'adjuvants organiques très actifs, par ailleurs connus pour leurs effets brillanteurs. La sélectivité de la perturbation occasionnée par ces composés a été parfois interprétée comme pouvant résulter d'une adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans cristallographiques denses limitant le faciès des dépôts. Mais l'analyse des textures obtenues en présence d'un agent brillanteur pose des problèmes tout-à-fait spécifiques, requérant des méthodes de mesure perfectionnées. Nous montrerons en (I,4) de quelle façon les résultats acquis au moyen de ces méthodes nouvelles pourront servir simultanément à tester la validité de l'hypothèse d'adsorption préférentielle et à préciser les mécanismes d'action des adjuvants que nous avons choisi d'étudier.

- Enfin s'il est avéré que l'analyse de la texture d'un dépôt peut renseigner sur l'anisotropie des conditions de sa formation, il est encore bien plus évident que les propriétés macroscopiques de ce même dépôt doivent dépendre - à plus d'un titre - de sa texture. Pourtant cette importante propriété structurale est très rarement mentionnée dans l'abondante littérature moderne consacrée à l'étude d'autres propriétés physiques des dépôts (voir par exemple R.WEIL, 1970 et 1971 a et b). Nous en chercherons la raison (I,5) et montrerons que la texture reste la seule propriété structurale dont la mesure soit possible dans le cas des dépôts électrolytiques brillants.

### I,3) TEXTURE ET CRISTALLOGENESE

#### I,3,1 Origine des textures

Une évidence expérimentale s'impose : après un temps plus ou moins long au cours duquel le substrat induit sa propre orientation (épitaxie), le dépôt acquiert une texture de fibre indépendante dont l'axe est déterminé par les seules conditions de l'électrolyse. La croissance épitaxique ne représente donc qu'un régime transitoire appelé tôt ou tard à disparaître et nous ne considérerons ici que le mode stable de croissance dite "texturée" où le dépôt est totalement affranchi de l'influence du substrat. Il est cependant de la plus haute importance de comprendre les raisons qui imposent cette suprématie des conditions d'électrolyse pour définir le régime de croissance stationnaire ; nous serons donc très fréquemment amenés à faire référence aux résultats d'une étude parallèle conduite avec des substrats de nickel monocristallins (J.THEVENIN, 1969, 1974).

Un certain nombre d'interprétations théoriques ont été avancées pour tenter de rendre compte de la formation des diverses textures rencontrées dans les dépôts de nickel en fonction des différents paramètres gouvernant leur apparition. Nous mentionnerons seulement pour mémoire la première théorie dite des *contraintes internes*, dans la mesure où son auteur (R.M.BOZORTH, 1925) considère être à l'origine des textures un phénomène qui semble plutôt maintenant se produire simultanément, à savoir l'insertion de l'hydrogène concurrentement réduit à la cathode dans le réseau métallique.

Les autres théories peuvent être rassemblées en deux rubriques selon qu'elles prennent en considération les phénomènes de *nucléation* ou les phénomènes de *croissance*.

#### I,3,2 Nucléation bidimensionnelle

Cette théorie, développée surtout par les chercheurs bulgares (N.A.PANGAROV, 1962, 1965) a été fort discutée et ses développements sont maintenant bien connus, aussi en ferons-nous une présentation très brève.

L'idée de départ consiste à admettre que le dépôt est engendré, couche par couche, à partir de germes bidimensionnels se développant sur des substrats *inertes*. L'orientation initiale de ces germes conditionne celle de tout le dépôt. Il faut donc déterminer quel type de germe a le plus de chance d'être stable dans des conditions d'électrolyse données. Pour cela, Pangarov calcule le travail de formation  $W_{hkl}$  d'un germe de type (hkl) en adaptant au cas de l'électrocristallisation un traitement classique relatif à la croissance en phase vapeur (R.KAISHEV, 1949). En substituant à la



sursaturation, la surtension électrochimique  $\eta$ , il trouve que  $W_{hkl}$  ne dépend que de  $\eta$ . Il ne lui reste donc plus, sur le réseau d'hyperboles  $W_{hkl} = f(\eta)$ , qu'à déterminer l'orientation  $[hkl]$  du germe bidimensionnel dont le travail de formation est minimum dans un domaine de surtension donnée; c'est celui qui aura la probabilité ( $\propto \exp \frac{-W_{hkl}}{kT}$ ) la plus grande de s'imposer.

Dans le cas du système cubique à faces centrées, on aurait ainsi - à des surtensions croissantes - la séquence des textures

$$[111] \rightarrow [100] \rightarrow [110] \rightarrow [311] \rightarrow [210],$$

quel que soit le métal considéré.

Pour rendre compte de la disparition progressive de l'épitaxie dans le cas où le substrat n'est pas inerte, Pangarov postule l'existence sur la surface de sites *neutres* où pourront se développer des germes bidimensionnels, et démontre (1964) à l'aide d'un modèle très simple que ces germes imposeront l'orientation définitive d'autant plus rapidement que la surface occupée par les sites neutres est grande.

De très nombreuses objections sont à opposer à ce type de traitement théorique :

- la conception naïve de la surface métallique, représentée comme plane à l'échelle atomique, exempte de défauts et d'adsorbats, trois circonstances n'ayant aucune chance de survenir en pratique.
  - la théorie prévoit le seul paramètre  $\eta$  comme devant déterminer les textures. Outre qu'il semble discutable voire hasardeux d'isoler une surtension de cristallisation dans la surtension cathodique globale (notamment dans le cas du nickel où celle-ci est très importante), la théorie ne permet pas de rendre compte des modifications de textures induites par d'autres paramètres (pH, composition, etc ...).
  - la notion de sites neutres est tout-à-fait sujette à caution. On imagine mal en particulier quels types de sites neutres devraient exister sur la surface d'un monocristal d'orientation  $[100]$  par exemple, pour permettre le passage - expérimentalement observé (J.THEVENIN, 1974) - de la croissance monocristalline à une texture de fibre de même orientation.
- Au total, on ne s'étonnera donc pas si, en dépit des prétentions initiales de son auteur (N.A.PANGAROV, 1962 et 1964), cette théorie s'est révélée tout-à-fait inapte à expliquer la stabilité des textures trouvées dans le cas des dépôts de nickel (M.FROMENT, 1967 et G.MAURIN, 1970).

### I,3,3 Sélection géométrique

C'est en partant d'une conception totalement différente que de nombreux auteurs, sous des formes plus ou moins variées, ont présenté les idées que nous rassemblons sous cette rubrique. Cette conception repose au départ sur les observations effectuées par diffraction et microscopie électroniques des diverses étapes de la croissance d'un dépôt électrolytique en fonction de son épaisseur : sur un substrat inerte, les cristallites sont tout d'abord très petits et le dépôt ne présente alors pas d'orientation préférentielle *décelable* par diffraction.

On observe ensuite simultanément et progressivement une augmentation des dimensions des cristallites (dont on peut bientôt percevoir la forme et le faciès caractéristique) et l'apparition d'une orientation préférentielle de plus en plus marquée. D'où l'idée de K.M.GORBUNOVA (1943) selon laquelle, dans une collection de cristallites disposés au hasard sur le substrat, certains se trouvent placés dans une situation favorable pour se développer - au détriment des autres - plus rapidement dans la direction du champ électrique. Il reste à déterminer comment les conditions d'électrolyse peuvent intervenir dans un tel processus de croissance sélective.

Pour H.WILMAN (1955), c'est l'orientation initiale des plans cristallins les plus denses de chaque cristallite qui est décisive. Il distingue en outre deux modes de croissance possibles, selon les vitesses relatives de l'arrivée des ions à la cathode ( $\propto$  densité locale de courant) et de leur migration superficielle. Si cette dernière l'emporte, la croissance est de type *latéral* ; si c'est le contraire, elle est de type *normal* (outgrowth).

Les plans les plus denses ayant les vitesses de croissance latérale les plus élevées (et réciproquement les vitesses de croissance normale les plus lentes) seront donc de préférence parallèles au substrat dans le mode latéral, et perpendiculaires dans le mode normal. Par suite la sélection géométrique favorisera les cristallites d'orientation  $[111]$  dans le premier cas (faibles densités de courant) et  $[110]$  dans le deuxième (vitesses de dépôt très élevées).

Pourtant la réalité expérimentale ne confirme pas ces prévisions dans le cas du nickel : sauf conditions exceptionnelles (N.A.PANGAROV, 1968), la texture  $[111]$  n'y a jamais été signalée ; quant à l'orientation  $[110]$ , il est possible d'en trouver deux types différents, à des densités de courant situées à deux décades d'intervalle (G.MAURIN, 1970). Enfin de nombreuses autres textures sont stables, bien qu'échappant aux prévisions de Wilman.



### I,3,4 Perfectionnement de la théorie de la sélection géométrique

C'est pour répondre à cette dernière objection - et tenter de rendre compte des textures expérimentalement observées - que A.K.N.REDDY (1963 abc) a émis l'hypothèse d'une inhibition des différents plans cristallins par l'*hydrogène atomique* codéposé à la cathode. Cette inhibition pourrait être responsable d'une modification - voire même d'une inversion - des vitesses de croissance relatives de ces plans. Au mode de croissance *libre* où les plans {111} denses jouaient un rôle particulier, Reddy substitue ainsi la notion de croissance *perturbée*, dans laquelle ce rôle pourra être dévolu à un autre type de plans, stabilisés par l'hydrogène atomique adsorbé, qu'il appelle alors "facettes de Wilman".

Par des considérations essentiellement qualitatives, fondées sur les résultats des travaux de O.BEECK et coll. (1940, 1945, 1950), il montre que l'hydrogène atomique s'adsorbe préférentiellement sur les plans les moins denses, ce qui permet effectivement d'imaginer comme possible une inversion de l'ordre des vitesses de croissance pour des taux de recouvrement suffisants. Dans le système c.f.c., les facettes de Wilman seraient successivement {111} → {100} → {110} pour des recouvrements croissants en hydrogène adsorbé.

Une fois ce point admis, il faut encore se demander si les facettes ainsi préférentiellement développées ont plus de chance d'être normales ou parallèles au substrat. Au vu de coupes transversales (micrographies optiques) de dépôts de nickel obtenus dans des conditions très variées (A.BRENNER, 1952), REDDY opte plutôt pour le mode de croissance normale. Notons au passage que cela suppose l'abandon de l'idée initiale de G.I.FINCH (1947), selon laquelle la vitesse de migration superficielle des adions pourrait être suffisante pour rendre possible un mode latéral de croissance.

L'axe de texture est défini par l'intersection de deux facettes de Wilman perpendiculaires au substrat. On aurait donc, pour des recouvrements croissants, la succession des orientations préférentielles :

$$[110] \rightarrow [100] \rightarrow [210]$$

Au contraire tout événement faisant régresser le taux de recouvrement en hydrogène adsorbé (augmentation de la densité de courant, de la température, de la concentration en oxydants, etc ...) tendra à favoriser une croissance plus libre, donc la séquence inverse.

### I,3,5 Objections

De conception moins monolithique que la théorie de la germination bidimensionnelle, la sélection géométrique paraît a priori plus apte à rendre compte de la réalité expérimentale, en particulier parce qu'elle ne néglige

pas la présence permanente à la cathode d'hydrogène adsorbé. On peut lui reprocher cependant sa trop grande versatilité, le silence fait sur les problèmes de nucléation, son aspect exagérément morphologiste, la légèreté des déductions faites à propos de l'anisotropie d'adsorption de l'hydrogène, enfin et surtout, de ne pas rendre vraiment compte des résultats expérimentaux.

La théorie de Reddy, il ne s'en cache d'ailleurs pas, vise d'abord à expliquer les résultats expérimentaux disponibles à l'époque (1963) plutôt qu'à prédire dans l'absolu toutes les orientations préférentielles susceptibles d'exister dans les dépôts électrolytiques de nickel. Nous avons souligné déjà le caractère pragmatique de l'option faite d'une croissance normale (outward) plutôt que d'une croissance latérale sur la foi d'observations micrographiques. Mais Reddy n'explique pas pourquoi la croissance latérale n'interviendrait pas dans le cas du nickel (il serait cependant intéressant de se poser la question, dans la mesure où ce type de croissance devrait conduire d'abord à l'existence d'une texture [111] - aussi bien d'après Pangarov que d'après Wilman - alors qu'il s'agit précisément de la texture la moins fréquemment observée).

En envisageant pourtant aussi l'éventualité d'une croissance latérale et en faisant varier le taux de recouvrement (difficilement mesurable) de l'hydrogène atomique adsorbé, il devrait être possible - généralisant la théorie de Reddy - de prévoir toutes les textures imaginables. La versatilité d'une telle démarche réduirait naturellement à néant l'intérêt des explications qu'on en pourrait tirer.

A l'inverse de Pangarov, qui néglige complètement les phénomènes de croissance, les tenants de la sélection géométrique sont par ailleurs extrêmement discrets en ce qui concerne la nucléation. Ils postulent en fait implicitement la préexistence sur le substrat d'une collection de cristallites possédant statistiquement toutes les orientations (d'où l'intensité uniforme des anneaux de Debye-Scherrer dans une expérience de diffraction). Cela pose déjà le problème de savoir par quels types de germination une telle diversité pourrait bien prendre naissance.

En outre, la sélection entre ces cristallites est réputée intervenir par suite de la différence des vitesses de croissance des différents plans réticulaires. Sans être clairement souligné, cela implique que les individus participant à la sélection sont *monocristallins* auquel cas en effet cette différence de vitesses est une cause possible d'anisotropie. Cependant des études détaillées (H. SCHLOTTERER, 1964 a et b ; G. MAURIN, 1966 a et b, 1970) de la structure et de la morphologie des cristallites de nickel de certaines orientations ont démontré le rôle essentiel de défauts structuraux particuliers (groupements

de plans de macles) dans la croissance et la stabilité des textures  $[110]$  et  $[211]$ . Il n'est donc plus possible de conserver l'hypothèse, sur laquelle repose toute la théorie de la sélection géométrique, de l'existence de seuls monocristaux entre lesquels s'exercerait une compétition de croissance.

Un autre aspect très discutable de la même théorie concerne ses implications au niveau de la morphologie des cristallites. On suppose d'abord en effet la formation préférentielle de facettes d'un type particulier, précisément celles qui ont la vitesse de croissance normale la plus lente. Une fois la sélection opérée on devrait donc, non seulement observer une orientation préférentielle déterminée ( $[210]$  par exemple) mais encore un faciès constitué de plans réticulaires particuliers ( $\{211\}$  dans notre exemple). Or la microscopie électronique ne révèle pas dans les dépôts de nickel de faciès cristallins bien nets, exception faite toutefois des deux textures  $[110]$  et  $[211]$  signalées au paragraphe précédent, dont les cristallites sont le plus souvent limités par des plans  $\{111\}$  (G. MAURIN, 1970). On remarquera qu'il s'agit là des plans les plus denses du système c.f.c., c'est-à-dire ceux dont l'apparition est la plus probable. On remarquera aussi qu'il s'agit précisément des deux textures échappant le plus sûrement à la théorie, du fait de la nécessaire présence de macles dans l'organisation de leurs cristallites.

Plusieurs objections sont ensuite à opposer au rôle spécifique attribué par Reddy à l'hydrogène atomique adsorbé. Sur le plan des principes, il semble tout d'abord très incomplet d'envisager l'effet de ce seul adsorbat sur l'électrocristallisation du nickel. De la même façon, on ne voit pas toujours clairement la relation entre le recouvrement de la surface cathodique en hydrogène adsorbé et l'influence reconnue sur les textures d'autres paramètres que ceux pris en considération par Reddy.

Mais il y a plus grave : si l'on décide de s'en tenir à l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène joue effectivement le rôle prépondérant dans la stabilité des textures, les conclusions de Reddy sont fausses dans la mesure où elles s'appuient sur les expériences de Beeck, depuis lors très contestées (W.M.H. SACHTLER, 1954).

S'intéressant à l'hydrogénation de l'éthylène, O. BEECK (1950) avait en effet remarqué une activité catalytique cinq fois supérieure pour un dépôt de nickel d'orientation  $[110]$  que pour un échantillon désorienté. D'où l'idée d'attribuer cette propriété aux plans  $\{110\}$ , conclusion retenue depuis par de nombreux auteurs (A.K.N. REDDY, 1963a ; A.H. DUROSE, 1968 ; etc...).

Reprenant les mêmes expériences, Sachtler et coll. ont montré cependant que les films de nickel concernés ne comportent pas de plans  $\{110\}$  dans leur faciès, celui-ci étant, selon eux, constitué de plans  $\{111 + 100\}$ . Un examen attentif des diagrammes de diffraction publiés prouve qu'il s'agit plutôt d'une texture de type  $[110 A5]$ , selon la terminologie de G. MAURIN (1970), dont le faciès est constitué essentiellement de plans  $\{111\}$ . Voilà qui jette un doute sérieux sur la validité des conclusions tirées, un peu hâtivement, par Reddy.

En définitive, on ne s'étonnera donc pas, cette fois encore, de savoir que la théorie de Reddy - pourtant spécialement conçue pour expliquer les textures des dépôts électrolytiques de nickel - est tout-à-fait insuffisante pour le but même qu'elle s'était fixé. Nous ne partageons pas ici l'opinion de J.O'.M. BOCKRIS (1967) selon qui le problème des textures paraissait de ce fait résolu.

### I,3,6 Conclusion

En faisant un exposé critique détaillé des deux seules théories se proposant d'expliquer la stabilité des textures du nickel, nous n'avions pas pour seul projet de démontrer leur notoire insuffisance, mais aussi le double but d'en tirer des leçons pour chercher une explication plus satisfaisante des résultats expérimentaux, et de comprendre en outre les conséquences qu'elles ont pu avoir dans l'approche d'autres problèmes. Nous illustrerons ce dernier point dans la section suivante consacrée aux adjuvants.

Mais restons, pour l'instant, devant la complexité du problème posé : les textures expérimentalement observées sont nombreuses (P. COULOMB, 1972 et A.J. BARD, 1975) et varient très rapidement en fonction des multiples paramètres de l'électrolyse. C'est bien le double signe de l'intérêt et de la difficulté de leur étude.

S'il existe effectivement une anisotropie dans le processus d'électrocristallisation, se traduisant a posteriori par l'apparition d'une texture, il reste à déterminer à quel stade elle intervient dans l'édification du dépôt. L'échec des théories ne prenant en compte que les phénomènes de nucléation ou la seule compétition de croissance laisse prévoir, ou bien qu'il est nécessaire de tenir compte simultanément des deux effets, ou encore qu'il faut introduire dans l'une ou/et l'autre de ces théories la notion de cristallite defectueux (au sens d'un défaut structural participant activement à la stabilité du cristallite). On devine, l'exemple de O. Beeck donné plus haut l'a d'ailleurs montré, qu'il serait tout-à-fait vain d'espérer apporter par la seule étude de la texture une contribution essentielle à la connaissance de la cristallogénèse, sans avoir recours en permanence (chaque fois que c'est possible) aux données complémentaires de la microscopie et de la microdiffraction électroniques.

Pour ce qui est des paramètres, il semble indispensable d'opérer tout d'abord un choix. Nous avons déjà souligné l'importance de la composition de l'électrolyte au début de ce chapitre, en particulier sur les propriétés des dépôts. Son influence sur les textures est, bien entendu, tout aussi décisive. Dans des conditions déterminées de composition (solution de Watts), une étude antérieure (M.FROMENT, 1967 ; J.THEVENIN, 1967) a montré l'importance du potentiel cathodique  $V_c$  dans la séquence des textures obtenues à pH 4,5 : faisant varier la température (35 à 70°C) et la densité de courant (0,1 à 50 A.dm<sup>-2</sup>), il a été établi que le remplacement d'une texture par une autre s'effectuait à potentiel cathodique constant. Faisant varier ensuite le pH de la solution, la même étude a montré l'effet primordial de ce paramètre sur la stabilité des textures des dépôts de nickel. Un diagramme ( $V_c$ , pH) permet de représenter les domaines de stabilité des cinq textures identifiées. *Il reste à trouver comment, et pourquoi, les textures varient en fonction de ces deux paramètres.*

Dans les mêmes conditions expérimentales, une autre étude (G.MAURIN, 1970), utilisant à la fois des techniques de diffraction des rayons X et de microscopie et diffraction électronique, a mis en évidence l'étroite corrélation existant entre une texture déterminée et d'autres propriétés structurales des cristallites engagés dans l'orientation préférentielle (morphologie, défauts structuraux, etc...), ainsi que l'existence probable de mécanismes de croissance très différents pour les diverses textures. Ce résultat montre toute l'importance d'une identification correcte de la texture d'un dépôt : la connaissance de la direction d'orientation préférentielle des cristallites n'indique pas seulement une fréquence accrue de plans cristallographiques (hkl) particuliers parallèles au substrat mais, surtout, l'existence d'un mode de croissance spécifique, déterminé critiquement par les seules conditions d'électrolyse.

Sur une base expérimentale aussi solide, il nous a paru possible de reprendre de façon systématique l'étude des textures des dépôts de nickel, en fonction des deux paramètres ( $V_c$  et pH) qui semblent en gouverner la stabilité, avant d'aborder dans une étape plus délicate l'influence de ce troisième paramètre fondamental que représente la composition de l'électrolyte. Nous entendons surtout par là les faibles écarts de composition entraînés par l'introduction dans cet électrolyte de composés organiques sélectionnés.

.../...



# I,4) TEXTURE ET ADJUVANTS

L'emploi d'adjuvants organiques, particulièrement d'agents brillanters, est un moyen très efficace pour modifier les conditions de l'électrocristallisation. On peut donc espérer, par une *perturbation* progressive et contrôlée, obtenir des informations de toute première importance sur le mécanisme même par lequel s'opère la cristallisation. L'outil n'est cependant pas sans risque, ainsi qu'en témoigne l'examen assez décevant de la littérature pourtant abondante consacrée au sujet. A cet égard, l'analyse des textures n'a guère apporté jusqu'ici d'élément positif, compte tenu à la fois des méthodes insuffisantes employées pour les identifier, du caractère souvent disparate des conditions d'études, enfin de la méconnaissance générale de l'état de référence (ensemble des textures à partir de la solution exempte d'adjuvant).

Reprenant l'étude de manière quantitative et systématique, en partant d'un état de référence bien connu, il doit être possible d'obtenir à la fois des informations sur le mode d'action des inhibiteurs et sur le mode d'électrocristallisation en l'absence de tout adjuvant.

## I,4,1 Intervention dans le mécanisme de l'électrocristallisation

Les effets sur l'électrocristallisation du nickel de composés organiques très variés, généralement porteurs de groupements fonctionnels insaturés, ont été trop abondamment décrits pour qu'il soit nécessaire de les rappeler ici. Cherchons plutôt à quels stades du mécanisme ces composés sont réputés intervenir.

- L'étape de *transport* des molécules organiques est déjà déterminante pour le contrôle de l'action inhibitrice des alcools acétyléniques (R.WIART, 1968) et plus généralement de tous les agents nivelants (O.KARDOS, 1974 abc). On peut caractériser l'action inhibitrice, soit par l'augmentation  $\Delta V_c$  de la polarisation cathodique à courant constant (C.C.ROTH, 1953 ; M.FROMENT, 1963) soit par la diminution de l'amplitude maximale du microrelief (I.EPELBOIN, 1965 b) ou de son amplitude quadratique moyenne (A.HUGOT-LE GOFF, 1966). L'utilisation dans l'électrolyte d'un inhibiteur de ce type réclame en conséquence un soin accru dans la définition des conditions hydrodynamiques (emploi d'une électrode à disque tournant, par exemple).

- L'étape de transfert de charge peut également être affectée, soit par un effet de réduction de la surface géométrique où celui-ci intervient, soit par modification de l'énergie d'activation nécessaire (J.O'.M. BOCKRIS, 1967).

- Cependant c'est au niveau des étapes postérieures au transfert (diffusion superficielle, incorporation) que les effets sont les plus manifestes. Comme il s'agit précisément de l'étape où se construit la texture, on conçoit tout l'intérêt de pouvoir disposer ainsi à volonté d'un nouveau paramètre susceptible de contrôler la texture, et par suite d'en faciliter l'étude.

Mais, si l'on s'accorde à admettre que les adjuvants agissent essentiellement par *adsorption* sur la surface cathodique et sont de ce fait à même d'inhiber l'ensemble du processus de croissance électrocristalline, les avis divergent profondément sur la manière dont cette adsorption s'effectue, sur la nature des sites concernés, sur les avatars subis par la molécule adsorbée, etc... Bien entendu, cette incertitude reflète en grande partie la méconnaissance du mécanisme en l'absence d'inhibiteur. Elle se traduit également par une relative ignorance concernant le mode d'action des adjuvants : on sait bien maintenant pourquoi les dépôts deviennent brillants (par réduction de leur microrelief) ; on ne sait pas précisément comment.

#### 1,4,2 Modifications des caractéristiques structurales

C'est donc vers l'effet le plus patent des agents brillanteurs que l'on s'est d'abord tourné pour caractériser et si possible prévoir leur activité. Celle-ci s'exerce simultanément par réduction de la taille des cristallites, en perturbant profondément le faciès, et s'accompagne souvent d'une disparition ou d'un changement des textures. L'aspect brillant des surfaces ayant surtout focalisé l'intérêt, on a d'abord cherché à établir des relations simples entre le brillant d'une part et la taille des grains ou l'orientation préférentielle d'autre part. Soucieux cependant de conclure rapidement, on s'est contenté de méthodes de mesures très rustiques. Un article de G.L.CLARK (1951), souvent cité, illustre bien ce type de démarche : en recherchant des corrélations entre ces trois propriétés, pour des dépôts de nickel préparés dans des bains brevetés, Clark et Simonsen concluent à l'absence de relations bien définies entre elles, sans jamais effectuer une véritable mesure ; certes les techniques disponibles ne sont alors guère adaptées à l'étude de dépôts brillants : la diffraction des RX ou des électrons ne permet d'identifier les textures que dans des cas très favorables (direction cristallographique d'indices simples, orientation très marquée), et la notion de brillant ne sera définie de manière satisfaisante que par la mise au point d'une méthode spectroréfectométrique spécialement adaptée (A.HUGOT-LE GOFF, 1966).

Pour ce qui nous concerne, nous retiendrons plus particulièrement que l'existence de dépôts brillants a été tour-à-tour associée

- à l'orientation par épitaxie de couches monocristallines (H.LEIDHEISER Jr, 1951)
- à des dépôts de texture très marquée (W.A.BLUM, 1953)
- à l'apparition de nouvelles orientations préférentielles, telles que  $[311]$  et  $[111]$  (F.DENISE, 1953 ; R.WEIL, 1960)
- enfin, et le plus souvent, à l'absence totale d'orientation préférentielle (T.P.HOAR, 1953).

Les dépôts de nickel brillants manifestant ainsi tous les degrés possibles d'orientation, on s'est accordé à conclure qu'il n'existait pas de relation simple entre les propriétés réflectrices d'un dépôt et la perfection de sa texture (W.SMITH, 1949 ; G.L.CLARK, 1951 et J.O' M. BOCKRIS, 1967).

#### I,4,3 Résultats récents

Contrastant avec les données classiques de la littérature où les conditions d'emploi des adjuvants sont toujours très disparates (utilisation souvent simultanée de nombreux composés différents, chacun étant étudié pour une concentration seulement, autres conditions mal précisées, etc ...) un certain nombre de résultats récents, concernant l'étude par des méthodes convergentes d'un petit nombre de composés choisis comme représentatifs, ont permis de préciser les effets *spécifiques* de ceux-ci sur les différentes textures des dépôts de nickel.

La plupart des études ont porté sur le rôle dans l'électrocristallisation d'un arylsulfonate alcalin (le benzène sulfonate de sodium, représentant la classe des brillanters primaires) et d'un alcool acétylénique (le butyne 2-diol 1,4 représentant à la fois la classe des brillanters secondaires et celle des nivelants).

- A faible concentration, le diol acétylénique réduit beaucoup plus rapidement le relief des dépôts  $[211]$  que ceux d'orientation  $[100]$  ; pour des concentrations plus élevées, il fait apparaître une nouvelle texture  $[311]$  (M.FROMENT, 1968a ; I.EPELBOIN, 1969 et G.MAURIN, 1970), avec une faible composante  $[111]$  (G.MAURIN, 1970).

- Quant au benzène sulfonate, il exerce une action plus marquée sur le microrelief de l'orientation  $[100]$  que sur celui de l'orientation  $[211]$ , et il n'induit pas l'apparition de nouvelle texture (G.MAURIN, 1970). Aux concentrations les plus élevées, il impose pourtant la texture  $[100]$  dans tout le domaine de densités de courant étudié .

#### I,4,4 Adsorption préférentielle

L'anisotropie d'interaction observée avec les deux adjuvants différents a été attribuée à un phénomène d'adsorption préférentielle : le butyne-diol s'adsorberait plus volontiers sur les plans  $\{111\}$  limitant le faciès des dépôts à texture  $[211]$ , tandis que le benzène sulfonate s'adsorberait préférentiellement sur les plans  $\{110\}$  limitant le faciès des dépôts d'orientation  $[100]$  (I.EPELBOIN, 1969 ; G.MAURIN, 1970).

Des travaux plus récents, effectués avec des monocristaux de nickel présentant des faces de bas indices, confirment cette interprétation et proposent un modèle stéréogéométrique simple permettant d'expliquer l'anisotropie d'adsorption (J.THEVENIN, 1974 ; M.FROMENT, 1975b).



Toutefois plusieurs objections se présentent, au niveau des *principes*, face à ce type d'interprétation.

- le modèle proposé envisage une compétition d'adsorption entre plans réticulaires denses. Ces plans étant formés par l'avance latérale de gradins monoatomiques, il semble plus immédiat - et réclamant des concentrations plus faibles d'inhibiteur - d'envisager en premier lieu les effets de l'adsorption le long de ces gradins, plutôt que de considérer d'emblée un effet global au niveau des plans. D'autant que la compétition entre ces plans pré-suppose leur existence dans les faciès limitant les cristallites. Si cette hypothèse semble correcte pour des plans denses {111}, voire {100}, elle paraît beaucoup plus douteuse pour des plans, tels que {110} nettement moins denses.

- les adjuvants n'étant pas les seules espèces en solution, leur adsorption sur la surface cathodique ne saurait se produire qu'en compétition avec d'autres adsorbats, impliquant par exemple le départ d'un nombre adéquat de molécules d'eau (J.O'M. BOCKRIS, 1967).

- la surface cathodique étant par ailleurs en perpétuelle évolution, il semble plus fructueux d'envisager les effets *cinétiques* de l'adsorption, plutôt que l'existence d'un équilibre thermodynamique n'ayant pas nécessairement le temps de s'instaurer. Or l'établissement de l'équilibre adsorption-désorption est une condition préalable pour que puisse jouer pleinement une éventuelle compétition entre plans réticulaires différents. A cet égard il paraît donc fondamental de connaître le destin d'un adjuvant après son adsorption : subit-il une réaction à la cathode, est-il tout ou partie-incorporé, comment désorbe-t-il ? etc ...

- enfin, s'il est prouvé que l'adsorption de "compagnons de cristallisation" puisse s'accompagner d'un changement de *faciès* (P.HARTMAN, 1965), on ne saurait en conclure ipso facto à la possibilité d'un changement d'*orientation préférentielle*, sans faire -au moins implicitement- référence à un mécanisme de type sélection géométrique. Aux objections avancées ci-dessus quant à l'adsorption préférentielle, viennent dans ce cas s'ajouter les expresses réserves formulées en (I,3,5) quant à la sélection géométrique.

#### I,4,5 Nécessité d'une étude plus précise

Ce dernier point est d'autant plus crucial, qu'il soulève de surcroît des objections concernant cette fois les *méthodes* d'identification des textures.

Les dépôts de nickel préparés en présence d'agents brillantateurs ont en effet le plus souvent des cristallites de taille très réduite et *simultanément* des textures dispersées (J.AMBLARD, 1973). Nous montrerons que cette dispersion peut entraîner des erreurs d'identification de la direction d'orientation

préférentielle ; c'est en particulier le cas pour la texture  $[211]$ , souvent identifiée comme  $[311] + [11\bar{1}]$  (F.DENISE, 1953 ; R.WEIL, 1960 ; G.MAURIN, 1970 ; St.RASHKOV, 1975 ; etc ...).

Une prudence égale est de mise quant aux conclusions d'études de la texture de dépôts obtenus avec des concentrations plus importantes d'adjuvants : on prétend le plus souvent que les cristallites y sont orientés au hasard, sur la foi de clichés de diffraction de rayons X ou d'électrons présentant des anneaux de Debye-Scherrer diffus, sans nets renforcements d'intensité. D'où l'opinion très répandue, et se référant explicitement à la théorie de la sélection géométrique, selon laquelle de grandes quantités d'inhibiteur tendraient à uniformiser la vitesse de croissance des différents plans (F.DENISE, 1953 ; J.O'.M.BOCKRIS, 1967 ; A.H.DUROSE, 1968).

Il est d'autant plus nécessaire de vérifier l'occurrence de telles modifications de textures (changement, disparition) qu'elles ont tour-à-tour été invoquées pour expliquer l'apparition de dépôts brillants.

Une nouvelle étude est donc indispensable. Nous avons développé dans ce but une méthode d'analyse quantitative de la perfection des textures par diffractométrie de rayons X (J.AMBLARD, 1971 et 1973), spécialement adaptée au cas de dépôts de nickel brillants. L'emploi systématique d'une telle méthode, à la description des effets sur les textures de variations progressives de composition de la solution de Watts, doit nous permettre de préciser le mode d'intervention, dans l'électrocristallisation du nickel, d'agents brillantiers particulièrement actifs.

Compte tenu de l'expérience accumulée, notre choix s'est naturellement porté sur les adjuvants ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études convergentes, dans des conditions électrochimiques très voisines (M.FROMENT, 1964 et 1966 ; A.HUGOT-LE GOFF, 1966 ; R.WIART, 1968 ; G.MAURIN, 1970 ; T.A.COSTAVARAS, 1971 et 1973 ; J.THEVENIN, 1974).

En confrontant nos résultats avec ceux des travaux antérieurs, il devrait être possible d'apporter une contribution nouvelle à la connaissance du mode d'action des adjuvants choisis.

## I,5) TEXTURE ET PROPRIETES

Pour un métal de maille cubique à faces centrées tel que le nickel, l'existence d'une texture n'entraînera d'anisotropie *directe* que pour les seules propriétés physiques ne pouvant être décrites par un tenseur de rang deux. C'est le cas des propriétés magnétiques, élastiques et mécaniques, ainsi que pour tous les phénomènes de diffraction d'une onde par un cristal (P.COULOMB, 1972).

Mais, dans la mesure où la présence même d'une texture implique le plus souvent une forme particulière des grains (fibres, plaquettes, etc...), c'est-à-dire une distribution non aléatoire de leurs joints, des défauts structuraux et, surtout dans le cas des dépôts de nickel, de substances étrangères incorporées (A.BRENNER, 1952), la texture peut exercer de ce fait une influence *indirecte* sur de nombreuses autres propriétés du dépôt. C'est dire toute l'importance de déterminer, non seulement une direction d'orientation préférentielle, mais peut-être plus encore de savoir lui associer (la microscopie et la microdiffraction électroniques ont ici tout leur prix) une forme et une structure particulières des cristallites qui la composent.

En définitive, la détermination de la texture des dépôts électrolytiques requiert la mise en oeuvre d'un grand nombre de techniques délicates, ce qui explique sans doute le peu d'écho que sa découverte -pourtant déjà ancienne- semble avoir eu dans la pratique. Il faut dire cependant que la majorité des revêtements de nickel d'intérêt courant sont brillants, c'est-à-dire constitués de cristallites extrêmement petits ( $\sim 10^2 \text{ \AA}$ ). L'étude structurale de tels dépôts ne relève donc plus de la microscopie électronique où les cristallites sont juste discernables, ni des techniques traditionnelles de diffraction qui fournissent dans ce cas des anneaux de Debye-Scherrer uniformément intenses. Nous montrerons qu'elle ne relève pas non plus de l'emploi sans discernement d'un diffractomètre, le recours à cet outil précieux d'analyse des textures n'étant pas à lui seul une garantie de succès. Avec un minimum de soin cependant, le diffractomètre semble bien être -parce qu'aussi le seul- l'instrument privilégié de l'investigation structurale des dépôts électrolytiques brillants.

## CHAPITRE II

### METHODE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE D'ETUDE DES TEXTURES DE FIBRE

---

#### II,1) INTRODUCTION

---

Nous avons montré au chapitre précédent le retard assez considérable des études de la texture des dépôts électrolytiques par rapport aux autres études structurales, notamment celles décrivant les propriétés superficielles de ces dépôts et les modifications qu'elles subissent selon les conditions de l'électrolyse.

Les quelques auteurs ayant cherché des corrélations entre ces propriétés superficielles et l'orientation préférentielle des dépôts de nickel ont en général déterminé celle-ci par diffractographie de rayons X ou d'électrons et décrit la texture au moyen d'orientations idéales, en se bornant à indiquer les indices de Miller de l'axe de texture.

Beaucoup ont cependant ressenti la nécessité de descriptions plus quantitatives et ont assorti l'orientation  $[hkl]$  indiquée d'un qualificatif tel que

- faible (slight, weak)
- moyen (medium, moderate)
- fort (sharp, strong)

se référant aux renforcements d'intensité plus ou moins prononcés des anneaux de Debye-Scherrer (D.S.).

Pangarov a même calculé un "degré d'orientation préférentielle" à partir de considérations purement empiriques, en analysant les tâches intenses de l'anneau D.S. (220) d'un dépôt de nickel d'orientation  $[110]$  examiné par diffractographie d'électrons (N.A. PANGAROV, 1966).

C'est cependant avec l'utilisation du diffractomètre à rayons X que se sont généralisées les mesures des intensités diffractées, et avec elles de nombreuses tentatives de définition de critères propres à caractériser une orientation, sous les vocables d'indice d'orientation (K.S. WILLSON, 1964) de coefficient de texture (E.M. HOFER, 1966) ou encore de degré d'orientation préférentielle (G.L. CLARK, 1951 ou H. WIEGAND, 1967).

Malheureusement ces degrés, indices, coefficients sont généralement définis pour des besoins immédiats ; ils n'ont pas toujours une signification physique évidente ni explicite et ne permettent pas par exemple de savoir quelle fraction du volume d'un dépôt est concernée par une orientation donnée, pas plus que de caractériser la dispersion de cette orientation. Bref, ils ne permettent pas d'attacher à la texture décrite un petit nombre de paramètres permettant de la définir avec précision.

Pendant le même temps, les méthodes d'études des textures se sont pourtant développées de manière considérable, depuis les travaux de L.K. JETTER (1956) jusqu'aux moyens modernes les plus puissants et les plus perfectionnés (H.J. BUNGE, 1965 ; R.J. ROE, 1965 et R.O. WILLIAMS, 1967). On trouvera un exposé détaillé de ces méthodes dans un livre assez récent paru en français (P. COULOMB, 1972). Mais la complexité de ces méthodes - assez dispendieuses en calculs et en temps - s'accommode mal de la relative simplicité des textures de fibre présentées par les dépôts électrolytiques. En outre, une étude préliminaire nous a convaincu de l'extrême sensibilité de la texture des dépôts de nickel aux variations des paramètres qui en gouvernent l'existence : ce sont par exemple le potentiel cathodique et le pH de l'électrolyte, mais aussi la composition de celui-ci, les conditions hydrodynamiques, etc ... Une modification même faible de l'un de ces paramètres se traduit par des variations très importantes de la texture résultante. Il ne nous a donc pas paru adéquat d'utiliser une méthode d'analyse trop sophistiquée pour mesurer une propriété aussi rapidement fluctuante.

L'objet de ce chapitre s'est ainsi - de lui-même défini : nous nous y sommes proposé d'exposer dans quelles conditions il est possible d'apporter des informations significatives concernant l'orientation préférentielle des cristallites d'un dépôt de nickel, à partir de mesures diffractométriques effectuées avec un appareillage conventionnel, puis d'un certain nombre de considérations délibérément simples quant au traitement des résultats.

Nous montrerons dans la section (II,2) comment prévoir les modifications d'intensité consécutives à l'existence d'une texture de fibre et quels paramètres quantitatifs il est souhaitable et possible d'appréhender.

La section (II,3) traitera de l'exploitation d'un diffractogramme D.S. obtenu en fonctionnement classique du diffractomètre (mouvement  $\theta + 2\theta$ ). La section (II,4) indiquera comment construire puis exploiter les figures de pôles partielles obtenues avec le même diffractomètre fonctionnant cette fois en mouvement  $\theta$  seul.

Nous détaillerons dans la section (II,5) la procédure utilisée pour confectonner et contrôler trois échantillons exempts d'orientation préférentielle. Ceux-ci sont indispensables, tant pour la correction des figures de pôles que pour la normalisation des intensités diffractées par un échantillon texturé. La section (II,6) sera consacrée à la détection des macles, fréquemment présentes dans les dépôts de nickel.

Enfin la dernière section (II,7) précisera les conditions expérimentales d'étude par rayons X retenues pour l'analyse des dépôts, de même que les incidences inévitables d'une telle analyse sur le mode de préparation des dépôts de nickel.

## II,2) CONFIGURATION DE L'ESPACE RECIPROQUE ET PARAMETRES A DETERMINER

La prévision des intensités diffractées par un échantillon polycristallin quelconque peut être faite au moyen d'une construction d'Ewald dans l'espace de l'inverse des longueurs dit réciproque (A. GUINIER, 1956). Rappelons brièvement comment se définit cet espace : on suppose qu'un volume unité d'échantillon est rassemblé en un même point O, à partir duquel pour chaque réseau de plans diffractants (hkl) d'équidistance  $d_{hkl}$  on définit le noeud correspondant  $M_{hkl}^{\dagger}$  du réseau réciproque. Ce noeud est à l'intersection de la normale aux plans (hkl) considérés avec une sphère de centre O et de rayon  $d_{hkl}^{-1}$ .

Pour les problèmes où le rayon de la sphère n'intervient pas, on obtient par une construction semblable le pôle (hkl) des plans considérés. Si l'échantillon polycristallin contient des cristallites possédant statistiquement toutes les orientations de l'espace, il est dit désorienté ; la configuration correspondante de l'espace réciproque se présente comme un ensemble de sphères concentriques  $S_{hkl}^{\dagger}$  comportant des densités isotropes de noeuds.

### II,2,1 Cas d'une texture de fibre idéale

Au contraire de l'exemple précédent, les cristallites d'un échantillon possédant une texture de fibre idéale  $[uvw]$  sont tous orientés de manière à ce qu'un plan (uvw) soit exactement perpendiculaire à l'axe de



fibre. Dans le cas des dépôts électrolytiques l'axe de fibre est la normale au plan des dépôts ; elle sera donc choisie comme axe de référence pour définir un trièdre attaché au dépôt. Les deux autres axes seront choisis de manière arbitraire dans ce même plan, puisque la texture de fibre n'y assigne pas de condition d'orientation particulière.

La configuration idéale de l'espace réciproque se présente alors comme schématisé sur la figure (II,1a) où pour plus de clarté nous avons seulement dessiné deux sphères  $S_{hkl}^+$  et  $S_{uvw}^+$ . Tous les noeuds  $N_{uvw}^+$ , ou pôles (uvw), sont rassemblés en P de même qu'en P', puisque l'expérience de diffraction ne permet pas de distinguer les deux directions opposées  $[uvw]$  et  $[\bar{u} \bar{v} \bar{w}]$ . Quant aux pôles (hkl), ils sont équi-répartis sur un cercle C - et son symétrique C' - à une colatitute  $\alpha$  qui mesure l'angle entre les plans (hkl) et (uvw). Cet angle se calcule dans le système cubique par :

$$\cos \alpha = \frac{hu + kv + lw}{[(h^2 + k^2 + l^2)(u^2 + v^2 + w^2)]^{1/2}} \quad [2,1]$$

La représentation d'une texture de fibre par une telle orientation idéale  $[uvw]$  implique donc à la fois que tous les cristallites du dépôt soient concernés par l'orientation et que les directions  $[uvw]$  de chaque cristallite coïncident exactement avec l'axe de fibre. En d'autres termes, il n'y a pas de pôles (uvw) en dehors des points P et P' sur la sphère  $S_{uvw}^+$ . De même il n'y a pas de pôles (hkl) en dehors des cercles C et C' sur la sphère  $S_{hkl}^+$ . La seule indication des indices de Miller de l'axe  $[uvw]$  décrit complètement la texture.

## II,2,2 Cas réel d'une orientation préférentielle

Le cas que nous venons d'évoquer ne se rencontre jamais en pratique. Nous distinguerons deux types possibles d'écarts à la situation idéale et examinerons les conséquences qu'ils entraînent pour la configuration.

Il se peut tout d'abord que la texture  $[uvw]$  ne concerne pas tous les cristallites de l'échantillon, mais seulement une fraction en volume  $t_{uvw}$  d'entre eux ( $0 \leq t_{uvw} \leq 1$ ). Les cristallites non concernés par l'orientation  $[uvw]$  peuvent alors, soit participer à une autre orientation (cas d'une texture à plusieurs composantes), soit encore conserver une orientation aléatoire. Nous désignerons dans ce cas par  $t_{désor}$  la fraction en volume des cristallites de l'échantillon qui se comporte comme un échantillon désorienté. A cette fraction correspondra une proportion équivalente de

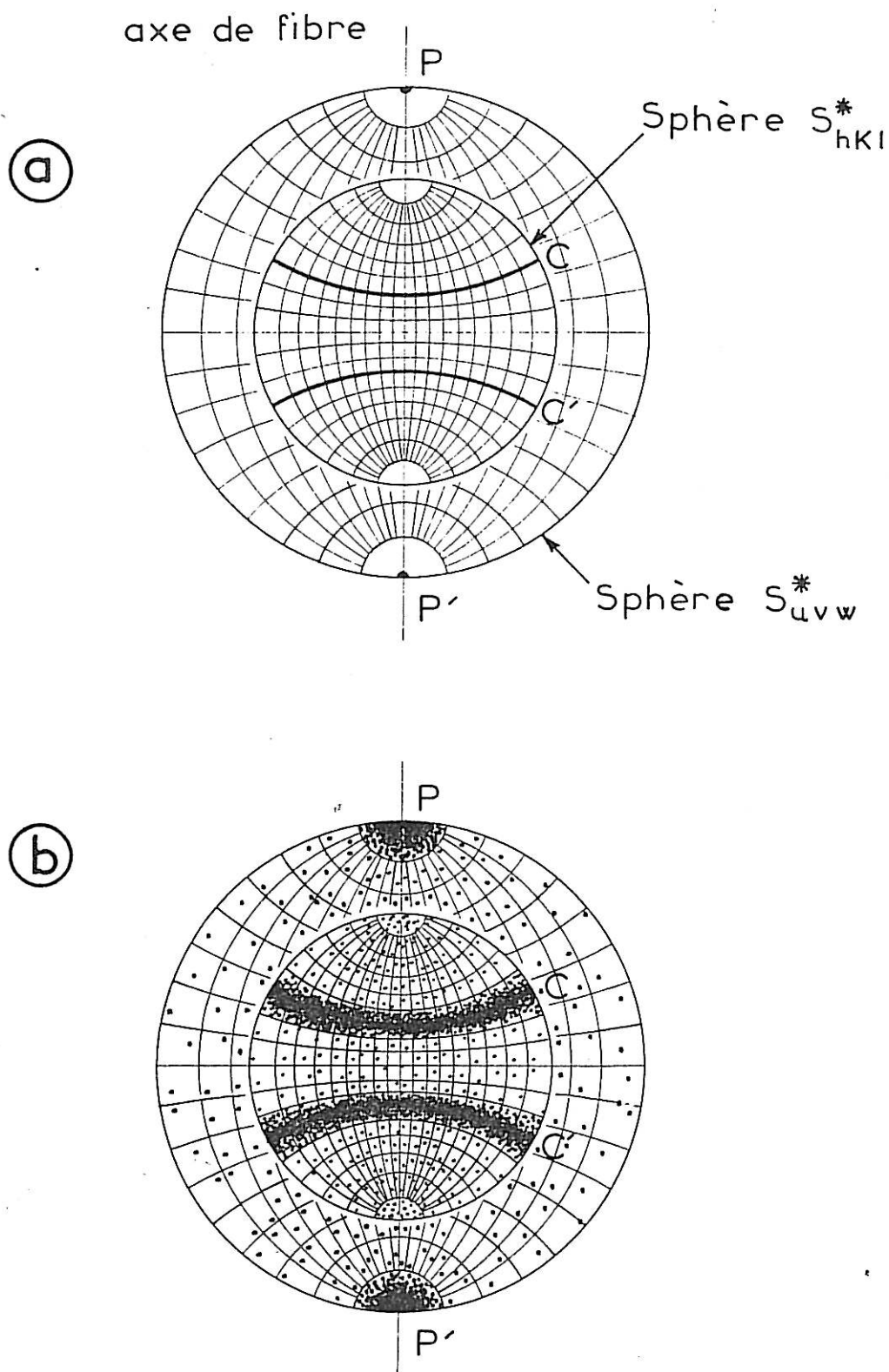


Fig. (II, 1). — Configuration de l'espace réciproque d'un échantillon texturé. Cas d'une texture d'axe  $[uvw]$  idéale (a) et cas d'une orientation préférentielle réelle (b).



pôles (uvw) distribués de manière isotrope sur la sphère  $S_{uvw}^+$ , ou de pôles (hkl) sur la sphère  $S_{hkl}^+$ .

Dans le cas d'une texture à une seule composante  $[uvw]$ , on aura bien entendu

$$t_{uvw} + t_{\text{désor}} = 1 \quad [2,2]$$

et dans le cas d'une texture à plusieurs composantes  $[u_i v_i w_i]$ , on écrira de même

$$\sum_i t_{u_i v_i w_i} + t_{\text{désor}} = 1 \quad [2,3]$$

*La première tâche d'une étude quantitative consistera donc à déterminer les diverses composantes d'une texture et la fraction du volume concerné par chacune.*

Le second écart à la situation idéale vient du fait que l'orientation de chaque cristallite n'est jamais définie de manière rigoureuse : la direction  $[uvw]$  ne coïncide pas exactement avec la direction de l'axe de fibre. Cette situation est illustrée sur la figure (II,1b) par la dispersion des pôles (uvw) autour de P sur  $S_{uvw}^+$ , ou par la dispersion concomitante des pôles (hkl) autour du cercle C de  $S_{hkl}^+$ . Il n'y a plus dès lors orientation stricte, mais seulement une tendance manifestée par de nombreux cristallites du dépôt à aligner une direction  $[uvw]$  préférentiellement dans la direction de l'axe de fibre.

*Décrire quantitativement la texture  $[uvw]$  consistera ici à trouver la loi de distribution des pôles (uvw) autour de leur position moyenne P, c'est à dire à construire la figure de pôles (uvw).*

Cette distribution admet par définition l'axe de fibre comme axe de révolution. Elle sera donc complètement décrite par la mesure le long d'un méridien de la sphère  $S_{uvw}^+$  de la densité de pôles

$$D(\psi) = \frac{dn}{d\omega} \quad [2,4]$$

où  $dn$  représente le nombre de pôles (uvw) contenus dans un petit élément d'angle solide  $d\omega$  à la colatitude  $\psi$  où s'effectue la mesure. Pour des raisons de symétrie il suffira de déterminer  $D(\psi)$  pour toutes les valeurs de  $\psi$  comprises entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$ . Mais la représentation d'une texture  $[uvw]$  par une figure de pôles sous forme d'une courbe n'est guère facile à manipuler, surtout si l'on doit comparer les textures d'un grand nombre d'échantillons. Il nous a semblé plus commode de trouver une fonction analytique décrivant au mieux la distribution  $D(\psi)$  dans les zones à haute concentration polaire. En accord avec les remarques de C.G.DUNN (1954), l'expérience nous a montré que l'on pouvait représenter avec une bonne approximation les orientations préférentielles rencontrées par des distributions normales

$$D(\psi) = D_0 \exp \left( \frac{-\psi^2}{2\sigma^2} \right) \quad [2,5]$$

à condition qu'il s'agisse toutefois de textures peu dispersées (l'écart-type  $\sigma$  restant par exemple inférieur à 0,1 radian). Nous reviendrons sur les nombreux avantages présentés par une telle formulation. L'intérêt que nous retenons ici réside essentiellement dans la caractérisation de l'orientation par les deux seuls paramètres  $D_0$  et  $\sigma$ .

*La deuxième tâche de l'analyse quantitative consistera donc à déterminer ces deux paramètres pour chaque composante de texture  $[u_i, v_i, w_i]$  détectée.*

### II,2,3 Multiplicité

La configuration de l'espace réciproque schématisée sur les figures (II,1 a et b) se référerait au cas où n'existe dans un cristallite qu'un seul type de plans (hkl) ou (uvw). Dans le système cubique - qui seul est considéré ici - la symétrie implique cependant l'équivalence des plans ne différant que par une permutation et/ou un changement de signe de leurs indices de Miller. La multiplicité  $p_{hkl}$  désigne le nombre de plans {hkl} distincts ayant la même distance réticulaire

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad [2,6]$$

mais des orientations différentes, donc des pôles différents. La multiplicité ne dépend que des valeurs de h, k et l. Elle vaut 24 si ces trois indices, non nuls, sont tous différents ; elle vaut 12 pour les plans du type {hkk} ou {hko}, 6 pour les plans de type {hho}, 4 pour ceux de type {hhh} et enfin 3 pour les plans de type {hoo}.

La configuration de l'espace réciproque s'en trouve compliquée d'autant. A titre d'illustration, nous donnons dans la figure (II,2) l'exemple d'une telle configuration dans le cas d'une texture de fibre idéale  $[211]$ . Pour la commodité de la représentation, nous avons choisi une projection stéréographique avec des canevas polaires, l'axe de fibre étant normal au plan de la figure. Pour le bénéfice de la clarté, nous n'avons représenté qu'un seul hémisphère de chaque sphère de pôles  $S_{hkl}^+$  ; nous avons également séparé les neuf sphères de la figure qui sont normalement concentriques. A l'aide de la figure (II,2) nous pouvons maintenant décrire de manière concrète l'intervention de la multiplicité : sur la sphère  $S_{422}^+$  par exemple, la multiplicité vaut 12 ; l'orientation  $[211]$  rassemble 1/12 du nombre total des pôles (422) sur l'axe de fibre ; puis 2/12 à la colatitude  $\psi = 33,6^\circ$  ; 2/12 à  $48,2^\circ$  ; 2/12 à  $60^\circ$  ; 1/12 à  $70,5^\circ$  et enfin 4/12 à  $80,4^\circ$ .

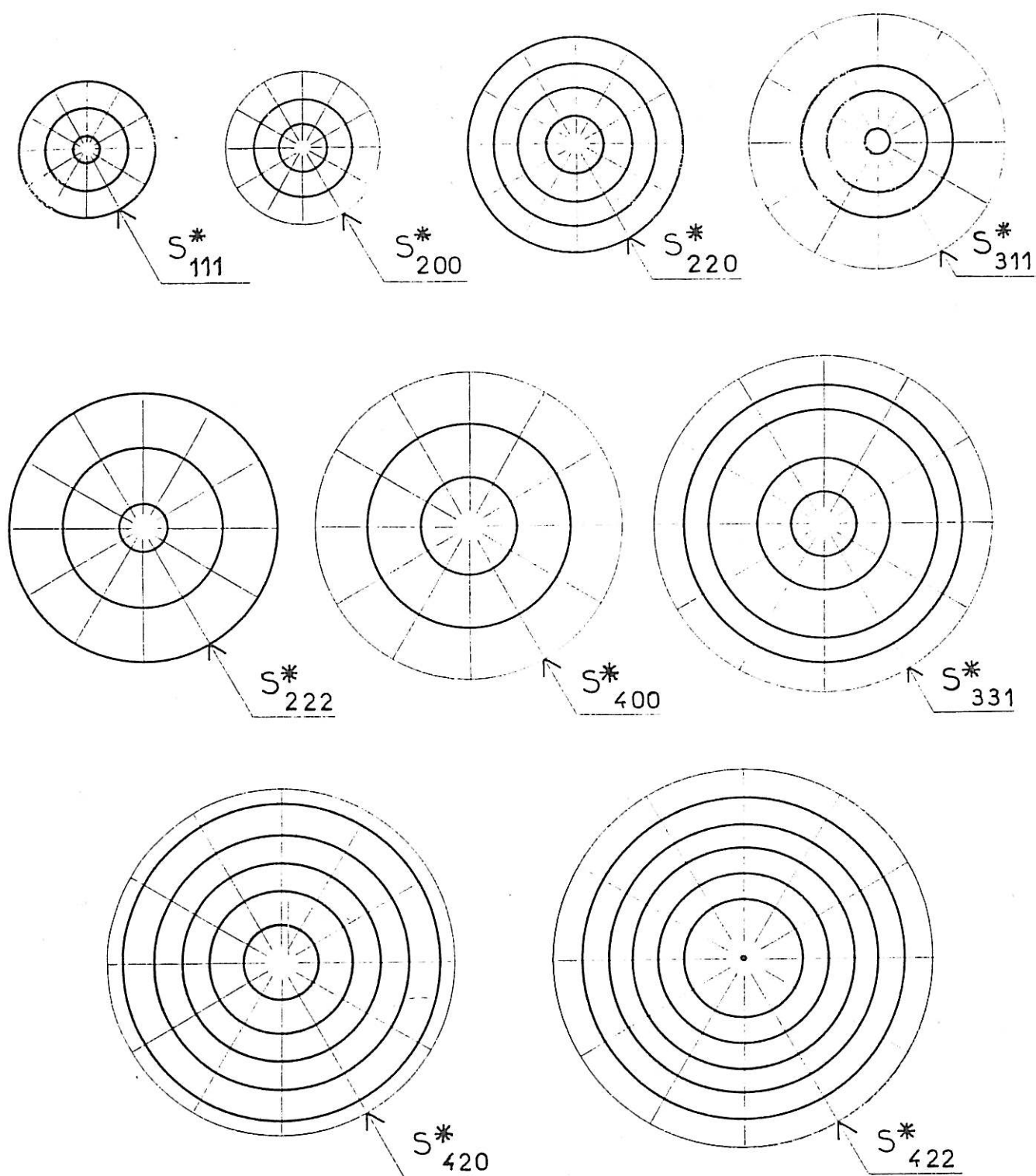


Fig. (II,2). — Configuration de l'espace réciproque du nickel dans le cas d'une texture de fibre  $[211]$  idéale.  
 Représentation éclatée en projection stéréographique.  
 L'axe de fibre se projette au centre de chaque canevas polaire.

Pour un plan de haute symétrie tel que  $\{200\}$  la multiplicité vaut seulement 3 et les pôles (200) se répartissent pour  $\frac{1}{3}$  à  $\psi = 35,3^\circ$  et pour  $\frac{2}{3}$  à  $\psi = 65,9^\circ$ .

On remarque d'ores et déjà une différence essentielle entre les deux sphères  $S_{200}^+$  et  $S_{422}^+$  de l'espace réciproque : une même orientation  $[211]$  a pour effet de disséminer de manière très inégale les pôles (200) et (422). Il sera nécessaire de tenir compte de cet effet pour comparer équitablement deux textures différentes (voir paragraphe II,4,4).

#### II,2,4 Diffraction par un dépôt texturé

La connaissance de la configuration de l'espace réciproque d'un échantillon possédant une texture de fibre nous permet maintenant de prévoir comment il sera possible de déterminer expérimentalement les paramètres caractérisant la texture de manière quantitative.

D'après les propriétés de la construction d'Ewald, les intensités diffractées sont en effet directement proportionnelles à la densité de noeuds réciproques au point d'intersection de la sphère d'Ewald (de rayon  $\lambda^{-1}$ ) avec la sphère de pôles  $S_{hkl}^+$ . L'utilisation classique du diffractomètre en géométrie de Bragg symétrique (mouvement couplé de l'échantillon et du détecteur à des vitesses respectives  $\theta$  et  $2\theta$ ) permet dans un premier temps l'exploration de l'espace réciproque le long de l'axe de fibre, et par suite le calcul des paramètres  $t_{\text{désor}}$  et  $D_o$  comme nous le montrerons dans la section (II,3).

En fixant ensuite le détecteur à l'angle de Bragg  $2\theta_{uvw}$  d'une raie (uvw) particulièrement intense du fait de la texture, on explorera la sphère de pôles  $S_{uvw}^+$  par un mouvement approprié du seul échantillon. Nous montrerons dans la section (II,4) comment calculer les paramètres  $\sigma$  et  $t_{uvw}$  à partir de la figure de pôles (uvw) ainsi obtenue.

La description complète de la texture nécessite donc l'utilisation combinée des deux mesures, fournissant les paramètres ( $t_{\text{désor}}$ ,  $t_{uvw}$ ,  $\sigma$  et  $D_o$ ) indispensables à cette description. Nous montrerons cependant comment obtenir rapidement des estimations de l'ordre de grandeur de ces paramètres à partir du seul diffractogramme D.S. classique.

#### II,2,5 Pseudotextures

##### II,2,5,1 Définition dans le cas d'une texture [211]

La détection d'une orientation préférentielle et son identification ne présentent pas de difficultés particulières tant que l'orientation n'est pas trop dispersée. C'est généralement le cas pour les textures rencontrées en pratique dans la majorité des dépôts de nickel

préparés à partir d'électrolytes exempts d'adjuvant organique, pour lesquels les dispersions  $\sigma$  mesurées sont comprises entre 2 et 5° environ. Les distributions polaires sont en effet confinées dans des domaines angulaires dont on peut grosso modo évaluer l'amplitude à  $\pm 3\sigma$  (en supposant des distributions normales, on calcule que près de 99% des pôles sont rassemblés dans l'intervalle correspondant).

Mais des difficultés peuvent surgir si ce domaine angulaire se trouve être du même ordre de grandeur que les angles entre plans différents. C'est par exemple le cas pour les plans (311) et (211) dans l'exemple illustré par la figure (II,2).

Le plus petit angle entre ces plans vaut en effet 10°. Une orientation idéale  $[211]$  impose donc sur la sphère  $S_{422}^+$  une concentration polaire à  $\psi = 0$  et sur la sphère  $S_{311}^+$  un rassemblement d'une partie des pôles (311) sur un parallèle défini par la colatitude  $\psi = 10^\circ$ . Le diffractogramme D.S. correspondant à cette orientation idéale ne comporterait qu'une seule raie (422), toutes les autres raies disparaissant par défaut de pôles à la colatitude  $\psi = 0$ .

Il n'en sera plus de même pour une orientation préférentielle  $[211]$  dispersée : dès que l'écart-type  $\sigma_{211}$  dépassera une valeur d'environ 3,5°, le domaine angulaire de définition sera plus grand que 10° et il se trouvera donc sur la sphère  $S_{311}^+$  des pôles (311) sur l'axe de fibre. L'intensité de la raie (311) du diffractogramme D.S. ne sera donc plus nulle, et le sera d'autant moins que la texture  $[211]$  est plus dispersée, entraînant un recouvrement plus important des distributions de pôles (311) à  $\psi=0$ .

Cet effet peut devenir critique, au point d'entraîner des conclusions erronées dans la détection et l'identification des textures. C'est en particulier le cas dans l'exemple proposé, puisque les raies (311) et (422) occupent respectivement les quatrième et neuvième positions dans le spectre du nickel, alors que la plupart des montages de diffractométrie X utilisent le rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$ ) qui ne permet d'obtenir que les huit premières raies du spectre. Si l'on n'y regarde plus avant, il est facile de prendre une orientation  $[211]$  moyennement dispersée pour une orientation  $[311]$ . Seul, en fait, un examen attentif montrera si l'orientation  $[311]$  détectée à partir d'un diffractogramme incomplet est une texture authentique ou au contraire une pseudotexture accompagnant une orientation  $[211]$  dispersée. Voyons de quelle façon il est possible d'effectuer en pratique une identification correcte.

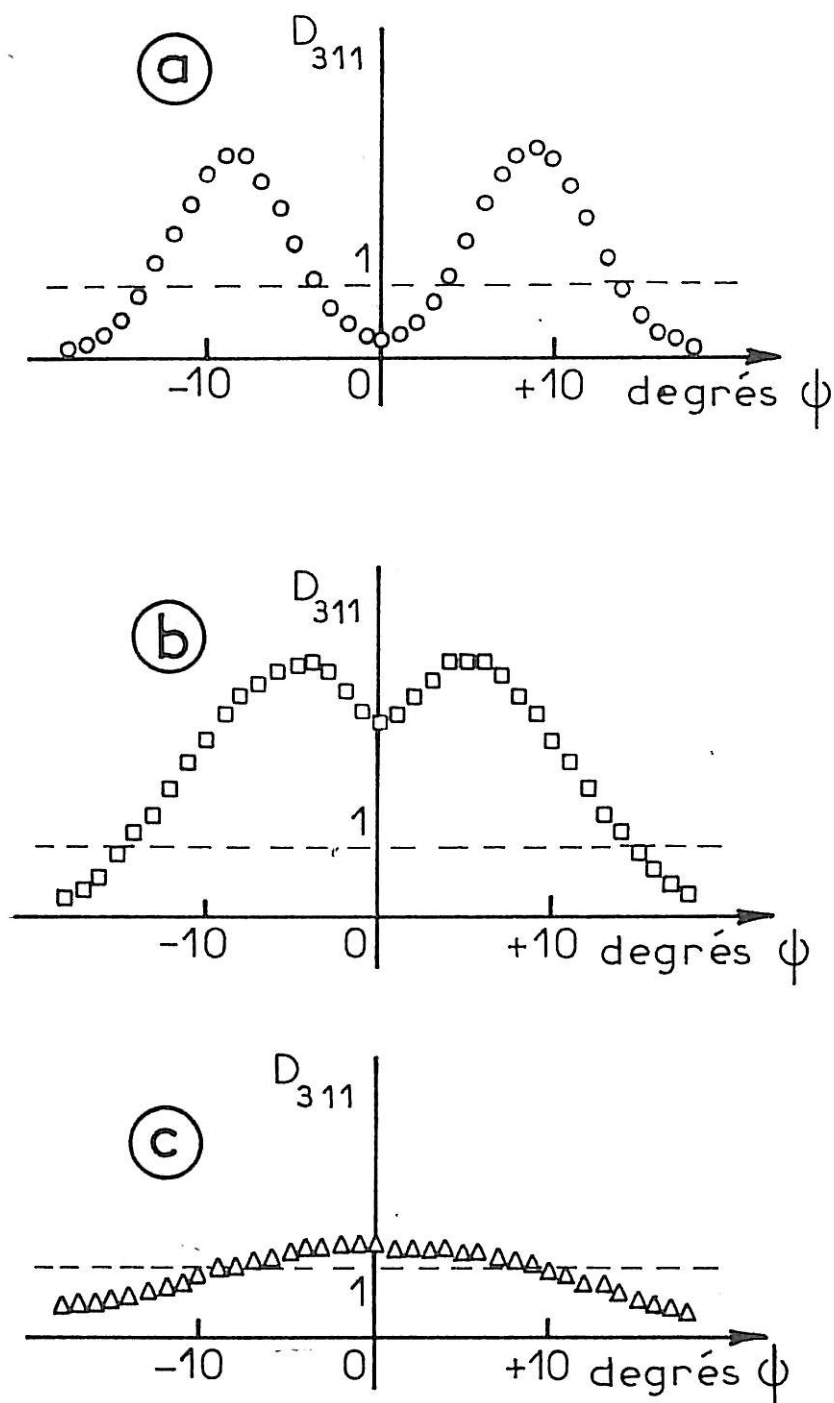


Fig. (II,3). — Genèse d'une pseudotexture  $[311]$  pour des textures  $[211]$  de dispersion croissante.

(a)  $\nabla_{211} = 3,4^\circ$

(b)  $\nabla_{211} = 4,7^\circ$

(c)  $\nabla_{211} = 9,5^\circ$



## II,2,5,2 Identification d'une pseudotexture [311] à partir des seules figures de pôles (311)

Si l'on n'a pas la possibilité d'étudier la raie (422), on peut penser qu'il suffit d'examiner la forme de la figure de pôles (311) au voisinage de  $\psi = 0$  pour détecter une éventuelle pseudotexture [311] : on aura à coup sûr affaire à une pseudotexture si la distribution des pôles (311) n'admet pas un maximum pour  $\psi = 0$ .

Ce test n'est cependant pas à lui seul décisif, comme nous l'avons montré (J. AMBLARD, 1973) en cherchant l'évolution de la forme des distributions de pôles (311) pour des textures [211] de plus en plus dispersées. La figure (II,3) illustre cette évolution pour trois valeurs différentes de  $\sigma_{211}$ . La courbe a est relative à la texture [211] la plus fine, pour laquelle l'écart-type (mesuré sur la figure de pôles (422) que nous supposons inconnue ici) vaut  $3,4^\circ$ . Cette valeur dépasse à peine le tiers de l'angle entre les plans (311) et (211), si bien qu'il y a fort peu de pôles (311) sur l'axe de fibre. La figure de pôles (311) répète donc, pratiquement sans déformation, la distribution des pôles (422) avec un décalage de  $\pm 10^\circ$  correspondant à l'angle entre les directions [211] et [311] voisines.

La situation décrite par la courbe b est un peu moins nette, puisque l'écart-type  $\sigma_{211}$  vaut ici  $4,7^\circ$  et que le revouvrement à  $\psi = 0$  est déjà suffisant pour que l'intensité de la raie (311) mesurée sur le diffractogramme D.S. soit plus grande que la valeur de référence pour un échantillon désorienté. Sur la seule foi de ce diffractogramme, on concluerait donc sûrement à l'existence d'une texture [311], cependant que l'examen du tracé de la figure de pôles (311) invalide cette conclusion quelque peu hâtive. Remarquons ici que les maxima attendus pour des valeurs de  $\psi = \pm 10^\circ$  se trouvent plus près de zéro, à cause du recouvrement important conjugué avec une concentration plus grande des pôles au voisinage de  $\psi = 0$  due à des causes purement géométriques. Ces deux causes expliquent que pour une orientation [211] encore plus dispersée ( $\sigma_{211} \sim 9,5^\circ$  pour la courbe c) la figure de pôles (311) résultante présente un maximum très aplati à  $\psi = 0$  pouvant évoquer une orientation [311] très dispersée. Il est impossible dans ce dernier cas de ne pas se méprendre sur la véritable nature de l'orientation, identifiée comme étant [311], aussi bien à partir du diffractogramme D.S. incomplet qu'à partir de la figure de pôles (311).

Dans ce dernier cas la forme de la distribution des pôles (311) ne permet donc pas une identification correcte de la texture. Il est indispensable de pouvoir analyser simultanément la répartition des pôles (311) et (422)

sur les deux sphères  $S_{311}^+$  et  $S_{422}^+$  de l'espace réciproque, ce qui impose donc le choix d'une anticathode délivrant un rayonnement X de longueur d'onde assez courte.

### II,2,5,3 Identification d'une pseudotexture [311] par l'analyse simultanée des raies (311) et (422)

La relation de Bragg peut s'écrire sous la forme

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{d_{hkl}} \quad [2,7]$$

de telle sorte que la condition  $\sin \theta \leq 1$  devient, dans le cas des plans (422) du nickel

$$\lambda \leq 2 d_{422}, \text{ c'est-à-dire } \lambda \leq 1,4386 \text{ \AA} \quad [2,8]$$

Seul un rayonnement X satisfaisant cette condition permettra d'atteindre la raie (422). Nous avons pour notre part choisi d'utiliser le rayonnement  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda \sim 0,71 \text{ \AA}$ ) avec lequel on peut obtenir les 33 premières raies du spectre du nickel, jusqu'à la raie de deuxième ordre (844). Il nous est de ce fait possible d'analyser des raies assez éloignées, ce qui peut être précieux pour l'identification de pseudotextures éventuelles autres que [311].

Avec cette anticathode, il est maintenant possible de mesurer la densité des pôles (311) et (422) le long de l'axe de fibre et de construire les deux figures de pôles correspondantes. L'analyse complète du cas de la courbe c montre ainsi que la raie (422) est 2,4 fois plus intense que le niveau de référence alors que la raie (311) ne l'est que 1,3 fois. Le calcul de  $t_{211}$  suivant la procédure définie dans la section (II,4) montre par ailleurs que l'orientation [211] concerne près de 80% du volume de l'échantillon texturé. L'orientation [211] est donc bien authentique. Sa dispersion est telle cependant qu'elle entraîne l'apparition de nouvelles pseudotextures, comme on peut le prévoir grâce à la configuration réciproque de la figure (II,2). On constate, par exemple sur la sphère  $S_{111}^+$ , que les pôles (111) les plus proches d'une direction [211] sont répartis sur un cercle à la colatitude  $19,5^\circ$ . Cet angle est suffisamment faible devant  $\sigma_{211} = 9,5^\circ$  pour qu'il y ait revouvrement à  $\psi = 0$ . La texture [211] considérée sera donc - outre la pseudotexture [311] - accompagnée par une faible pseudotexture [111], de même que par les pseudotextures [331] et [210], pour lesquelles l'angle correspondant vaut respectivement  $20,5$  et  $24,1^\circ$ .

$\begin{matrix} [uvw] \\ (hkl) \end{matrix}$	100	110	111	210	211	221	310	311
111	54,7	35,3	0	39,2	19,5	15,8	43,1	29,5
200	0	45,0	54,7	26,6	35,3	48,2	18,4	25,2
220	45,0	0	35,3	18,4	30,0	19,5	26,6	31,5
311	25,2	31,5	29,5	19,3	10,0	25,2	17,5	0
222	54,7	35,3	0	39,2	19,5	15,8	43,1	29,5
400	0	45,0	54,7	26,6	35,3	48,2	18,4	25,2
331	46,5	13,3	22,0	22,6	20,5	6,2	29,5	25,9
420	26,6	18,4	39,2	0	24,1	26,6	8,1	19,3
422	35,3	30,0	19,5	24,1	0	17,7	25,4	10,0
511	15,8	35,3	38,9	18,8	19,5	33,5	13,2	9,4
333	54,7	35,3	0	39,2	19,5	15,8	43,1	29,5
440	45,0	0	35,3	18,4	30,0	19,5	26,6	31,5
531	32,3	17,0	28,6	10,7	15,0	16,7	15,8	14,5
600	0	45,0	54,7	26,6	35,3	48,2	18,4	25,2
442	48,2	19,5	15,8	26,6	17,7	0	32,5	25,2
620	18,4	26,6	43,1	8,1	25,4	32,5	0	17,5
533	40,3	30,4	14,4	27,6	5,1	15,0	29,8	15,1
622	25,2	31,5	29,5	19,3	10,0	25,2	17,5	0

Tableau(II,4). – Liste des angles  $\alpha_{\min}$  pour la prévision des pseudotextures.

Une raie (hkl) verra son intensité augmenter si la dispersion  $\nabla_{uvw}$  de la texture [uvw] est telle que  $\alpha_{\min} \leq 3\nabla_{uvw}$ .

Les raies de texture sont définies par  $\alpha_{\min} = 0$ .

## II,2,5,4 Prévision des pseudotextures dans le cas général

Le problème des pseudotextures que nous avons soulevé à propos de l'orientation [211] est en fait très général. Il résulte des relations angulaires entre les différents plans réticulaires et peut donc être prévu, ce qui permet d'éliminer des causes d'erreurs d'interprétation. La prévision des pseudotextures possibles accompagnant une texture donnée peut se faire en cherchant la configuration idéale correspondante de l'espace réciproque - comme dans l'exemple précédent - et en étudiant l'effet de dispersions croissantes de la texture considérée sur les différentes sphères de pôles.

On peut se restreindre toutefois à l'examen des distributions polaires au voisinage immédiat de l'axe de fibre qui suffira pour prévoir l'allure générale du diffractogramme D.S. d'un échantillon texturé.

Pour une orientation  $[uvw]$  donnée, nous cherchons donc sur chaque sphère  $S_{hkl}^+$  la colatitude des pôles  $(hkl)$  les plus proches de  $\psi = 0$ . Ce n'est autre que le plus petit angle  $\alpha_{\min}$  entre les plans  $\{uvw\}$  et  $\{hkl\}$ . Cet angle se calcule au moyen de la formule [2,1] dans laquelle les indices de Miller tous  $\geq 0$  sont classés en ordre décroissant

$$\begin{cases} u \geq v \geq w \\ h \geq k \geq l \end{cases}$$

Le tableau (II,4) donne le résultat du calcul de  $\alpha_{\min}$  pour toutes les textures  $[uvw]$  signalées dans les dépôts électrolytiques de nickel (P. COULOME, 1972) et pour les plans  $(hkl)$  les plus compacts donnant lieu aux premières raies du spectre.

La lecture de ce tableau indique immédiatement les pseudotextures possibles d'une orientation donnée : ce sont d'abord les orientations  $[hkl]$  pour lesquelles l'angle  $\alpha_{\min}$  est le plus petit. On peut de même prévoir les perturbations d'une texture  $[uvw]$  dispersée sur le diffractogramme D.S. de l'échantillon. Une raie  $(hkl)$  verra son intensité d'autant plus exaltée par effet de pseudotexture que l'écart-type  $\sigma_{uvw}$  est grand et l'angle  $\alpha_{\min}$  petit. On peut enfin déterminer quelles raies resteront insensibles à la texture : ce sont celles pour lesquelles  $\alpha_{\min}$  est plus grand que le domaine angulaire de dispersion, évalué à  $3\sigma$  suivant les remarques faites plus haut. Ces raies "non concernées" par la texture sont importantes pour déterminer la fraction non orientée  $t_{\text{désor}}$  d'un échantillon texturé, comme nous le verrons plus loin.

L'ensemble des prévisions conduites grâce au tableau (II,4) autorise donc maintenant une identification beaucoup plus sûre des textures rencontrées ;

il y a en effet une corrélation très étroite entre l'existence d'une texture dans un état de dispersion déterminé et le cortège des pseudotextures qui l'accompagnent obligatoirement.

### II,3) EXPLOITATION NUMERIQUE D'UN DIFFRACTOGRAMME D.S.

#### II,3,1 Unités réduites

Nous sommes maintenant en mesure d'aborder l'exploitation des diffractogrammes D.S. de manière plus quantitative.

Comme nous l'avons déjà précisé, les intensités des différentes raies sont proportionnelles à la densité polaire  $D(o)$  mesurée à l'intersection de chaque sphère de l'espace réciproque  $S_{hkl}^+$  avec l'axe de fibre, défini partout par la condition  $\psi = 0$ .

$$I_{hkl} = C D_{hkl}(o) \quad [2,9]$$

Le problème consiste donc à pouvoir déduire de la mesure expérimentale des intensités diffractées, la valeur de la densité polaire sur les différentes sphères de pôles. Il est nécessaire pour cela de déterminer  $C$ .

En fait la connaissance des densités polaires en valeur absolue n'a pas d'intérêt pour les problèmes d'orientation préférentielle, où l'on cherche plutôt à définir l'état d'orientation d'un échantillon polycristallin texturé par comparaison à l'état isotrope d'un étalon de référence désorienté. On peut écrire pour ce dernier.

$$I_{hkl}^o = C^o D_{hkl}^o(o) \quad [2,10]$$

et en combinant [2,9] et [2,10]

$$\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^o} = \frac{C}{C^o} \frac{D_{hkl}(o)}{D_{hkl}^o(o)} \quad [2,11]$$

Dans cette formule la valeur de  $D_{hkl}^o(o)$  est constante sur toute la sphère de pôles ( $hkl$ ). En choisissant de prendre cette valeur comme unité de densité polaire, on exprimera la densité correspondante pour l'échantillon texturé en unités réduites, indiquant directement la modification du nombre de pôles sur l'axe de fibre du fait de la texture.

Cette modification se traduira par une variation du pouvoir réflecteur des plans ( $hkl$ ), mesurée par le rapport

$$R_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^o} \quad [2,12]$$

des intensités diffractées dans les mêmes conditions par l'échantillon texturé et l'échantillon désorienté.

La formule [2,11] devient ainsi, en unités réduites

$$R_{hkl} = \frac{C}{C^0} D_{hkl}(0) \quad [2,13]$$

Cette dernière formule indique qu'il sera possible de déduire de la mesure expérimentale de  $R_{hkl}$  la valeur de la densité polaire  $D_{hkl}(0)$ , une fois déterminé le rapport  $\frac{C}{C^0}$ .

### II,3,2 Conservation des intensités diffractées

On s'arrange en pratique pour avoir  $C = C^0$ , ce qui signifie que l'intensité diffractée par les deux échantillons (respectivement texturé et désorienté) ne dépend que de leur texture et non de tout autre cause également susceptible de modifier l'intensité. En d'autres termes, il y a *conservation de l'intensité totale diffractée dans tout l'espace* lorsqu'on passe d'un échantillon à l'autre, pour une sphère de pôles donnée.

Nous reviendrons en détail dans la section (II,5) sur les facteurs - autres que l'orientation - exerçant une influence notable sur les intensités diffractées. L'effet de ces facteurs n'est pas toujours facile à prévoir ; c'est notamment le cas de l'extinction. C'est pourquoi il a semblé quelquefois préférable d'éviter le recours à un échantillon de référence désorienté, en utilisant l'échantillon texturé lui-même comme étalon interne (L.K.JETTER, 1956, repris de manière systématique par J.GREWEN, 1969). La méthode consiste à calculer la valeur moyenne  $\langle I_{hkl} \rangle$  de l'intensité diffractée dans toutes les orientations de l'espace par l'échantillon texturé : c'est l'intensité que diffracterait un échantillon désorienté fictif constitué des mêmes cristallites réarrangés de manière isotrope, avec la densité polaire unité. On aurait donc directement

$$\langle I_{hkl} \rangle = C \langle D_{hkl} \rangle = C$$

L'inconvénient de la méthode proposée est qu'elle oblige à la détermination de figures de pôles complètes, ce qui impose l'emploi conjoint d'une étude par réflexion et d'une étude par transmission, avec un raccord problématique des figures de pôles partielles obtenues (R.H.BRAGG, 1964).

C'est pourquoi nous avons préféré conserver un étalon de référence désorienté, pour lequel nous supposerons provisoirement la condition  $C = C^0$  vérifiée, nous réservant d'examiner plus avant la validité de cette hypothèse dans la section (II,5).



### II,3,3 Détermination des intensités réduites $\frac{R_{hkl}}{C}$

Compte tenu de l'hypothèse faite, le rapport  $\frac{R_{hkl}}{C}$  vaut 1 et la formule [II,13] montre que les densités polaires réduites  $D_{hkl}(0)$  sont directement mesurées par les rapports  $R_{hkl}$  des intensités des raies (hkl) respectivement diffractées par l'échantillon texturé et l'échantillon de référence.

La normalisation des intensités mesurées avec un échantillon texturé implique donc la détermination préalable de l'échelle de référence constituée par la mesure des intensités diffractées par l'étalon désorienté. L'échelle absolue ainsi établie peut subir deux types de contrôles. Elle doit tout d'abord coïncider avec l'échelle relative théorique, calculable par la théorie cinématique (B.D.CULLITY, 1967). Sous réserve d'un certain nombre d'hypothèses déterminant le champ d'application de cette théorie, les intensités intégrées  $I_{hkl}^0$  des raies diffractées par un échantillon polycristallin plan exempt d'orientation préférentielle sont données par la formule

$$I_{hkl}^0 = K. p. |F|^2 (L.P.) (D.W.) \quad [2,14]$$

dans laquelle

- K le facteur d'échelle, est constant pour un échantillon donné
- p est la multiplicité des plans (hkl)
- F le facteur de structure
- (L.P.) le facteur de Lorentz - polarisation
- (D.W.) est le facteur de température, dit de Debye-Waller.

La présence d'une texture modifie très rapidement les intensités des différentes raies, de telle sorte que l'accord des rapports trouvés pour un échantillon quelconque avec l'échelle relative établie grâce à cette formule [II,14] est un test sensible de l'absence d'orientation préférentielle dans l'échantillon étudié. Nous utiliserons d'ailleurs ce test, dans des conditions détaillées à la section (II,5), pour contrôler la désorientation effective des échantillons de référence que nous avons confectionnés.

Cependant l'occurrence d'un tel accord n'implique pas nécessairement que l'échantillon réputé grâce à lui désorienté soit un étalon de référence convenable pour les mesures absolues d'intensités. Il doit de plus satisfaire à la condition de conservation des intensités diffractées posée au paragraphe précédent. Nous préciserons - également dans la section (II,5) - quel type de contrôle il est nécessaire et possible d'effectuer pour assurer cette dernière condition.

Une fois l'échelle absolue d'intensités intégrées  $I_{hkl}^0$  établie et contrôlée, elle est ensuite utilisée pour calculer les valeurs  $R_{hkl}$  des intensités réduites pour les dépôts orientés. Il va sans dire que les intensités  $I_{hkl}$  intervenant dans ces calculs sont également des intensités intégrées.

On calculera, en particulier, le paramètre  $D_0$  défini au paragraphe (II,2,2) en mesurant simplement la valeur de  $R_{uvw}$  pour les "raies de texture" dont les indices de Miller sont des multiples de  $(u\ v\ w)$ . La valeur ainsi déterminée sera elle aussi exprimée en unités réduites.

#### II,3,4 Détermination de la fraction $t_{\text{désor}}$

Si une fraction  $t_{\text{désor}}$  du volume d'un dépôt texturé n'est concernée par aucune orientation préférentielle, elle se comporte comme un échantillon isotrope. A cette fraction correspondra sur toutes les sphères de pôles  $S_{hkl}^+$  de l'espace réciproque une densité uniforme de noeuds. Avec la convention faite de prendre comme unité la densité polaire  $D_{hkl}^0$  d'un échantillon désorienté de volume unité, on mesurera directement  $t_{\text{désor}}$  comme étant la densité résiduelle de pôles  $(hkl)$  - exprimée en unités réduites - à l'écart des zones à haute concentration polaire. Nous intéressant ici plus particulièrement à la zone  $(\psi=0)$  explorée sur chaque sphère en géométrie de Bragg symétrique, il est possible de rencontrer précisément de telles densités résiduelles à la traversée des sphères de pôles "non concernées par la texture" comme nous les avons définies au paragraphe (II,2,5).

En fait, une sphère de pôles au voisinage de  $\psi=0$  ou, ce qui revient au même, la raie D.S. correspondante, ne sont à l'abri d'un effet de pseudo-texture que pour autant que la texture pas trop dispersée soit représentable par une distribution gaussienne d'écart-type  $\sigma$ . Nous avons vu que dans ce cas la condition  $\alpha_{\min} > 3\sigma$  est au moins nécessaire pour l'assurer.

La densité résiduelle cherchée sera donc mesurée en pratique par la valeur de l'intensité réduite  $R_{hkl}$  de toutes les raies à l'abri d'un effet de pseudo-texture. Un test de la validité des résultats trouvés sera que la fraction  $t_{\text{désor}}$  ainsi déterminée soit la même pour toutes ces raies. On retiendra de toute façon la valeur minimale comme constituant une borne supérieure de la valeur cherchée, puisque la densité résiduelle ne peut être perturbée que par augmentation, consécutive soit à un effet de recouvrement du type pseudo-texture, soit à l'existence toujours possible d'une composante mineure de l'orientation

$$t_{\text{désor}} \leq R_{hkl} \text{ minimum} \quad [2,15]$$

Si la texture analysée n'a qu'une composante  $[uvw]$ , on obtiendra grâce à la formule [2,2] une borne inférieure de  $t_{\text{uvw}}$ .

$$t_{uvw} > 1 - R_{hkl} \min \quad [2,16]$$

Ces deux formules permettent ainsi d'obtenir quasi immédiatement des évaluations quantitatives sur la texture du dépôt étudié. La dernière est particulièrement utile puisqu'elle permet de vérifier la vraisemblance des valeurs de  $t_{uvw}$  déterminées par d'autres moyens (voir section II,4).

Enfin dans le cas d'une texture à plusieurs composantes  $[u_i, v_i, w_i]$  la formule [2,16] peut s'écrire

$$t_{or} = \sum t_{u_i v_i w_i} > 1 - R_{hkl} \min \quad [2,17]$$

ce qui permet cette fois la détermination approchée de la fraction minimale  $t_{or}$  du volume des cristallites engagés dans l'une ou l'autre des orientations.

Les trois formulations ainsi déduites sont d'autant plus utiles que les textures sont mieux définies. Nous verrons en effet dans ce cas que les cristallites sont généralement bien développés et souvent trop "parfaits" pour que l'évaluation précise par d'autres moyens de  $t_{uvw}$  soit possible, à cause de l'importance prise alors par les phénomènes d'extinction pour les raies de texture très intenses.

### II,3,5 Largeurs intégrales des raies de diffraction

Une dernière information importante qu'il est possible de tirer des diffractogrammes de type D.S. est une estimation de la dimension moyenne des cristallites dans une direction normale aux plans diffractants. En particulier, l'analyse de l'élargissement d'une raie de texture ( $uvw$ ) fournira une estimation des "longueurs de fibres" si nous désignons par là l'extension moyenne des cristallites d'un dépôt électrolytique dans la direction du champ électrique.

Il est important de souligner ici que la mesure trouvée par ce procédé complète les données obtenues par microscopie électronique qui fournit des estimations de l'extension latérale de ces mêmes cristallites (donc perpendiculairement aux lignes de courant d'électrolyse) à partir de l'étude de répliques de la surface des dépôts ou mieux, à partir de lames minces. La longueur de fibre moyenne peut être évaluée à partir de la formule de Scherrer classique

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\cos \theta} \frac{1}{\beta_i} \quad [2,18]$$

dans laquelle  $\beta_i$  désigne la largeur intégrale de la raie de texture élargie, mesurée en  $^\circ 2\theta$  puis convertie en radians.

Cependant, on constate expérimentalement que même avec des échantillons constitués de cristallites très développés (plus grands que  $10\mu$ ) pour lesquels

l'élargissement devrait être négligeable, la raie mesurée conserve une largeur  $b$ , à cause notamment de la largeur spectrale de la source de rayons X utilisée et de diverses aberrations instrumentales qui ont été largement répertoriées (J.I. LANGFORD, 1968 a).

Le problème consiste donc à corriger l'élargissement  $B$  effectivement mesuré de ce facteur instrumental irréductible. Nous n'entrerons pas ici dans le détail des diverses méthodes plus ou moins élaborées utilisées en pratique pour effectuer la correction. Notre projet se bornant simplement à évaluer des ordres de grandeur à partir des considérations les plus élémentaires, il nous a paru que la méthode de correction proposée par T.R. ANANTHARAMAN (1956) donnait les meilleurs résultats, compatibles avec ceux trouvés par d'autres auteurs utilisant des moyens plus raffinés (B. MORAWECK, 1972). Cette correction permet d'obtenir  $\beta_i$  par la formule empirique

$$\beta_i = \frac{B^2 - b^2}{B} \quad [2,19]$$

avec les notations définies plus haut. La valeur de  $b$  est obtenue par la mesure des largeurs intégrales des raies de diffraction d'un échantillon de nickel recuit à cristallites de grandes dimensions, exempt de tensions internes.

La formule [2,19] fournit des estimations d'autant plus précises que  $B > b$ . On évaluera en pratique de manière satisfaisante les dimensions inférieures à  $10^3 \text{ \AA}$ . La mesure est donc très sujette à caution pour les dépôts de nickel les mieux formés, où les cristallites ont souvent des dimensions de l'ordre du micron, voire davantage. Au contraire, pour les échantillons de référence utilisés, les valeurs numériques données dans la section (II,5) restent dans les limites de validité de la méthode et peuvent donc être considérées comme plausibles.

Deux remarques sont encore nécessaires pour clore ce paragraphe

- l'élargissement  $\beta_i$  peut être dû à d'autres causes (micro-contraintes, fautes d'empilement etc...) que nous avons délibérément négligées. De ce fait les dimensions trouvées englobent ces effets éventuels et fournissent en tout état de cause des valeurs minorées.
- Compte tenu des larges approximations faites, il n'a pas paru nécessaire d'effectuer une correction supplémentaire tenant compte de la présence du doublet  $K_{\alpha}$  dans les raies analysées. Les mesures seront toutefois conduites chaque fois que c'est possible avec les premières raies, pour lesquelles l'existence du doublet peu résolu introduit l'erreur minimale.

Au total l'élargissement des raies nous sert plutôt à repérer des variations de longueurs de fibres qu'à mesurer celles-ci de manière précise. Les résultats présentés au chapitre IV montrent, qu'en dépit des approximations faites, il est possible de tirer des largeurs intégrales ainsi mesurées des conclusions exploitables.

#### II,4) EXPLOITATION DES FIGURES DE POLES

La détermination complète de la texture de fibre  $[uvw]$  d'un dépôt nécessite la mesure de la distribution des pôles  $(uvw)$  dans une section méridienne de la sphère  $S_{uvw}^+$  contenant l'axe de fibre. Compte tenu de la symétrie, il suffit de construire la figure de pôles cherchée pour les colatitudes  $\psi$  comprises entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$ . Compte tenu par ailleurs de la multiplicité, une concentration des pôles  $(uvw)$  autour de l'axe de fibre ( $\psi=0$ ) se répète à des valeurs de  $\psi$  telles que  $\psi = \alpha_{uvw}$ , si  $\alpha_{uvw}$  désigne l'un quelconque des angles entre deux plans réticulaires différents de la famille  $\{uvw\}$ .

Il ne paraît donc pas nécessaire d'explorer la totalité de la figure de pôles  $(uvw)$  entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$ . Nous nous proposons de montrer que la seule connaissance de la distribution  $D(\psi)$  au voisinage de  $\psi=0$  permet de donner en général une image de la texture de fibre assez complète, pourvu que cette texture ne soit pas trop dispersée ( $\sigma < 10^\circ$ , pour fixer les idées).

Nous indiquerons tout d'abord comment nous obtenons des figures de pôles partielles, sans utiliser de goniomètre de texture. Ces figures de pôles seront ensuite corrigées du facteur instrumental puis exploitées de manière à fournir les paramètres  $\sigma_{uvw}$  et  $t_{uvw}$  caractérisant l'orientation.

##### II,4,1 Obtention de figures de pôles partielles

La méthode que nous avons adoptée a été proposée par M. FIELD (1949), très peu de temps avant celle de L.G. SCHULZ (1949) qui l'a depuis largement supplantée. Cela tient essentiellement aux limitations inhérentes à la première méthode, qui sont notamment inacceptables dans l'étude d'une texture complexe (Tôle laminée par exemple) où la totalité d'une figure de pôles est requise pour tirer des conclusions. Elle peut cependant fort bien convenir comme méthode d'appoint pour couvrir une fraction seulement de sphère de pôles (B.D. CULLITY, 1958 ; R.H. BRAGG, 1964).

Le principe de cette méthode - dont la mise en oeuvre est très simple - est illustré par la figure (II,5) qui montre simultanément le mouvement de l'échantillon autour de l'axe du diffractomètre et la rotation correspondante

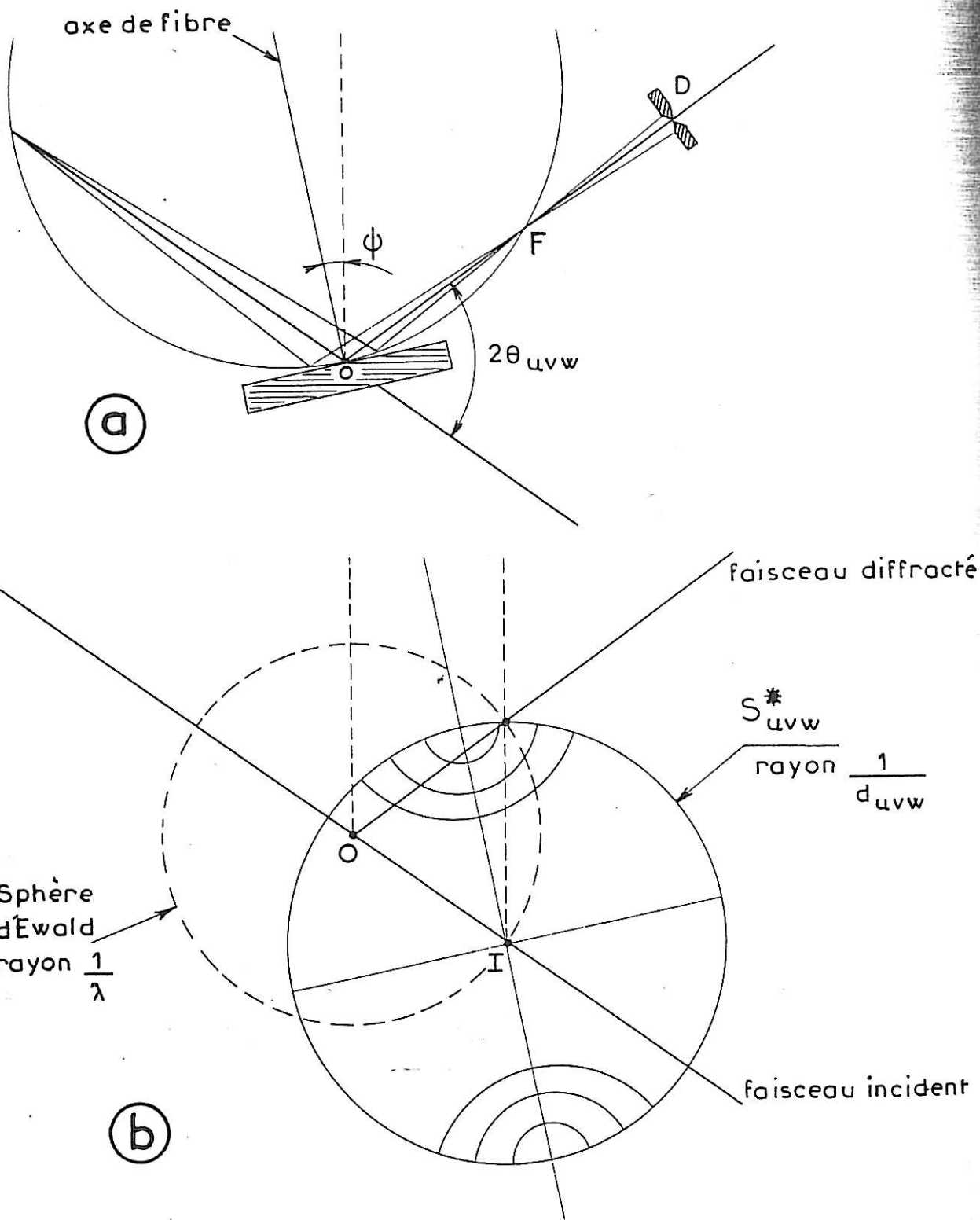


Fig. (II, 5). — Construction des figures de pôles en mouvement  $\phi$ .  
 (a) rotation de l'échantillon autour de l'axe O du diffractomètre  
 S = source, D = fente d'analyse du détecteur.  
 (b) rotation correspondante de la sphère  $S_{uvw}^*$  dans l'espace réciproque



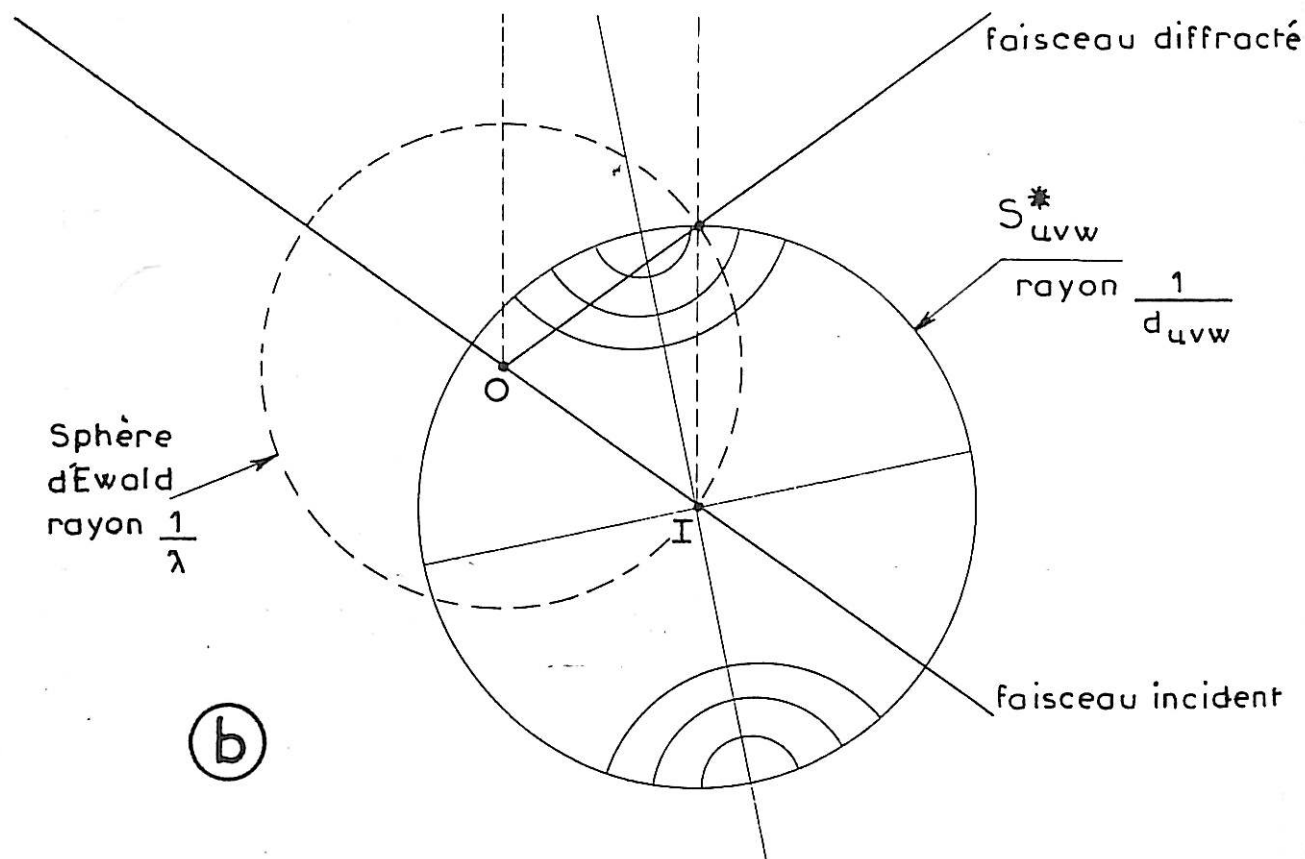
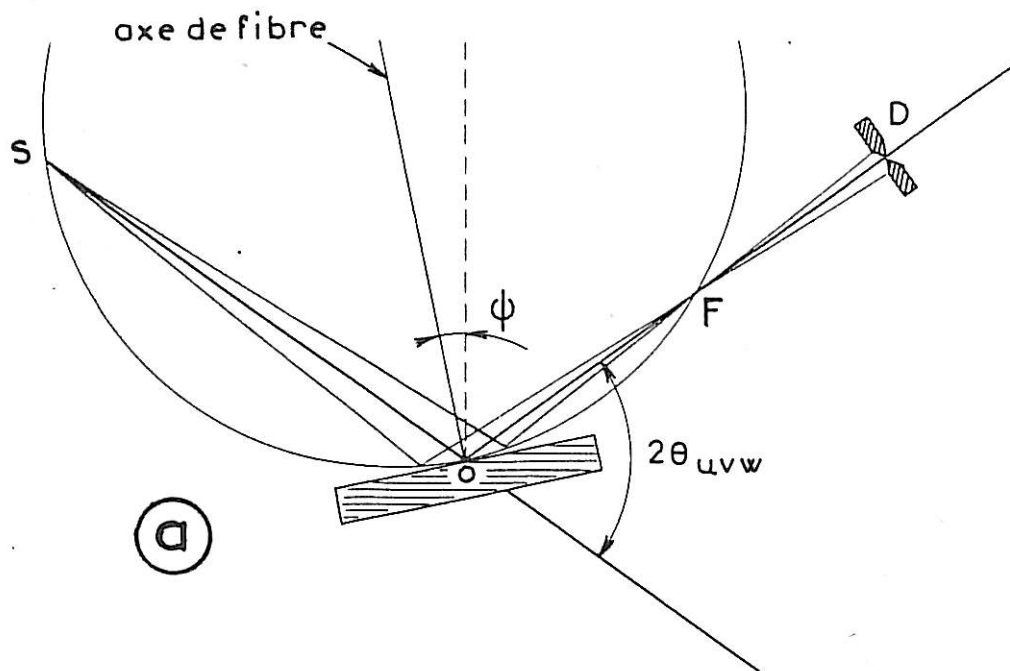


Fig.(II,5).—Construction des figures de pôles en mouvement  $\psi$ .  
 (a) rotation de l'échantillon autour de l'axe  $O$  du diffractomètre  
 $S$  = source,  $D$  = fente d'analyse du détecteur,  
 (b) rotation correspondante de la sphère  $S^*_{uvw}$  dans l'espace réciproque

de l'espace réciproque. Ce mouvement  $\theta$  du seul échantillon sera appelé mouvement  $\psi$  parce qu'il utilise le diffractomètre de manière non conventionnelle, en perdant en particulier les propriétés de parafofocalisation du montage de Bragg-Brentano.

Partant de la position de Bragg symétrique, on fixe le détecteur à l'angle  $2\theta_{uvw}$  d'une raie de texture et fait pivoter l'échantillon d'un angle  $\psi$  autour de l'axe du diffractomètre (dont la trace est en O). Ce mouvement a pour effet d'amener en position de diffracter les plans (uvw) inclinés de  $\psi$  par rapport au plan de l'échantillon. L'intensité reçue alors par le compteur est proportionnelle à la densité  $D(\psi)$  des pôles (uvw) se trouvant à la distance angulaire  $\psi$  de l'axe de fibre.

$$I(\psi) = f D(\psi) \quad [2,20]$$

Si l'on sait déterminer  $f$ , il suffit alors d'enregistrer l'intensité reçue pour des valeurs de  $\psi$  comprises entre 0 et une valeur  $\psi_m$  au delà de laquelle la densité polaire a atteint son niveau résiduel. Si la distribution est normale d'écart-type  $\sigma$  on aura en pratique  $\psi_m = 3\sigma$  avec une bonne précision.

#### II,4,2 Facteur de correction

En exposant leur méthode M. FIELD et E. MERCHANT ont montré que le mouvement  $\psi$  s'accompagne d'une variation d'absorption dans l'échantillon, ce qui leur a permis de calculer le facteur  $f$  de la formule [2,20]. Ils indiquent

$$f = 1 - \cotg \theta \tg \psi \quad [2,21]$$

Deux points sont à souligner dans une telle expression :

1°) La valeur de  $f$  ainsi calculée dépend de  $\theta$ , donc de la figure de pôles considérée. C'est ainsi que pour une colatitude  $\psi = \theta$ , le facteur  $f$  est nul, ce qui signifie que l'intensité  $I(\theta)$  mesurée sera nulle, quelle que soit la densité locale  $D(\theta)$ . L'examen de la figure (II,5a) montre d'ailleurs que pour une telle position de l'échantillon, celui-ci intercepterait la totalité du faisceau diffracté.

La méthode de construction des figures de pôles employée est donc aveugle au delà de la colatitude  $\psi = \theta$ , dans la zone plus équatoriale de la sphère de pôles (uvw) étudiée. C'est là une limitation sévère, qui peut expliquer sa peu fréquente utilisation.

Il est cependant possible de tourner la difficulté en s'arrangeant pour que  $\theta$  ait une valeur plus grande. On peut dans ce but, soit utiliser un rayonnement X de longueur d'onde plus grande, soit étudier une raie de texture d'ordre supérieur (nu, nv, nw) lorsque c'est possible. A cet égard le choix du rayonnement  $K_\alpha$  du molybdène est favorable, car il permet d'obtenir un

nombre suffisant de raies pour être en mesure de sélectionner une raie convenable.

Au reste, il n'est pas indispensable que l'angle  $\theta$  soit très grand, puisque nous nous sommes proposé d'étudier la texture de fibre  $[uvw]$  au voisinage de  $\psi=0$  dans le seul domaine de grande concentration polaire, d'amplitude  $3\sigma$ .

Pour une texture moyennement dispersée  $\sigma$  vaut par exemple  $10^\circ$ , de telle sorte qu'une raie pour laquelle  $\theta = 30^\circ$  suffit à notre projet. Au delà d'une telle dispersion, les effets des pseudotextures deviennent souvent trop gênants pour que notre méthode soit utilement applicable. Nous y reviendrons.

2°) La formule donnant  $f$  n'est pas symétrique en  $\psi$ . Il faut donc orienter la rotation autour de l'axe du diffractomètre. Nous convenons de compter comme positifs les rotations dans le sens direct, à partir de la position de Bragg symétrique prise comme origine.

Pour une valeur négative de  $\psi$ , on trouve alors  $f > 1$ . En particulier pour  $\psi = -\theta$ , on a  $f = 2$ , ce qui n'est guère concevable, puisque pour la position correspondante l'échantillon intercepte totalement le faisceau X incident et que l'intensité alors détectée est, bien entendu, nulle.

La formule de correction proposée par FIELD et MERCHANT est donc peu satisfaisante lorsque  $\psi$  est  $< 0$ .

C'est l'avis même de ses auteurs, qui conseillent de restreindre son application à la seule zone où  $\psi \geq 0$ . Mais nous avons vérifié que, même dans cette zone, le facteur de correction mesuré expérimentalement avec un échantillon exempt de texture n'était pas convenablement représenté par la formule  $[2,21]$  (J. AMBLARD, 1973).

L'écart entre les résultats expérimentaux et la prévision théorique vient essentiellement de ce que la correction proposée ignore les effets de défo-  
calisation se produisant dès lors que l'on s'écarte de la position de Bragg symétrique.

On peut constater sur la figure (II,5a) que pour une valeur positive de  $\psi$  la focalisation se fait en F, en avant de la fente d'analyse du détecteur D, lequel ne reçoit donc qu'une partie du faisceau divergent issu de F<sup>+</sup>.

<sup>+</sup> (La situation serait inversée pour les valeurs négatives de  $\psi$  : la focalisation interviendrait cette fois plus loin que D et le détecteur ne recevrait donc ici qu'une partie du faisceau diffracté convergent vers F.)

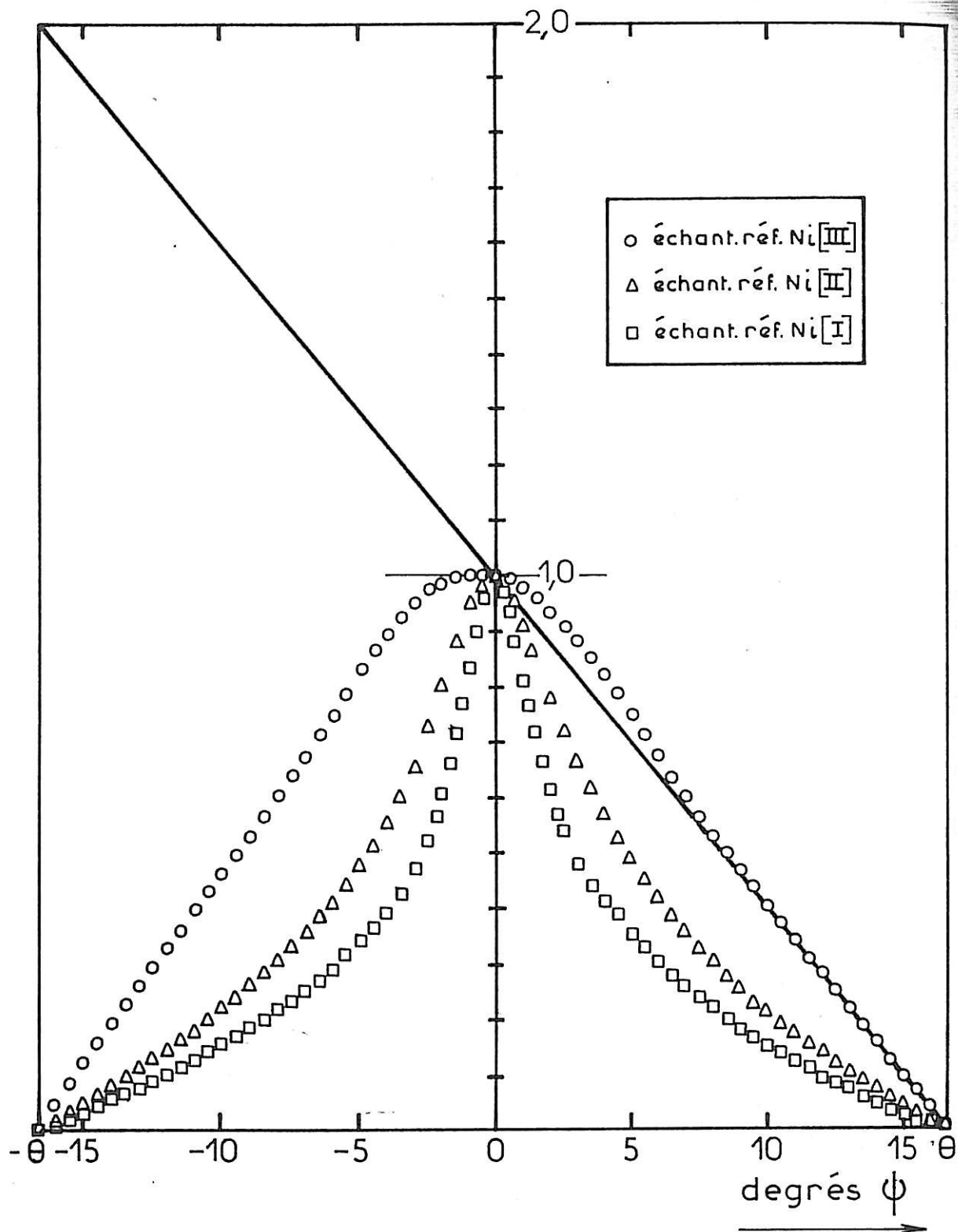


Fig.(II,6). - Facteur de correction pour les figures de pôles (220).

La courbe en trait plein représente le facteur calculé d'après la formule  $f = 1 - \cotg \theta \cdot \tg \psi$ . Les points représentent les résultats expérimentaux pour les trois échantillons de référence.

Nous avons de plus montré le rôle joué dans cette défocalisation par les dimensions des cristallites de l'échantillon étudié. La défocalisation est très abrupte si ces dimensions sont grandes, et au contraire beaucoup plus lente pour un échantillon à cristallites très petits. Cet effet, lié à la plus ou moins grande diffusion des sphères  $S_{hkl}^+$  de l'espace réciproque, s'apparente à l'élargissement des raies du diagramme D.S. . La figure (II,6) que nous commentons plus loin illustre l'importance d'un tel effet dans le cas de la sphère  $S_{220}^+$  du nickel.

Au total il semble peu praticable de chercher une formulation plus satisfaisante de  $f$ , qui tiendrait compte de tous les facteurs susceptibles d'y intervenir. Nous avons préféré une méthode plus empirique, qui consiste à enregistrer l'intensité  $I^\circ(\psi)$  diffractée en mouvement  $\psi$  par un échantillon de référence d'orientation aléatoire (F. OGBURN, 1963). Pour un tel échantillon, on a en effet

$$I^\circ(\psi) = f D^\circ(\psi) \quad [2,22]$$

puis, en comparant  $[2,21]$  et  $[2,22]$

$$\frac{D(\psi)}{D^\circ(\psi)} = \frac{I(\psi)}{I^\circ(\psi)}$$

ce qui montre que la correction effectuée à l'aide d'un étalon de référence a également pour conséquence de fournir directement la distribution  $D(\psi)$  cherchée en unités réduites.

N'importe quel étalon de référence ne conviendrait cependant pas pour effectuer une correction suffisamment précise, compte tenu des problèmes de défocalisation signalés plus haut : il faut encore s'assurer que l'échantillon désorienté utilisé est constitué de cristallites de mêmes dimensions que le dépôt texturé analysé. Cette condition est bien entendu impossible à réaliser, voire à contrôler, de manière rigoureuse. On se contente en pratique d'effectuer la correction avec un étalon dont la largeur intégrale  $\beta_1$  de la raie (uvw) est du même ordre de grandeur que celle de la raie de texture du dépôt orienté.

Nous avons dû pour ce faire confectionner plusieurs échantillons de référence, avec des dimensions de cristallites échelonnées pour couvrir le domaine des dimensions des cristallites de nickel dans les différentes conditions de préparation des dépôts électrolytiques. Pour chacun de ces échantillons de référence, nous avons ensuite déterminé expérimentalement la valeur de  $f$  sur chaque sphère  $S_{uvw}^+$  susceptible d'être étudiée.

La figure (II,6) montre, dans l'exemple de la sphère de pôles (220), les résultats concernant les trois étalons de référence analysés en détail dans la section (II,5). Nous avons également représenté sur cette figure les variations du facteur théorique  $f$  calculé au moyen de la formule [2,21], ce qui permet de constater l'inadéquation de la correction proposée par Field et Merchant.

En se restreignant à la zone où  $\psi > 0$ , seuls les résultats concernant l'étalon Ni [III] se rapprochent sensiblement de la courbe théorique ; c'est aussi le cas où les effets de défocalisation sont le plus contrariés par la très faible dimension (85 Å) des cristallites de l'échantillon.

L'ensemble de la figure (II,6) prouve donc le bien-fondé d'une méthode expérimentale de correction des figures de pôles, en même temps que la nécessité d'évaluer au préalable les dimensions des cristallites des échantillons étudiés.

#### II,4,3 Exploitation des figures de pôles corrigées

Après correction, une figure de pôles partielle donne la distribution des densités polaires en unités réduites, au voisinage immédiat de l'axe de fibre. Sous réserve de pouvoir représenter la courbe obtenue par une loi normale, il est maintenant possible de déduire de la distribution les paramètres quantitatifs  $\sigma_{uvw}$  et  $t_{uvw}$  caractérisant l'orientation préférentielle étudiée.

La figure (II,7) montre l'allure typique d'une figure de pôles ( $uvw$ ) dans le cas où la dispersion de ces pôles s'exprime simplement au moyen de la formule [2,5]. On constate sur cette figure que la quasi-totalité des pôles concernés par l'orientation préférentielle  $[uvw]$  est alors rassemblée dans l'intervalle angulaire  $(-3\sigma, +3\sigma)$ , en dehors duquel la densité polaire atteint son niveau résiduel qui correspond à la fraction non orientée du volume du dépôt. Nous disposons donc là d'un autre moyen de calculer le paramètre  $t_{désor}$ , indépendamment de la méthode présentée au paragraphe (II,3,4). Cette détermination suppose toutefois que le niveau résiduel entre deux zones équivalentes à haute concentration polaire ne soit pas perturbé par la présence trop proche du premier maximum équivalent.

Après soustraction du fond continu correspondant à la fraction  $t_{désor}$ , on vérifie ensuite si le maximum central a effectivement un comportement gaussien. Si tel est le cas, le graphe des variations de  $\text{Log } D(\psi)$  en fonction de  $\psi^2$  est une droite dont la pente permet la détermination immédiate



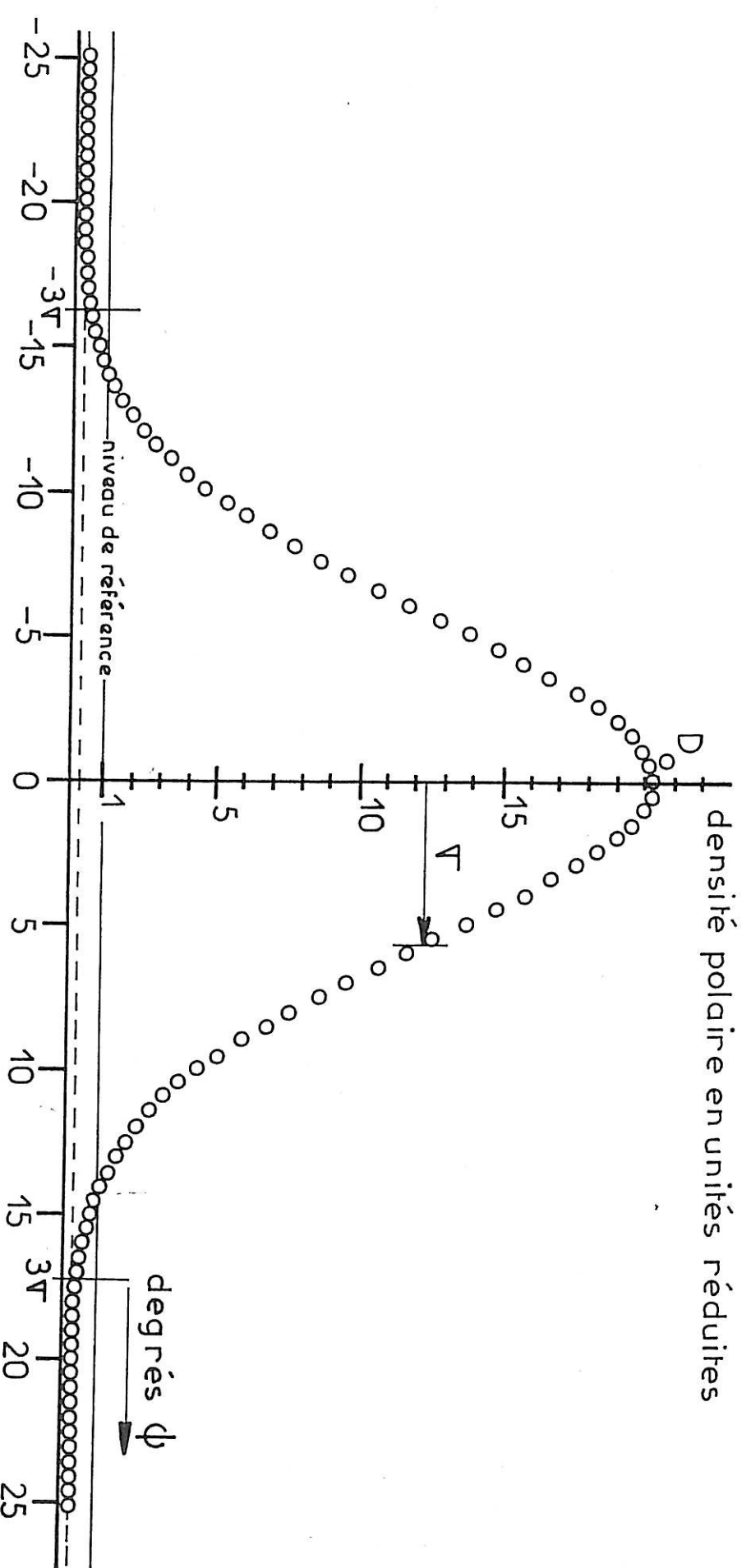


Fig. (II, 7). - Allure typique d'une figure de pôles corrigée. Les densités polaires  $D(\psi)$  sont exprimées en fonction du niveau de référence (étalon désorienté) choisi comme unité. Le niveau résiduel en trait interrompu correspond à la fraction  $t_{\text{désor}}$  du volume non orienté de l'échantillon. Il n'y a pratiquement plus de pôles concernés par l'orientation préférentielle à l'extérieur de l'intervalle  $(-3\sigma, +3\sigma)$ .

de  $\sigma_{uvw}$ . L'expérience montre cependant que les distributions rencontrées dans les dépôts électrolytiques de nickel ne suivent pas nécessairement une loi normale simple. Il est cependant toujours possible de les représenter de manière approchée par une superposition de gaussiennes centrées sur  $\psi=0$ , chaque composante étant définie par son écart-type  $\sigma_i$  et son poids  $\alpha_i$  :

$$\left. \begin{aligned} D(\psi) &= D_0 \sum_i \alpha_i \exp \left( -\frac{\psi^2}{2\sigma_i^2} \right) \\ \text{avec } \sum_i \alpha_i &= 1 \end{aligned} \right] \quad [2,23]$$

En se limitant à deux composantes, on obtient en pratique une précision souvent très satisfaisante. Le graphe de la distribution polaire en coordonnées  $[\psi^2, \log D(\psi)]$  est alors une courbe, se raccordant aux faibles valeurs de  $\psi$  à une droite de pente

$$- \left( \frac{\alpha_1}{2\sigma_1^2} + \frac{\alpha_2}{2\sigma_2^2} \right)$$

et aux plus grandes valeurs de  $\psi$  à une deuxième droite de pente  $-\left(\frac{1}{2\sigma_2^2}\right)$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(\alpha_2 D_0)$ . On détermine ainsi graphiquement de façon immédiate les valeurs de  $\alpha_2, \sigma_2$  puis  $\alpha_1$  et  $\sigma_1$ . Il est encore possible ici de caractériser la dispersion de la distribution par un écart-type moyen  $\langle \sigma \rangle$ . Pour des raisons exposées plus loin, on choisit

$$\langle \sigma \rangle = [\alpha_1 \sigma_1^2 + \alpha_2 \sigma_2^2]^{1/2}$$

et plus généralement,

$$\langle \sigma \rangle = \left( \sum_i \alpha_i \sigma_i^2 \right)^{1/2} \quad [2,24]$$

Soit maintenant  $N_{uvw}$ , le nombre des pôles (uvw) rassemblés par l'orientation préférentielle autour de  $\psi = 0$ . Compte tenu de l'équation [2,4] on calcule

$$N_{uvw} = \iint D(\psi) d\omega$$

l'intégrale étant étendue à l'angle solide délimité par le cône de demi-angle d'ouverture  $3\sigma$  (pour une distribution normale simple) ou  $3\sigma_n$  (pour une distribution complexe représentable par la formule [2,23] où  $\sigma_n$  représente l'écart-type le plus grand). Comme la distribution  $D(\psi)$  est invariante par rotation autour de l'axe de fibre,

$$N_{uvw} = 2\pi \int_0^{3\sigma_n} D(\psi) \sin \psi d\psi \quad [2,25]$$

.../...

A cause de la multiplicité, il y aura en fait ( $p N_{uvw}$ ) pôles rassemblés par la texture  $[uvw]$  entre tous les maxima équivalents. Pour calculer la fraction  $t_{uvw}$  du volume du dépôt concerné par cette texture, il ne reste plus qu'à comparer ce nombre au nombre total  $P_{uvw}$  de pôles sur un hémisphère de la sphère  $S_{uvw}^+$ .

$$t_{uvw} = \frac{p N_{uvw}}{P_{uvw}} \quad [2,26]$$

Le nombre  $P_{uvw}$  peut être calculé en effectuant la somme

$$P_{uvw} = \iint D(\psi) d\omega = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} D(\psi) \sin\psi d\psi$$

étendue cette fois à tout l'hémisphère. Si l'on ne dispose pas - et c'est notre cas - d'une figure de pôles complète, déterminée pour toutes les valeurs de  $\psi$  comprises entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$ , on calcule  $P_{uvw}$  pour un échantillon de référence

$$P_{uvw} = \iint D^0 d\omega = 2\pi,$$

avec la convention faite de poser  $D^0 = 1$  pour un tel échantillon.

Il vient alors

$$t_{uvw} = p \int_0^{3\sigma} D(\psi) \sin\psi d\psi = pA, \quad [2,27]$$

en désignant par A l'intégrale à calculer. Celle-ci représente l'aire sous la courbe  $D(\psi) \sin\psi$  et peut donc toujours être évaluée par une méthode numérique. Lorsque la distribution  $D(\psi)$  est justiciable d'une décomposition du type  $[2,23]$ , on peut cependant calculer immédiatement l'intégrale en remplaçant  $D(\psi)$  par son expression analytique et le terme en sinus par son développement

$$A = \int_0^{3\sigma} D_0 \left( \sum_i \alpha_i \exp \left[ -\frac{\psi^2}{2\sigma_i^2} \right] \right) \left( \psi - \frac{\psi^3}{6} + \dots \right) d\psi.$$

En conservant les notations de la formule  $[2,24]$  qui trouvent ici leur justification, le calcul conduit à

$$A = D_0 \left( \langle \sigma \rangle^2 - \frac{\langle \sigma \rangle^4}{3} + \dots \right)$$

Pour les textures usuelles, où  $\langle \sigma \rangle \leq 0,2$  rad, on peut se limiter au premier terme du développement, avec une précision de l'ordre de 1%. D'où l'expression finale :

$$t_{uvw} \simeq p D_0 \langle \sigma \rangle^2 \quad [2,28]$$

.../...

Dans cette expression remarquablement simple, il faut rappeler que  $D_0$  mesure la densité des pôles (uvw) sur l'axe de fibre (à  $\psi = 0$ ) en unités réduites. Sous réserve de l'hypothèse de conservation, c'est aussi le rapport des intensités intégrées diffractées respectivement par l'échantillon texturé et un étalon de référence bien choisi.

La formule trouvée a également le mérite d'explicitier les relations entre  $D_0$  et  $\langle \sigma \rangle$ . Pour un dépôt totalement orienté avec l'orientation [uvw], on a  $t_{uvw} = 1$ , si bien que  $D_0$  varie comme  $\langle \sigma \rangle^{-2}$ ; une texture [uvw] infiniment fine aurait donc une concentration de pôles infinie sur l'axe de fibre. La mesure d'une telle concentration serait problématique avec un détecteur équipé d'une fente d'analyse de largeur angulaire  $\Delta\psi$  finie, qui ne serait plus négligeable devant le domaine angulaire de définition de la texture. Il serait nécessaire d'effectuer dans ce cas une déconvolution.

Toutefois ce problème ne se pose pas dans le cas des textures des dépôts de nickel, où les distributions les mieux définies ont des dispersions de l'ordre de  $2^\circ$ . Une fente d'analyse fine (avec une ouverture d'une minute d'arc par exemple) suffit pour mesurer avec assez de précision les distributions polaires correspondantes.

En définitive, le problème de l'exploitation quantitative d'une figure de pôles partielle se résume donc à la détermination du seul paramètre  $\sigma_{uvw}$  - ou plus généralement de l'écart-type moyen pondéré  $\langle \sigma \rangle$  - qui permet tout à la fois d'attacher à la texture [uvw] étudiée un nombre caractérisant sa dispersion et de calculer la fraction du volume concernée par l'orientation. La formule permettant ce calcul fait cependant intervenir le produit de deux paramètres déterminés expérimentalement, et par suite entachés d'une certaine incertitude; il serait donc illusoire d'attendre une grande précision du résultat. Nous discuterons plus en détail dans la section (II,5) des causes d'erreurs dans l'évaluation de  $D_0$ . Quant à la mesure de  $\sigma_{uvw}$ , elle ne pose guère de problèmes pour les textures bien définies où les pôles (uvw) restent confinés dans des zones distinctes de la sphère  $S_{uvw}^+$ . Il n'en va plus de même si la dispersion augmente, entraînant des recouvrements partiels entre ces différentes zones. C'est également le cas des textures complexes comportant plusieurs composantes  $[u_i v_i w_i]$  susceptibles de se perturber mutuellement s'il s'agit d'orientations voisines; nous en verrons des exemples au quatrième chapitre.

.../...

En dépit de ces limitations que nous nous devons de signaler, la formule [2,28] constitue un moyen commode pour obtenir une évaluation assez précise du paramètre  $t_{uvw}$ , beaucoup plus rapidement que par le calcul de l'aire sous la courbe  $D(\psi) \sin \psi$ . Les approximations introduites, par l'expression analytique approchée de  $D(\psi)$  et par le développement limité de  $\sin \psi$ , s'accompagnent d'une incertitude supplémentaire de l'ordre de quelques %, qui reste donc compatible avec la précision que l'on peut attendre en général des mesures d'intensité (L.D. JENNINGS, 1969).

Nous avons testé cette formule, en recalculant à partir des figures de pôles publiées par L.K. JETTER (1956), les différents paramètres caractérisant la texture complexe d'un fil d'aluminium. Alors qu'à partir de l'analyse des figures de pôles (222) et (400) complètes JETTER, Mac HARGUE et WILLIAMS trouvent un mélange de 47,5 % de  $[111]$  et 52,5 % de  $[100]$ , nous déterminons à partir des seules zones voisines de  $\psi = 0$  des valeurs sensiblement égales ( $t_{111} = t_{100} \simeq 49 \%$ ), correspondant à des dispersions très voisines ( $\sigma_{111} = 4,2^\circ$  et  $\sigma_{100} = 4,4^\circ$ ).

#### II,4,4 Degré d'orientation préférentielle

A l'exemple du travail cité de Jetter et coll., les études des textures de fibre engendrées par déformation de fils métalliques ont plutôt pour objet de déterminer les paramètres  $t_{uvw}$  de chaque composante de la texture, sans chercher d'information concernant leur dispersion.

C'est au contraire à partir de considérations sur la largeur des taches intenses d'un anneau D.S. (220) - donc en fonction de la dispersion - que PANGAROV a tenté de calculer un paramètre quantitatif caractérisant l'orientation  $[110]$  de dépôts électrolytiques de nickel (N.A. PANGAROV, 1966).

Enfin de nombreux autres auteurs utilisent plutôt la valeur de  $R_{uvw}$  (reliée à  $D_0$  par l'équation [2,13]) pour décrire la texture  $[uvw]$  de manière quantitative (par exemple H. WIEGAND, 1967).

Ainsi les trois paramètres  $t_{uvw}$ ,  $\sigma_{uvw}$  et  $D_0$  - ou des grandeurs calculables à partir d'eux - ont tour à tour été utilisés comme "degré d'orientation préférentielle", alors que la description complète d'une texture exigerait d'en connaître simultanément au moins deux, le troisième se déduisant alors par la formule [2,28].

Le fait qu'une texture soit d'autant "meilleure" qu'elle concerne un plus grand volume du dépôt et que sa dispersion est plus réduite suggère cependant de définir le quotient

$$Q_{uvw} = \frac{t_{uvw}}{\langle \sigma \rangle^2} \quad [2,29]$$

qui, compte tenu de [2,28], s'écrit également

$$Q_{uvw} = p D_o \quad [2,30]$$

Le nouveau paramètre ainsi défini présente de multiples avantages sur les trois précédents et mérite donc - mieux que chacun d'eux - d'être choisi comme degré d'orientation préférentielle:

- 1°) il augmente tout d'abord de façon monotone lorsque la texture s'améliore ( $t$  croît et  $\sigma$  décroît), ce qui permet de remplacer deux paramètres par un seul.
- 2°) Il peut également être utilisé directement pour la comparaison de deux textures de multiplicités différentes. Nous avons vu au paragraphe (II,2,3) comment les pôles étaient rassemblés par l'orientation dans un nombre différent de zones équivalentes suivant la sphère considérée. Une texture [100] rassemblera par exemple 1/3 des pôles (200) sur la sphère  $S_{200}^+$  à  $\psi = 0$ , tandis qu'une texture [211] ne rassemblera qu'un douzième des pôles (422) au voisinage de l'axe de fibre. L'intervention du facteur  $p$  dans la formule [2,30] corrige cette inégalité, ce qui démontre la supériorité du paramètre  $Q$  sur le paramètre  $D_o$  dès lors que l'on étudie plusieurs textures.
- 3°) Il peut s'évaluer directement à partir du seul diffractogramme D.S. puisque la détermination de la densité  $D_o$  des pôles ( $uvw$ ) sur l'axe de fibre s'effectue en mesurant le rapport  $R_{uvw}$  des intensités intégrées diffractées respectivement par l'échantillon orienté et un étalon de référence bien choisi. Dans une étude rapide des textures, on se trouve ainsi libéré de la contrainte de construire des figures de pôles. Pour autant que la texture analysée n'ait qu'une seule composante  $[uvw]$ , il est de plus possible d'obtenir immédiatement une estimation de sa dispersion  $\langle \sigma_{uvw} \rangle$  en combinant les équations [2,16], [2,29] et [2,30]. Il vient

$$\langle \sigma_{uvw} \rangle > \left( \frac{1 - R_{hkl \min}}{p R_{uvw}} \right)^{1/2} \quad [2,31]$$

Cette formule est d'une grande utilité pratique. Son champ d'application est cependant restreint au cas où les effets des pseudotextures ne sont pas trop gênants et permettent encore de trouver des raies (hkl) non concernées par l'orientation.



4°) Bien que le paramètre  $Q_{uvw}$  soit défini sous l'hypothèse restrictive d'une distribution  $D(\psi)$  des pôles (uvw) décomposable en une série de gaussiennes, on peut enfin de manière plus générale conserver par continuité la définition de la formule [2,30] alors même que cette décomposition ne serait plus possible.

C'est en particulier le cas lorsque les distributions  $D(\psi)$  appartenant à des maxima équivalents voisins se recouvrent mutuellement, empêchant toute détermination précise de  $\langle \sigma_{uvw} \rangle$  et par suite de  $t_{uvw}$ . Il est à noter que dans ce processus de recouvrement affectant surtout les queues de distributions, la valeur de  $D_0$  est relativement la moins perturbée, si bien que  $Q_{uvw}$  apparaît ici comme le paramètre le moins imprécis décrivant une texture [uvw] très dispersée.

## II,5) ECHANTILLONS DE REFERENCE

### II,5,1 Caractéristiques attendues

Un étalon de référence intervient à deux niveaux dans la méthode d'analyse des textures; il doit donc satisfaire simultanément un certain nombre d'exigences.

Il sert en premier lieu à corriger les figures de pôles du facteur instrumental (absorption, défocalisation), ce qui lui impose d'être totalement exempt d'orientation préférentielle et d'être constitué de cristallites de mêmes dimensions que les dépôts analysés. Ces deux conditions peuvent être satisfaites en agglomérant une poudre de granulométrie convenable par un procédé n'engendrant pas d'orientation.

Mais il doit servir également à calculer les densités polaires en unités réduites à partir de la mesure des rapports  $R_{hkl}$ , ce qui lui impose de surcroît de vérifier l'hypothèse de conservation des intensités diffractées émise au paragraphe (II,3,2) grâce à laquelle on pourra poser  $C=C^0$  dans l'équation [2,13]. Cette condition plus exigeante stipule que tous les facteurs - autres que la texture - susceptibles de modifier les intensités diffractées se conservent lorsqu'on passe d'un dépôt texturé à l'étalon de référence. Ces facteurs sont nombreux (T.PAAKKARI, 1970) et d'importance très diverse. Nous n'envisageons ici que ceux capables d'entraîner des erreurs décisives dans les mesures d'intensités. A ce titre, nous devons citer :

.../...

### 1°) L'extinction

Ce phénomène prend naissance dès qu'un échantillon diffractant s'écarte du modèle de cristal mosaïque idéalement imparfait décrit par Darwin. L'intensité est alors réduite par suite de la trop grande perfection cristalline, à cause de l'interférence des ondes cohérentes diffractées par les plans réticulaires successifs d'un même cristallite (extinction primaire) ou encore par interférence des ondes diffractées par deux cristallites différents peu désorientés (extinction secondaire). La perte d'intensité qui en résulte affecte essentiellement les raies proches, correspondant aux plus faibles valeurs de l'angle de Bragg  $\theta$ . Elle se traduira donc par une distorsion des intensités relatives des différentes raies d'un même échantillon. La correction des effets de l'extinction est un problème complexe, actuellement très discuté (P.J. BECKER, 1974 ; D.B. BROWN, 1974a et S.A. WERNER, 1974), pour lequel il est nécessaire de trouver une représentation statistique adéquate de la distribution des cristallites (forme, dimensions, orientation) dans l'échantillon.

En prenant la précaution de comparer les intensités intégrées par des échantillons (respectivement texturé et désorienté) constitués de cristallites de mêmes dimensions, et pour autant que la forme de ces cristallites ne soit pas significativement différente d'un échantillon à l'autre, il est cependant légitime de supposer que l'extinction affecte les valeurs mesurées dans des proportions comparables : on aura ainsi réalisé, au moins de manière approchée, la condition  $C=C^0$ .

### 2°) La porosité

Ce phénomène intervient par suite des écarts entre la densité d'un échantillon pulvérulent et celle d'un échantillon massif. Il se traduit par une baisse uniforme des intensités diffractées par l'échantillon poreux (P. SUORTTI, 1972) et n'entraîne donc pas a priori de distorsion dans l'échelle relative des intensités. On peut prévoir qu'il affectera essentiellement les étalons de référence, constitués de poudres agglomérées, et pratiquement pas les dépôts électrolytiques dont la densité est très proche de celle du nickel massif. On aura donc ici  $C^0 < C$ , d'où une surestimation des densités polaires des dépôts texturés ; nous montrerons plus loin comment éliminer très simplement l'erreur correspondante (voir II,5,4).

### 3°) Les facteurs géométriques

Nous rangeons sous ce vocable toutes les variations d'intensité pouvant résulter de la définition géométrique du volume diffractant, et du positionnement de ce volume par rapport à l'axe du diffractomètre. Ce qui

englobe donc aussi bien l'effet de rugosité (ou porosité superficielle, dépendant très fortement de  $\theta$ ), les écarts à la planéité des échantillons, l'épaisseur et la surface irradiées, etc ...

Pour éviter de multiplier les corrections, nous avons fait en sorte que ces différents facteurs restent sensiblement constants pour tous les échantillons : ceux-ci sont donc plans et interceptent la totalité du faisceau incident ; leur épaisseur peut en outre être considérée comme infinie pour le rayonnement utilisé (voir paragraphe II,7,2).

Cette série d'exigences concernant les étalons de référence étant posée, examinons maintenant de quelle façon nous avons confectionné, puis contrôlé, enfin utilisé trois échantillons de nickel désorientés.

### II,5,2 Préparation d'échantillons désorientés

La difficulté de confectionner des étalons convenables naît de la double exigence d'orientation aléatoire des cristallites, associée à une compacité la plus proche possible de l'état massif. Si l'on soumet une poudre de nickel à une compression uniaxiale, on crée rapidement une orientation préférentielle des cristallites (M.JÄRVINEN, 1970) qui tendent à aligner une direction  $[110]$  parallèlement à la compression (P.COULOMB, 1972). On peut d'ailleurs se faire une idée approximative de l'importance des variations d'intensité qui en résulteraient pour la raie (220), au moyen de la formule  $[2,28]$ . En supposant par exemple une texture  $[110]$  très dispersée ( $\sigma_{110} = 20^\circ$ ) et concernant la totalité des cristallites ( $t_{110} = 1$ ), le calcul donne  $R_{110} = 1,37$  ; ce qui signifie une augmentation de 37% de l'intensité intégrée  $I(220)$  de l'échantillon correspondant par rapport au niveau de référence. Il ne serait donc pas correct d'utiliser un échantillon présentant une telle texture comme étalon. Plutôt que de courir un tel risque, il nous a semblé préférable de préparer des échantillons délibérément poreux mais exempts d'orientation préférentielle. Après de multiples essais, nous avons retenu la méthode consistant à agglomérer la poudre métallique au moyen d'un liant approprié (P.ČAPKOVÁ, 1974). Nous utilisons comme liant une résine synthétique que nous chargeons en poudre de nickel. La teneur maximale en métal est celle qui autorise encore le durcissement du copolymère sous forme d'une plaquette, en même temps qu'une bonne stabilité de l'échantillon ainsi obtenu. La porosité d'un étalon préparé de cette façon est très importante ; l'expérience prouve cependant qu'elle n'introduit pas de distorsion notable dans l'échelle relative des intensités.

Pour des raisons déjà précisées, il nous fallait également disposer d'échantillons de référence possédant toute une gamme de dimensions de cristallites. Partant de poudres de nickel de granulométries échelonnées, nous avons confectionné trois étalons différents, dans des conditions que nous allons détailler maintenant.

Echantillon de référence Ni [I]. Les dépôts de nickel préparés à partir d'une solution de Watts exempte d'additif organique ont couramment des dimensions de grains (au sens de la microscopie électronique) de l'ordre du micron. Il était donc souhaitable de confectionner un étalon avec des cristallites de dimensions comparables. Nous sommes donc partis d'une poudre commerciale d'origine carbonyle, avec une granulométrie annoncée comprise entre 3 et 4 microns.

L'étude de l'élargissement des raies diffractées par l'échantillon Ni [I] préparé à partir d'une telle poudre indique toutefois des dimensions moyennes de cristallites de l'ordre de 700 Å. Notre évaluation est cohérente avec les résultats de J.I. LANGFORD (1968 b) qui, avec des méthodes beaucoup plus élaborées, a déterminé des dimensions comparables (650 Å) pour une poudre de nickel de même origine et de granulométrie très voisine (5,5 $\mu$ ). Les grossières approximations faites dans notre méthode de mesure ne sont donc pas responsables des écarts importants observés. Il est probable que les grains de la poudre utilisée sont plutôt des agrégats polycristallins comportant un grand nombre de très petits monocristaux.

Compte tenu de ce résultat, on peut d'ores et déjà prévoir que les intensités diffractées par l'étalon Ni [I] seront très peu affectées par l'extinction, au contraire des dépôts de nickel les mieux texturés dont les "longueurs de fibres" sont suffisamment importantes pour que le phénomène soit déjà sensible. A cet égard l'échantillon Ni [I] n'est donc pas tout à fait satisfaisant ; nous montrerons plus loin comment il est possible de corriger ses insuffisances.

Echantillon de référence Ni [II]. La poudre de nickel la plus fine que nous avons pu nous procurer dans le commerce possédait une granulométrie nominale comprise entre 0,05 et 0,5 micron. Elle devait donc nous permettre d'obtenir un étalon convenable pour l'étude des dépôts de nickel préparés en présence de concentrations modérées d'adjuvants organiques, où les dimensions des cristallites sont typiquement de cet ordre de grandeur. La mesure de ces dimensions moyennes pour l'échantillon Ni [II] préparé avec cette deuxième poudre fournit une valeur d'environ 350 Å, qui convient donc bien au but proposé.

Echantillon de référence Ni[III]. La confection d'un étalon constitué de cristallites encore plus petits est rendue nécessaire par le fait que les dépôts brillants de nickel préparés avec d'importantes quantités d'inhibiteurs organiques ont des cristallites dont l'étendue est souvent de l'ordre de 100 Å, quelquefois moins.

Faute de pouvoir trouver une poudre aussi divisée, nous avons dû préparer un nickel de type Raney, en suivant la procédure utilisée en catalyse hétérogène (R. SASSOULAS, 1964).

En effet, on dispose d'assez nombreux renseignements structuraux concernant cet important type de catalyseur, qui indiquent en particulier des dimensions de blocs de diffraction cohérente comprises entre 25 et 150 Å (P. FOUILLoux, 1972), convenant donc bien à notre projet.

Le nickel obtenu par attaque à la soude d'un alliage de Raney (nickel et aluminium en proportions égales) finement broyé est pyrophorique. On le sèche donc sous vide, à 300°C, et l'y conserve jusqu'au moment de son utilisation. La confection de l'étalon pour rayons X est rendue délicate par la nécessité d'éviter tout contact avec l'air ; l'expérience montre qu'après polymérisation de la résine où il est incorporé, l'échantillon n'est plus sensible à l'oxydation.

Son diagramme de diffraction ne révèle pas la présence d'aluminium résiduel ; la proportion de celui-ci mesurée par analyse chimique est inférieure à 5%. Les raies du nickel sont très élargies, et donnent une estimation de 85 Å pour les dimensions des cristallites, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur attendu.

### II,5,3 Contrôle des échantillons étalons

Nous avons d'abord calculé l'échelle relative théorique par la formule des intensités de poudre, puis comparé à cette échelle les mesures effectuées sur chacun des trois échantillons de référence à contrôler.

#### II,5,3,1 Echelle relative théorique

Réécrivons la formule [2,14], mais en explicitant cette fois chacun des termes intervenant dans le calcul des intensités intégrées relatives diffractées par une poudre fine exempte d'orientation préférentielle

$$I_{hkl}^0 = K \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot P_{hkl} \left| F_{hkl} \right|^2 \exp \left[ - 2B \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] \quad [2,32]$$

- Le facteur K a ici une valeur arbitraire ; on le choisit en général pour que l'intensité de la raie la plus intense - ici la raie (111) - soit égale à  $10^3$  par exemple. Nous préférons cependant rapporter l'échelle des intensités à la raie (400), pour des raisons que nous préciserons.

hkl	P	$d_{hkl}$ Angströms	$\theta_{hkl}$ degrés	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	F	D.W.	échelles relatives	$I^\circ_{hkl}$
111	4	2,0345	10,04	0,246	20,540	0,953	1000	338
200	3	1,7619	11,61	0,284	19,238	0,938	478	162
220	6	1,2459	16,54	0,401	15,508	0,879	274	92,6
311	12	1,0625	19,50	0,471	13,634	0,838	282	95,3
222	4	1,0172	20,40	0,492	13,122	0,824	77	26
400	3	0,8810	23,74	0,568	11,473	0,773	29,6	10
331	12	0,8084	26,02	0,618	10,548	0,736	77	26
420	12	0,7880	26,75	0,635	10,285	0,725	68	23
422	12	0,7193	29,54	0,695	9,406	0,679	42,5	14,4
511-333	12+4	0,6782	31,53	0,737	8,891	0,647	42	14,2
440	6	0,6229	34,70	0,803	8,229	0,597	10	3,4

Tableau (II, 8). \_ Intensités intégrées relatives des premières raies du diffractogramme  
d'un échantillon désorienté de nickel. Les résultats du calcul sont  
exprimés par rapport à  $I^\circ_{111}$  puis par rapport à  $I^\circ_{400}$ .



- Nous utilisons le rayonnement  $K_{\alpha}$  du molybdène, filtré au zirconium : le facteur de polarisation intervenant dans la formule est donc celui d'un montage sans monochromateur. Pour tenir compte du doublet  $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ , nous effectuons le calcul de l'intensité d'une raie successivement pour  $\lambda_1$  (0,70926 Å) et  $\lambda_2$  (0,71354 Å), puis obtenons une valeur moyenne en affectant, comme il est d'usage, un poids double à la composante  $K_{\alpha_1}$ .
- Pour le facteur de structure, nous avons utilisé deux représentations analytiques (D.T. CROMER, 1968 et F. HAJDU, 1972) qui donnent des résultats très voisins.
- Enfin, pour le facteur de température nous avons adopté une valeur moyenne de  $B = 0,4 \text{ Å}^2$ , à partir de données récentes (H.W.T. BARRON, 1966 et M.J. COOPER 1969).

Le tableau (II,8) rassemble les résultats du calcul pour les onze premières raies du diagramme. Nous y avons également indiqué les valeurs d'un certain nombre de facteurs intervenant dans la formule [2,32]. Les distances réticulaires sont calculées par la formule [2,6], dans laquelle nous avons pris  $a = 3,5238 \text{ Å}$  comme paramètre de maille du nickel. Les valeurs de  $\theta$  figurant dans le tableau sont celles correspondant à  $K_{\alpha_1}$  et (D.W.) y désigne le facteur de température. Nous donnons successivement l'échelle relative obtenue sous une forme classique ( $I^\circ_{111} = 10^3$ ), puis en prenant la raie (400) comme référence ( $I^\circ_{400} = 10$ ).

La figure (II,9) montre un diffractogramme D.S. schématique établi à partir du tableau précédent. La comparaison d'un diagramme enregistré pour un échantillon quelconque à ce diagramme étalon permettra de vérifier rapidement si l'échantillon étudié se comporte comme une poudre sans texture. Ce test n'est cependant qu'approximatif, dans la mesure où il n'est pas possible d'assimiler l'aire sous un pic à l'ordonnée de son maximum.

#### II,5,3,2 Mesures d'intensités avec les trois étalons

Les figures (II, 10 à 12) montrent l'allure typique des diffractogrammes D.S. que l'on obtient avec chacun des trois étalons de référence que nous avons confectionnés. L'examen de ces diagrammes, comparés au diagramme théorique de la figure précédente, illustre bien la perturbation progressive apportée par l'élargissement des raies lorsqu'on passe de l'échantillon Ni[I] à Ni[II], puis Ni[III]. Ce premier examen révèle néanmoins que les trois échantillons semblent a priori exempts de texture; ils sont donc justiciables d'une étude plus approfondie.

La mesure de l'intensité intégrée s'effectue en évaluant l'aire de chaque raie enregistrée avec un dispositif d'exploration en pas-à-pas, dans un petit intervalle angulaire entourant le maximum. On peut choisir le pas suffisamment petit ( $10^{-2}$  degré en  $2\theta$  par exemple) pour obtenir le profil de la raie avec le maximum de précision. Dans le même but, on utilise une fente d'analyse fine, et des temps de comptage assez longs pour réduire à un niveau acceptable l'imprécision statistique des résultats. La seule difficulté sérieuse est ici la définition correcte du niveau du fond continu, notamment pour les raies proches correspondant aux plus faibles valeurs de  $\theta$  (R.J. NELMES, 1975). La figure (II,13) illustre la procédure suivie pour la détermination du fond continu, dans le cas de la raie (220) de l'échantillon Ni[I].

Une autre difficulté se présente pour séparer les contributions de deux raies voisines, (111) et (200) par exemple, notamment lorsque ces deux raies sont très élargies. On mesure alors l'intensité totale, et l'on attribue à chacune des raies, une fraction calculée au prorata de la hauteur de son pic. Cette détermination approchée introduit une erreur supplémentaire surtout dans le cas de l'échantillon Ni[III]. On ne devra pas attendre des résultats le concernant une trop grande précision.

Nous avons groupé dans le tableau (II,14) l'ensemble des résultats ainsi obtenus pour les trois étalons. Chaque échelle d'intensités est rapportée à la valeur  $I^{\circ}_{400}$  prise comme référence. Compte tenu de ce qui vient d'être dit, la raie (400) présente en effet l'avantage d'être une raie isolée, pour laquelle la détermination du fond continu est relativement plus précise ; en outre ce n'est pas une raie proche ( $\theta_{400} = 23,74^{\circ}$ ), elle est donc relativement à l'abri de perturbations d'intensités éventuelles dues à des effets tels que l'extinction ou la rugosité, surtout sensibles aux très faibles valeurs de  $\theta$ .

La confrontation des échelles relatives mesurées avec l'échelle théorique calculée montre un accord très satisfaisant, qui dénote l'absence d'orientation préférentielle dans les étalons fabriqués. Des écarts se manifestent toutefois pour les premières raies de l'échantillon Ni[III]. Ils sont très probablement dus à sa porosité beaucoup plus importante, qui s'accompagne d'un effet de rugosité affectant essentiellement l'intensité de ces premières raies (P. SUORTTI, 1972).

Sur le même tableau (II,14) nous avons également transcrit les résultats des mesures de largeurs intégrales, ainsi que les valeurs correspondantes pour un échantillon de nickel massif recuit, constitué de cristallites de grandes

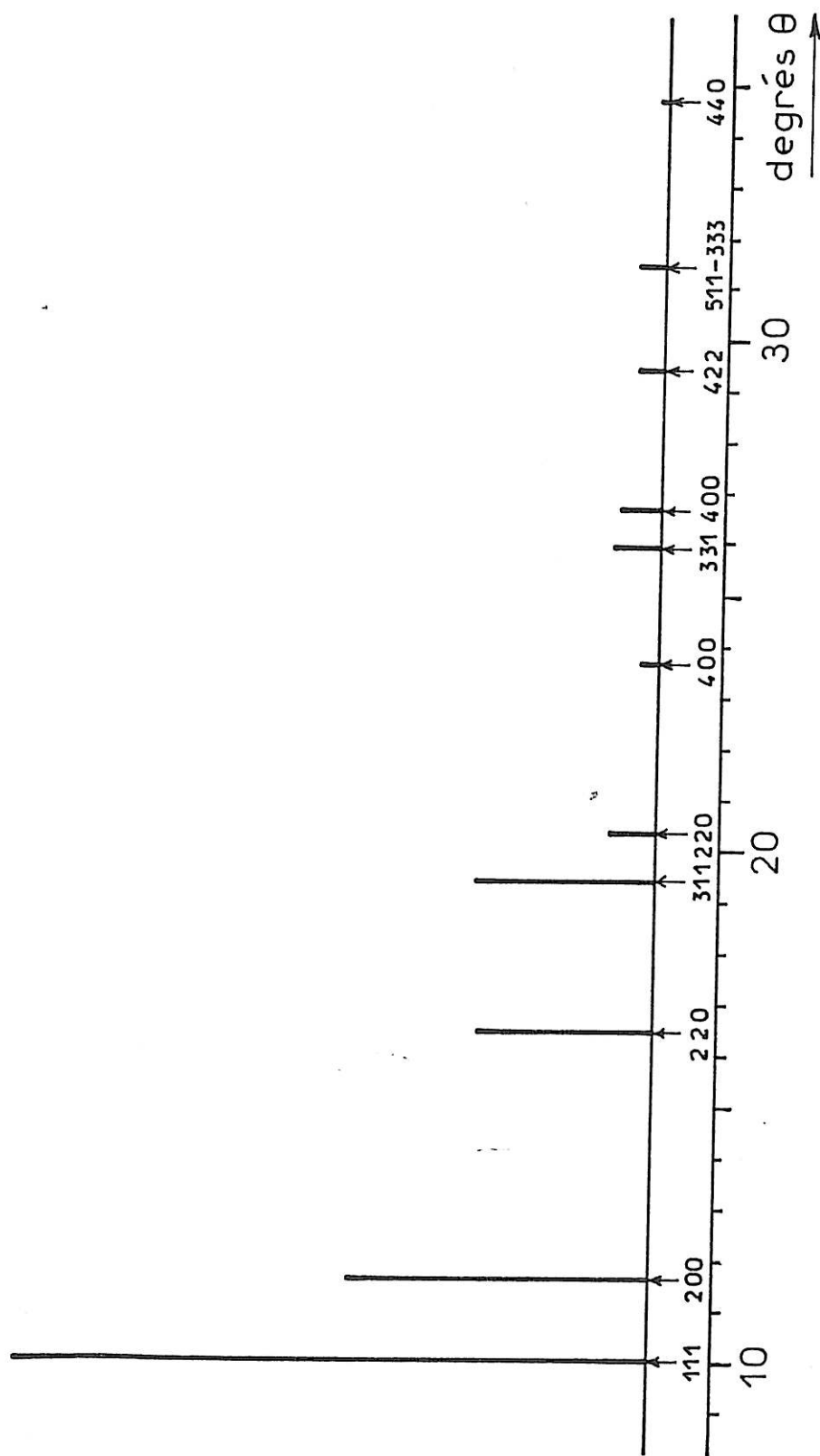


Fig. (II, 9). — Diffractogramme D. S. théorique d'un échantillon désorienté de nickel.

A chaque raie (hkl) est attribuée une hauteur proportionnelle à l'intensité intégrée  $I_{hkl}^0$ . Son positionnement est fixé par la valeur de  $\theta_h$ .

Fig. (II,10) – Diffractogramme D.S. de l'étalon de référence Ni [I].

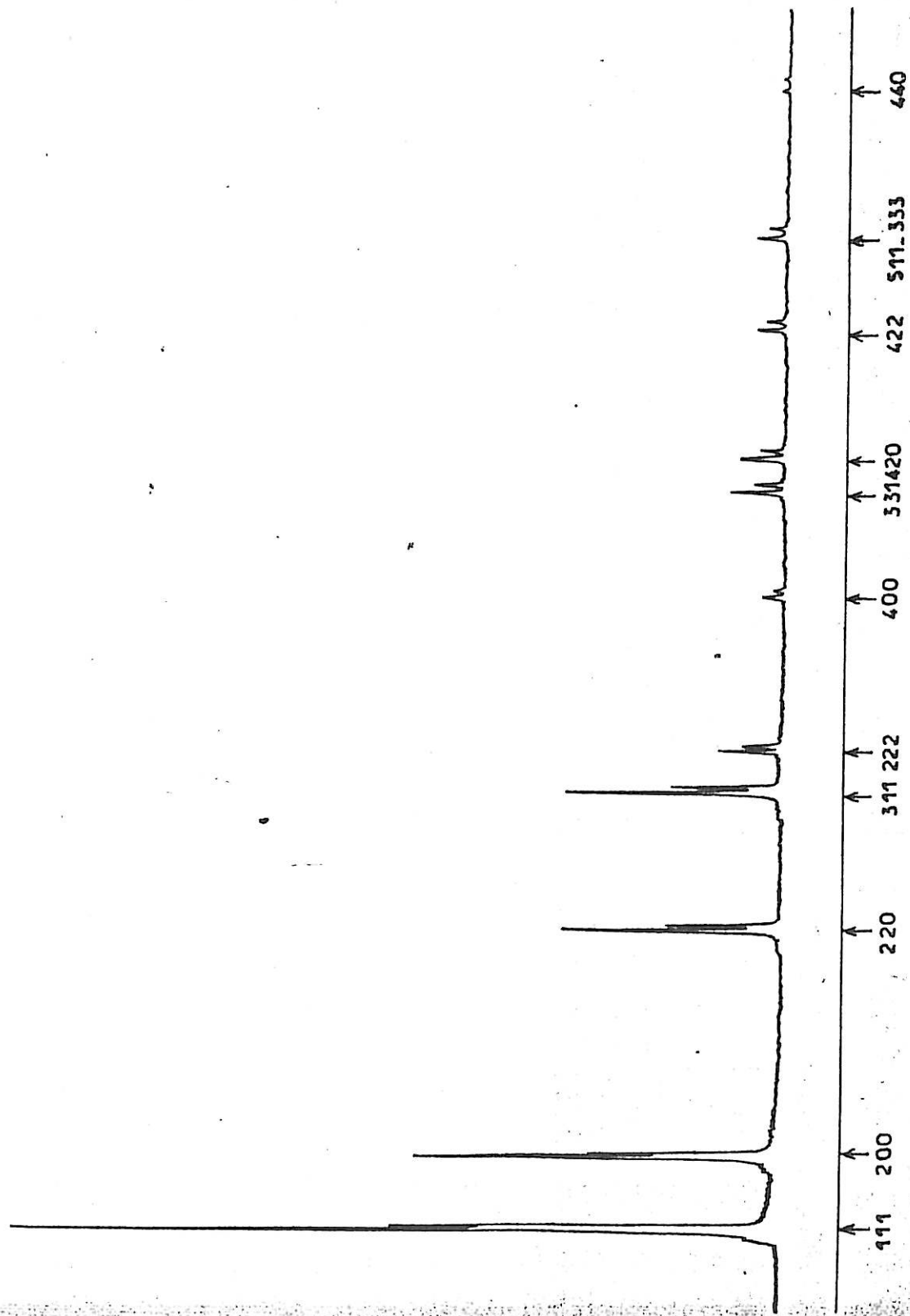


Fig. (II,11) – Diffractogramme D.S. de l'étalon de référence Ni [I].

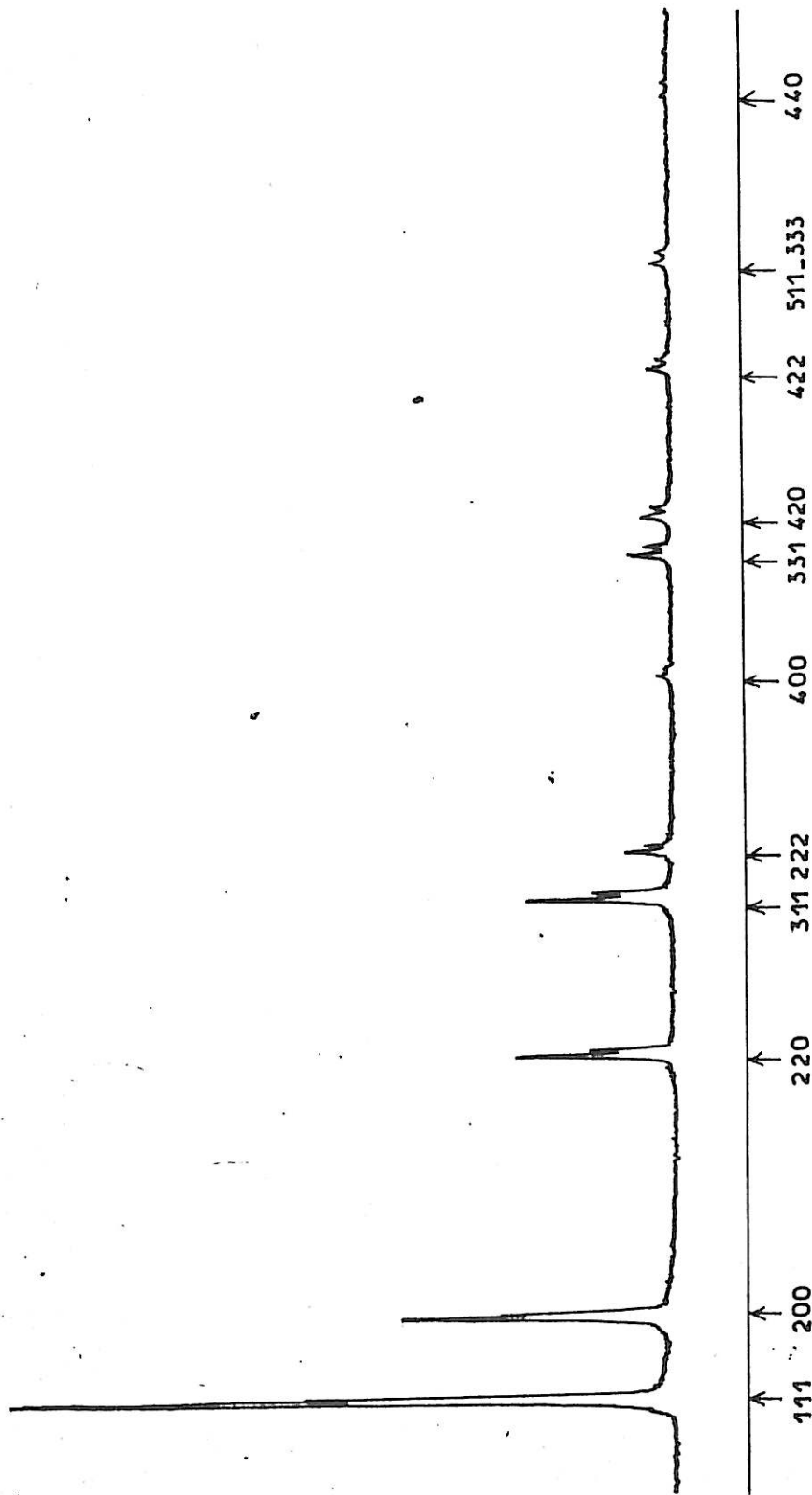
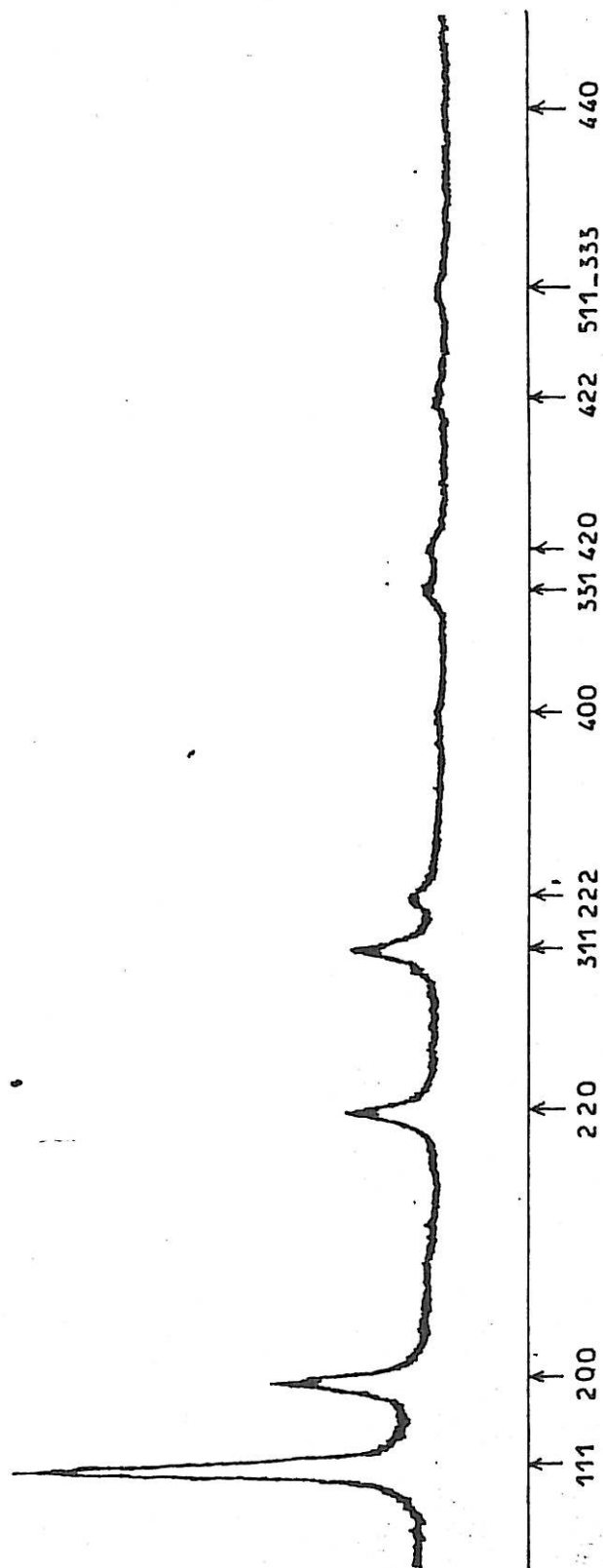


Fig.(II, 12) - Diffractogramme D.S. de l'étalon de référence Ni [III]





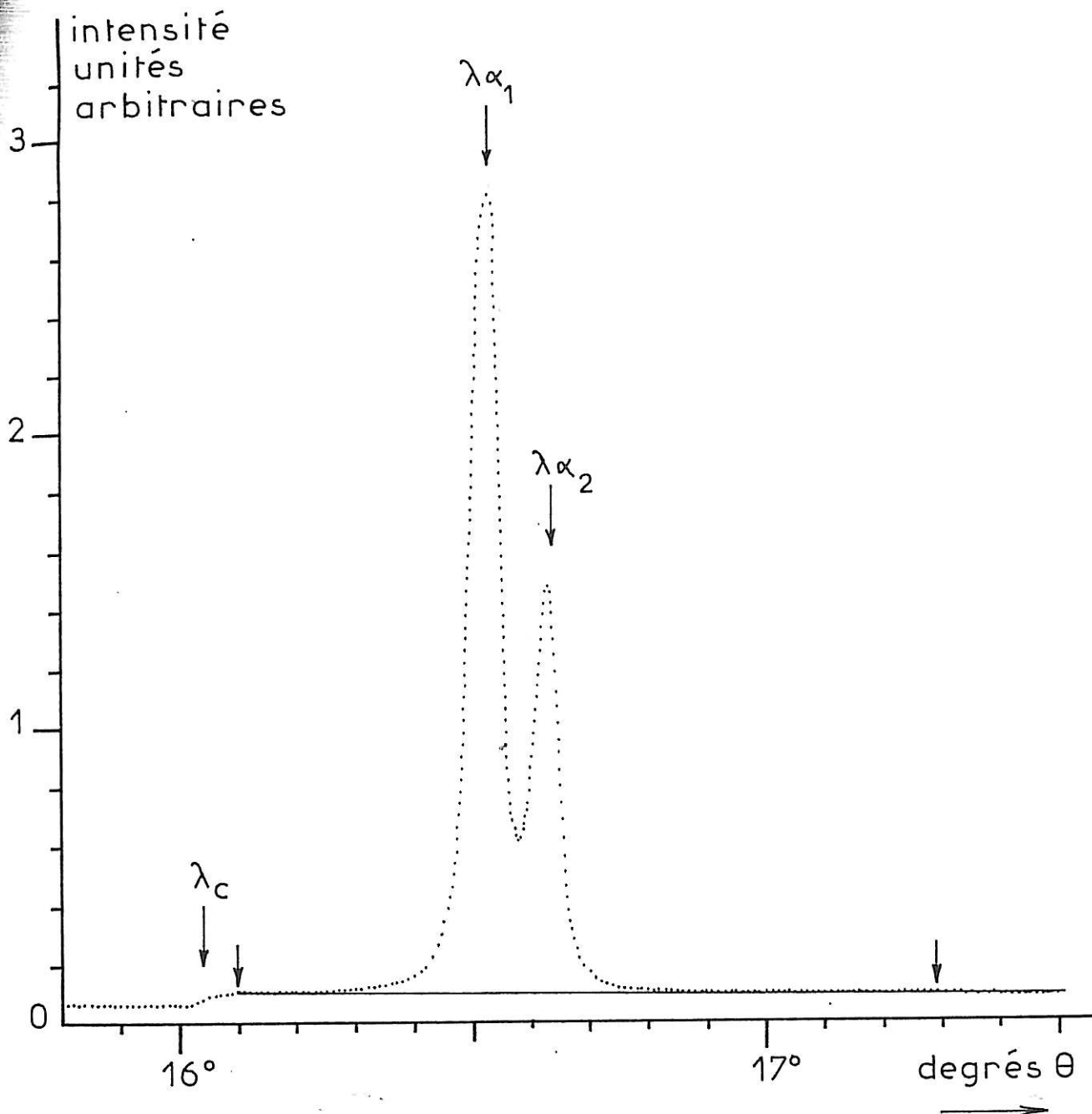


Fig.(II,13).— Procédure de détermination du niveau correct du fond continu.

Exemple de la raie (220) de l'échantillon Ni [I]

$\lambda_c$  = longueur d'onde de coupure du filtre Zr

on détermine graphiquement les limites (resp.  $16,1^\circ$  et  $17,3^\circ$ ) d'intégration. On suppose une variation linéaire du fond continu entre ces limites.

hkl	Intensités relatives $I^{\circ}_{hkl}$				Largeurs intégrales (degrés 2 $\theta$ )			
	théor.	Ni [I]	Ni [II]	Ni [III]	échant. recuit	Ni [I]	Ni [II]	Ni [III]
111	338	337	321	295	0,145	0,178	0,220	0,52
200	162	163	151	138	0,147	0,182	0,234	0,56
220	92,6	95,5	90	92,5	0,160	0,198	0,280	0,68
311	95,3	98	93	95,5	0,164	0,204	0,306	0,76
222	26	26,5	25	27,5	0,166	0,210	0,314	0,78
400	10	10	10	10	0,174	0,220	0,340	0,86
331	26	28,5	27	25,5	0,178	0,226	0,366	0,92
420	23	25	22,5	23	0,180	0,230	0,374	0,92
422	14,4	16	15	14,1	0,186	0,238	0,396	1,00
511-333	14,2	16	14,5	13,2	0,190	0,244	0,416	1,04
440	3,4	3,2	3,4	3,0	0,196	0,254	0,446	—

Tableau (II,14).—Résultats des mesures concernant les trois étalons de référence.

Intensités intégrées relatives et largeurs intégrales des raies.

dimensions ( $>10\mu$ ) exempts de tensions internes. Rappelons que nous avons utilisé la largeur intégrale des seules raies (111) pour trouver les estimations, données au paragraphe (II,5,2), de l'ordre de grandeur des dimensions moyennes des cristallites de nos trois étalons. L'ensemble des autres valeurs nous servira de base de comparaison pour déterminer les longueurs de fibres des dépôts de nickel étudiés.

#### II,5,4 Utilisation des échantillons de référence

Nous ne développerons pas ici de considérations très détaillées concernant l'utilisation des échantillons de référence pour la correction des figures de pôles des dépôts texturés ; l'essentiel à ce sujet a été dit au paragraphe (II,4,2).

Rappelons simplement le seul point délicat dans la conduite de cette correction expérimentale : il faut s'assurer que les dimensions des cristallites du dépôt analysé sont du même ordre de grandeur que celles de l'étalon choisi pour effectuer la correction. La vérification indispensable consiste simplement à mesurer la largeur intégrale  $\beta_i$  de la raie (hkl) du diagramme D.S. du dépôt étudié, puis à la comparer aux valeurs correspondantes du tableau (II,14). L'étalon - et par suite le facteur  $f$  - choisi pour corriger la figure de pôles (hkl) sera celui pour lequel la largeur  $\beta_i^\circ$  de la même raie est la plus proche de  $\beta_i$ . Une interpolation des facteurs de correction utilisés est toujours possible, pour plus de précision, dans le cas où  $\beta_i$  se trouverait comprise entre les valeurs  $\beta_i^\circ$  (hkl) correspondant à deux étalons, Ni[II] et Ni[III] par exemple.

A ce stade il nous paraît essentiel de nous demander plutôt si l'étalon en définitive retenu convient aussi pour effectuer une normalisation correcte des intensités. En d'autres termes, peut-on vérifier avoir bien réalisé la condition  $C=C^\circ$  permettant d'assimiler directement dans la formule [2,13] les intensités réduites mesurées  $R_{hkl}$  aux densités polaires réduites cherchées  $D_o$  (hkl) ?

- Nous savons par exemple que si nous comparons un étalon désorienté poreux à un dépôt texturé massif exempt d'extinction, nous aurons  $C/C^\circ > 1$  et par suite une surestimation de toutes les valeurs  $R_{hkl}$  concernant l'échantillon texturé. Tous les paramètres calculés à partir de ces valeurs seront également surestimés dans le même rapport ; c'est notamment le cas de  $t_{désor}$  dans l'équation [2,15] et de  $t_{uvw}$  dans [2,28]. L'équation [2,2] ne sera plus dès lors vérifiée mais transformée en

$$t_{uvw} + t_{désor} = \frac{C}{C^\circ}$$

.../...

On dispose ainsi d'un moyen pour contrôler si le rapport  $C/C^\circ$  s'écarte de l'unité et réajuster en conséquence l'échelle des intensités  $I^\circ_{hkl}$  de l'échantillon poreux. L'expérience montre qu'une correction d'environ 30% a par exemple été nécessaire pour tenir compte de la porosité des étalons de référence Ni[I] et Ni[II].

- La situation est exactement inversée si l'on examine maintenant les effets de l'extinction. Celle-ci affecte probablement très peu nos trois étalons désorientés puisque les dimensions de leurs cristallites sont inférieures à  $10^3 \text{ \AA}$  ; mais en sera-t-il nécessairement de même pour les dépôts de nickel ?.

Reprenant ici la démarche de D.B. BROWN (1974b), nous pouvons chercher à relier la perfection cristalline de ces dépôts à leur densité de dislocation. Brown et ses collaborateurs ont estimé qu'il fallait un minimum de  $5 \cdot 10^{10}$  dislocations par  $\text{cm}^2$  dans un cristal de LiF pour que celui-ci se comporte comme un cristal idéalement imparfait à mieux que 10%. Des évaluations du taux de dislocations dans les dépôts de nickel préparés à partir d'une solution de Watts exempte d'adjuvant organique donnent plutôt des valeurs de l'ordre de  $10^9/\text{cm}^2$  (M. FROMENT, 1964). Il faut donc s'attendre à d'importants effets d'extinction dans de tels dépôts, donc adapter la stratégie de mesure des intensités réduites à cette situation.

La comparaison des intensités diffractées par ces dépôts à l'échelle de référence corrigée de l'étalon Ni[I] conduirait en effet à  $C/C^\circ < 1$ . Mais le raisonnement qui a conduit plus haut à la correction de porosité ne s'applique plus ici, parce que l'extinction n'affecte pas de manière uniforme les différentes raies de l'échantillon texturé; on peut prévoir en particulier qu'elle sera beaucoup plus sévère pour les raies de texture que pour les raies non concernées servant à la détermination de  $t_{\text{désor}}$ , du fait de la plus grande perfection cristalline parallèlement à la "longueur des fibres".

Il s'ensuivra une sous-estimation beaucoup plus grave pour  $t_{\text{uvw}}$  calculé par [2,28] que pour  $t_{\text{désor}}$  évalué par [2,15]. Toutefois, comme la fraction désorientée dans les dépôts très bien texturés n'excède pas en général une valeur de 10%, ou pourra encore ici donner une image assez précise de la texture par la procédure suivante :

- détermination approchée de  $t_{\text{désor}}$  au moyen de [2,15]
- estimation de  $t_{\text{uvw}}$  par l'équation [2,16]
- enfin calcul d'un degré d'orientation préférentielle  $Q_{\text{uvw}}$  corrigé de l'extinction, au moyen de la formule [2,29] dans laquelle on utilisera la valeur de  $t_{\text{uvw}}$  estimée et la valeur de  $\langle \sigma \rangle$  déterminée expérimentalement.

## II,6) IDENTIFICATION DES MACLES

Les cristallites des dépôts de nickel sont très fréquemment maclés, d'où résulte une complication prévisible de l'espace réciproque et des diagrammes de diffraction. Nous distinguerons dans cette section deux types principaux de macles qui diffèrent aussi bien par leur origine que par la manière de les identifier.

### II,6,1 Macles de croissance

Ces macles résultent d'une erreur accidentelle dans l'ordre d'empilement des plans compacts au cours de la croissance d'un cristallite. Dans le cas du nickel, l'énergie correspondante de défaut est faible, de sorte que la probabilité de maclage est assez élevée. Il est également à prévoir, en s'appuyant sur des considérations théoriques assez générales (R.KERN, 1961), que la densité de macles augmentera avec la surtension.

Partant d'un premier cristallite (matrice) engagé dans l'orientation préférentielle  $[uvw]$ , l'inversion de l'ordre d'empilement d'un des plans compacts  $\{111\}$  conduira à la formation d'un second cristallite (macle), symétrique du premier par rapport au plan de macle. Sauf cas particulier, l'orientation  $[u_1 v_1 w_1]$  de la macle sera en général différente de celle de la matrice et pourra se calculer par une transformation opérant sur les indices de Miller  $[uvw]$  de celle-ci (C.J.CALBICK, 1967) :

$$[2,33] \begin{bmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{bmatrix} = - \frac{1}{H^2 + K^2 + L^2} \begin{vmatrix} -H^2 + K^2 + L^2 & -2HK & -2HL \\ -2HK & H^2 - K^2 + L^2 & -2KL \\ -2HL & -2KL & H^2 + K^2 - L^2 \end{vmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}$$

chacun des indices H, K et L valant ici  $\pm 1$ .

Les indices  $[u_1 v_1 w_1]$  calculés par cette formule sont en général fractionnaires, à cause du terme normalisateur  $(H^2 + K^2 + L^2)^{-1}$  qui vaut ici  $\frac{1}{3}$ . On choisira plutôt les indices entiers correspondants  $[3u_1, 3v_1, 3w_1]$ .

Dans un échantillon texturé maclé on trouvera donc, outre l'orientation préférentielle initiale  $[uvw]$ , des orientations supplémentaires de type  $[u_1, v_1, w_1]$  prévisibles par la formule  $[2,33]$ , et la texture résultante s'étudiera comme une texture complexe à plusieurs composantes. Les nouvelles composantes introduiront des variations d'intensités dans les diffractogrammes D.S., en même temps que des perturbations sur toutes les figures de pôles.

En nous restreignant à la seule zone des colatitudes voisines de l'axe de fibre, nous avons dressé un tableau des angles  $\alpha_{\min}$  - analogue au tableau (II,4) présenté plus haut - permettant de prévoir ces perturbations et d'indiquer quels effets de pseudotextures apporte l'existence de cristallites maclés.

Le tableau (II,15) comporte les résultats du calcul de ces angles pour les raies les plus intenses du nickel et pour les cinq textures principales trouvées dans les dépôts. Nous l'utiliserons fréquemment au quatrième chapitre pour commenter nos résultats expérimentaux ; indiquons ici dans un cas concret comment l'exploiter en pratique. La troisième colonne de ce tableau rappelle, par exemple, que le maclage transforme une orientation  $[111]$  en  $[511]$ . Sur une figure de pôles (222) comportant un maximum de texture à  $\psi = 0$ , la présence des macles se traduira par un maximum secondaire à  $\psi = 38,9^\circ$ . On pourrait de la même façon identifier les macles sur n'importe quelle figure de pôles, à la seule condition que le maximum correspondant ne soit pas confondu avec celui de la texture principale (ce serait le cas pour les figures de pôles (220) et (422) dans notre exemple).

Par ailleurs les raies (hkl) du diffractogramme D.S. perturbées par effet de pseudotexture sont celles pour lesquelles l'angle  $\alpha_{\min}$  est le plus faible (mais  $\neq 0$ ). On trouverait donc ici - pour des dispersions croissantes - une pseudotexture  $[311]$ , puis une pseudotexture  $[100]$ , etc... Notons au passage que la présence parfois signalée d'une faible composante  $[100]$  accompagnant une texture  $[111]$  peut ainsi n'être due qu'à l'existence des macles  $[511]$ .

Il semble que ces macles jouent un rôle important dans la texture double ( $[111] + [100]$ ) du nickel écroui par traction (J. HENNAUT, 1972).

En restant dans le même exemple, le tableau montre enfin qu'il existe une raie double (333 - 511) dont l'intensité est augmentée à la fois à cause de la texture principale et à cause des cristallites maclés. Cherchons s'il est possible de séparer les deux contributions  $I_{333}$  et  $I_{511}$  dans l'intensité totale  $I_t$  de la raie D.S. :

On écrira d'abord

$$I_t = I_{511} + I_{333}$$

puis, compte tenu de  $[2,12]$

$$R_t I_t^\circ = R_{511} I_{511}^\circ + R_{333} I_{333}^\circ$$

.../...



(h k l)	$[100] \rightarrow [221]$ 0 4		$[110] \rightarrow [411]$ 2 2		$[111] \rightarrow [511]$ 1 3		$[210] \rightarrow [542]$ 2 2		$[211] \rightarrow [552]$ et $[721]$ 1 1 2		
111	54,7	15,8	35,3	35,3	O	38,9	39,2	18,8	19,5	19,5	38,2
200	O	48,2	45,0	19,5	54,7	15,8	26,6	41,8	35,3	47,1	17,7
220	45,0	19,5	O	33,6	35,3	35,3	18,4	18,4	30,0	15,8	30,0
311	25,2	25,2	31,5	5,8	29,5	9,4	19,3	19,3	10,0	25,5	10,0
222	54,7	15,8	35,3	35,3	O	38,9	39,2	18,8	19,5	19,5	38,2
400	O	48,2	45,0	19,5	54,7	15,8	26,6	41,8	35,3	47,1	17,7
331	46,5	6,2	13,3	30,1	22,0	33,0	22,6	7,4	20,5	2,5	29,1
420	26,6	26,6	18,4	18,4	39,2	18,8	O	21,0	24,1	24,1	13,2
422	35,3	17,7	30,0	15,8	19,5	19,5	24,1	13,2	O	19,2	19,2
333	54,7	15,8	35,3	35,3	O	38,9	39,2	18,8	19,5	19,5	38,2
511	15,8	33,5	35,3	3,7	38,9	O	18,8	27,2	19,5	33,1	5,6
440	45,0	19,5	O	33,6	35,3	35,3	18,4	18,4	30,0	15,8	30,0
531	32,3	16,7	17,0	17,0	28,6	19,4	10,7	10,7	15,0	15,0	15,0
442	48,2	O	19,5	30,2	15,8	33,5	26,6	6,4	17,7	3,7	30,5
600	O	48,2	45,0	19,5	54,7	15,8	26,6	41,8	35,3	47,1	17,7

Tableau (II,15).-- Prévision des pseudotextures induites par une texture  $[uvw]$

en désignant par  $R_t$  l'intensité totale réduite de la raie double et par  $I_t^\circ$  le niveau de référence correspondant. Il est immédiat de séparer dans ce dernier la contribution des deux termes  $I_{511}^\circ$  et  $I_{333}^\circ$  qui sont dans le rapport de leur multiplicité (voir [2,32]) :

$$I_{511}^\circ = \frac{p_{511}}{p_{511} + p_{333}} I_t^\circ \quad \text{et} \quad I_{333}^\circ = \frac{p_{333}}{p_{511} + p_{333}} I_t^\circ$$

D'où en portant ces valeurs dans l'équation précédente

$$(p_{511} + p_{333}) R_t = p_{511} R_{511} + p_{333} R_{333}$$

qui s'écrit encore, tenant compte de [2,30],

$$Q_t = Q_{511} + Q_{333}$$

Cette dernière formule très simple montre que pour une raie à deux composantes (511) et (333), les degrés d'orientation préférentielle de celles-ci sont additifs, à la seule condition d'affecter à la raie double la multiplicité totale ( $p_{511} + p_{333}$ ).

Démontrée dans un cas particulier, elle s'applique à toute raie mixte de type ( $3u \ 3v \ 3w - 3u_1 \ 3v_1 \ 3w_1$ ) et permet de caractériser quantitativement les macles de croissance  $[u_1 v_1 w_1]$  d'un dépôt d'axe de texture  $[uvw]$  par le seul paramètre  $Q_{u_1 v_1 w_1}$ .

On écrira plus généralement

$$Q_t = Q_{u_1 v_1 w_1} + Q_{uvw} \quad [2,34]$$

et on calculera le degré d'orientation de macle  $Q_{u_1 v_1 w_1}$  après avoir mesuré les deux autres termes.  $Q_t$  s'évalue à partir de l'intensité réduite totale de la raie mixte et  $Q_{uvw}$  à partir d'une autre raie de texture, par exemple ( $2u \ 2v \ 2w$ ). Ce traitement n'est bien entendu possible que si la raie mixte n'est pas trop éloignée et conserve une intensité suffisante pour permettre des mesures valables. Nous l'avons en pratique utilisé pour les seules textures  $[100]$  et  $[111]$ .

Avant d'en terminer avec les macles de croissance il est nécessaire d'évoquer rapidement l'éventualité d'un *maclage multiple*. La même erreur d'empilement, à l'origine du passage de la matrice à sa macle, peut se reproduire dans celle-ci et conduire à une nouvelle orientation

$[u_2 v_2 w_2]$  qui se calcule à partir de  $[u_1 v_1 w_1]$  au moyen de [2,33]. Par maclage successif, on aurait par exemple :

.../...

$$\begin{array}{lcl}
 [100] \rightarrow [221] \rightarrow [744] & \text{et} & [841] \\
 [110] \rightarrow [411] \rightarrow [877] & \text{et} & [11\ 5\ 4] \\
 [111] \rightarrow [511] \rightarrow [11\ 11\ 1] & \text{et} & [13\ 7\ 5] \\
 [210] \rightarrow [542] \rightarrow [16\ 10\ 7] & ; & [17\ 10\ 4] \text{ et } [20\ 2\ 1] \\
 [211] \rightarrow [552] \rightarrow [19\ 11\ 2] & \text{et} & [22\ 1\ 1] \\
 & \rightarrow & [721] \rightarrow [14\ 13\ 11] ; [19\ 10\ 5] \text{ et } [17\ 14\ 1]
 \end{array}
 \quad [2,35]$$

Les indices de Miller des orientations  $[u_2 v_2 w_2]$  obtenues après deux maclages successifs sont en général élevés. Ces orientations sont cependant voisines de directions cristallographiques simples. Par exemple, on trouve un angle de seulement  $3,7^\circ$  entre  $[744]$  et  $[211]$  ou encore  $[877]$  et  $[111]$ , etc...

A partir de cette remarque, des auteurs bulgares ont suggéré que la séquence observée  $[110] \rightarrow [111]$  des textures de dépôts électrolytiques de cuivre effectués à surtension croissante, pouvait faire intervenir des maclages successifs, suivant le mécanisme (St. RASHKOV, 1972) :

$$[110] \rightarrow [411] \rightarrow [877] \sim [111] \rightarrow [111]$$

Un autre exemple a été proposé plus récemment dans le cas de dépôts de nickel (St. RASHKOV, 1975) :

$$[100] \rightarrow [221] \rightarrow [744] \sim [211] \rightarrow [211]$$

Ces mécanismes sont plausibles, du fait que leurs auteurs ont effectivement détecté des macles simples  $[411]$  et  $[221]$  dans leurs textures de départ  $[110]$  et  $[100]$ . Ils n'ont cependant donné aucune preuve de l'existence des macles doubles impliquées dans les séquences proposées.

Compte tenu des considérations développées en (II,2,5) à propos des pseudo-textures, il serait d'ailleurs pratiquement impossible d'identifier avec certitude, sur une figure de pôles (222) par exemple, des macles doubles  $[877]$  engendrant des maxima situés à seulement  $3,7^\circ$  de  $\psi = 0$ .

#### II,6,2 Macles d'organisation

Sous cette rubrique nous classons un type particulier de macles verticales systématiquement présentes dans les cristallites des dépôts de nickel préparés aux potentiels cathodiques les plus faibles. La stabilité des textures  $[110]$  et  $[211]$  qui s'imposent alors a tout d'abord été reconnue associée à l'existence de ces macles, qui favorisent une croissance rapide dans la direction de l'axe de fibre (H.SCHLÖTTERER 1964 a et b ; G.MAURIN, 1966 a et b, 1970).

Des travaux très récents effectués au laboratoire permettent maintenant de supposer que les cristallites multimaclés constituant ces dépôts trouvent leur origine dans la formation d'agrégats atomiques présentant des arrangements décaédriques ou icosaédriques parfaits (C.DIGARD, 1975 a et b). Les macles apparaissent dans un stade ultérieur du développement pour donner une structure compatible avec celle du réseau c.f.c.. Il ne s'agit donc plus ici de macles accidentelles comme dans le paragraphe précédent, mais bien de défauts structuraux essentiels pour l'organisation des dépôts.

A priori l'identification de ces macles verticales ne paraît guère possible, puisque deux éléments en position de macle conservent le même axe de fibre.

Il existe toutefois un cas où - par suite d'un phénomène de double diffraction entre matrice et macle - apparaît sur le diffractogramme D.S. du nickel une raie supplémentaire permettant de détecter leur existence : c'est le cas des dépôts d'orientation  $[211]$ , à propos desquels a été soulevée la question du *nickel hexagonal*. Sur la foi de diagrammes de diffraction d'électrons présentant des taches anormales, on a longtemps signalé les dépôts de nickel d'orientation  $[211]$  comme étant constitués d'un mélange de deux phases : l'une avait la structure c.f.c. et la texture  $[211]$ , tandis que l'autre était réputée correspondre à une phase hexagonale ( $a=2,495 \text{ \AA}$  et  $c=4,078 \text{ \AA}$ ) avec des plans (10.0) parallèles au substrat (L.YANG, 1950 et B.C.BANERJEE, 1959). La très faible différence des paramètres indiqués d'avec ceux du cobalt ( $a=2,5$  et  $c=4,07 \text{ \AA}$ ) avait même conduit A.K.N.REDDY (1964) à supposer que cette phase hexagonale pouvait être due à des traces de cobalt toujours présent dans les sels de nickel.

Mais H.SCHLÖTTERER (1964 b) puis K.HASHIMOTO (1965) ont clairement établi l'inexistence de toute phase hexagonale dans ces dépôts, en montrant la genèse de la seule raie anormale sur laquelle reposait toutes ces interprétations : cette raie, qui occupe dans le diagramme du nickel la position fictive  $1/3 (422)$ , résulte de la double diffraction d'un même faisceau incident par les deux parties d'un cristallite  $[211]$  maclé par rapport à un plan  $(\bar{1}11)$ . De ce fait, son intensité est faible. Dans le cas des rayons X, l'intensité résultant d'une double diffraction est encore plus réduite que lorsqu'il s'agit d'un faisceau électronique, ce qui explique que cette raie supplémentaire  $1/3 (422)$  n'ait - à notre connaissance - jamais été signalée. Nous montrerons au quatrième chapitre qu'elle est cependant détectable dans de nombreux dépôts de nickel présentant la texture  $[211]$ , pour un angle de Bragg  $\theta \sim 9,45^\circ$ , correspondant à un espacement réticulaire de  $2,16 \text{ \AA}$ .

En dépit des travaux irréfutables déjà anciens que nous venons de citer, se trouvent encore des manuels mentionnant à tort l'existence de cette phase hexagonale dans les dépôts électrolytiques de nickel. C'est notamment le cas d'une très récente encyclopédie (A.J.BARD, 1975).

## II,7) CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE

Nous examinerons ici de manière très succincte les conditions expérimentales retenues en fonction des exigences de la méthode d'analyse des textures, tant en ce qui concerne l'installation de diffractométrie que pour les caractéristiques des échantillons texturés.

### II,7,1 Installation de diffractométrie

La réalisation d'un ensemble de mesures d'intensités concernant une classe de dépôts texturés à comparer à un même étalon désorienté peut s'échelonner sur plusieurs mois. Il importe avant tout que pendant ce temps la source de rayons X fonctionne de manière suffisamment stable et reproductible pour que l'on puisse considérer comme constante la puissance du faisceau incident.

Nous disposons dans ce but d'une installation conventionnelle de diffractométrie PHILIPS comprenant notamment :

- Un générateur (de type PW 1130) soigneusement stabilisé en courant et en tension.
- Un tube à anticathode de molybdène d'une puissance nominale de 2 KW, travaillant normalement sous 40 kV et 20 mA. Le choix du molybdène a été justifié plus haut. La composante  $K\beta$  du rayonnement est éliminée par un filtre de zirconium. Un manostat placé sur le circuit de refroidissement de l'anticathode limite les variations d'intensité occasionnées par des variations intempestives de pression hydrostatique.
- Un diffractomètre d'axe vertical (type PW 1380) permettant à la fois un fonctionnement classique en géométrie de Bragg symétrique par le mouvement couplé ( $\theta + 2\theta$ ) de l'échantillon et du détecteur, ainsi qu'un mouvement  $\theta$  du seul échantillon (= mouvement  $\psi$ ). Un simple débrayage fait passer d'un mode de fonctionnement à l'autre. Des verniers sur chaque mouvement repèrent les angles à mieux que  $10^{-2}$  degré. Les conditions d'emploi du diffractomètre seront maintenues identiques à elles-mêmes au cours du temps (réglage de zéro, choix des fentes, etc...). La divergence du faisceau est limitée verticalement par un système de fentes horizontales, et horizontalement par une fente de  $1^\circ$ . Pour des raisons déjà évoquées, la fente d'analyse a été choisie fine (0,1 mm pour un rayon de diffractomètre de 170 mm).

- Un détecteur à scintillation, à cristal d'iodure de sodium activé au thallium, transformant les photons X captés en photons lumineux. Un discriminateur permet de sélectionner l'énergie des impulsions reçues et, par suite, d'éliminer une grande partie du spectre continu de la source. Un réglage assez étroit de la fenêtre d'analyse du discriminateur se traduit par une amélioration très sensible du rapport signal/bruit.

- Enfin un équipement de traitement des signaux comportant pour l'essentiel un intégrateur, deux horloges et une imprimante. Les mesures de routine sont effectuées en continu avec l'enregistreur recevant les données transmises par l'intégrateur. Les mesures plus précises (étude d'un étalon de référence par exemple) nécessitent la commande en pas-à-pas des mouvements du diffractomètre et des temps de comptage suffisamment longs à chaque pas pour réduire à un niveau acceptable l'imprécision statistique des résultats. A cet égard la meilleure procédure consiste à mesurer le temps nécessaire pour compter un nombre de coups prédéterminé,  $10^4$  par exemple. Les données imprimées pourront être ultérieurement exploitées de manière totalement automatique.

## II,7,2 Exigences concernant les dépôts texturés

Avec des sections de faisceau de l'ordre du  $\text{cm}^2$  et des profondeurs de pénétration importantes (quelques dizaines de microns dans le cas du nickel avec  $\text{M}_\alpha\text{K}_\alpha$ ) la diffractométrie de rayons X présente l'avantage d'intégrer les résultats concernant un très grand nombre de cristallites. Cet avantage a naturellement un revers : les dépôts texturés soumis à ce type d'analyse doivent présenter une texture aussi *homogène* que possible dans tout le volume irradié.

A cette première exigence s'ajoute celle de *planéité* de l'échantillon, qui est - nous le verrons - étroitement associée à l'homogénéité de la texture. Enfin nous nous attacherons à définir des conditions de préparation assurant une *reproductibilité* correcte de la texture des dépôts en fonction des paramètres qui l'imposent.

Les calculs ayant conduit au long de ce chapitre à la définition des paramètres quantitatifs caractérisant la texture supposaient une interception totale du faisceau incident par les échantillons analysés. Mais ces paramètres, déterminés expérimentalement à partir de mesures d'intensités, ne seront véritablement significatifs que s'ils concernent une plage de texture suffisamment homogène dans ces échantillons.

Cherchons à quelles conditions les dépôts de nickel pourront satisfaire cette exigence plus restrictive. Déterminons tout d'abord la surface minimale imposée



à ceux-ci : le faisceau X incident a une hauteur de 10 mm et une largeur ( $L \times \sin^{-1} \theta$ ) au niveau de l'échantillon. Avec la fente de divergence choisie  $L$  vaut environ 3 mm. D'autre part l'incidence la plus faible correspond à l'angle de Bragg  $\theta_{111}$  de la première raie du spectre, soit  $10^\circ$ . La largeur maximale irradiée est donc inférieure à 20 mm (en mouvement  $\psi$ , on aurait des incidences beaucoup plus rasantes pour les valeurs négatives de  $\psi$ , mais on peut toujours se limiter au seul domaine  $\psi \geq 0$  du fait de la symétrie des figures de pôles).

L'homogénéité de la texture sur une plage de ces dimensions (1 cm x 2 cm) nécessite la préparation de dépôts de surface beaucoup plus grande et l'élimination subséquente des bords de ceux-ci, suivant une procédure détaillée dans le troisième chapitre. Le substrat utilisé a en pratique une surface d'environ  $7 \text{ cm}^2$ . Nous retenons pour l'analyse diffractométrique le seul disque central ( $\phi$  28 mm).

Nous avons déterminé ensuite quelle épaisseur minimale donner au dépôt pour qu'il absorbe quasi totalement le rayonnement incident, tel un échantillon massif d'épaisseur infinie. Un calcul classique montre que le volume diffractant équivalent est de la forme

$$v = \frac{S_0}{2\mu} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{2\mu e}{\sin \theta} \right) \right] \quad [2,36]$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire du nickel pour la longueur d'onde  $K_\alpha$  du molybdène ( $\mu = 422 \text{ cm}^{-1}$ ),  $e$  l'épaisseur du dépôt et  $S_0$  la section droite du faisceau incident. Le volume  $v$  calculé par cette formule est celui qu'aurait un échantillon non absorbant, diffractant la même intensité en géométrie de Bragg symétrique. Nous avons calculé que le terme exponentiel valait  $10^{-2}$  quelle que soit l'incidence  $\theta$ , ou  $10^{-3}$  pour les raies proches du spectre ( $\theta \leq 40^\circ$ ), avec une épaisseur de dépôt de  $55 \mu$  (J.AMBLARD, 1973). La formule utilisable en mouvement  $\psi$  est un peu plus compliquée que [2,36] mais fournit des valeurs plus réduites (R.H.BRAGG, 1964) cette "épaisseur infinie" de  $55 \mu$  convient donc a fortiori en géométrie de Bragg dissymétrique.

Il est difficile d'assurer que la texture reste homogène au cours de la croissance sur une telle épaisseur. Nous savons toutefois qu'une fois dépassé le domaine d'influence épitaxique - de l'ordre du micron sur un substrat polycristallin ayant subi un polissage mécanique - le faciès cristallin caractéristique d'une texture donnée se conserve sur des épaisseurs très importantes (M.FROMENT, 1966).



L'épaisseur minimale à obtenir étant maintenant déterminée, il est indispensable de la contrôler une fois le dépôt préparé ; nous montrerons dans le chapitre suivant comment s'effectue ce contrôle.

L'exigence de planéité des dépôts analysés répond simultanément à plusieurs nécessités :

- d'ordre diffractométrique. Le montage de Bragg-Brentano possède un certain degré de focalisation lorsque l'échantillon est plan. Il est alors possible de positionner celui-ci avec précision pour que l'axe du diffractomètre soit exactement dans ce plan.
- d'homogénéité de la texture. La principale source d'écart à la planéité vient de l'inévitable effet de bord résultant d'une répartition non uniforme du courant d'électrolyse le long d'un rayon de la cathode. Or la texture dépend étroitement de la densité locale de ce courant. Toute entreprise visant à supprimer cet effet de bord améliorera du même fait l'homogénéité de la texture.
- d'une signification correcte des mesures de dispersion. Le paramètre  $\sigma_{uvw}$  traduit l'écart moyen de la position des plans (uvw) dans chaque cristallite par rapport au plan de l'échantillon. Une définition imprécise de ce plan risque d'altérer le sens même de ces mesures.

Nous détaillerons dans le troisième chapitre les conditions dans lesquelles nous nous sommes assurés de la planéité correcte des dépôts que nous avons préparés.

Nous avons dit tout au début de ce chapitre que la texture de ces dépôts variait très rapidement avec une modification légère de l'un quelconque des paramètres qui la déterminent. Il importe donc enfin de définir ceux-ci avec le maximum de précision ; c'est l'objet essentiel du chapitre suivant. Le critère le plus sensible de succès restera, bien entendu, la reproductibilité des textures mesurées.

### CHAPITRE III

---

#### CONTROLE DES PARAMETRES DE L'ELECTROCRISTALLISATION

---

La texture des dépôts de nickel dépend de paramètres dont la description et le contrôle sont pour le moment hors de notre portée (état à l'échelon local des sites de transfert de charge et d'incorporation). C'est dire toute l'importance d'un contrôle -à l'échelle macroscopique- des seuls paramètres qu'il est possible d'appréhender. A cette première exigence de principe s'ajoutent celles qui résultent de l'emploi d'une méthode d'investigation très sensible (analyse diffractométrique quantitative) et de la nécessité de préparer en vue de cette analyse des échantillons présentant une texture homogène sur des plages de grandes dimensions.

#### III,1) POTENTIEL CATHODIQUE $V_c$

On considère, du point de vue théorique, le potentiel cathodique comme le paramètre essentiel. De tous les facteurs susceptibles d'intervenir dans la stabilité des textures, c'est le seul qui soit pris en compte par la théorie de la germination bidimensionnelle (N.A.PANGAROV, 1965). Dans le cas du nickel il joue effectivement un rôle décisif dans la définition des domaines d'existence des différentes textures : à pH et composition de l'électrolyte déterminés, le remplacement d'une texture par une autre s'effectue à potentiel cathodique constant, indépendamment de la densité de courant et de la température (M.FROMENT, 1967). Il nous a donc paru indispensable de conduire l'électrocrystallisation dans des conditions *potentiostatiques*.

Le potentiel cathodique est repéré au moyen d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl (E.C.S.). Pour ce qui nous concerne, ce potentiel sera toujours plus négatif que celui de la référence, aussi n'en indiquerons-nous par la suite que la valeur absolue. On retranchera 250 mV à celle-ci pour obtenir le potentiel correspondant, repéré cette fois par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.H.S.) (E.RAUB, 1967).

.../...

La cellule d'électrolyse est alimentée électriquement par un potentiostat permettant d'assujettir la d.d.p. entre cathode et référence à conserver une valeur constante. Mais cette valeur contient un terme de chute ohmique du fait de la résistance de l'électrolyte. On peut corriger le potentiel brut de ce terme parasite par une méthode de coupure (I.EPELBOIN, 1956), en tenant compte de la configuration particulière de la cathode. Pour des raisons exposées en (III,3) nous utilisons en effet une électrode à disque-anneau ; on sait qu'il existe dans ce cas un couplage de caractère ohmique entre le disque et l'anneau (C.GABRIELLI, 1972). Nous intéressant plus particulièrement au dépôt sur le disque, nous retiendrons comme potentiel cathodique  $V_c$  le seul potentiel corrigé du disque  $V_D$ , qui s'obtient par la formule

$$V_D = U - (R_{DD} I_D + R_{DA} I_A),$$

dans laquelle  $U$  désigne le potentiel brut imposé,  $I_D$  et  $I_A$  les courants d'électrolyse traversant respectivement le disque et l'anneau,  $R_{DD}$  la résistance du disque, enfin  $R_{DA}$  la résistance de couplage. Ces deux résistances dépendent de la conductivité de l'électrolyte, donc en particulier de son pH. Par ailleurs le coefficient de partage du courant total  $I$  entre anneau et disque dépend de  $I$ . On trouvera des précisions numériques concernant tous ces paramètres dans une étude antérieure (N.SPYRELLIS, 1974).

Il nous paraît plus essentiel de faire ici deux remarques concernant l'utilisation du potentiel ainsi calculé comme variable principale

- 1°)  $V_c$  est déterminé avec précision dans le seul domaine des faibles densités de courant, du fait de l'incertitude introduite par l'évaluation du terme correctif de chute ohmique ( $\sim 5\%$ ). Pour un courant total voisin de 700 mA ( $J \sim 10 \text{ A.dm}^{-2}$  ;  $U = 2 \text{ volts}$ ), ce terme représente déjà la moitié de la valeur à corriger. On n'attendra pas en conséquence une très grande précision des valeurs de  $V_c$  excédant 900 mV/E.C.S.

- 2°)  $V_c$  se présente à double titre comme un paramètre essentiellement macroscopique : le terme correctif fait intervenir les courants totaux  $I_A$  et  $I_D$  sans apporter d'informations concernant leur distribution locale (la densité de courant  $J(r)$  varie le long du rayon  $r$  de l'électrode), ni leur répartition entre les deux réactions cathodiques concurrentes de décharge (nickel, hydrogène).

Pour ces raisons nous préférons repérer la valeur  $J_{Ni \text{ min}}$  de la densité minimale de courant partiel relatif au nickel, qui peut être mesurée a posteriori selon la procédure indiquée plus loin. A la température constante de toutes nos expériences ( $50^\circ\text{C}$ ), il existe une relation biunivoque entre  $J_{Ni \text{ min}}$  et  $V_c$ . Mais  $J_{Ni \text{ min}}$  nous semble décrire avec plus de précision le comportement cinétique de l'électrode.

### III,2) pH DE L'ELECTROLYTE

On prête généralement plus d'attention au potentiel cathodique qu'au pH de la solution d'électrolyse. C'est probablement une erreur, dans la mesure où la valeur du pH conditionne à la fois la nature et la stabilité des combinaisons chimiques entre les ions métalliques et les autres espèces en solution (VU QUANG KINH, 1971). Le problème est particulièrement crucial dans le cas du dépôt du nickel, où la réaction simultanée de décharge de l'hydrogène entraîne une modification radicale de la composition du *catholyte* (voisinage immédiat de la cathode). Sauf précaution spéciale, cette modification est suffisante pour entraîner la précipitation d'hydroxyde, empêchant ainsi la formation d'un dépôt cohérent. D'où l'aspect "brûlé" des premiers dépôts de nickel, avant qu'une amélioration de la composition de l'électrolyte ne vienne ralentir ou empêcher la précipitation : introduction d'ions  $\text{NH}_4^+$  pour R.BÖTTGER (1843), ou d'acide borique pour E.WESTON (1878), et O.P.WATTS (1916). Nous retiendrons qu'il n'est donc pas possible de déposer du nickel à partir d'une solution aqueuse d'un sel simple (sulfate, chlorure) sans utiliser un tampon ou, alternativement, maintenir le pH de l'électrolyte à des valeurs très acides (J.YEAGER, 1959). Pour rester dans les mêmes conditions que des travaux antérieurs, nous avons pour notre part choisi d'utiliser un électrolyte contenant de l'acide borique.

Dans une solution ainsi tamponnée, que devient le pH du catholyte  $\text{pH}_{\text{cath}}$  au cours du dépôt ? Si de nombreux auteurs s'accordent à constater que ce pH est toujours plus élevé que la valeur  $\text{pH}_{\text{sol}}$  au sein de la solution (L.B.HARRIS, 1973), les avis divergent profondément sur l'amplitude de l'écart  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{cath}} - \text{pH}_{\text{sol}}$ . Pour des solutions de composition comparable, on donne ainsi des valeurs de l'ordre de une unité pH maximum (A.KNÖDLER, 1970), ou de 2,5 u.pH (A.G.IVES, 1970) voire même jusqu'à 5 unités (S.I.BEREZINA, 1974). Plus encore que des conditions d'électrolyse (température, densité de courant, composition, etc ...), il semble que les résultats dépendent de la méthode de mesure, en particulier de la distance entre la surface cathodique et la microélectrode de verre utilisée. Mais il faut surtout dire que cette mesure de  $\text{pH}_{\text{cath}}$  en cours de dépôt pose des problèmes considérables, aussi bien sur le plan théorique que technique. Si la mesure était réalisable de façon satisfaisante, il n'est d'ailleurs pas du tout sûr que le résultat soit le même selon l'endroit de la cathode où elle serait effectuée.

Faute de pouvoir déterminer convenablement in situ la valeur de  $pH_{cath}$  (ce qui serait pourtant hautement souhaitable), nous avons choisi de repérer les variations de  $pH_{sol}$  consécutives à chaque dépôt. Lorsque les dépôts sont préparés à partir d'un électrolyte exempt d'additif organique, cette variation reste faible et ce d'autant plus que le temps de dépôt est court, si bien qu'il nous a semblé plus commode de mesurer la *vitesse de variation* de  $pH_{sol}$ , exprimée en unités pH par minute. Nous verrons au chapitre suivant que cette vitesse de variation reste, dans les conditions usuelles (solution de Watts, pH 4,5), typiquement de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  u.pH.mn<sup>-1</sup>. Bien entendu, il s'agit d'une mesure très grossière, qui ne renseigne pas avec précision sur la quantité réelle de protons consommés, du fait de la présence en solution de nombreuses espèces ioniques plus ou moins dissociées (sulfate, acide borique, etc ...). Cette mesure nous a servi à mettre en évidence les réactions d'hydrogénation subies par certains adjuvants organiques au cours du processus cathodique.

Le dernier problème qui se pose concernant le pH est comment l'ajuster à la valeur désirée. Lorsque fraîchement préparée, la solution de Watts que nous utilisons - dont nous précisons en (III,4) la composition - a un pH voisin de 2,5. Les valeurs plus acides sont classiquement obtenues par addition d'acide sulfurique concentré ( $d = 1,84$ ) et les pH plus alcalins par addition d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ). Soucieux de conserver les conditions d'étude qui ont abouti au diagramme ( $V_c$ , pH) de stabilité des textures (M.FROMENT, 1967), nous avons procédé de façon identique. Nous montrerons cependant en (IV,3) que les petites variations de composition de l'électrolyte nécessaires à l'ajustement de son pH ne sont pas sans effets sur les textures.

### III,3) DISTRIBUTION DE L'ÉPAISSEUR DÉPOSÉE

L'épaisseur d'un dépôt de nickel n'est jamais égale à l'épaisseur théorique, telle qu'elle se calcule à partir des lois de FARADAY. Largement ignoré dans la littérature scientifique, ce fait semble -pour des raisons évidentes- beaucoup plus familier aux galvanoplastes. La double nécessité de préparer des dépôts d'une épaisseur suffisante, répartie de façon homogène, nous a conduit à lui prêter une attention toute particulière.

#### III,3,1 Rendement cathodique

Au sens classique, le rendement cathodique (ou faradique  $\rho_F$ ), déterminé le plus souvent par gravimétrie, mesure le rapport entre la masse de métal déposé et celle que l'on calcule à partir de la quantité totale d'électricité ayant traversé la cellule. Un écart à l'unité ( $\rho_F < 1,0$ )

.../...

traduit l'existence d'une réaction cathodique secondaire (E.RAUB, 1967). Dans des conditions convenables de pureté (absence d'espèces organiques réductibles ou d'oxygène dissous) les deux seules réactions possibles sont les réductions de  $\text{Ni}^{++}$  et  $\text{H}^+$  (R.K.DORSCH, 1969), si bien que l'on attribue généralement l'écart à la seule réaction de décharge de l'hydrogène. Cette réaction est prépondérante aux faibles densités de courant (J.SALAUZE, 1956), avant que le nickel ne commence à se déposer à vitesse notable. On pense que le dépôt de métal s'amorce dès que la densité de courant limite des protons est atteinte, à un potentiel voisin de 690 mV/ECS (R.K.DORSCH, 1969). Le rendement croît ensuite rapidement ; il est maximum aux densités de courant moyennes (2 à 8 A.dm<sup>-2</sup>) et commence à redécroître aux vitesses de dépôt plus élevées (E.RAUB, 1962, 1964 et 1967) lorsque la réaction de dégagement d'hydrogène prend de nouveau de l'importance, suite à la réduction cathodique de l'eau (L.B.HARRIS, 1973). Nous n'avons pas jugé utile de mesurer  $\rho_F$  de façon systématique, dans la mesure où sa détermination n'apporte pas d'information concernant la distribution sur la cathode de l'épaisseur de nickel effectivement déposée. Au reste nous disposons de résultats, obtenus par J.THEVENIN (1974) dans des conditions expérimentales très proches, qui confirment pleinement l'existence d'un maximum de  $\rho_F$  au voisinage d'un potentiel de 900 mV/E.C.S. Pour des raisons essentiellement pratiques, nous préférons mesurer le rendement local minimum  $\rho_{\min}$  selon la procédure indiquée au paragraphe (III,3,3).

### III,3,2 Homogénéité d'épaisseur

Nous avons souligné dans la section (II,7) les multiples raisons qui imposent d'obtenir des échantillons de nickel d'épaisseur uniformément répartie sur des surfaces importantes. Examinons maintenant comment obtenir en pratique une telle homogénéité.

On sait que la répartition de densité de courant  $J(r)$  le long du rayon d'un disque est - dans le cas d'une distribution primaire - infinie au bord du disque et vaut au centre la moitié de la valeur moyenne (J.NEWMAN, 1966 a et b). L'intervention des surtensions de réaction et de concentration (distribution secondaire) corrige en partie cette situation très défavorable ; il n'en reste pas moins que les dépôts de nickel présentent le plus souvent des effets de bord extrêmement gênants, en particulier inacceptables pour une étude diffractométrique sérieuse.

Nous avons donc cherché empiriquement une configuration d'électrode spécialement adaptée à nos exigences, par une méthode rhéographique analogique au papier graphité. L'amélioration la plus décisive consiste à introduire un anneau conducteur, porté au même potentiel que le disque



cathodique, qui joue pour celui-ci le rôle d'un anneau de garde : l'effet de bord est pratiquement confiné sur l'anneau, tandis que la répartition de courant sur le disque est beaucoup plus homogène. On peut encore accentuer l'effet, en faisant émerger légèrement l'anneau par rapport au plan du disque, comme l'illustre la figure (III,1a). Il n'est cependant pas possible par le même moyen, d'obtenir une répartition de courant parfaitement uniforme; le degré d'émergence de l'anneau nécessaire ne manquerait pas de provoquer des turbulences locales dans l'écoulement de l'électrolyte lors de la rotation de la cathode.

### III,3,3 Contrôle de l'épaisseur déposée

L'analogie rhéographique ne permettant d'accéder qu'à la distribution primaire de courant, nous avons vérifié l'efficacité de la protection apportée par l'anneau en effectuant une série de trois dépôts de nickel dans des conditions identiques ( $J = 23 \text{ A.dm}^{-2}$ ; pH 1,30) mais sur des substrats différents. Une fois préparés, l'épaisseur réelle de ces trois dépôts a été mesurée au moyen d'un profilographe (Perthen type FTK-7) en prenant comme plan de référence le niveau de l'isolant de l'entrefer disque-anneau. Les résultats sont groupés sur la figure (III,1b); nous les exprimons au moyen d'un *coefficient d'homogénéité*, défini comme le quotient de l'épaisseur maximale au bord du disque à l'épaisseur minimale  $e_{\min}$  prise comme référence égale à 100. Pour le dépôt A, effectué dans les conditions habituelles (disque seul), le coefficient d'homogénéité vaut 600. Il ne vaut déjà plus que 270 pour le disque B d'une électrode classique à disque-anneau (disque et anneau sur le même plan); enfin il vaut seulement 160 pour le disque C de l'électrode à anneau émergent représentée sur la figure (III,1a). Sans avoir entièrement éliminé l'effet de bord, notre configuration d'électrode a donc permis de le réduire considérablement. Bien entendu l'effet de bord est seulement déplacé sur l'anneau dans le cas des dépôts B et C; les coefficients d'homogénéité valent respectivement 600 et 660 pour les anneaux correspondants.

Tous les dépôts de nickel analysés dans ce travail ont été préparés systématiquement sur ce type de substrat à disque-anneau émergent. Le disque seul est conservé pour les mesures diffractométriques. On détermine tout d'abord son épaisseur au profilographe, de la même façon que pour les dépôts A, B et C cités en exemple. Cette mesure permet de vérifier si l'épaisseur  $e_{\min}$  de l'échantillon est suffisante pour une étude quantitative de sa texture ( $e_{\min} \geq 55\mu$ ). A partir de  $e_{\min}$  et du temps de dépôt, on calcule la vitesse de croissance minimale, puis la densité locale minimale de courant partiel  $J_{\text{Ni min}}$  (à  $5 \text{ A.dm}^{-2}$ , on dépose 1 micron de nickel par minute), enfin le *rendement local minimum*  $\rho_{\min}$  défini par :



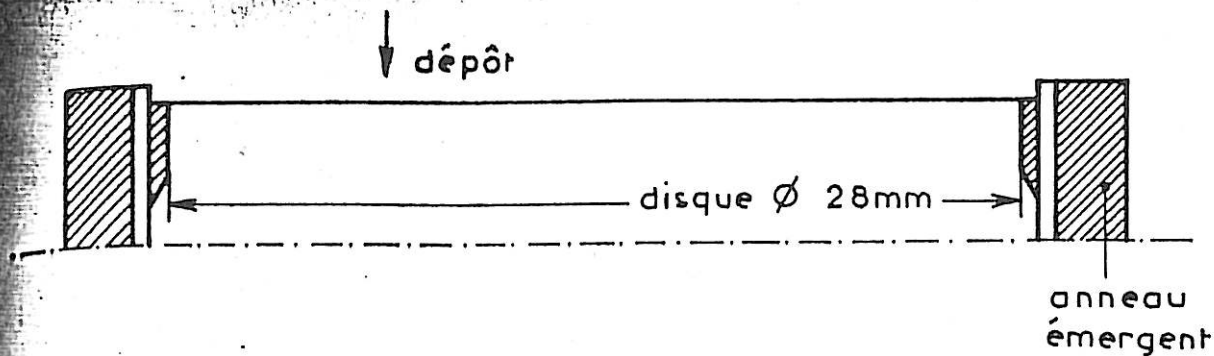


Fig.(III,1a)- Configuration de la cathode.

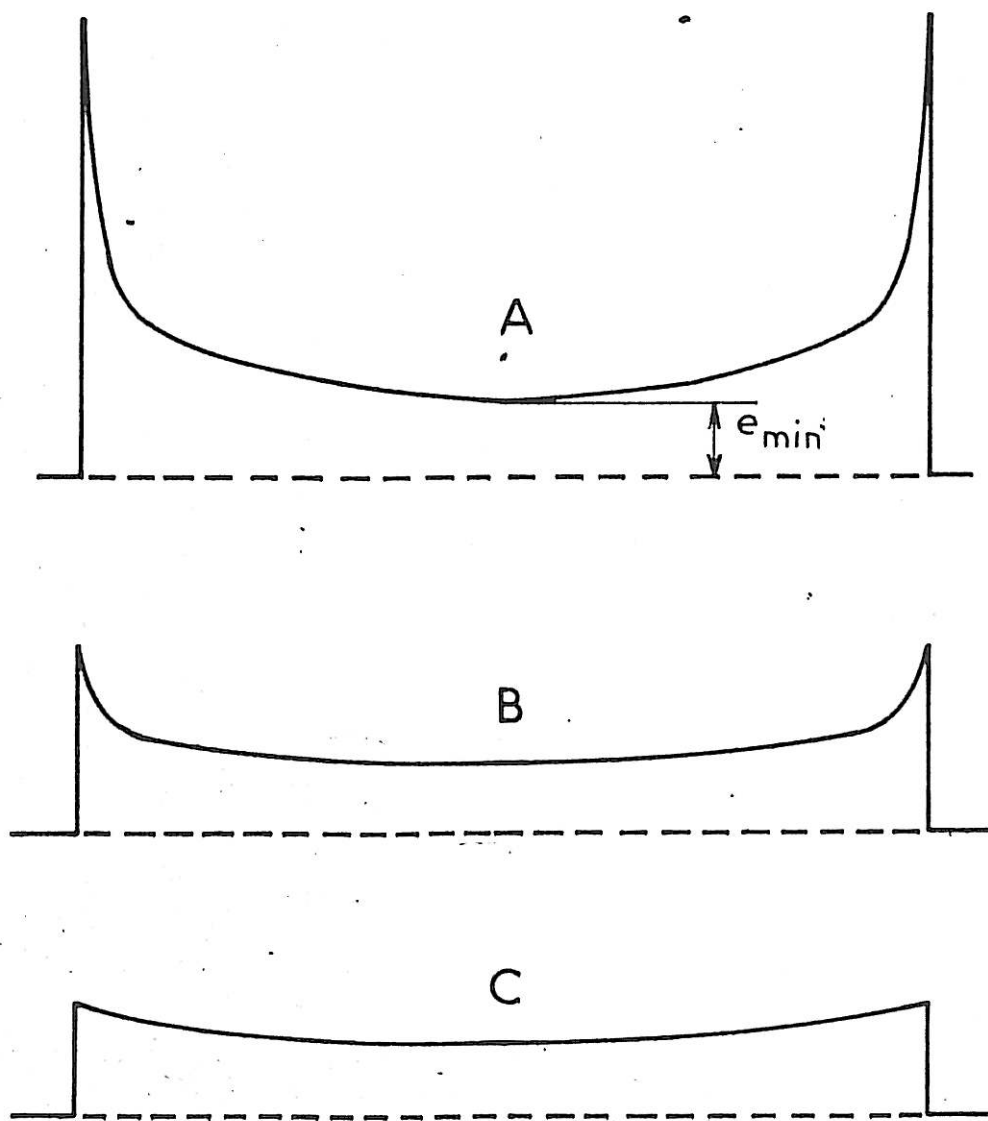


Fig.(III,1b)- Comparaison de 3 profilogrammes de dépôts de nickel préparés sur différents substrats.

$$\rho_{\min} = \frac{e_{\min}}{e_{\text{théor}}} = \frac{J_{\text{Ni min}}}{J_{\text{tot}}}$$

en désignant par  $J_{\text{tot}}$  la densité moyenne de courant initial et par  $e_{\text{théor}}$  l'épaisseur théorique de métal déposé dans une situation idéale (rendement cathodique  $\rho_F = 1$  ; épaisseur uniformément répartie). Un grand nombre d'auteurs étudiant les dépôts de nickel ignorent aussi bien l'existence d'une réaction cathodique secondaire ( $\rho_F \neq 1$ ) que la distribution non-uniforme de l'épaisseur du métal effectivement déposé, et postulent avoir obtenu l'épaisseur  $e_{\text{théor}}$  correspondant à la densité  $J_{\text{tot}}$ . La définition de  $\rho_{\min}$  représente exactement l'écart de la situation réelle à la situation idéale généralement présumée. Les valeurs numériques données dans la section (IV,2) montreront à quel point cette présomption peut être inexacte.

### III,4) COMPOSITION DE LA SOLUTION

Nous avons suffisamment souligné l'importance de ce paramètre pour qu'il soit nécessaire de la rappeler ici. Nous nous attacherons d'autant mieux à contrôler la composition que son effet sur les textures et sur les propriétés macroscopiques des dépôts est encore mal compris. Le même souci explique notre choix de conditions identiques à celles d'études antérieures souvent citées, tant en ce qui concerne la solution de base que pour les additifs introduits.

#### III,4,1 Solution de base

C'est une solution de Watts, contenant par litre :

300 g (1,07M) de sulfate  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

35 g (0,15M) de chlorure  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

et 40 g (0,65M) d'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,

tous produits purs pour analyse, d'origine Prolabo.

Souvent critiquée pour sa complexité, la solution de Watts présente de nombreux avantages décisifs, en particulier de permettre le dépôt de métal dans une large gamme de conditions expérimentales avec un rendement  $\rho_F$  convenable. Chacun de ses constituants y joue un rôle spécifique essentiel : 1°) Le *sulfate* est très soluble et relativement peu dissocié (coefficient d'activité de l'ordre de 0,05 en solution molaire) ; on peut donc l'utiliser à grande concentration (électrolyte très conducteur) sans provoquer la formation précoce d'hydroxyde insoluble dans le catholyte : le pH de précipitation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est de l'ordre de 6,5 en solution 1,0M. L'ion nickel y est essentiellement sous la forme d'un complexe hydraté (E.RAUB, 1967) avec une coordinence probable de 6 ou de 4 (E.H.LYONS Jr, 1954a).

2°) Le *chlorure* est également très soluble, mais beaucoup plus dissocié que le sulfate (coefficient d'activité de 0,54 en solution molaire). L'hydroxyde y précipite donc beaucoup plus facilement (pH 6,1), ce qui explique la dureté plus élevée des dépôts préparés dans une solution riche en chlorure (J.SALAUZE, 1956).

Une concentration minimale d'ions  $\text{Cl}^-$  est cependant nécessaire pour rompre la couche passive formée au cours de la dissolution de l'anode dans les solutions de sulfate (M.ZAMIN, 1973). Cette rupture a un effet dépolarisant, d'autant plus marqué que la concentration des ions chlorure est élevée (M.FROMENT, 1969a). On considère avoir dépassé un rendement de dissolution de 95% pour une concentration supérieure à 0,25N (J.SALAUZE, 1956).

Le rôle des ions  $\text{Cl}^-$  dans la solution de Watts ne se résume pas toutefois à un simple effet de dépassivation anodique. Ces ions manifestent une tendance marquée à donner des complexes ; ils peuvent donc se substituer à des molécules d'eau pour donner des espèces monovalentes telles que  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$  (E.H.LYONS Jr, 1954 a et b ; R.PIONTELLI, 1966 ; E.RAUB, 1967 ; J.CHEVALET, 1973), ou même des molécules neutres comme  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$  susceptibles d'être transportées à la cathode en régime de convection forcée (L.B.HARRIS, 1973). Dans tous les cas la décharge cathodique du nickel s'en trouvera facilitée on s'explique de ce fait la polarisation moindre observée lors du dépôt de nickel dans une solution chlorurée.

3°) La nécessaire présence d'*acide borique* ou de tout autre tampon a été justifiée au paragraphe (III,2). Avec un  $\text{pK}_A$  voisin de 9,3 l'efficacité maximale du tampon borique se situe à des pH beaucoup plus alcalins que les pH normaux d'utilisation de la solution de Watts, ce qui conduit à renforcer l'idée d'une alcalinisation très importante du catholyte en cours de dépôt.

On a parfois envisagé l'intervention directe de l'anion borate  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  dans le mécanisme de décharge du nickel (A.IMBAUD, 1972), cependant des études plus complètes montrent que le rôle de l'acide borique semble se résumer au seul effet tampon (S.I.BEREZINA, 1974).

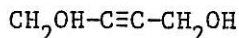
Les mesures de  $\text{pH}_{\text{cath}}$  -pour aussi douteuses qu'elles soient- confirment d'ailleurs le caractère essentiellement local de l'effet exercé par l'acide borique : si, comme nous l'avons dit plus haut les mesures de divers auteurs livrent des résultats très disparates concernant la valeur absolue de ce pH, il existe un accord assez général pour constater que l'addition d'acide borique s'accompagne d'une *diminution* d'environ 2 unités de la valeur mesurée (A.KNÖDLER, 1970 ; S.I.BEREZINA, 1974).

### III,4,2 Additifs organiques

Comme précisé au paragraphe (I,4), nous avons choisi pour notre étude un représentant typique des deux familles de brillanteurs organiques, le benzène sulfonate de sodium et le butyne-2 diol-1,4. Ces deux composés exercent une action spécifique aussi bien sur la cinétique de la décharge des ions nickel (R.WIART, 1963) qu'au niveau des modifications structurales (G.MAURIN, 1970). L'activité du diol acétylénique étant souvent attribuée à la présence de la triple liaison  $C \equiv C$ , il nous a paru indispensable d'étudier également l'homologue éthylénique, susceptible de se former à la cathode par hydrogénation catalytique partielle du premier; entre les deux isomères géométriques, nous avons bien entendu choisi l'isomère *cis*, à cause de la stéréospécificité de la réaction (K.N.CAMPBELL, 1943 ; A.W.JOHNSON, 1946). Nous avons de même étudié l'activité sur les textures de l'homologue saturé correspondant, le butane-diol 1,4.

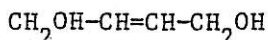
Les produits que nous avons utilisés sont d'origine commerciale. Ils ont fait l'objet d'un contrôle de pureté au laboratoire de "mécanismes et cinétique des réactions organiques" (E.R. n°84 du C.N.R.S) grâce au soin diligent de C.GEORGOU LIS. Qu'il en soit ici remercié.

- le butyne-2 diol-1,4



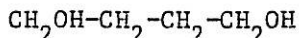
est de fabrication B.A.S.F.. Il est purifié par bidistillation sous pression très réduite. (Eb. 180°C sous 0,1 mm Hg).

- le *cis* butène-2 diol-1,4



est un produit MERCK. On l'utilise après distillation sous pression réduite. (Eb. 139-140°C sous 19 mm Hg). L'analyse par chromatographie en phase vapeur doit indiquer un seul produit, ce qui implique à la fois l'absence de l'isomère *trans* et du dérivé saturé correspondant.

- le butane-diol 1,4



est un produit PROLABO, utilisé sans purification supplémentaire (Eb. = 280°C sous 760 mm Hg).

- Enfin, le benzène sulfonate de sodium  $\Phi - SO_3 Na$

est de fabrication PROLABO. Il est utilisé sans autre purification.

Ces composés sont introduits, à des concentrations généralement comprises entre 0 et  $50 \cdot 10^{-3} M.L^{-1}$ , au cours même de la préparation d'un dépôt. Il est ainsi possible de mesurer l'effet inhibiteur caractérisé -à potentiel imposé U constant- par la diminution  $\Delta I$  du courant I d'électrolyse. On peut de même utiliser la variation relative  $\Delta I/I$  de ce courant comme mesure (macroscopique) du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface active de l'électrode.

Les adjuvants organiques sont consommés au cours du processus cathodique. Plutôt que d'entreprendre des dosages nécessairement imprécis compte tenu des concentrations très faibles employées, nous avons choisi de renouveler à chaque fois la solution d'électrolyse, de manière à connaître avec précision la concentration initiale de l'inhibiteur.

### III,5) AUTRES PARAMETRES

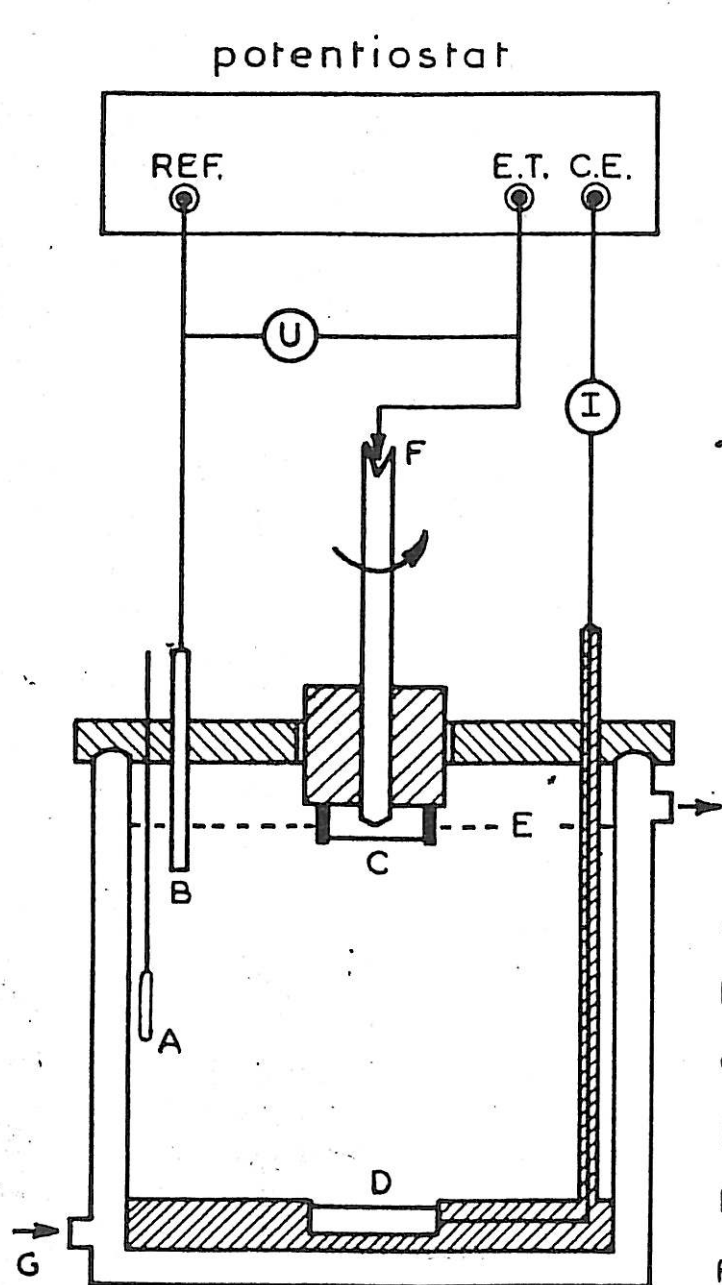
Nous regroupons ici un certain nombre de paramètres qui, sans être d'une importance aussi cruciale que les précédents dans leurs effets sur les textures, méritent un minimum d'attention.

La *température* doit être définie avec précision. Bien que reconnue dans une plage assez réduite il est vrai - sans influence sur les valeurs des potentiels  $V_c$  de transition d'une texture à l'autre (M.FROMENT, 1967), sa valeur conditionne un grand nombre de paramètres qu'il est nécessaire de maintenir constants :

- la correspondance  $J_{Ni\ min} \sim V_c$  en dépend étroitement (par l'intermédiaire de la conductivité de l'électrolyte, la chute ohmique, etc ...).
- la surtension d'hydrogène varie très rapidement en fonction de la température, par suite la décharge concurrentielle des ions  $H^+$  et  $Ni^{++}$  risque donc d'être affectée.
- la viscosité cinématique de la solution en dépend également et, par elle, les conditions de transport à la cathode de toutes les espèces actives.

Dans le même ordre d'idées, les *conditions hydrodynamiques* réclament tout autant d'attention. Si l'agitation de l'électrolyte -pourvu qu'elle soit suffisante- n'a pas un effet décisif sur l'électrocristallisation du métal (R.WIART, 1968), il n'en va plus de même lors de l'utilisation d'agents nivelants tels que le butyne-diol. De la même façon, la réaction secondaire de décharge cathodique de l'hydrogène est dans certaines conditions contrôlée par la diffusion (R.K.DORSCH, 1969). Grâce à l'emploi d'une électrode à disque tournant, il est possible de définir avec précision le régime hydrodynamique au sein de la cellule en maintenant uniforme la vitesse angulaire  $\Omega$  de rotation de la cathode (V.G.LEVICH, 1968).

Enfin la nature et le mode de préparation du *substrat* semblent de moindre importance, dans la mesure où la texture propre du dépôt n'en dépend pas. Pour sa commodité d'usinage nous avons choisi un substrat en laiton, sur lequel le nickel se dépose avec une excellente adhérence. Le laiton est poli aux papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 800), de manière à limiter l'influence épitaxiale dans l'épaisseur du dépôt (M.FROMENT, 1966 a) et à définir un plan de référence pour les mesures



REF= REFERENCE,  
 E.T.= ELECTRODE DE TRAVAIL,  
 C.E.= CONTRE ELECTRODE,  
 I= COURANT TOTAL,  
 U= POTENTIEL IMPOSE,

A. Thermomètre.  
 B. Electrode de référence,  
 C. Cathode,  
 D. Anode.  
 E. Niveau d'électrolyte,  
 F. Contacteur à mercure,  
 G. Circulation d'eau.

Fig.(III,2) - Cellule d'électrolyse.



ultérieures d'épaisseur au profilographe. Un dispositif d'extraction permet ensuite de faire émerger l'anneau de la hauteur désirée (0,5 mm), contrôlée avec une jauge de profondeur. Le même dispositif servira à désolidariser l'anneau et le disque une fois le dépôt effectué, le disque seul étant retenu pour l'étude.

### III,6) GEOMETRIE ET FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE

---

Les dimensions de la cellule d'électrolyse ne sont pas indifférentes, aussi bien pour des raisons d'ordre électrique (répartition de courant) qu'hydrodynamique (création possible de régimes turbulents). La cellule que nous utilisons est schématisée sur la figure (III,2).

Sa géométrie d'ensemble est de révolution autour de l'axe de rotation de la cathode C. L'entraînement de C est assuré par un moteur asynchrone muni d'un réducteur, à une vitesse  $\Omega$  constante de 2000 tours. $\text{mn}^{-1}$  dans toutes nos expériences. Un contacteur à mercure F assure le passage du courant entre C et le potentiostat.

Nous avons déjà détaillé la configuration de la cathode sur la figure (III,1a) et précisé le type d'électrode de référence utilisée en (III,1). Pour ce qui est de l'anode D, constituée d'un cylindre de nickel très pur (150 ppm d'impuretés dosables), sa superficie est du même ordre de grandeur que celle de la cathode, de manière à améliorer la distribution d'épaisseur de nickel sur le disque. Elle est enrobée d'une résine acrylique isolante de façon à fixer sa position au fond de la cellule.

Le volume de la solution est de 1 litre. La cellule est en PYREX à double paroi, ce qui permet de régler la température de l'électrolyte à  $(50 \pm 0,2)^\circ\text{C}$  au moyen d'un thermostat à circulation d'eau. Un couvercle en plexiglas prévient l'évaporation de la solution. Il est percé d'ouvertures pour le passage des trois électrodes et d'un thermomètre, chaque élément occupant une place fixe au cours du temps. On s'assure ainsi une reproductibilité convenable des conditions électriques, particulièrement sensibles à la position de l'électrode de référence.



## CHAPITRE IV

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### IV,1) INTRODUCTION

Ce chapitre décrit l'essentiel de nos résultats concernant les variations de la texture des dépôts de nickel en fonction des trois paramètres de l'électrocristallisation  $J_{Ni \text{ min.}}$  (ou potentiel cathodique), pH et composition de l'électrolyte.

Nous l'avons subdivisé en six sections principales.

- La section (IV,2) est consacrée à la description de l'état de référence, résumé par le diagramme ( $J_{Ni \text{ min.}}$ , pH) des textures obtenues à partir d'une solution de Watts de composition constante. Ce diagramme sera comparé à celui établi dans des conditions voisines par M.FROMENT (1967).

- Les quatre textures principales de notre diagramme sont analysées de manière approfondie dans la section (IV,3). Pour illustrer la procédure suivie au cours de l'étude complète d'un dépôt dans un cas concret, nous présentons l'exemple d'un échantillon d'orientation  $[110^A]$ . Nous développons également dans cette section quelques résultats montrant l'influence particulière de l'ammoniaque utilisée pour alcaliniser la solution d'électrolyse sur les deux textures  $[210]$  et  $[211]$ .

- Les trois sections suivantes se rapportent à l'étude des modifications de texture induites à pH constant par les trois adjuvants organiques choisis. Les résultats sont résumés par des diagrammes de textures, exprimés cette fois en fonction de  $J_{Ni \text{ min.}}$  et de la concentration de l'additif.

La section (IV,4) traite de l'influence du butyne 2 - diol 1,4 introduit progressivement dans une solution à pH 4,3. Les très importantes variations de pH constatées au cours du dépôt suggèrent une interaction du diol acétylénique avec l'hydrogène cathodique, ce qui nous a conduit à établir un autre diagramme de textures à pH 1,5.

La section (IV,5) est réservée à l'étude de l'activité du *cis* butène 2 - diol 1,4 et la section (IV,6) à celle du benzène sulfonate de sodium, tous deux additionnés à une solution de pH 4,5.

- Enfin la section (IV,7) se propose de rassembler les principaux résultats et de les ordonner en vue de leur discussion dans le dernier chapitre.

#### IV,2) DIAGRAMME DE TEXTURES DANS L'ETAT DE REFERENCE

Nous avons souligné à plusieurs occasions la très grande sensibilité des textures à toute variation dans les conditions de préparation des dépôts de nickel.

La définition précise d'un état de référence de ces textures est donc une base de travail indispensable pour en analyser les modifications ultérieures, notamment celles qui résultent d'une variation quelconque de la *composition* de l'électrolyte employé. Nous avons établi cet état de référence en analysant - à composition constante - la texture des dépôts préparés dans les conditions les plus variées de potentiel cathodique et de pH.

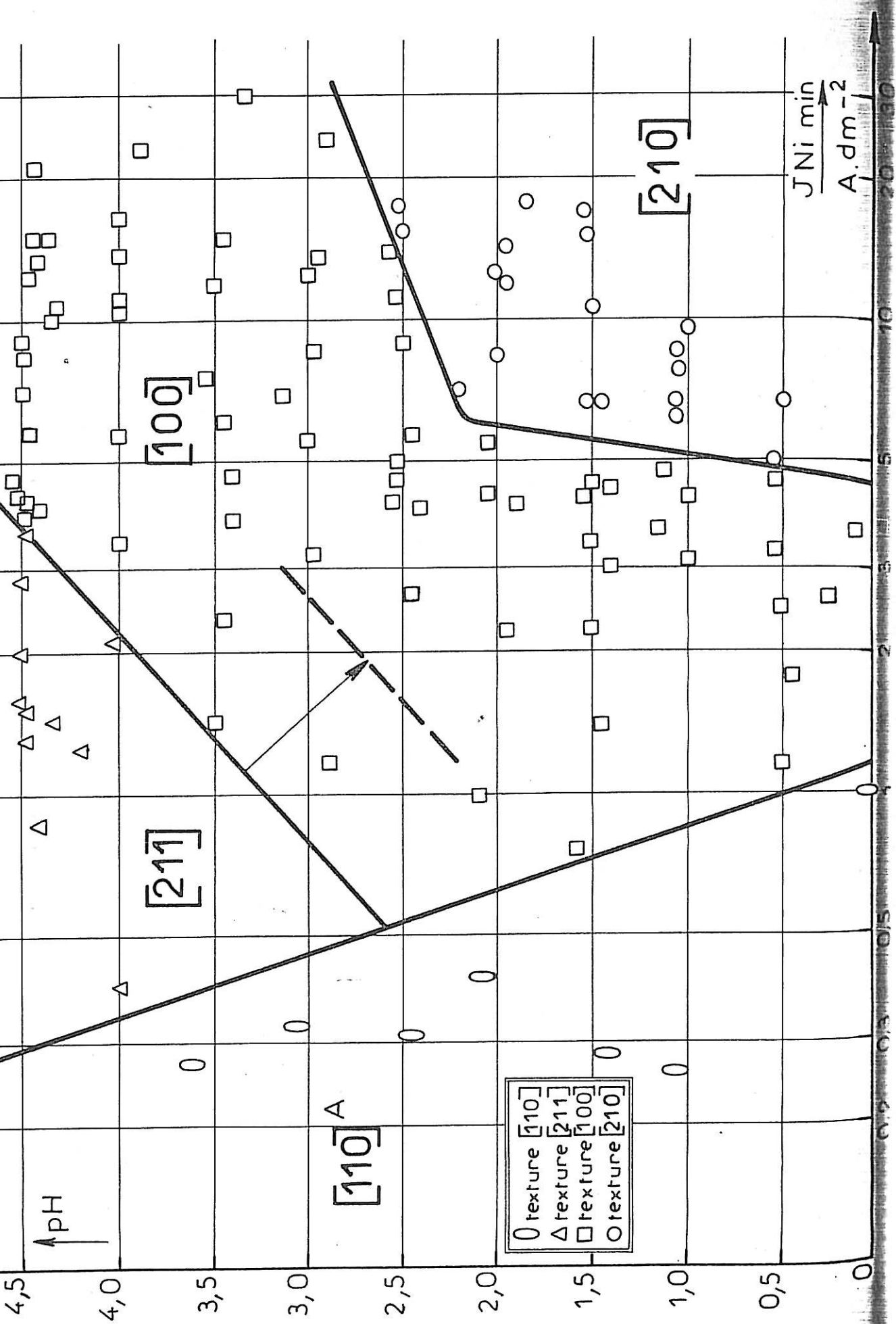
##### IV,2,1 Domaine d'étude

La solution de Watts de composition définie au paragraphe (III,4,1) a un pH voisin de 2,5. Dans les conditions normales d'utilisation les pH de travail plus alcalins sont obtenus par addition de quelques gouttes d'ammoniaque pure ( $d = 0,92$ ), et les pH moins alcalins par addition d'acide sulfurique concentré ( $d=1,84$ ).

Les limites d'étude relatives au pH de la solution se situent approximativement entre 5 et 0. La limite supérieure est imposée par la précipitation d'hydroxyde ou de sels basiques, dont la présence à la cathode empêche la formation d'un dépôt métallique homogène. Dans le domaine des pH acides (plus particulièrement à  $pH < 2,0$ ) la présence d'une importante quantité de protons augmente notablement la conductivité de la solution, de telle sorte que la réaction de réduction des ions  $H_3O^+$  l'emporte sur le dépôt de nickel, ainsi qu'en témoignent la diminution très sensible du rendement en métal et l'important dégagement d'hydrogène gazeux, rapidement éliminé par la rotation de la cathode. Bien qu'elle soit beaucoup plus évidente en solution très acide, cette réaction concurrente existe en fait à tous les pH, comme l'atteste l'augmentation systématique de la valeur mesurée du pH de l'électrolyte avant puis après chaque dépôt. La moyenne de ces deux mesures définit l'ordonnée du point représentant le dépôt sur le diagramme.

Comme précisé dans le chapitre précédent, nous caractérisons la variation du pH par sa vitesse d'augmentation exprimée en unité pH par minute de dépôt. Cette vitesse reste typiquement de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  u.pH.mn<sup>-1</sup> dans l'état de référence.

.../...



En ce qui concerne le potentiel cathodique, repéré par rapport à une électrode au calomel saturée en KCl, le domaine de variation est compris entre 690 et 1200 mV/E.C.S.

Comme nous nous en sommes expliqué au paragraphe (III, 1), nous préférons utiliser comme variable la densité de courant partiel minimale  $J_{Ni \min}$  qui est déterminée a posteriori à partir des mesures au profilographe de l'épaisseur de nickel effectivement déposée.

Cette variable est directement proportionnelle à la vitesse de dépôt métallique. Les plus faibles densités de courant sont de l'ordre de  $0,1 \text{ A.dm}^{-2}$ , soit une vitesse normale d'édification du réseau de l'ordre de  $3 \text{ \AA.S}^{-1}$ . En deçà de cette valeur, le dépôt ne se forme plus et le courant cathodique, très faible, se rapporte essentiellement à la réduction des protons.

La limite supérieure voisine de  $30 \text{ A.dm}^{-2}$  ( $10^3 \text{ \AA.S}^{-1}$ ) est imposée par la formation de dendrites, qui croissent très rapidement et provoquent des turbulences dans l'électrolyte.

Pour permettre d'utiles comparaisons avec le diagramme ( $V_c$ , pH) établi antérieurement, nous avons porté en abscisses les valeurs de  $J_{Ni \min}$  sur une échelle logarithmique.

#### IV,2,2 Description du diagramme ( $J_{Ni \min}$ , pH)

La texture de chacun des dépôts ayant servi à établir le diagramme ( $J_{Ni \min}$ , pH) représenté sur la figure (IV,1) a été identifiée à partir de l'analyse de son diffractogramme D.S.

Dans les cas où le seul examen de ce diffractogramme ne permettait pas une conclusion nette (texture multiple par exemple) le dépôt concerné a fait l'objet d'une analyse plus complète comportant la construction de figures de pôles partielles, la mesure des intensités réduites  $R_{hkl}$ , etc... Ainsi de nombreux dépôts possèdent une texture double ou triple au voisinage des frontières entre textures. Pour la clarté du diagramme nous n'avons retenu que la texture majoritaire, définie comme celle possédant le plus haut degré d'orientation préférentielle  $Q_{uvw}$ . Précisons qu'il ne s'agit pas nécessairement de la texture intéressant le plus grand volume de cristallites du dépôt, mais de celle qui modifie le plus radicalement les intensités relatives des raies D.S.

Le diagramme ( $J_{Ni \min}$ , pH) comprend quatre zones où sont respectivement stables les orientations préférentielles  $[110]$ ,  $[211]$ ,  $[100]$  et  $[210]$ . Les frontières entre ces zones sont plus ou moins nettes suivant les cas ; leur position est particulièrement sensible à la plus petite variation des conditions d'électrocristallisation. C'est surtout vrai pour les frontières délimitant le domaine d'existence de la texture  $[211]$ , comme nous le verrons

.../...

en étudiant plus en détail cette orientation. Nous avons d'ailleurs mis à profit la grande instabilité de la frontière  $[211] \rightarrow [100]$  pour vérifier dans une étude préliminaire l'inaptitude d'un diol aliphatique saturé (le butane-diol 1,4) à provoquer des modifications décisives dans la texture des dépôts de nickel (N.SPYRELLIS, 1974). En revanche, l'ammoniaque utilisée pour élever le pH de la solution de Watts a une action très marquée sur cette même frontière, comme nous le verrons plus loin.

Terminons cette description sommaire en soulignant l'importance de l'influence du pH sur la stabilité des textures du nickel. Les deux orientations  $[110]$  et  $[100]$  existent dans tout le domaine de pH, tandis que l'orientation  $[211]$  n'est stable que pour des valeurs suffisamment alcalines et l'orientation  $[210]$  dans des solutions suffisamment acides. Ce fait prouve à lui seul l'inadéquation de la théorie de la germination bidimensionnelle à rendre compte des textures observées, puisque seule la surtension y est prise en considération. Précisons encore qu'il n'existe aucune valeur de pH où l'on puisse retrouver, à surtension croissante, la séquence des textures devant normalement exister pour un métal c.f.c., selon la même théorie.

#### IV.2,3 Comparaison avec le diagramme classique. Textures $[110]^A$ et $[110]^B$

Tel que nous l'avons obtenu, ce diagramme est tout à fait analogue à celui publié pour la première fois par M.FROMENT (1967) et commenté avec plus de détail par G.MAURIN (1970).

La comparaison permet tout d'abord d'identifier la texture  $[110]$  qui s'impose aux vitesses de dépôt les plus faibles comme étant la texture  $[110]^A$  décrite dans ces deux références. Le mode d'organisation particulier de cette orientation sera rappelé dans la section (IV,3).

Dans le groupe homogène de dépôts ayant servi à l'établissement de notre diagramme, nous n'avons cependant pas pu mettre en évidence la texture  $[110]^B$  signalée par les mêmes auteurs comme stable aux potentiels cathodiques les plus élevés. Cette zone, nous l'avons dit, n'est guère commode à explorer, du fait de la formation précoce de dendrites. Dans les expériences citées, au contraire, les conditions hydrodynamiques sont définies de manière très rudimentaire (agitateur à palettes) et entretiennent une convection moins importante, ce qui retarde la cristallisation sous forme dendritique. Signalons également que dans une série d'expériences préliminaires effectuées à pH 4,5, avec des densités de courant total de l'ordre de  $50 \text{ A.dm}^{-2}$ , nous avons effectivement obtenu - dans des conditions d'agitation très réduite -

des dépôts possédant des textures  $[110^B]$  très bien organisées, avec des degrés d'orientation préférentielle atteignant 800 (J.AMBLARD, 1971). Ces remarques nous conduisent à penser que la stabilité de l'orientation  $[110^B]$  est probablement tributaire d'une limitation de la vitesse de dépôt métallique par le transport des ions  $Ni^{2+}$  à la cathode.

Une autre différence entre les deux diagrammes concerne le domaine d'existence de la texture  $[100]$ , limitée selon le diagramme classique aux valeurs du  $pH > 2$ , et que nous observons pour notre part jusqu'à  $pH 0$ .

Ce fait peut très bien lui aussi résulter de la différence des conditions hydrodynamiques dans les deux groupes d'études.

Rappelons qu'à  $pH < 2$  une importante quantité d'hydrogène gazeux est formé à la cathode. Il est beaucoup plus efficacement éliminé dans notre cas par la rotation rapide de l'électrode (2000 RPM) que dans l'étude antérieure citée. L'extension du domaine de la texture  $[100]$  qui en résulte est cohérente avec les conclusions que nous tirons dans la section (IV,3) sur les conditions de stabilité des deux orientations  $[210]$  et  $[100]$ .

#### IV,2,4 Influence de l'ammoniaque

Partant de la remarque énoncée plus haut, selon laquelle les électrolytes utilisés à  $pH > 2,5$  contenaient nécessairement de l'ammoniaque, nous nous sommes demandé dans quelle mesure la stabilité de la texture  $[211]$  pouvait dépendre de la présence dans l'électrolyte des ions  $NH_4^+$ .

Nous avons donc provoqué l'alcalinisation d'une solution de Watts naturelle par une électrolyse prolongée et effectué une série de dépôts dans cette solution exempte d'ions étrangers. Les résultats montrent que, dans ces conditions, le domaine de stabilité de l'orientation  $[211]$  est élargi. La frontière  $[211] \rightarrow [100]$  est en particulier déplacée de plus d'une unité vers les  $pH$  plus acides, dans le sens indiqué par la flèche sur le diagramme de la figure (IV,1), où la nouvelle frontière est matérialisée par un trait interrompu.

A la suite de cette constatation, nous avons systématiquement vérifié si l'ammoniaque avait un effet aussi marqué sur les autres textures. Nous n'avons pas observé d'autres modifications de frontière dans le diagramme ( $J_{Ni \text{ min.}}$ ,  $pH$ ), pas plus qu'une influence décisive sur la perfection des orientations  $[110^A]$  ou  $[100]$  existant dans tout le domaine de  $pH$ .

Par contre les orientations  $[210]$  sont nettement moins dispersées en présence d'ammoniaque, comme nous le verrons au paragraphe (IV,3,4).

Au total, l'effet des ions  $NH_4^+$  semble donc être essentiellement limité aux deux seules textures  $[211]$  et  $[210]$  dont l'existence est étroitement tributaire du  $pH$  de l'électrolyte.



#### IV,2,5 Rendement local minimum $\rho_{\min}$

Nous avons défini avec précision ce paramètre au paragraphe (III,3,3) en insistant sur la différence entre ce rendement *local* représentant le quotient de l'épaisseur minimale effective du dépôt à l'épaisseur moyenne théorique, et le rendement cathodique  $\rho_F$  qui est seul généralement pris en considération. Le rendement local minimum  $\rho_{\min}$  mesure également le quotient du paramètre  $J_{Ni \min}$  à la densité moyenne du courant total  $J_{tot}$ . Il s'agit donc d'une donnée complémentaire importante qui permet de calculer pour chaque valeur de l'abscisse  $J_{Ni \min}$  sur tous nos diagrammes de texture la valeur du courant d'électrolyse traversant la cellule.

Nous avons mesuré systématiquement l'évolution de  $\rho_{\min}$  en fonction de  $J_{Ni}$  à divers pH. Les résultats sont regroupés sur la figure (IV,2) sous forme de courbes moyennes paramétrées en fonction du pH.

On constate sur ces courbes que le rendement local minimum est peu affecté par une variation du potentiel cathodique (ou de  $J_{Ni \min}$ ). Ce comportement résulte principalement de la compensation intervenant aux potentiels les plus faibles entre la chute du rendement faradique  $\rho_F$  et l'amélioration simultanée de la distribution de métal sur la cathode.

Le rendement  $\rho_{\min}$  manifeste par contre une nette évolution en fonction du pH et notamment dans les solutions à  $pH \leq 1,5$ . La cause essentielle de cette variation est la diminution progressive du rendement faradique  $\rho_F$  lorsqu'on va vers les pH les plus acides, ce qui nous confirme que la réaction cathodique prépondérante n'est plus dans ces conditions le dépôt de métal mais bien la décharge de l'hydrogène.

#### IV,2,6 Longueurs de fibres moyennes des dépôts texturés

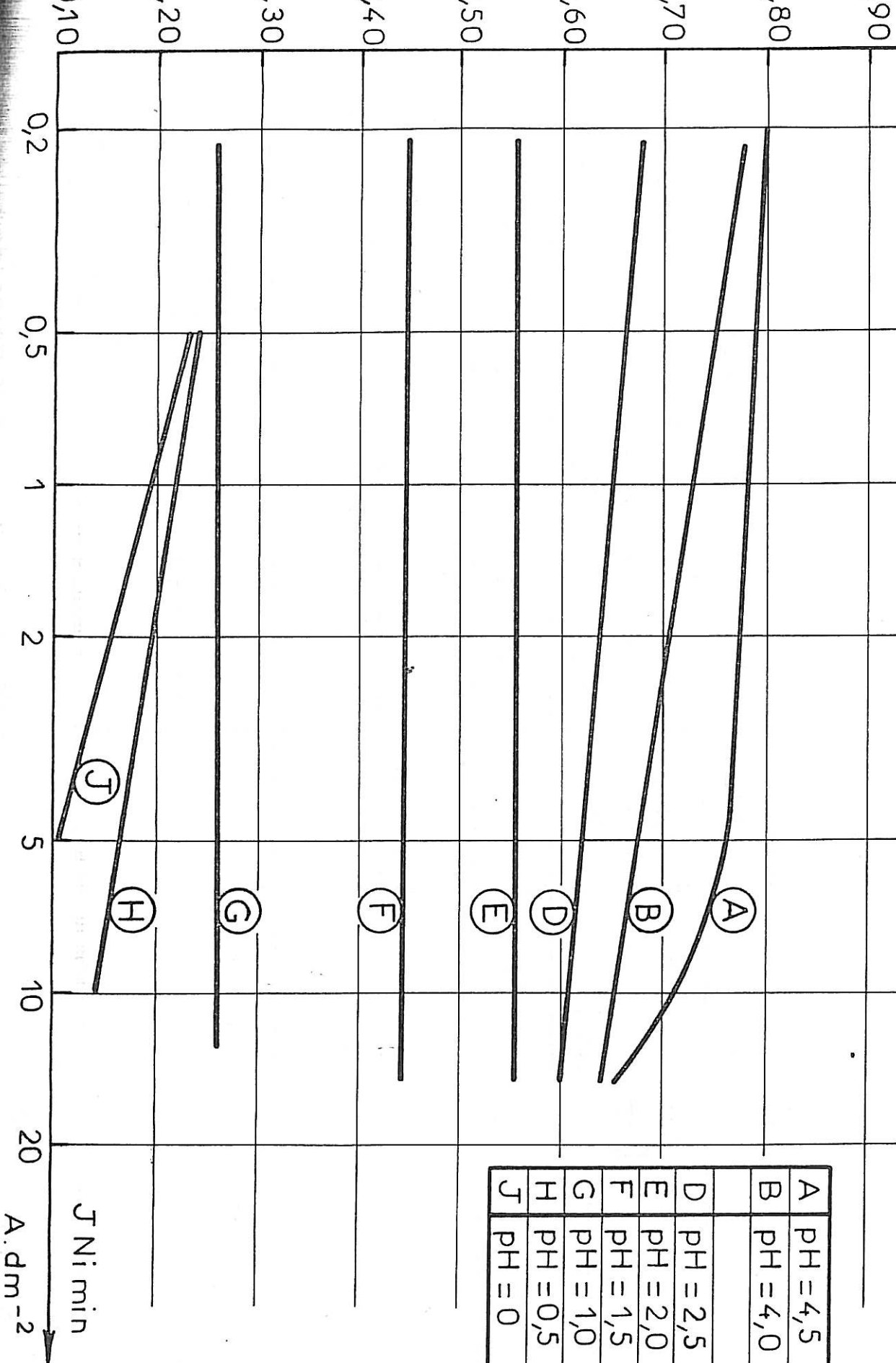
Nous avons émis au paragraphe (II,3,5) les indispensables réserves sur la validité des estimations de dimensions moyennes des cristallites dans le sens du champ électrique (longueurs de fibres), telles qu'on peut les obtenir par l'étude de l'élargissement des raies de texture des diffractogrammes D.S..

S'il paraît hasardeux d'accorder une confiance excessive aux valeurs ainsi trouvées, il n'en reste pas moins que l'on peut tirer des informations intéressantes, à partir de la comparaison des largeurs intégrales mesurées à l'échelle de référence établie dans le tableau (II,14).

Nous avons donc mesuré de façon systématique les largeurs intégrales  $\beta_{uvw}$  des raies de texture de tous les dépôts présentant une texture  $[uvw]$  donnée, et ceci pour les quatre orientations préférentielles du diagramme ( $J_{Ni \min}$  pH). Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau (IV,3) dans



Arendement local minimum  $\rho_{\min}$



A	pH = 4,5
B	pH = 4,0
D	pH = 2,5
E	pH = 2,0
F	pH = 1,5
G	pH = 1,0
H	pH = 0,5
J	pH = 0

$J_{Ni\ min}$   
A. dm<sup>-2</sup>

	raies (hkl)	200	220	400	420	422
ÉTALONS	échantillon recuit	0,147	0,160	0,174	0,185	0,190
	Ni [I]	0,182	0,200	0,220	0,230	0,240
	Ni [II]	0,234	0,280	0,340	0,370	0,400
DÉPÔTS TEXTURÉS	[100]	0,160 <sub>a</sub> 0,210	—	0,182 <sub>a</sub> 0,280	—	—
	[110]	—	0,200 <sub>a</sub> 0,340	—	—	—
	[210]	—	—	—	0,280 <sub>a</sub> 0,370	—
	[211]	—	—	—	—	0,210 <sub>a</sub> 0,265

Tableau (IV,3) — Largeurs intégrales (en degrés 2θ) des raies de texture des dépôts de nickel préparés en solution de Watts.  
 Comparaison avec les résultats des échantillons étalons.

lequel nous avons également rappelé les éléments de comparaison que constituent les résultats des mêmes mesures pour nos trois étalons de référence désorientés, ainsi que pour un échantillon de nickel recuit à cristallites de très grandes dimensions.

L'examen de ce tableau permet les constatations suivantes :

- Les dépôts d'orientation  $[100]$  et  $[211]$  ont, dans l'ensemble, les fibres les plus longues. Les largeurs intégrales correspondantes sont en effet groupées autour des valeurs concernant l'échantillon de référence Ni[I]. On peut donc estimer à plus de 500 Å dans tous les cas l'extension des domaines de diffraction cohérente dans une direction normale au plan du dépôt. Ce résultat est à rapprocher des mesures qu'il est possible d'obtenir au microscope électronique (gardant à l'esprit que les micrographies électroniques fournissent le plus souvent des dimensions *latérales* des *grains* du dépôt), à partir desquelles il apparaît que ces deux textures sont formées des cristaux les mieux développés. Les stéréomicrographies présentées dans la section (IV,3) illustrent ce comportement. La description très classique de la structure colonnaire des dépôts de nickel témoigne par ailleurs de l'existence de fibres longues, souvent développées dans toute l'épaisseur des dépôts. Il est nécessaire de préciser toutefois que la notion de fibre au sens commun est beaucoup moins restrictive que dans notre définition, où l'on suppose conservée la perfection cristalline tout au long de la fibre.

On ne s'étonnera donc pas de la disparité entre l'épaisseur moyenne des dépôts étudiés (50  $\mu$  environ) et la dimension *minimale* de cohérence trouvée (500 Å) pour les dépôts d'orientation  $[100]$  et  $[211]$ . Enfin, compte tenu des remarques faites en (II,3,5) à propos de la précision des estimations que l'on peut tirer des élargissements de raies, il est hors de question d'indiquer une valeur sérieuse de la dimension *maximale* des longueurs de fibres de ces mêmes dépôts. Le rapprochement des résultats concernant les dépôts les mieux formés et de ceux relatifs à l'échantillon recuit suggère cependant un ordre de grandeur plausible voisin de un micron.

- En ce qui concerne les dépôts d'orientation  $[110^A]$  et  $[210]$ , le même tableau indique des longueurs de fibres nettement plus réduites et généralement comprises entre celles des échantillons étalons Ni[I] et Ni[II]. Les estimations fournissent pour ces deux textures des dimensions *moyennes* voisines de 500 Å, avec une dispersion plus importante des résultats dans le cas de l'orientation  $[110^A]$ . On retiendra typiquement des valeurs comprises entre 300 et 700 Å pour tous les dépôts de cette orientation, et des valeurs échelonnées de 350 à 650 Å pour l'ensemble des dépôts d'orientation  $[210]$ .

#### IV,3) ANALYSE DETAILLEE DES TEXTURES $[110^A]$ , $[211]$ , $[100]$ et $[210]$

Parmi les dépôts ayant servi à établir le diagramme de textures de la figure (IV,1) nous avons sélectionné ceux dont les caractéristiques nous paraissaient justifier une étude plus complète. Le choix s'est opéré principalement sur des critères d'épaisseur (rappelons que celle-ci est mesurée a posteriori, et que c'est à partir de la valeur déterminée que nous calculons les paramètres  $J_{Ni\ min}$  et  $\rho_{min}$ ) et aussi - bien entendu - sur des exigences accrues concernant la définition des paramètres de l'électrolyse.

##### IV,3,1 Texture $[110^A]$

Nous donnons dans le premier paragraphe la description détaillée des diverses étapes de la préparation et de l'analyse diffractométrique d'un dépôt de nickel d'orientation  $[110^A]$ . Cet exemple illustre de façon concrète les considérations développées dans les deux chapitres précédents. Il offre également l'image d'une orientation préférentielle particulièrement bien marquée.

Nous indiquerons dans un deuxième paragraphe les caractéristiques générales des dépôts de cette orientation.

##### IV,3,1,1 Etude détaillée du dépôt n°1

Le dépôt choisi comme premier exemple a été obtenu à un potentiel cathodique corrigé ( $V_c$ ) de 750 mV/ECS, à partir d'un électrolyte exempt de toute addition (solution de Watts naturelle) travaillant à un pH moyen de 2,45. Le tableau (IV,4a) précise les valeurs des différents paramètres contrôlés lors de sa préparation.

Avec une épaisseur très homogène (coefficient 105), ce dépôt se prête particulièrement bien à une analyse diffractométrique. Son diffractogramme D.S. ne comporte pratiquement qu'une seule raie (220), les autres émergent peu du fond continu. Nous avons groupé dans le tableau (IV,4b) les résultats numériques de l'exploitation de ce diffractogramme. La première colonne -où sont portées les intensités des pics après soustraction du fond continu- est équivalente à la simple lecture du spectre. Dans la deuxième colonne sont consignées les intensités intégrées des raies. Ces intensités ne sont directement comparables qu'après normalisation ; on obtient alors les intensités réduites  $R_{hkl}$  définies au paragraphe (II,3,1). Enfin la quatrième colonne indique les valeurs des largeurs de raies, exprimées

POTENTIEL CATHODIQUE	contrôle 800 mV/E.C.S. corrigé 750 mV/E.C.S.
ELECTROLYTE	Watts naturel sans addition
pH	initial 2,30 final 2,60 variation $\sim 3.10^{-4}$ upH/mn
temps de préparation	960 minutes
épaisseur effective	minimum 63 $\mu$ maximum 66 $\mu$
COURANT	initial 37 mA final 40 mA
DENSITE DE COURANT (A. dm <sup>-2</sup> )	total initial $J_{Tot} = 0,52$ partiel minimum $J_{Ni\ min} = 0,33$
rendement local minimum vitesse de croissance	$\rho_{min} = 0,635$ $11 \text{ \AA} \cdot s^{-1}$
AUTRES PARAMETRES	température 50°C agitation $\Omega = 2000$ RPM

Tableau(IV,4 a) - Paramètres contrôlés lors de la préparation du dépôt n°1.

(hkl)	intensité des pics	intensités intégrées $I_{hkl}$	intensités réduites $R_{hkl}$	largeur des raies ( $2\theta$ )
111	220	14,7	0,05	0,204
200	—	6,0	0,05	0,260
220	7700	1160	15,50	0,210
311	190	20,3	0,26	0,242
222	—	1,2	0,06	—
400	—	—	—	—
331	150	18,5	0,84	0,290
420	—	4,7	0,25	0,290
422	—	—	—	—

Tableau(IV,4 b) - Exploitation numérique du diffractogramme p.s. du dépôt n°1.





en degrés 20. La valeur trouvée pour la raie de texture (220) est très proche de celle de l'étalon de référence Ni  $\overline{1}$ , ce qui indique des longueurs de fibres assez importantes, de l'ordre de 700 Å en moyenne.

L'étude complète des intensités réduites de la troisième colonne doit être faite en consultant le tableau des angles (II,14) permettant de prévoir les effets de pseudotexture dans le cas d'une orientation  $\overline{110}$  dispersée.

Ce tableau montre que la raie (200) n'est pas concernée par l'orientation  $\overline{110}$ , pour autant que  $\sigma_{110}$  soit  $< 15^\circ$ . On déduit donc, de l'intensité réduite de cette raie, la fraction  $t_{\text{désor}}$  des cristallites désorientés, selon la formule [2,15] :

$$t_{\text{désor}} \leq R_{200}, \text{ donc } \leq 5\%$$

Ce résultat signifie que plus de 95% des cristallites du dépôt n°1 sont engagés dans une orientation préférentielle. En supposant que la seule composante de texture soit  $\overline{110}$ , on peut chercher ensuite une valeur par excès de la dispersion  $\sigma_{110}$ , une fois déterminé le degré d'orientation préférentielle  $Q_{110}$ . D'après [2,30], celui-ci vaut  $6 R_{220}$  soit  $\sim 93$ . Et, compte tenu de [2,31], on calcule  $\sigma_{110} \leq 5,5^\circ$ .

En reprenant l'examen du tableau (IV,4b), on constate que les valeurs  $R_{331}$  et, à un moindre degré,  $R_{420}$  et  $R_{311}$  sont nettement plus grandes que  $t_{\text{désor}}$ . Ceci s'explique, toujours au moyen du tableau d'angles (II,14), en raison d'un effet de pseudotexture affectant d'abord la raie (331), puis la raie (420). Cette explication ne vaut pas pour la raie (311), puisque l'angle entre les plans (311) et (110) est suffisamment grand ( $31,5^\circ$ ) pour mettre cette raie à l'abri d'un tel effet. On peut toutefois supposer l'existence de macles inclinées, induisant une composante additionnelle  $\overline{411}$ , et par suite un effet de pseudotexture  $\overline{311}$ , puisque ces deux directions ne sont qu'à  $5,8^\circ$  l'une de l'autre. On pourrait alternativement penser que cette pseudotexture  $\overline{311}$  est due à une faible composante  $\overline{211}$  dispersée, mais l'intensité (très faible, non mesurable) de la raie (422) n'autorise pas une telle conclusion.

Nous avons ensuite construit la figure de pôles (220) partielle du même dépôt, puis corrigé cette figure de pôles expérimentale en utilisant le facteur de correction correspondant à l'échantillon Ni  $\overline{1}$ . La figure (IV,5) montre l'allure de la distribution des pôles (220) avant et après correction. Nous sommes maintenant en mesure de vérifier si cette distribution est gaussienne en la reportant sur un diagramme  $[\psi^2, \log D(\psi)]$ . La figure (IV,6) montre que les points s'alignent sur deux droites, ce qui permet de décomposer

la distribution polaire trouvée en une combinaison linéaire de deux gaussiennes pures, comme prévu au paragraphe (II,4,3).

Le calcul fournit successivement  $\alpha_2 = 0,84$  donc  $\alpha_1 = 0,16$  ; puis  $\sigma_2 \sim 5,06^\circ$  et  $\sigma_1 \sim 2,39^\circ$  soit une dispersion moyenne  $\langle \sigma \rangle \sim 4,75^\circ$ .

On trouve ainsi une valeur légèrement inférieure à l'estimation donnée plus haut. La valeur de  $t_{110}$  calculée à partir de ce résultat selon [2,28] indique un volume relatif de 63% de cristallites avec l'orientation  $[110]$ , ce qui représente un écart notable avec notre estimation de 95%. Il n'est pas concevable d'attribuer cet écart à la seule composante de macle  $[411]$ , parce qu'alors l'effet de pseudotexture  $[311]$  serait très important. Il est beaucoup plus probable que certains des cristallites  $[110]$  ont des fibres assez longues pour qu'une partie de l'intensité (220) soit perdue par extinction. Par suite, la valeur de  $R_{220}$  est sous-estimée, de même que celle de  $t_{110}$  calculée à partir d'elle.

Compte tenu de cette remarque, il est possible de corriger approximativement le degré d'orientation préférentielle  $Q_{110}$  de cet effet d'extinction. En supposant une valeur assez plausible de  $t_{110} \sim 90\%$  et conservant  $\sigma_{110} = 4,75^\circ$  la formule [2,28] donne  $Q_{110} \sim 130$ .

A partir de l'analyse diffractométrique de l'exemple proposé on peut ainsi se faire une idée précise de la texture du dépôt n°1 : celui-ci est probablement constitué de cristallites de dimensions assez disparates. En effet la longueur de fibre mesurée (700 Å) ne constitue somme toute qu'une valeur *moyenne*, et l'importance des phénomènes d'extinction laisse supposer que certains cristallites mieux orientés ont des fibres beaucoup plus longues. Cette idée est cohérente avec l'observation de deux lois de dispersion dans la distribution  $D(\Psi)$  de la figure (IV,6). Les fibres les plus longues correspondraient alors au mode le moins dispersé d'écart-type  $\sigma_1$ .

#### IV,3,1,2 Caractéristiques générales

Avec un degré d'orientation préférentiel

$Q_{110}$  voisin de 100, le dépôt n°1 analysé ci-dessus représente un cas de texture  $[110]^A$  particulièrement bien définie. En règle générale les dépôts préparés dans le même domaine de texture sont notablement moins bien organisés ( $5 < Q_{110} < 50$  environ). Par suite de la très faible vitesse de cristallisation (de 3 à 30 Å.S<sup>-1</sup> pour tout le domaine) les temps de dépôts sont extrêmement longs avant d'obtenir une épaisseur suffisante pour l'analyse diffractométrique. Nous disposons donc relativement de moins de données pour étudier la variation de la perfection de cette texture, surtout en fonction du

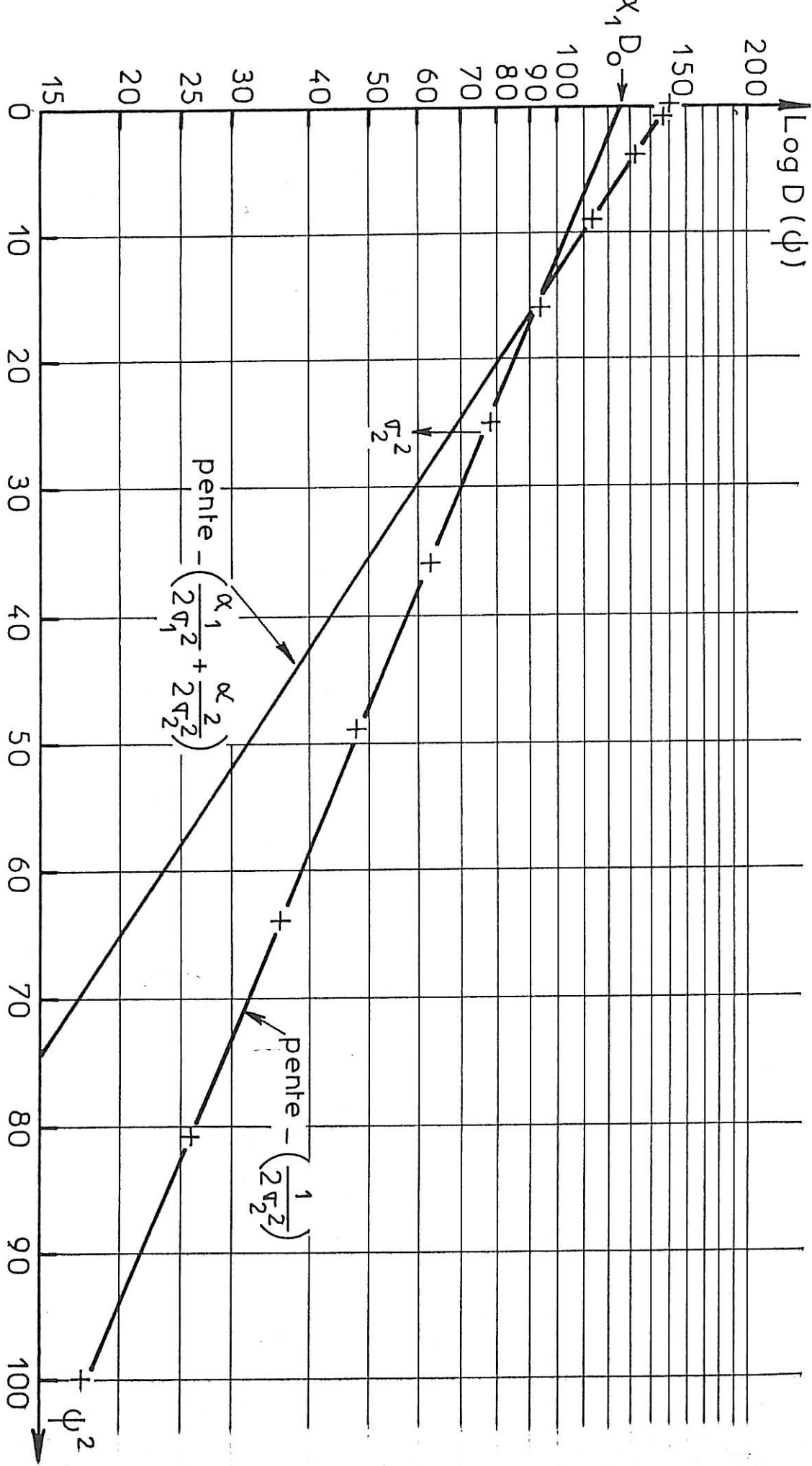
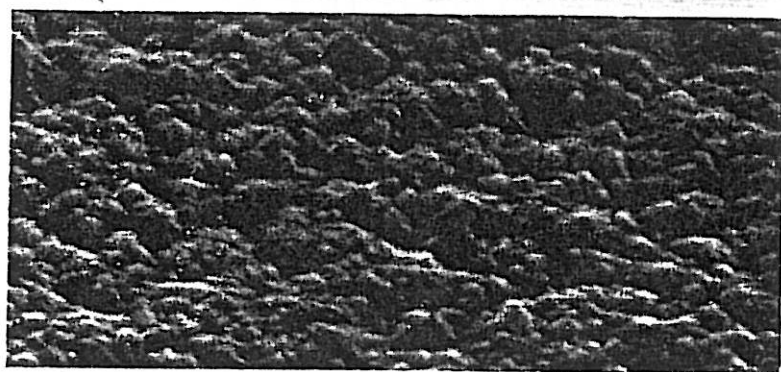


Fig. (IV, 6) - Décomposition d'une distribution polaire (220) en deux modes gaussiens.

0 10 20 30 MICRONS



a

$[110^A]$

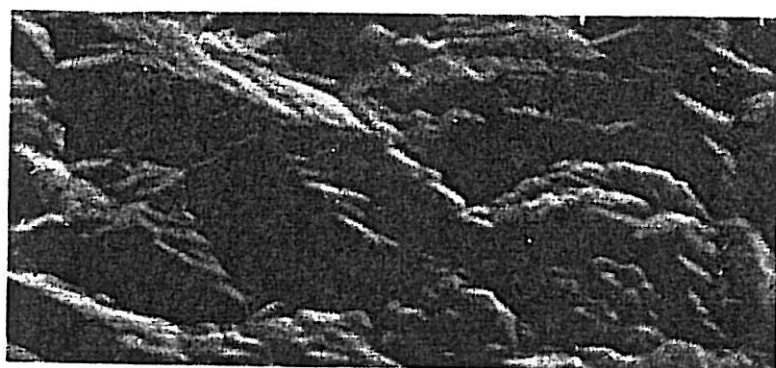


b



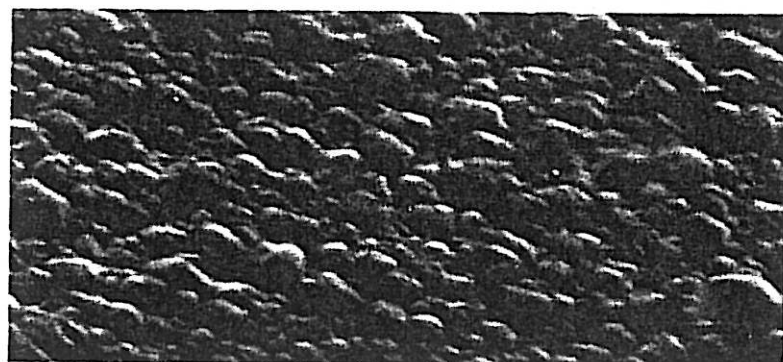
c

$[211]$



d

$[100]$



e

$[210]$

PLANCHE (IV, 7) - Stéréomicrographies électronique  
de dépôts diversement texturés

potentiel cathodique où le domaine de stabilité est plutôt étroit. L'étude en fonction du pH paraît a priori plus simple, dans la mesure où la texture existe à tous les pH compris entre 5 et 0. Les résultats montrent que les plus grandes valeurs de  $Q_{110}$  (20 à 50) concernent les dépôts préparés aux pH acides, tandis que ceux préparés à  $pH \geq 3,5$  ont des perfections beaucoup plus réduites (5 à 10). Il est vrai que dans ce dernier cas les dépôts ont toujours une texture double  $[110^A] + [211]$ , ce qui entraîne une perturbation mutuelle de leurs deux composantes. Ce comportement des textures à plusieurs composantes n'est d'ailleurs pas particulier aux deux orientations  $[110^A]$  et  $[211]$ ; nous l'avons observé à toutes les frontières entre les différents domaines du diagramme ( $J_{Ni\ min}$ , pH).

Pour terminer la description de la texture  $[110^A]$ , il faut rappeler le mode d'organisation spécifique des cristallites dans cette orientation. Ce mode a été déterminé par des observations conduites essentiellement en microscopie et microdiffraction électroniques (H.SCHLÖTTERER, 1964b ; M.FROMENT, 1967 et 1968 ; G.MAURIN, 1970). Ces observations montrent que chaque cristallite contient des plans de macle verticaux, soit groupés en parallèle, soit disposés en faisceau autour d'une direction  $[110]$  commune ; cet arrangement lui confère dans le premier cas une symétrie apparente d'ordre 2, analogue à celle des cristallites  $[211]$ , et dans le second une symétrie globale quinaire. Dans tous les cas il a été démontré (M.FROMENT, 1968 et G.MAURIN, 1970) que l'émergence de ces plans de macle constituait des sites préférentiels pour la croissance ultérieure voire la redissolution du métal. Le même type d'organisation est à l'origine de la croissance dendritique de nombreux dépôts électrolytiques ; il n'est donc pas excessif de considérer les dépôts de nickel de texture  $[110^A]$  comme étant constitués d'un assemblage compact de dendrites.

On vérifie à partir de ce premier exemple, l'assertion selon laquelle une texture obtenue par électrocristallisation résulte d'un mode de croissance particulier. Celui-ci détermine, non seulement l'orientation préférentielle des grains concernés mais aussi leur morphogenèse, de laquelle dépendra en définitive de nombreuses propriétés du dépôt.

La stéréomicrographie électronique de la planche (IV,7a) illustre l'allure typique de la morphologie superficielle d'un dépôt d'orientation  $[110^A]$ . Rappelons que dans la majeure partie des cas le microrelief de ces dépôts est constitué par des facettes de type  $\{111\}$ .



#### IV,3,2 Texture [211]

A la différence de la précédente, l'orientation [211] n'est stable qu'à des pH suffisamment élevés. Cette importante distinction étant faite, les deux orientations [110] et [211] présentent plutôt des analogies. Avant d'exposer nos résultats, il nous semble toutefois utile de rappeler un certain nombre de particularités d'ordre radiocristallographique concernant l'orientation [211].

##### IV,3,2,1 Difficultés d'identification

Ces difficultés expliquent les très fréquentes erreurs commises à propos de la texture [211].

- La raie de texture (422) arrive en neuvième position dans le spectre du nickel. Elle est d'intensité relativement faible (4,25% de  $I^{\circ}_{111}$  pour un étalon désorienté) et on ne pourra l'observer qu'avec un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda < 1,4 \text{ \AA}$  environ, comme établi au paragraphe (II,2,5) : d'où notre choix d'une anticathode de molybdène.
- Elle est accompagnée d'une pseudotexture [311] dès que  $\sigma_{211}$  dépasse une valeur de  $3^{\circ}$ . On a d'autant plus de raisons d'identifier alors la texture comme étant d'axe [311] que la raie correspondante est la quatrième du spectre (28,2% de  $I^{\circ}_{111}$ ), beaucoup plus facilement accessible dans les montages classiques de diffractométrie (anticathode de Cu, par exemple). Nous avons indiqué en (II,2,5) les moyens d'effectuer une identification correcte. Nous reviendrons en détail sur le problème de la pseudotexture [311] dans la section (IV,4), à propos du butyne-diol.
- La multiplicité des plans (422) est de 12, alors que pour les deux textures voisines [110] et [100] du diagramme ( $J_{Ni \text{ min. pH}}$ ) elle est respectivement de 6 et 3. Aux frontières du domaine [211], où les dépôts ont deux composantes de texture, il est donc respectivement 2 et 4 fois plus facile d'identifier l'orientation de manière erronée. D'autant plus que les raies de textures (220) et (200) des deux autres composantes possibles sont des raies proches très intenses (resp. 27,4% et 47,8% de  $I^{\circ}_{111}$ ). Voir à ce propos les paragraphes (II,2,5) et (II,4,4).
- Enfin nous avons mentionné en (II,6,2) la question de la raie supplémentaire 1/3 (422), identifiée à tort comme provenant d'une phase de nickel hexagonal (L.YANG, 1950). L'observation, par diffractométrie de rayons X, de cette raie trahissant l'existence de macles verticales semble être liée à un minimum de perfection de la texture. Nous l'avons pour notre part distinguée dans tous les cas où le degré d'orientation préférentielle  $Q_{211}$  était supérieur à 100. Un exemple concret en sera donné dans la section (IV,4).



#### IV,3,2,2 Caractéristiques générales

Préparés à des potentiels cathodiques très voisins de 820 mV/ECS, les dépôts  $[211]$  ont des vitesses de croissance encore faibles, échelonnées de 35 à 100  $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$  à pH 4,5 par exemple. Ils ont des fibres très longues (500 à  $10^4$   $\text{\AA}$  environ) et des textures beaucoup plus parfaites ( $50 < Q_{211} < 300$ ) que les dépôts  $[110^A]$ .

Une étude de la variation de  $Q_{211}$  en fonction de  $J_{\text{Ni min}}$  (ou  $V_c$ ) n'est pas possible dans la mesure où le domaine  $[211]$  est relativement étroit d'une part, et où la coexistence de deux textures dans un dépôt préparé au voisinage d'une frontière diminue la signification d'une telle étude d'autre part. Il faut remarquer toutefois qu'à la frontière  $[110^A] \rightarrow [211]$ , on a généralement une texture  $[110^A]$  très dispersée et une texture  $[211]$  beaucoup plus fine ( $\sigma_{211} < \sigma_{110}$ ) ; c'est l'inverse qui se produit à la frontière  $[211] \rightarrow [100]$  où l'on observe ( $\sigma_{100} < \sigma_{211}$ ). Dans l'intervalle - très limité autour d'une valeur  $J_{\text{Ni min}} \sim 1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  - nous disposons d'une plage trop restreinte pour tirer de conclusion.

En ce qui concerne le pH, le domaine de stabilité est également assez réduit. Le problème se complique ici de l'influence - déjà signalée - de l'ammoniaque utilisée pour ajuster ce paramètre sur la position même de la frontière  $[211] \rightarrow [100]$ . En fait cette influence représente le trait vraiment saillant de l'étude de cette orientation. Nous y reviendrons donc en détail dans le paragraphe suivant.

L'organisation des cristallites  $[211]$  a été décrite avec beaucoup de soin par G. MAURIN (1966a, 1970). Ceux-ci sont constitués par des édifices maclés à symétrie binaire, limités par des faces  $\{111\}$ . Les dièdres ou pyramides caractéristiques de cet arrangement contiennent tous un groupement central en nombre impair de plans de macle verticaux, responsables de la croissance rapide dans la direction  $[211]$ . Ici encore, l'étroite parenté de ce mode d'organisation avec celui de nombreux dendrites de même orientation justifie l'assimilation des dépôts de nickel de texture  $[211]$  à un faisceau compact de dendrites. C'est l'existence, au centre de chaque cristallite, de ces plans de macle  $(\bar{1}11)$  qui est à l'origine de la raie supplémentaire 1/3 (422) (H. SCHLÖTTERER, 1964b). Tous les résultats de la littérature, naguère attribués à la phase hexagonale du nickel, sont donc à mettre dorénavant à l'actif de l'orientation  $[211]$ . On notera que les dépôts de cette texture incorporent beaucoup plus d'hydrogène que les autres (L. YANG, 1950), et que la stabilité de l'orientation semble liée à la présence dans l'électrolyte des ions  $\text{Cl}^-$  (B.C. BANERJEE, 1959 a et b).

#### IV,3,2,3 Rôle de l'ammoniaque

Le diagramme de textures ( $J_{Ni\ min}$ , pH) de la figure (IV,1) montre de manière schématique le déplacement de la frontière  $[211] \rightarrow [100]$  provoqué par l'absence d'ammoniaque dans la solution d'électrolyse, aux valeurs de pH ( $\geq 2,5$ ) où celle-ci en contient normalement. Il ressort de cette première constatation que la présence des ions  $NH_4^+$  doit inhiber de quelque manière le mode de croissance  $[211]$ , au profit de l'orientation  $[100]$ . Dans le but de chercher si les ions  $NH_4^+$  avaient une influence spécifique sur la texture  $[211]$ , nous avons dans un premier temps comparé deux dépôts obtenus dans les conditions normales de travail. Ces conditions sont précisées dans le tableau (IV,8). Le premier dépôt (exemple n°2) a été préparé dans les circonstances les plus classiques conduisant à la texture  $[211]$ , c'est-à-dire dans une solution contenant le minimum d'ammoniaque pure (quelques gouttes) pour ajuster le pH à la valeur usuelle de 4,5. Le second (exemple n°3) provient d'une solution naturelle, de pH voisin de 2,5, n'ayant subi aucune addition. En dépit de cette double différence de pH et de composition, les deux échantillons ont des orientations préférentielles très comparables, avec des dispersions faibles ( $\sigma_{211} \sim 3,2^\circ$ ) et des degrés d'orientation très élevés ( $Q_{211} \sim 300$ ). On notera toutefois que le dépôt n°3 a des fibres plus longues et une fraction désorientée plus réduite.

A cela près, il semble que la présence d'ammoniaque dans l'électrolyte joue un rôle comparable à une simple acidification de celui-ci. Compte tenu de la valeur toujours plus alcaline du pH du catholyte, on pourrait attribuer cet effet au rôle tampon du couple  $NH_4^+/NH_3$ , dont le  $pK_A$  est très proche de celui de l'acide borique.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à caractériser l'influence des ions  $NH_4^+$  de manière plus précise, en comparant cette fois la texture de deux autres dépôts préparés à un pH sensiblement identique, dans des conditions ne différant que par la composition de la solution. Ces conditions sont également indiquées dans le tableau (IV,8). Il est utile de remarquer que pour ces deux exemples nous sortons de l'état de référence des textures, puisque le premier dépôt (exemple n°4) a été obtenu dans une solution de Watts naturelle dont nous avons laissé le pH augmenter jusqu'à 4,2 par une électrolyse prolongée ; tandis que le deuxième (exemple n°5) a été préparé dans une solution délibérément saturée en ammoniaque (il y a en effet précipitation précoce du sel double  $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$ , peu soluble à  $50^\circ C$ ), pour tenter de mettre en évidence de façon plus claire l'effet des ions ammonium. Après addition de 50 ml d'ammoniaque ( $d=0,92$ ) le pH a été rétabli à 4,5 par addition de 20 ml d'acide sulfurique ( $d=1,84$ ).

n° dépôt	2	3	4	5
potentiel cathodique $V_c$ (mV/E.C.S.)	810	815	815	810
densité de courant $J_{tot}$ (A.dm <sup>-2</sup> )	1,7	1,8	1,7	1,9
pH	4,5	2,5	4,2	4,5
vitesse de variation (10 <sup>-4</sup> u.pH.mn <sup>-1</sup> )	2,1	6,7	3,3	10
épaisseur minimale ( $\mu$ )	75	57	75	78
vitesse de croissance ( $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ )	44	32	42	43
$J_{Ni \text{ min}}$ A.dm <sup>-2</sup>	1,30	0,95	1,25	1,30
rendement local minimum $\rho_{min}$	0,76	0,53	0,74	0,68

dispersion $\varphi_{211}$ (degrés)	3,2 ± 0,1	3,2 ± 0,1	3,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1
largeur intégrale $\beta_i$ (422)	0,266	0,208	0,232	0,240
degré d'orientation préférentielle $\rho_{211}$	290	310	205	370
fraction désorientée $t_{désor}$	10%	3%	DÉPÔTS EFFECTUÉS DANS DES CONDITIONS PARTICULIÈRES DE COMPOSITION	

composition de l'électrolyte	NH <sub>4</sub> OH (qq gouttes)	Watts naturel	Watts naturel	NH <sub>4</sub> OH (saturation)
------------------------------	---------------------------------	---------------	---------------	---------------------------------

Tableau(IV, 8) – Exemples illustrant l'influence de l'ammoniaque sur la texture [211]

Le tableau (IV,8) montre que cette fois la texture des deux dépôts est nettement différente. Il est intéressant de noter que l'orientation préférentielle la mieux définie correspond au dépôt n°5, c'est-à-dire à celui obtenu en présence d'ions  $\text{NH}_4^+$  : on ne peut donc plus, à proprement parler, dire que la présence de ces ions *inhibe* la texture  $[211]$ .

En outre, la comparaison des dépôts n°3 et 4 montre qu'une élévation du pH moyen de la solution de Watts *naturelle* entraîne une plus grande dispersion de l'orientation. On peut attribuer ce fait à la précipitation - plus importante dans le second cas - d'hydroxyde ou de sels basiques dans le catholyte, ayant pour conséquence de perturber la cristallisation. On peut expliquer du même fait l'intervention favorable de l'ammoniaque, susceptible de redissoudre l'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  par formation de complexes.

Il reste cependant une sorte de contradiction entre la perturbation occasionnée dans les dépôts d'orientation  $[211]$  par une augmentation du pH de l'électrolyte et le fait que cette texture ne soit stable qu'à des valeurs suffisamment alcalines de ce paramètre.

On trouvera sur la planche (IV,7) des stéréomicrographies électroniques (respectivement b et c) illustrant la morphologie superficielle caractéristique des dépôts d'orientation  $[211]$ , dans le cas des exemples n°3 et 5 traités dans ce paragraphe. Il est remarquable d'y constater que les dépôts  $[211]$  présentent de très loin le faciès le plus régulier.

#### IV,3,3 Texture $[100]$

C'est la texture des dépôts de nickel préparés dans les conditions les plus usuelles : à des densités de courant assez importantes (de l'ordre de  $10 \text{ A.dm}^{-2}$ ) et des pH plutôt alcalins (voisins de 4), c'est-à-dire somme toute dans des conditions où le rendement cathodique est très proche de 100% en solution de Watts. A l'inverse de l'orientation  $[211]$ , la stabilité de la texture  $[100]$  paraît liée à la présence des ions sulfate dans cette solution (G.MAURIN, 1970). L'utilisation très répandue d'électrolytes à base de sulfate de nickel permettrait ainsi d'expliquer pourquoi cette texture est la plus fréquemment signalée dans les dépôts de nickel, depuis la première étude de R.GLOCKER et E.KAUPP (1924).

Dans nos conditions de composition, elle est stable dans un large domaine de potentiel cathodique et de pH, ce qui permet d'étudier l'effet de ces deux paramètres sur sa perfection.

#### IV,3,3,1 Caractéristiques générales

Les cristallites  $[100]$  les mieux formés ont une morphologie caractéristique (M.FROMENT, 1968). Le faciès est constitué par des pyramides à base carrée dont les faces, formées d'un empilement de plateaux inclinés,

sont probablement des plans  $\{110\}$ . La stéréomicrographie (IV,7d) d'un dépôt  $[100]$  très mat montre que ces pyramides ont des dimensions latérales très développées.

Par ailleurs, l'étude des élargissements de raies indique que les fibres sont très longues (500 à  $10^4 \text{Å}$  dans tout le domaine), en bon accord avec l'observation tout à fait classique de la structure colonnaire des dépôts examinés en coupe transversale (A.BRENNER, 1952).

Les cristallites  $[100]$  contiennent de nombreuses macles de croissance introduisant une composante additionnelle  $[221]$ . Comme indiqué au paragraphe (II,6,1), il est possible de calculer un degré d'orientation de macle  $Q_{221}$ , à partir de la mesure des intensités réduites des raies (600-442) et (400) ; les macles sont également repérables grâce à un effet de pseudo texture affectant d'abord la raie (331) puis la raie (111). De ce fait l'identification parfois faite (H.SCHLÖTTERER, 1964 ; St.RASHKOV, 1969) d'une texture multiple  $[100+111]$  appelle les plus extrêmes réserves.

Les dépôts d'orientation  $[100]$  sont généralement très bien texturés. Dans tout le domaine étudié la dispersion  $\sigma_{100}$  varie entre 3 et 7° environ, la fraction orientée du dépôt est toujours supérieure à 80% et le degré d'orientation  $Q_{100}$  compris entre 60 et 300. Notons qu'il s'agit dans ce dernier cas de valeurs corrigées des effets de l'extinction : les cristallites  $[100]$  sont en effet très souvent trop parfaits pour être à l'abri de ce phénomène. Cette remarque est à rapprocher des résultats d'études d'incorporations d'éléments étrangers dans le dépôt de nickel (A.BRENNER, 1952) montrant un minimum d'incorporations d'oxygène et d'hydrogène-notamment dans les conditions où la texture  $[100]$  est stable. Des mesures de dureté et de tensions internes (D.J.EVANS, 1958 ; A.KNÖDLER, 1966) montrent corrélativement des minima dans le même domaine.

Pour clore ces considérations générales, observons enfin que le même phénomène signalé à propos de l'orientation  $[110^A]$ , se retrouve de manière encore plus nette dans les dépôts de texture  $[100]$  : les distributions de pôles (200) ne sont pas des gaussiennes pures, mais plus souvent des combinaisons linéaires de deux voire trois modes simples. Il est fort probable ici encore que les modes les moins dispersés correspondent aux cristallites possédant les fibres les plus longues.

#### IV,3,3,2 Influence du potentiel cathodique

Nous avons fixé dans un premier temps le pH de la solution à la valeur usuelle de 4,5 et analysé la texture d'une série de dépôts effectués à des potentiels cathodiques compris entre 900 et 1100 mV/ECS. Les densités  $J_{Ni \text{ min}}$  correspondantes s'échelonnent de 2,7 à  $15 \text{ A.dm}^{-2}$ . L'ensemble des



n° dépôt	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$J_{Ni \text{ min}} (A.dm^{-2})$	2,7	4,5	7	9	10	12,3	13,3	13,7	15
$\beta_i 400 (\text{degrés } 2\theta)$	0,210	0,240	0,230	0,220	0,220	0,220	0,220	0,200	0,220
$t_{\text{désor}} \%$	2	2	3	3	10	10	10	10	6
dispersion $\sigma_{100}$	3,6°	3,75°	3,4°	4,1°	3,8°	3,6°	3,8°	3,7°	3,6°
perfection $Q_{100}$	210	190	235	150	165	190	165	175	200

a\_ dépôts effectués à un pH constant de 4,5.

n° dépôt	15	16	17	18	19	20
$J_{Ni \text{ min}} (A. dm^{-2})$	3,8	6,8	8,5	12,4	13,6	23,6
$\beta_i 400 (\text{degrés } 2\theta)$	0,210	0,230	0,230	0,210	0,230	0,220
$t_{\text{désor}} \%$	5	6	10	20	20	20
$\sigma_{100}$	4,6°	4,1°	5,6°	5,2°	4,75°	5,1°
$Q_{100}$	125	160	70	75	90	75

b\_ dépôts effectués à un pH constant de 3,0.

n° dépôt	21	22	23	24	25	26	15	27	28	6
pH	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
$\beta_i 400 (\text{degrés } 2\theta)$	0,270	0,250	0,280	0,210	0,210	0,240	0,210	0,190	0,200	0,210
$t_{\text{désor}} \%$	7,5	7,5	3	6	8	8,5	5	10	8	2
$\sigma_{100}$	6,8	7,05°	6,15°	5,6°	5,2°	4,75°	4,6°	4,1°	4,25°	3,6°
$Q_{100}$	45	50	70	80	80	105	125	145	140	210

c\_ dépôts effectués à potentiel cathodique constant

Tableau (IV,9) – Etude de la perfection de la texture [10] en fonction du potentiel cathodique  $e$  du pH.



résultats relatifs à cette série (exemples n<sup>os</sup> 6 à 14) est consigné dans le tableau (IV, 9a).

L'examen de ce tableau ne révèle pas d'effet marqué sur la perfection  $Q_{100}$  du potentiel cathodique (ou de  $J_{Ni \text{ min}}$ ) : les valeurs fluctuent d'environ 20% autour d'une moyenne de 185 ; de même les dispersions  $\sigma_{100}$ , autour d'une moyenne de 3,7°. L'étude de la largeur de la raie (400) fournit également des valeurs très stables, proches des résultats concernant l'échantillon Ni[I] de référence. Seule la fraction  $t_{désor}$  tend à augmenter avec la densité de courant, ce qui peut s'expliquer par une incorporation plus importante de produits basiques aux potentiels les plus élevés, où le dégagement d'hydrogène commence à se manifester. Enfin tous les dépôts cités dans cette première série sont maclés, avec des paramètres  $Q_{221}$  voisins de 40 en moyenne.

Dans le but de déceler un éventuel effet du pH, nous avons fixé ensuite ce paramètre à 3 environ et entrepris l'étude d'une deuxième série de dépôts à potentiel croissant. Les résultats concernant ceux-ci (exemples n<sup>os</sup> 15 à 20) sont groupés dans le tableau (IV, 9b). On y trouve grosso-modo les mêmes caractéristiques que dans le cas précédent. La comparaison des deux séries d'expériences montre cependant une détérioration générale de la texture  $[100]$  lorsque le pH moyen de la solution est diminué : la dispersion moyenne est ici de 4,9°, le degré d'orientation préférentielle moyen de 100 et la fraction  $t_{désor}$  nettement augmentée (jusqu'à 20%). Pour préciser le rôle du pH dans la formation des dépôts  $[100]$ , nous avons donc entrepris une dernière série d'expériences à potentiel cathodique constant, voisin de 900 mV/E.C.S.

#### IV,3,3,3 Influence du pH

A ce potentiel, les valeurs de  $J_{Ni \text{ min}}$  manifestent quelque dispersion aux différents pH étudiés (entre 4,5 et 0). Elles restent néanmoins comprises entre 2,7 et 4,1 A.dm<sup>-2</sup> et nous venons de vérifier que la texture variait assez peu en fonction de ce paramètre. Au reste, les résultats - consignés sur le tableau (IV, 9c) - prouvent que cette dispersion est négligeable devant l'influence marquée du pH.

Pour les dix dépôts choisis en exemple (N<sup>os</sup> 21 à 28, plus les n<sup>os</sup> 6 et 15 des tableaux précédents), on constate une nette amélioration de la texture  $[100]$  lorsque la valeur du pH augmente. Le degré d'orientation préférentielle varie continuellement de 45 à 210, tandis que la dispersion diminue d'environ 7° à 3,6° entre les deux valeurs extrêmes du pH. On ne constate pas toutefois de variation décisive de la fraction  $t_{désor}$ , qui reste partout inférieure à 10%. Enfin les fibres semblent sensiblement plus courtes dans le domaine des pH acides.

On retiendra au total que la texture  $[100]$  est d'autant meilleure que la solution de Watts est plus alcaline et que la densité de courant est faible, l'effet de ce dernier paramètre se traduisant surtout par une fraction désorientée plus réduite. C'est donc au voisinage de la frontière  $[211] \rightarrow [100]$  que l'on rencontre les textures  $[100]$  les plus parfaites, sitôt dépassée cette frontière. On peut également remarquer que l'orientation  $[100]$  s'altère progressivement lors d'une acidification de l'électrolyte. Sachant que celle-ci se traduit par une plus importante quantité d'hydrogène gazeux formé à la cathode, on peut conclure à une incompatibilité entre la stabilité de l'orientation et la présence de cet hydrogène. Ce qui justifie donc la disparition de la texture  $[100]$  dans le diagramme (potentiel, pH) établi antérieurement (M.FROMENT, 1967), lorsque les conditions d'agitation très réduite ne permettaient pas d'éliminer efficacement les bulles formées - pour des  $\text{pH} < 2,0$  - à la surface cathodique.

#### IV,3,4 Texture $[210]$

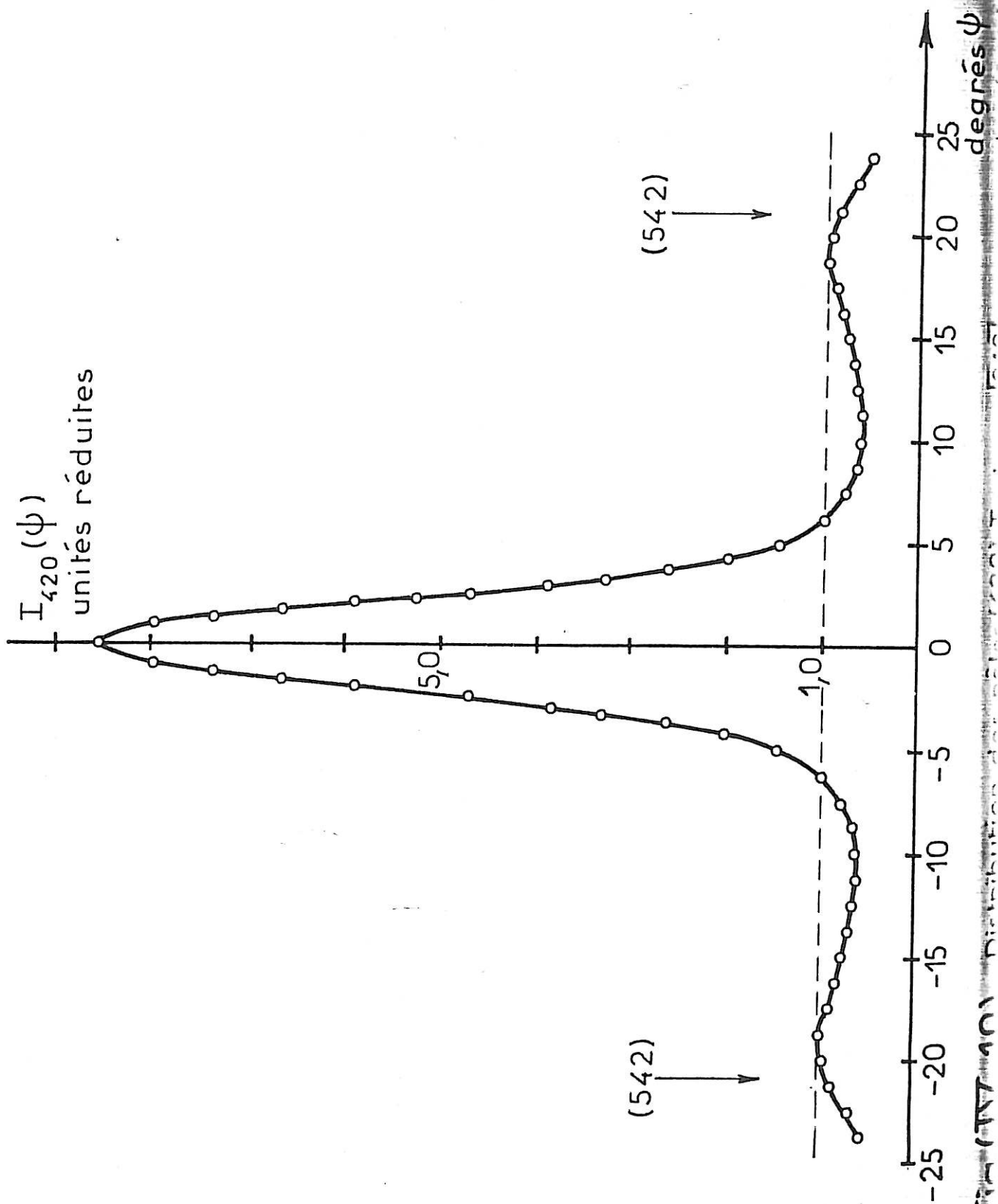
A l'inverse de la précédente, l'orientation  $[210]$  semble devoir son existence à la formation abondante d'hydrogène gazeux à la cathode. On s'explique dès lors sa stabilité dans un domaine confiné aux plus bas pH ( $\leq 2,5$ ), et aux potentiels les plus cathodiques ( $\geq 900$  mV/ECS). Ces conditions d'existence marginales lui valent d'être relativement moins étudiée ; toutefois la corrélation entre la présence d'une importante quantité d'hydrogène cathodique - présumé sous forme atomique - et l'apparition de l'orientation  $[210]$  a déjà plusieurs fois été soulignée (B.C.BANERJEE, 1959a ; A.K.N.REDDY, 1963b).

#### IV,3,4,1 Caractéristiques générales

La morphologie des dépôts de cette orientation ne révèle pas de traits particuliers en microscopie électronique, si ce n'est la grande densité de défauts à l'intérieur des grains (G.MAURIN, 1970). La microrelief est d'ailleurs peu marqué, comme on peut le constater sur la micrographie en  $[210]$  de la planche (IV,7).

Les fibres sont courtes (350 à 650 Å), tandis que la structure des dépôts examinés en coupe transversale n'est plus colonnaire comme dans les trois cas précédents. Ce qui est à rapprocher de la propriété - signalée par B.C.BANERJEE (1960) - qu'ont les dépôts de nickel d'orientation  $[210]$  d'offrir la meilleure protection au fer contre la corrosion.

Du fait de la grande vitesse de cristallisation (170 à 600 Å.s<sup>-1</sup> dans tout le domaine  $[210]$ ) les cristallites contiennent de nombreuses macles de croissance induisant une composante additionnelle  $[542]$ . C'est aussi la seule orientation où la présence de macles doubles  $[20\ 2\ 1]$  a pu être observée



(N.A.PANGAROV, 1969).

A cause de ses indices élevés, la composante de macle  $[542]$  n'apparaît pas dans le spectre de diffraction. On peut l'identifier soit par ses effets de pseudotexture, affectant essentiellement la raie (331), soit par des maxima secondaires sur les figures de pôles. Les colatitudes théoriques à laquelle ces maxima doivent apparaître sont prévisibles grâce au tableau (II,15). La figure (IV,10) offre un exemple typique de distribution polaire sur la sphère  $S_{420}^+$ . Le maximum central correspond à la texture  $[210]$  et les épaulements observés pour  $\Psi = \pm 21^\circ$  sont dûs aux macles  $[542]$ . En fait ces deux épaulements sont légèrement déplacés vers  $\Psi = 0$ , à cause de la présence du pic intense de texture d'une part, et de l'effet purement géométrique de concentration des pôles au voisinage de l'axe de fibre d'autre part. Le recouvrement des distributions de pôles (210) et (542) rend assez difficile le calcul d'un paramètre précis caractérisant les macles. On notera toutefois que les maxima secondaires sont relativement intenses, ce qui indique un volume de cristallites maclés très important.

Un autre caractère spécifique de cette texture est la fraction anormalement élevée (couramment de l'ordre de 50%) de cristallites désorientés coexistant avec l'orientation  $[210]$  principale. Afin de rechercher d'éventuelles autres composantes, nous avons tracé les figures de pôles partielles (220), (311) et (222) d'un même dépôt (exemple n°29) présentant une texture  $[210]$  très marquée ( $\sigma_{210} = 2,6^\circ$  et  $Q_{210} \sim 125$ ) mais dont la fraction  $t_{\text{désor}}$  est voisine de 50%. Les trois distributions de pôles sont rassemblées sur la figure (IV,11). Sur chacune nous avons indiqué la position angulaire théorique où l'on doit trouver une concentration de pôles, soit du fait de la texture  $[210]$ , soit des macles  $[542]$  l'accompagnant.

La distribution des pôles (222) est quasiment uniforme au voisinage de  $\Psi = 0$ , indiquant l'absence d'une composante  $[111]$  mesurable. Comme les résultats sont donnés en unités réduites, la valeur minimum de la densité polaire (0,5) confirme l'existence d'une fraction de 50% en volume de cristallites totalement désorientés. La seule variation observée de densité polaire intervient au voisinage de  $\Psi = \pm 18,8^\circ$ , où se trouvent les macles (542). Cette figure de pôles confirme donc également la présence de ces macles.

Sur les deux autres figures de pôles (311) et (220) on observe de la même façon une très nette concentration polaire aux angles théoriques (resp.  $19,3^\circ$  et  $18,4^\circ$ ) où se trouvent à la fois les pôles (210) et (542). On observe également un fond continu proche de la valeur de  $t_{\text{désor}}$  (0,5). Quant au renforcement d'intensité enregistré pour  $\Psi = 0$ , il n'est pas possible de l'attribuer à coup sûr à deux composantes mineures  $[311]$  et  $[110]$ , du fait

de la présence trop proche de l'orientation principale  $[210]$ . En gardant à l'esprit qu'il s'agit plus probablement d'un simple effet de pseudotexture, une estimation permet toutefois d'évaluer respectivement à 1% et 0,2% les fractions  $t_{311}$  et  $t_{110}$  du volume des cristallites qui seraient alors concernées par les deux composantes  $[311]$  et  $[110]$ . On voit que ces orientations -si elles existent- sont tout à fait négligeables. En conclusion, il semble que les dépôts  $[210]$  soient effectivement pour partie désorientés. Notons que la fraction  $t_{\text{désor}}$  tend à se réduire dans deux circonstances : lorsque le potentiel cathodique augmente d'une part, et lorsqu'on introduit dans la solution de Watts du butyne-diol d'autre part. Ces deux circonstances ne sont d'ailleurs pas sans parenté.

#### IV,3,4,2 Influence de l'ammoniaque

De même que la texture  $[211]$ , l'orientation  $[210]$  a un domaine d'existence limité en ce qui concerne le pH. Il nous a donc paru intéressant de vérifier si la présence des ions  $\text{NH}_4^+$  -pratiquement sans influence mesurable sur les deux autres textures  $[110^A]$  et  $[100]$ - était en mesure d'exercer un effet sensible dans le cas de l'orientation  $[210]$ .

Dans ce but, nous avons préparé deux séries distinctes de dépôts à divers pH compris entre 0,5 et 2,5 : la première provient d'une solution de Watts naturelle progressivement acidifiée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conditions normales) et la seconde d'une solution de Watts préalablement ajustée au pH usuel de 4,5, puis réacidifiée à la valeur convenable.

Les résultats montrent que le degré d'orientation préférentielle  $C_{210}$  dépend à la fois de la présence des ions  $\text{NH}_4^+$  et de la valeur du pH de l'électrolyte. Nous examinerons plus en détail ce dernier point dans le paragraphe suivant. Pour mettre en évidence le premier, nous avons fixé le pH à la valeur de 1,5 (au centre du domaine  $[210]$ ) et analysé la texture de trois dépôts exécutés dans les conditions normales (exemples n° 30 à 32), puis de trois autres (n° 33 à 35) préparés en présence d'ammoniaque. Le tableau (IV, 12a) groupe les résultats essentiels les concernant.

Un premier examen de ce tableau ne révèle pas de tendance bien nette, sauf peut-être une texture en moyenne mieux définie pour les dépôts de la deuxième série. Pour conclure de manière plus décisive, il est cependant nécessaire de remarquer la disparité d'épaisseur d'un échantillon étudié à l'autre ; celle-ci s'explique, dans la mesure où, dans les conditions particulières de préparation des dépôts  $[210]$ , le rendement cathodique est faible. Par suite, les épaisseurs effectivement déposées (déterminées a posteriori) sont plus dispersées que dans tout autre domaine du diagramme de textures. Il se trouve de plus que la texture  $[210]$  varie particulièrement vite en fonction

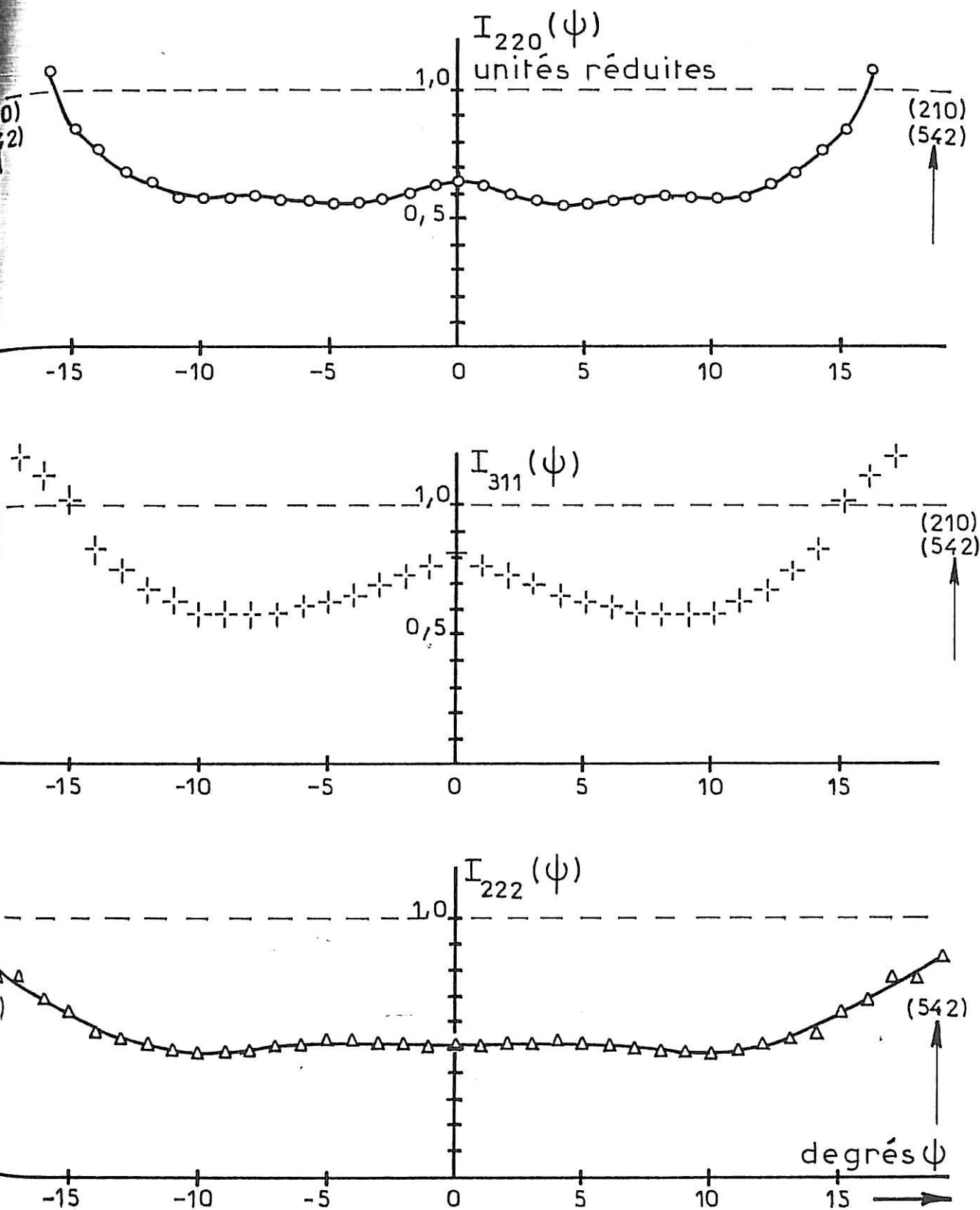


Fig. (IV, 11) – Figures de pôles (220), (311) et (222) du dépôt n°29,  
Echantillon à texture  $[210]$  avec macles de croissance,



n° dépôt	30	31	32	33	34	35
$J_{Ni \text{ min}}$ (A.dm <sup>-2</sup> )	10,6	13,75	17	6,0	6,75	15,0
épaisseur $e_{min}$ (microns)	85	55	85	48	80	75
dispersion $\nabla_{210}$ (degrés)	3,50	2,85	4,10	2,15	3,00	2,70
degré d'orien- -tation préféren- -tielle $\rho_{210}$	32,5	98	46	97	41	76
invariant $K = \frac{\rho_{210} e_{min}^2}{J_{Ni \text{ min}}}$	$2,2 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$
Solution de Watts exemple d'ions ammonium				+ quelques gouttes d'ammoniaque		

Tableau(IV,12 a) – Influence de la présence d'ammoniaque  
Sur la perfection de la texture  $[210]$   
des dépôts de nickel préparés à pH 1

pH de la solution	0,5	1	1,5	2	2,5
valeur moyenne de l'invariant K	$3,67 \cdot 10^4$	$3,43 \cdot 10^4$	$2,95 \cdot 10^4$	$2,16 \cdot 10^4$	$1,09 \cdot 10^4$

Tableau(IV,12 b) – Influence du pH sur la perfection  
de la texture  $[210]$ .

de l'épaisseur, ce que nous n'avons pas observé avec les dépôts des autres orientations. Enfin la perfection de cette texture varie également en fonction de  $J_{Ni\ min}$ . Nous avons cherché à tenir compte de tous ces effets en établissant de manière empirique une corrélation entre  $Q_{210}$ , l'épaisseur  $e_{min}$  et la valeur de  $J_{Ni\ min}$ . Après divers essais, nous avons remarqué que le produit

$$K = Q_{210} e_{min}^2 J_{Ni\ min}^{-1}$$

était invariant pour chacune des deux séries de dépôts cités en exemple : les dépôts 30 à 32 ont des valeurs de K remarquablement groupées autour de  $2,1.10^4$  (si  $e_{min}$  est en microns et  $J_{Ni\ min}$  en  $A.dm^{-2}$ ) tandis que les dépôts 33 à 35 donnent une moyenne de  $3,8.10^4$ . Ce résultat montre, de manière plus évidente maintenant, que la texture  $[210]$  est améliorée par la présence d'ions  $NH_4^+$  si l'on maintient constant le pH de la solution.

#### IV,3,4,3 Influence du pH

Le même facteur K nous a servi pour caractériser l'influence du pH sur la perfection de la texture  $[210]$  : à chaque valeur du pH nous cherchons la moyenne de K pour tous les dépôts, qu'ils proviennent ou non d'une solution exempte d'ions  $NH_4^+$  (on aurait ainsi, à pH 1,5  $\langle K \rangle = 2,95.10^4$  pour les six dépôts du paragraphe précédent). Les résultats, relatifs à une vingtaine d'échantillons, sont consignés dans le tableau (IV,12b). Ils montrent une nette amélioration de l'orientation  $[210]$  dans les solutions les plus acides, là où le dégagement d'hydrogène est le plus intense.

Cette conclusion appelle deux commentaires :

- elle permet tout d'abord de comprendre encore mieux la différence entre notre diagramme ( $J_{Ni\ min}$ , pH) et le diagramme classique plusieurs fois cité (M.FROMENT, 1967). Dans ce dernier, la zone de stabilité de la texture  $[210]$  empiète sur le domaine  $[100]$ , jusqu'à le supplanter totalement à  $pH < 2$ . Nous avons déjà vu que l'orientation  $[100]$  n'était pas compatible avec la présence d'hydrogène gazeux à la cathode ; nous constatons maintenant que c'est exactement l'inverse pour l'orientation  $[210]$ . La frontière entre ces deux textures est donc particulièrement sensible à une modification des conditions hydrodynamiques dans la cellule d'électrolyse.
- l'influence exercée par les ions  $NH_4^+$  sur la perfection des textures  $[210]$  semble pouvoir -ici encore- se ramener à une simple acidification de la solution. Toutefois le contraste entre les faibles quantités introduites et l'importance des effets mesurés laisse prévoir que l'essentiel du rôle dévolu au cation  $NH_4^+$  doit se jouer au voisinage immédiat de l'interface.

#### IV,4) MODIFICATIONS DE TEXTURES INDUITES PAR LE BUTYNE-2 DIOL-1,4

##### IV,4,1 Etat du sujet

Fréquemment utilisé comme brillanteur de seconde classe et nivelant dans les solutions de Watts vers pH 4, le butyne-2 diol-1,4 modifie très activement l'électrocristallisation du nickel. A ce titre il a été beaucoup étudié. Nous rappelons brièvement ci-après quelques données récentes de la littérature permettant de préciser certaines modalités de son intervention dans le processus cathodique.

##### IV,4,1,1 Inhibition

L'addition de butyne-diol ralentit ce processus, ce qui se traduit par une diminution  $\Delta I$  du courant à potentiel constant ou par un surcroît de polarisation cathodique  $\Delta V_c$  en régime galvanostatique. Cette inhibition affecte relativement plus la réaction de décharge du nickel que celle de l'hydrogène (E.RAUB, 1964 ; O.GALDIKIENE, 1970). L'importance accrue prise par cette dernière se manifestera à la fois par une chute de rendement cathodique (E.RAUB, 1962, 1967) et donc du rendement local  $\rho_{min}$ , et par une vitesse beaucoup plus élevée de variation de  $pH_{sol}$  au cours du dépôt. De ce fait, la valeur  $pH_{cath}$  à l'interface augmente considérablement, jusqu'à provoquer la précipitation de sels basiques qui compromettent les qualités mécaniques du nickel déposé en présence de concentrations trop grandes d'adjuvant. Pour cette raison, le butyne-diol est rarement utilisé seul : on lui associe souvent un brillanteur primaire (dérivé sulfoné par exemple) qui retarde la fragilisation des dépôts. Mais il est naturellement exclu de mettre ici en oeuvre une telle synergie, notre principal but étant de déterminer séparément les modifications induites par chaque type d'adjuvant.

##### IV,4,1,2 Nivellement

Les effets nivelants du diol acétylénique peuvent être caractérisés par la diminution de l'amplitude maximale  $e_m$  (I.EPELBOIN, 1965 b) ou de l'amplitude quadratique moyenne  $\sigma_\mu$  (A. HUGOT-LE GOFF, 1966) du microrelief des dépôts. Il a été ainsi établi que l'activité du butyne-diol est contrôlée par le transport de la molécule organique à la cathode (R.WIART, 1968). Les réactions ultérieures qu'elle y subit (adsorption puis incorporation ou désorption) sont donc des processus rapides, au terme desquels l'adjuvant est consommé. Par ailleurs des résultats récents (J.MATULIS, 1972) indiquent une proportion très faible de butyne-diol incorporé au dépôt (3% de la quantité totale consommée) : on peut donc conclure

.../...

que la désorption intervient rapidement devant la vitesse d'édification du réseau cristallin. Enfin les travaux de G.T.ROGERS et K.J.TAYLOR (1966) ont permis de préciser quel type de réaction subit la dérivé acétylénique avant désorption : il s'agit dans tous les cas d'une saturation de la triple liaison, conduisant soit au diol saturé dans les conditions usuelles (solution à pH 4) soit jusqu'à l'hydrocarbure saturé par réduction des fonctions alcool en milieu plus acide (pH 1,5).

#### IV,4,1,3 Concentration dynamique

Les propriétés nivelantes du butyne-diol suggèrent que sa concentration  $c$  en solution n'est pas le paramètre décrivant le mieux la perturbation qu'il provoque dans l'électrocristallisation du nickel. Dans des conditions déterminées de transport (cathode tournant à vitesse  $\Omega$  constante) et de concentration ( $c = Cte$ ), le flux des molécules organiques à la cathode est constant, tandis que la surface métallique se renouvelle en permanence, d'autant plus rapidement que  $J_{Ni\ min}$  est grand : un même flux incident perturbera deux fois plus activement le processus cathodique, par exemple, si le nickel cristallise deux fois moins vite. Pour cette raison, nous définissons la concentration dynamique

$$\Gamma = \frac{c}{J_{Ni\ min}}$$

qui permet de mieux rendre compte de la compétition entre la vitesse d'adsorption de l'inhibiteur ( $\propto c$ ) et la vitesse d'édification du réseau métallique ( $\propto J_{Ni\ min}$ ). Cette définition présente surtout de l'intérêt aux faibles valeurs de  $\Gamma$ , c'est-à-dire dans des conditions où l'on se trouve très loin de l'équilibre adsorption-désorption généralement présumé (J.O'M. BOCKRIS, 1967, p 117). C'est également le domaine où le butyne-diol exerce le plus grand pouvoir nivelant. Nous montrerons dans les paragraphes suivants les avantages d'une telle définition.

#### IV,4,1,4 Effets structuraux

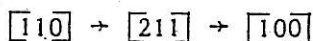
Il convient de distinguer ici deux types d'effets structuraux selon la quantité d'adjuvant introduite en solution et la méthode d'investigation employée .

Aux concentrations relativement modérées ( $10^{-3} M.l^{-1}$  pour fixer les idées), les cristallites du dépôt sont encore identifiables au microscope électronique. Dans ces conditions il a été montré que le butyne-diol exerce une action spécifique sur la morphologie des dépôts d'orientation  $[211]$  et  $[100]$ :

pour des concentrations croissantes, les dièdres caractéristiques de la texture  $[211]$  sont réduits de manière quasi-homothétique, tandis que les pyramides  $[100]$  sont progressivement arasées avant que leurs dimensions latérales n'aient sensiblement diminué (C.CHAUPART, 1968 ; J.THEVENIN, 1969 ; G.MAURIN, 1970). Par ailleurs, à concentration égale, le diol réduit beaucoup plus sévèrement le microrelief  $[211]$  que celui des dépôts  $[100]$ . Une courbe  $\sigma_{\mu} = f(c)$  que nous reproduisons plus loin (Fig.IV,21a) illustre cette différence de comportement de façon très claire (C.CHAUPART, 1968 ; M.FROMENT, 1968 a ; I.EPELBOIN, 1969 ; G.MAURIN, 1970). La spécificité observée a été interprétée comme résultant d'une adsorption préférentielle de l'adjuvant acétylénique sur les plans  $\{111\}$  limitant le faciès des dépôts  $[211]$  (J.THEVENIN, 1974 ; M.FROMENT, 1975 b). Aux concentrations plus élevées ( $\sim 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$ ), les dépôts sont brillants; leurs cristallites sont tout juste discernables en microscopie électronique par transmission. L'étude structurale de tels dépôts ne relève plus que de techniques de diffraction. C'est ainsi que l'emploi de la diffractographie de rayons X ou d'électrons a conduit de nombreux auteurs à signaler l'apparition d'une nouvelle texture  $[311]$  (C.CHAUPART, 1968 ; M.FROMENT, 1968 a ; I.EPELBOIN, 1969 ; J.THEVENIN, 1969 ; G.MAURIN, 1970 ; St.RASHKOV, 1975) éventuellement accompagnée d'une composante mineure  $[111]$  (G.MAURIN, 1970), alors que d'autres concluent plutôt à l'absence d'orientation préférentielle dans les mêmes conditions (R.SCHNEIDER, 1967). Nous nous proposons d'examiner maintenant ce qu'il convient de retenir de telles conclusions.

#### IV,4,2 Diagramme de textures à pH 4,3

Dans la plupart des études que nous venons de citer le butyne-diol était introduit dans une solution à pH 4,5. Cependant, compte tenu des très importantes variations constatées avant et après chaque dépôt, il ne nous a pas été possible de maintenir cette valeur avec beaucoup de précision, notamment pour les faibles densités de courant et les plus grandes concentrations d'inhibiteur. En pratique nous nous sommes attaché à limiter dans tous les cas ces variations à 0,5 unité pH autour d'une moyenne de 4,3 par des contrôles et des réajustements périodiques. Dans tout ce domaine la séquence des textures de l'état de référence reste identique à elle-même, soit



pour des potentiels cathodiques croissants. Les frontières entre ces trois textures sont localisées respectivement autour de 800 et 880 mV/ECS, correspondant à des densités  $J_{\text{Ni min}}$  de 0,3 et 3 A.dm<sup>-2</sup>.

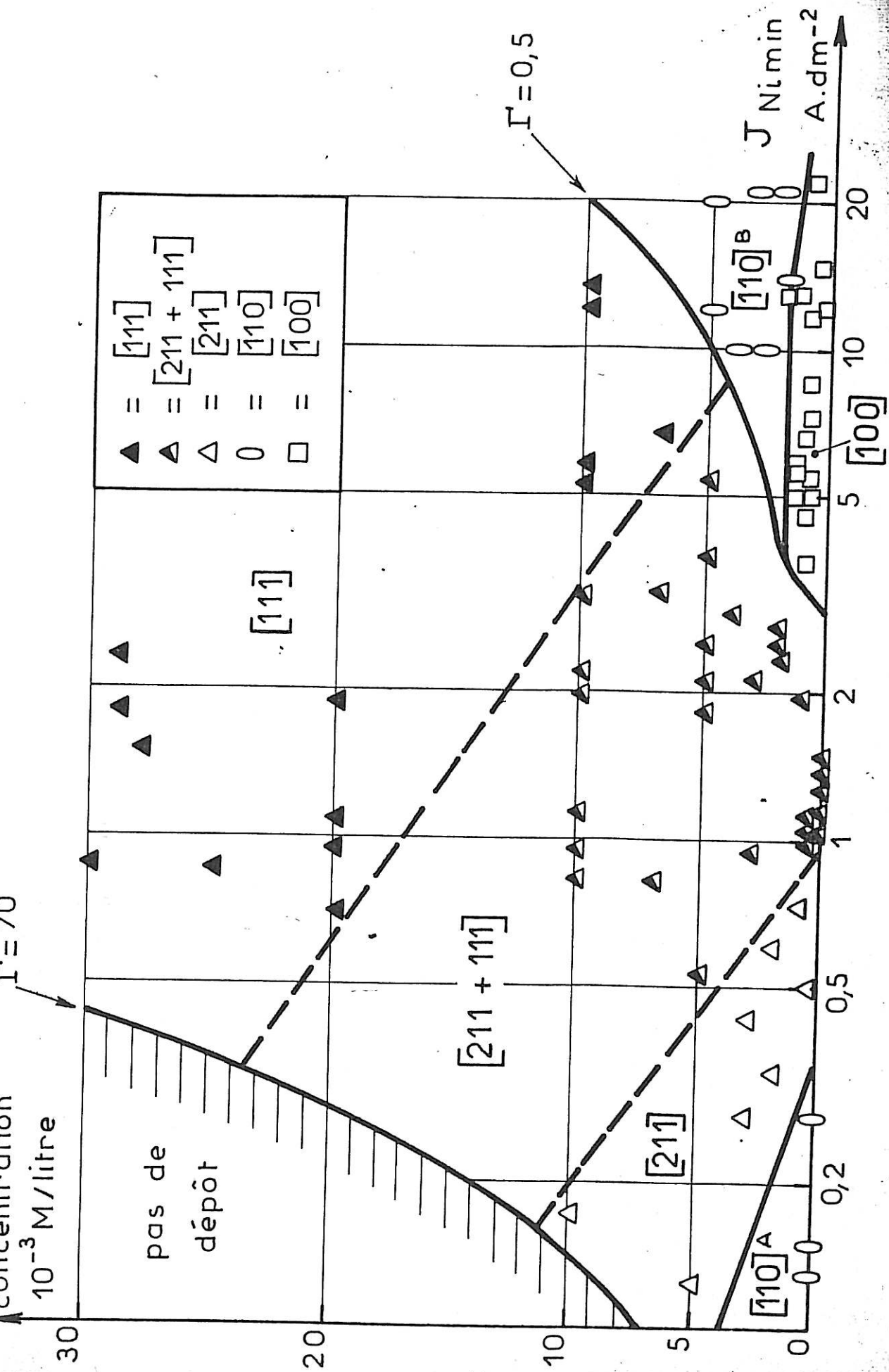


Fig.(IV,13)\_Diagramme de textures en présence de butyne 2



L'analyse de la texture d'une centaine de dépôts de nickel préparés en présence de concentrations croissantes de butyne-diol ( $0 \text{ à } 30.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ ) à toutes les densités de courant possibles ( $0,15 \text{ à } 20 \text{ A.dm}^{-2}$ ) nous a permis de construire le diagramme de textures de la figure (IV,13). Ici encore nous n'avons indiqué pour chaque échantillon que la composante majeure de l'orientation ( $Q_{hkl \text{ max}}$ ), sauf dans le cas des dépôts possédant les deux textures  $[211]$  et  $[111]$  pour souligner la coexistence de ces deux orientations.

L'examen du diagramme montre que la séquence de référence est très rapidement modifiée par le diol acétylénique. On notera la disparition de la texture  $[110]^A$  et de la texture  $[100]$  au profit de la texture  $[211]$ , remarquablement stable dans la majeure partie du diagramme. On notera de même l'existence marginale d'un domaine à potentiel très cathodique où apparaît la texture  $[110]^B$ . Enfin toutes ces orientations sont remplacées dans

les conditions les plus sévères d'inhibition-par l'orientation  $[111]$ . Il est à souligner que dans ce diagramme aucun dépôt n'a été identifié comme  $[311]$ , pas plus qu'il n'a été mis en évidence de dépôt désorienté.

Pour terminer cette description sommaire, il est nécessaire de préciser la nature des frontières entre les différents domaines du diagramme. Bien que nous ayons préféré le représenter en fonction de  $J_{\text{Ni min}}$  et non du potentiel  $V_c$ , on remarquera que les deux limites en trait interrompu séparant les domaines  $[211]$  et  $[211+111]$  puis  $[211+111]$  et  $[111]$  correspondent approximativement à des valeurs constantes de  $V_c$ , respectivement 920 et 1100 mV/ECS. Retenons-en que la stabilité de la texture  $[111]$  exige à la fois d'importantes quantités d'adjuvant et un potentiel très cathodique. Par ailleurs, l'introduction du concept de concentration dynamique dans ce diagramme permet de constater que la transition des modes de croissance  $[100]$  et  $[110]^B$  aux modes de croissance  $[211]$  et  $[111]$  s'effectue pour une valeur fixe de  $\Gamma$  ( $= 0,5$  environ si on exprime  $c$  en  $10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$  et  $J_{\text{Ni min}}$  en  $\text{A.dm}^{-2}$ ). On retiendra ici que ces deux derniers modes de croissance semblent stabilisés par la présence à la cathode du diol à triple liaison. Enfin c'est également au delà d'une valeur déterminée de  $\Gamma$  ( $= 70$ ) que se situe le domaine où il n'est plus possible d'obtenir un dépôt de nickel cohérent.

.../...

#### IV,4,3 Etude détaillée des textures à pH 4,3

##### IV,4,3,1 $[211]$ et pseudotexture $[311]$

Nous avons déjà évoqué à plusieurs reprises le problème de la pseudotexture  $[311]$  qui accompagne inévitablement les orientations  $[211]$  dispersées. Il est normal que ce problème prenne ici une acuité particulière dans la mesure où l'introduction en solution d'un adjuvant s'accompagne toujours d'une dispersion de l'orientation des cristallites du dépôt. L'exemple des trois dépôts (n°s 36 à 38) présenté ci-dessous illustre la genèse de cette pseudotexture  $[311]$  et de la composante mineure additionnelle  $[111]$ . Il s'agit de trois dépôts effectués à un pH moyen de 4,5 pour un potentiel voisin de 810 mV/ECS et des concentrations croissantes de butyne-diol. Le tableau (IV,14 a) résume les conditions de leur préparation.

Le dépôt n°36 effectué en l'absence d'adjuvant sert de référence. Dès l'introduction de  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$  de butyne-diol (exemple n°37) le rendement local diminue sensiblement, l'inhibition est importante ( $\Delta I = 22 \text{ mA}$  pour un courant initial de 67 mA) et la vitesse de variation du pH est multipliée par cinq. En ajoutant quatre fois plus d'inhibiteur (n°38) le rendement  $\rho_{\min}$  continue de baisser et le pH d'augmenter rapidement, tandis que l'inhibition n'est guère plus grande ( $\Delta I = 25 \text{ mA}$ ). On mesure ainsi l'importance des effets provoqués par l'introduction en solution de cet adjuvant très actif.

Que conclure en ce qui concerne la texture? En se contentant d'examiner les diffractogrammes D.S. (première colonne du tableau IV,14 b) on concluerait que nos trois dépôts ont respectivement des textures d'axes  $[111]$ ,  $[311]$  et  $[111]$ . La comparaison des intensités intégrées amènerait une conclusion un peu différente :  $[110]$ ,  $[311]$  et  $[111]$ . Ce n'est qu'après le calcul des intensités réduites  $R_{hkl}$  qu'il devient possible de comparer fructueusement les intensités des différentes raies : on constate alors que les trois dépôts étudiés ont une composante  $[211]$  majoritaire.

Le dépôt de référence (n°36) a en fait une texture double  $[110]^A + [211]$  typique de la zone frontière entre ces deux textures : la composante  $[110]^A$  est nettement moins parfaite ( $Q_{110} \sim 13$ ) que la composante  $[211]$  ( $Q_{211} \sim 35$ ), du fait de la dispersion très réduite ( $\sigma_{211} \sim 3,3^\circ$ ) de cette dernière.

Dès l'introduction de  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$  de butyne-diol (dépôt n°37) la composante  $[110]$  disparaît et le dépôt présente une seule texture  $[211]$ , de très grande perfection ( $Q_{211} \sim 165$ ) mais légèrement plus dispersée ( $\sigma_{211} \sim 3,8^\circ$ ) que dans le cas précédent. On remarque simultanément une diminution générale des dimensions des cristallites, mesurée par l'élargissement des raies (hkl) (cf tableau IV, 14b).

no dépôt	$V_c$ mV/E.C.S.	$J_{Ni\ min}$ A. d m <sup>-2</sup>	$\rho_{min}$	concentr. 10 <sup>-3</sup> M. g <sup>-1</sup>	$\Delta I / I$	vitesse de variation pH 10 <sup>-4</sup> upH/mn
36	800	0,87	0,87	0	0	1
37	820	0,50	0,79	0,5	33%	5
38	820	0,335	0,57	2,0	37,5%	11

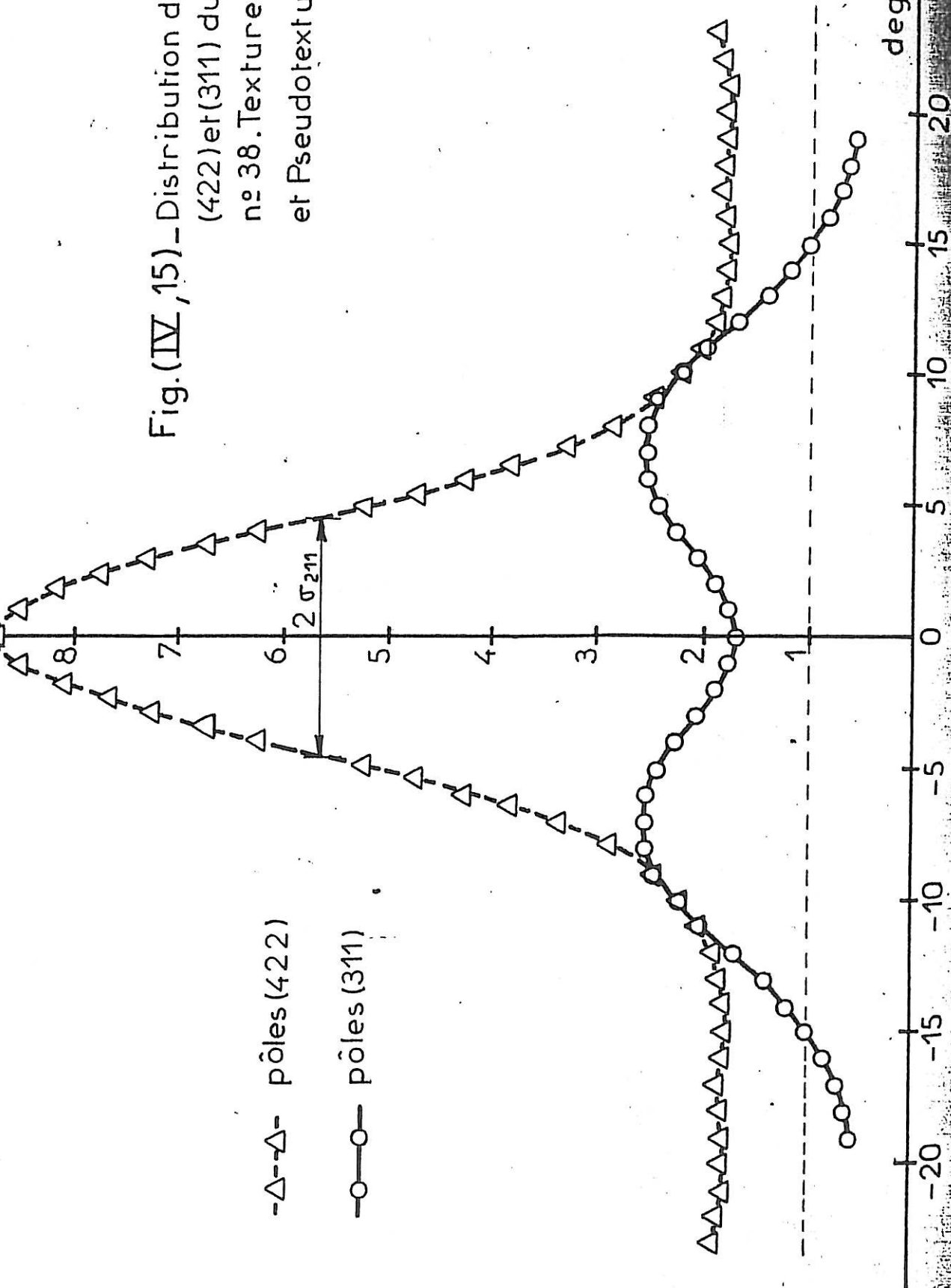
Tableau (IV, 14a) - Paramètres contrôlés au cours de la préparation des dépôts 36 à 38.

hkl	intensité des pics			intensités intégrées			$R_{hkl}$			longeurs intégrales		
	36	37	38	36	37	38	36	37	38	36	37	38
111	<u>770</u>	170	<u>1200</u>	149	39	<u>170</u>	0,545	0,14	0,62	0,20	0,27	0,31
200	250	35	250	55	3,5	35	0,42	0,03	0,27	0,22	0,29	0,38
220	740	20	130	<u>160</u>	4,4	18,8	2,13	0,06	0,25	0,21	0,29	0,36
311	220	<u>530</u>	630	60	<u>171</u>	132	0,78	2,22	1,71	0,24	0,33	0,47
222	50	—	100	11,6	≤4	14	0,53	0,18	0,64	0,24	0,33	0,44
400	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
331	110	—	—	25,4	—	—	1,15	—	—	0,27	—	—
420	55	—	—	15	—	—	0,79	—	—	0,29	—	—
422	130	420	400	35	165	105	<u>2,9</u>	<u>13,75</u>	<u>8,75</u>	0,26	0,375	0,56
511-333	25	20	50	6	3,4	12,2	0,5	0,31	1,1	0,30	0,48	0,76

Tableau (IV, 14 b) - Exploitation numérique des diffractogrammes D.S. des dépôts 36 à 38.

TEXTURE [211] ET PSEUDOTEXTURES [311] ET [111]

Fig. (IV, 15) - Distribution des pôles  
(422) et (311) du dépôt  
n° 38. Texture  $[211]$   
et Pseudotexture  $[311]$ .



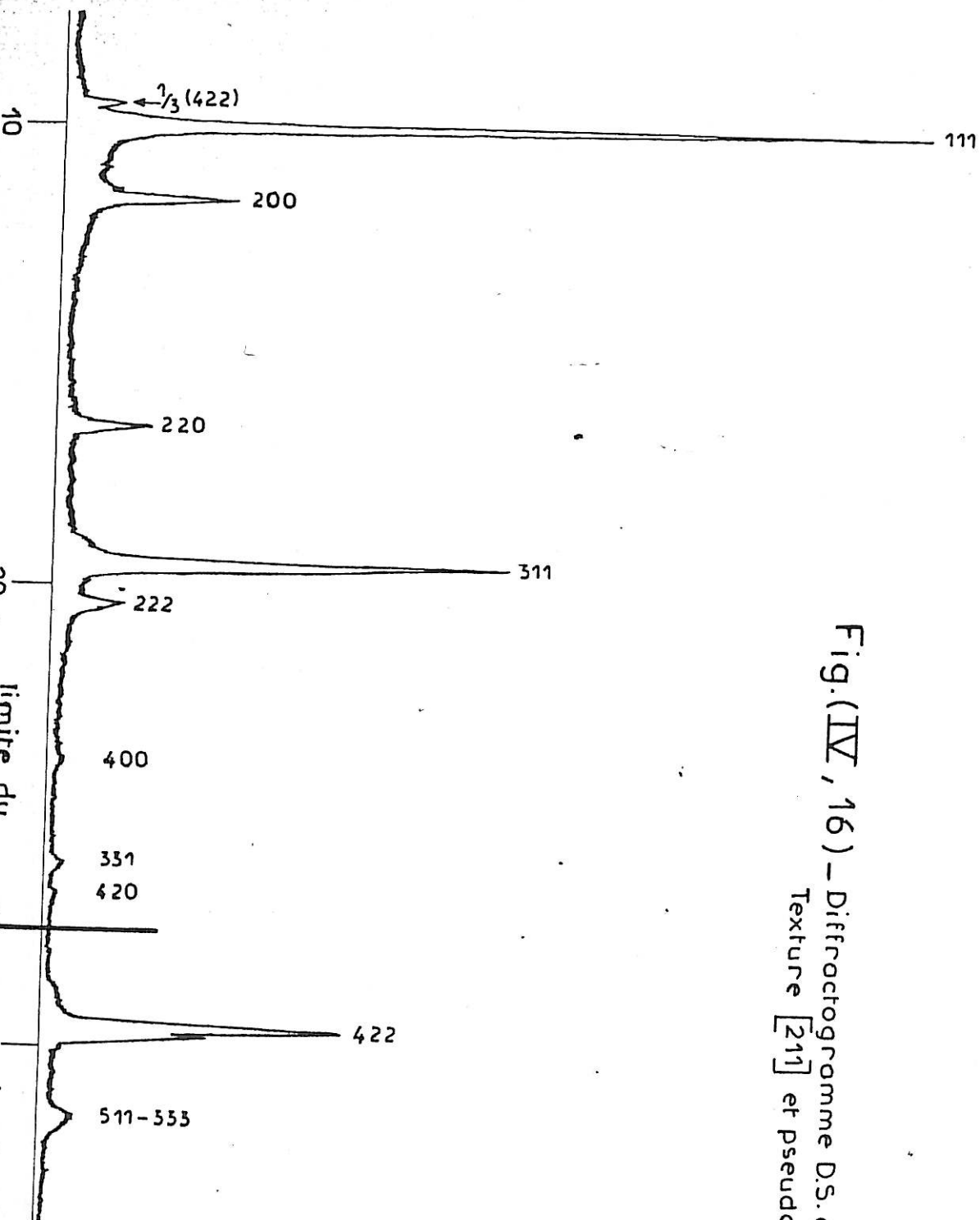


Fig.(IV, 16) - Diffractogramme D.S. du dépôt n°38.  
Texture  $[211]$  et pseudotextures  $[311]$  et  $[111]$ .

En dépit de l'aspect très caractérisé de l'orientation  $[211]$  pour cet échantillon, c'est celui pour lequel l'effet de pseudotexture  $[311]$  est le plus important. Ceci semble particulièrement évident en se reportant au tableau (IV, 14b) et en imaginant que le diffractogramme D.S. du dépôt 37 ne comporte que les huit premières raies (cas d'une source  $\text{Cu K}_\alpha$ ) : comment ne pas détecter dans ces conditions une texture  $[311]$ , aussi bien par la mesure des intensités des pics ou des intensités intégrées, que celle des intensités réduites  $R_{hkl}$  !

L'augmentation dans un rapport quatre (ou de  $\Gamma$  dans un rapport 6) de la concentration de l'additif modifie relativement peu la situation lorsqu'on passe de l'exemple 37 au dépôt n°38 : la texture  $[211]$  est encore très bien définie ( $Q_{211}=106$ ) quoique encore plus dispersée ( $\sigma_{211} \sim 4,2^\circ$ ), le dépôt ayant des cristallites de dimensions plus réduites. De ce fait la pseudotexture  $[111]$ , déjà détectable dans l'exemple précédent en plus de la pseudotexture  $[311]$ , prend ici une importance accrue : la raie (111) est la plus intense du diffractogramme D.S., que l'on considère les intensités des maxima ou les intensités intégrées. L'examen du tableau des intensités réduites-limité au huit premières raies-montrerait toutefois une texture majoritaire  $[311]$  accompagnée d'une composante mineure  $[111]$ . Nous nous trouvons donc ici dans la situation typique, fréquemment évoquée dans la littérature (R.WEIL, 1960 ; A.H.DUROSE, 1968 ; G.MAURIN, 1970 ; St RASHKOV, 1975), où les dépôts de nickel brillants semblent posséder la double orientation  $[311] + [111]$  faible.

Pourtant la mesure de l'intensité réduite  $R_{422}$  prouve que la direction d'orientation préférentielle est bien  $[211]$ . On aboutirait à la même conclusion en examinant la distribution des pôles (311) et (422) de ce même dépôt sur la figure (IV,15), ou encore par un examen très attentif de son diffractogramme D.S. reproduit sur la figure (IV,16) : celui-ci comporte la raie supplémentaire  $\frac{1}{3}(422)$ , caractéristique des échantillons  $[211]$  de haute perfection. Remarquons cependant que ce dernier critère bien que suffisant n'est pas du tout indispensable : il peut très bien se faire qu'un dépôt possède une texture  $[211]$  sans que cette raie supplémentaire-d'intensité très faible-soit détectable ; on ne saurait donc arguer de sa disparition pour conclure, à la suite de St.RASHKOV et N.ATANASOV (1975), à l'existence de deux modes de croissance  $[211]$  différents selon qu'elle est visible ou non.



En conclusion, l'ensemble de nos résultats montre le caractère erroné de l'identification souvent faite d'une texture  $[311]$  dans les dépôts de nickel préparés en présence de butyne-diol : il ne s'agit que d'une pseudotexture accompagnant inévitablement les textures  $[211]$  dispersées. Nous avons montré que dans un cas favorable ( $Q_{211}$  assez grand) il existe trois procédés différents pour identifier correctement l'orientation. Dans les cas où la perfection de celle-ci ne permet pas une conclusion aussi nette, il reste toujours possible de comparer, comme nous l'avons exposé au paragraphe (II,2,5,3), les intensités réduites  $R_{311}$  et  $R_{422}$ .

#### IV,4,3,2 Textures $[211 + 111]$

Cette rubrique concerne la zone du diagramme de la figure (IV,13) où l'orientation  $[111]$  s'organise progressivement dans des dépôts orientés principalement suivant la direction  $[211]$ . En conservant, contrairement à nos conventions, la double notation  $[211 + 111]$ , nous voulons attirer l'attention sur le problème particulier de détection ici posé.

Les directions  $[211]$  et  $[111]$  sont en effet à  $19,5^\circ$  l'une de l'autre, si bien que les composantes correspondantes sont susceptibles de se perturber mutuellement : c'est d'abord comme pseudotexture de  $[211]$  que se signale une éventuelle orientation  $[111]$  au voisinage de  $V_c \sim 920$  mV/ECS. Réciproquement l'orientation  $[111]$  majoritaire stable au-delà de 1100 mV sera toujours accompagnée d'une pseudotexture  $[211]$ . Dans l'intervalle, l'exemple (n°39) donné ci-dessous illustre les difficultés de l'analyse d'un mélange de ces deux orientations.

Nous avons consigné dans le tableau (IV,17) les résultats des mesures concernant la préparation puis l'étude radiocristallographique de cet échantillon. On remarquera en particulier la variation extrêmement rapide du pH au cours du dépôt. L'étude du diffractogramme D.S. semble indiquer une texture  $[111]$  assez nette. Pourtant l'examen des intensités réduites montre que les raies (311) et (422) sont également à prendre en considération. Pour être exploitée avec profit, la liste de ces intensités réduites doit être étudiée au moyen du tableau d'angles (II,15). Compte tenu de toutes les pseudotextures accompagnant normalement une orientation donnée, on constate que ces intensités correspondent à une texture double  $[211 + 111]$ . Le calcul des degrés d'orientation préférentielle fournit  $Q_{211} = 18$  et  $Q_{111} = 8,1$  ; la texture  $[211]$  y est donc majoritaire, en dépit de la très faible intensité de la raie (422) dans le diffractogramme D.S. (2% de l'intensité (111) seulement). Compte tenu de leur perturbation mutuelle, il n'est pas possible d'obtenir une mesure de la dispersion des deux composantes à

n° dépôt	$V_c$ mV/E.C.S.	$J_{Ni\ min}$ A.dm <sup>-2</sup>	$\rho_{min}$	concentration 10 <sup>-3</sup> M. l <sup>-1</sup>	$\Delta I / I$	vitesse var. pH (10 <sup>-4</sup> upH par minute)
39	1050	3,1	0,47	10	6,7 %	125

Tableau (IV, 17a) - Paramètres contrôlés au cours de la préparation du dépôt n° 39.

h K l	intensité des maxima	intensités intégrées	intensités réduites	largeur intégrale (degrés 2 $\theta$ )
111	<u>2700</u>	<u>500</u>	<u>2,03</u>	0,34
200	320	80	0,61	0,51
220	100	30	0,40	0,44
311	360	96	1,25	0,50
222	200	47,5	2,16	0,43
400	—	5	0,61	0,62
331	—	11,3	0,51	0,66
420	—	7,9	0,42	0,68
422	50	17,8	<u>1,50</u>	0,68
511-333	50	16	1,45	0,72

Tableau (IV, 17b) - Exploitation numérique du diffractogramme D.S. du dépôt n° 39.

EXEMPLE D'UN DÉPÔT A TEXTURE DOUBLE  $\bar{2}11$  ET  $\bar{1}11$

n° dépôt	concentr. $10^{-3} \text{ M g}^{-1}$	$J_{\text{Tot}}$	$J_{\text{Ni min}}$	$\rho_{\text{min}}$	$\Gamma$	vit. vorph $10^{-4} \text{ u. mn}^{-1}$
40	10	16,4	5,2	0,32	1,9	220
41	20	15,8	1,9	0,12	10,5	320
42	30	15,2	1,5	0,10	20	400

Tableau (IV,18a) - Paramètres contrôlés au cours de la préparation des dépôts 40 à 42.

n° dépôt	$R_{111}$	$R_{200}$	$R_{220}$	$R_{311}$	$R_{222}$	$R_{422}$	$R_{511-553}$
40	1,15	0,3	1,4	0,6	1,3	0,86	—
41	4,3	—	0,14	0,15	4,9	0,67	1,55
42	9,35	—	0,17	0,12	10,5	0,50	2,9

Tableau (IV,18b) - Intensités réduites des dépôts 40 à 42.

n° dépôt	$t_{111}$	$\sigma_{111}$	$Q_{111}$	Largeur intégrale ( $\beta_{111}$ ) (222) degrés 2 $\theta$	$Q_{511}$
40	0,38	15,5°	5,2	0,50	—
41	0,88	12°	20	0,49	4,8
42	0,88	8,5°	40	0,49	4,4

Tableau (IV,18c) - Analyse diffractométrique des dépôts 40 à 42.

ÉTUDE DE TROIS DÉPÔTS D'ORIENTATION  $[111]$

partir des distributions de pôles (222) et (422). Une estimation à partir de la formule  $[2,31]$  indique des valeurs -supposées égales pour les deux orientations- de l'ordre de  $11^\circ$  environ.

L'analyse de cet exemple illustre bien la difficulté de détecter une composante de texture lorsque son degré d'orientation est faible (texture dispersée ou concernant un faible volume de l'échantillon) : on ne pourra conclure avec certitude, voire obtenir des estimations numériques, que dans la mesure où son intensité réduite  $R_{hkl}$  est suffisante.

Cette remarque, qui vaut surtout dans notre exemple pour la composante  $[211]$  masquée par la texture  $[111]$ , reste vraie pour n'importe quelle orientation mineure dispersée. Il est ainsi très difficile de déterminer dans le domaine  $[211 + 111]$  à quel moment la composante  $[111]$  -d'abord détectée comme pseudotexture de l'orientation  $[211]$ - devient une orientation véritable. Il n'est en outre pas exclu que les dépôts de nickel préparés en l'absence de tout adjuvant à la limite des textures  $[211] \rightarrow [100]$  possèdent déjà une très faible composante  $[111]$ , pratiquement indécélable.

#### IV,4,3,3 Texture $[111]$

Signalée parfois dans les dépôts de nickel obtenus à partir de la phase vapeur (G.WEDLER, 1968) ou encore dans les dépôts chimiques (B.C.BANERJEE, 1959 b ; H.WIEGAND, 1967), la texture  $[111]$  a rarement été identifiée comme seule composante dans les dépôts électrolytiques (N.A.PANGAROV, 1968). (Encore faut-il ajouter que dans ce cas la technique de diffraction employée -méthode photographique avec une source de rayons X  $\text{Cu K}_\alpha$  - jette un sérieux doute sur l'authenticité de l'orientation). Le fait est d'autant plus remarquable que cette texture devrait, selon les prévisions théoriques (nucléation bidimensionnelle ou sélection géométrique) être la plus facile à obtenir aux potentiels faiblement cathodiques. C'est dire que nous avons prêté une attention accrue aux conditions électrochimiques gouvernant son apparition.

L'exemple des trois dépôts analysés ci-dessous ( $N^\circ$ s 40 à 42) illustre le caractère exceptionnel des conditions de stabilité de ce mode de croissance très particulier.

Comme rappelé dans le tableau (IV, 18a), de grandes concentrations d'inhibiteur sont tout d'abord nécessaires. L'addition de respectivement 10, 20 et  $30 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$  à potentiel sensiblement constant (1230 mV) affecte peu la valeur de  $J_{\text{tot}}$ . Il n'en va pas de même pour  $J_{\text{Ni min}}$  et le rendement local  $\rho_{\text{min}}$  ; de même la vitesse de variation du pH est très élevée. La réaction cathodique principale n'est donc plus ici le dépôt métallique, mais la

décharge de l'hydrogène. Le tableau (IV, 18 b) donne la liste des intensités réduites. On y constate que le dépôt n°40 a une texture  $[110]$  majoritaire ( $Q_{110} \sim 8,4$  et  $Q_{111} \sim 5,2$ ), tandis que les deux autres ne présentent qu'une seule composante  $[111]$ , d'autant mieux caractérisée que l'électrocristallisation est plus perturbée.

Ce résultat semble encore plus évident en comparant les degrés d'orientation préférentielle  $Q_{111}$  du tableau (IV, 18 c) aux valeurs des concentrations dynamiques  $\Gamma$  consignées dans le tableau (IV, 18 a) : il existe une quasi-proportionnalité entre  $Q_{111}$  et  $\Gamma$ . En d'autres termes, l'orientation  $[111]$  est d'autant plus parfaite que la surface métallique est la plus encombrée. L'analyse de l'élargissement de la raie (222) montre encore que la longueur des fibres  $[111]$  varie peu d'un exemple à l'autre. Une estimation donne une valeur de 160 Å comme dimension moyenne de cohérence. Enfin la comparaison des intensités réduites  $I_{222}$  et  $I_{511-333}$  permet de calculer un degré d'orientation de macle  $Q_{511}$  voisin de 4,6 pour les deux derniers dépôts, pour autant que les mesures d'intensité intégrée de la raie double (511-333) soient - en raison même de l'élargissement important de cette raie - dignes d'être retenues.

Signalons pour terminer cette description que nous avons tenté d'obtenir des renseignements sur la structure des cristallites  $[111]$  en utilisant une technique de microscopie électronique par transmission. Les résultats confirment la très faible dimension de ces cristallites également dans le sens latéral (perpendiculairement à l'axe de fibre), ce qui permet juste de les discerner sur une micrographie. Il est donc probable que les cristallites des dépôts de nickel d'orientation  $[111]$  se présentent sous la forme de blocs sensiblement sphériques contenant de nombreuses macles obliques. Compte tenu par ailleurs de la grande parenté (sur laquelle nous reviendrons plus loin) de l'orientation  $[111]$  avec la texture  $[211]$ , il est possible que ces cristallites proviennent de la formation d'agrégats paracristallins à structure icosaédrique, dont on sait la stabilité aux très faibles dimensions (J.THEVENIN, 1976). Comme nous l'avons suggéré au paragraphe précédent, il n'est pas exclu que de tels édifices existent également dans les dépôts de nickel préparés en l'absence d'additifs organiques, concurremment à des cristallites à fibres beaucoup plus longues, d'orientation  $[211]$  ou  $[100]$  par exemple. Des résultats obtenus à partir d'un électrolyte au sulfamate (S.K.VERMA, 1971) renforcent cette présomption, en signalant une orientation  $[111]$  dans des dépôts de nickel de très faible épaisseur ( $< 5000$  Å), avant qu'une orientation  $[100]$  ne s'impose dans un stade ultérieur de croissance.

n° dépôt	conc. adj. $10^{-3} \text{ M } \ell^{-1}$	$\Gamma$	$J_{\text{Ni min}}$	vitesse de variation pH ( $10^{-4} \text{ upH.mn}^{-1}$ )	texture
43	0	0	12,3	7	[100]
44	1	0,08	12,5	25	
45	1,9	0,15	12,8	34	
46	2	0,17	12,0	50	[110] <sup>B</sup>
47	3	0,30	10,0	90	
48	4	0,40	10,0	115	

Tableau (IV, 19a) - Paramètres contrôlés lors de la préparation des dépôts n° 43 à 48.

$R_{hkl}$	n° 43	n° 44	n° 45	$R_{hkl}$	n° 46	n° 47	n° 48
111	0,4	0,1	—	111	0,03	0,06	0,10
200	26	34	28,5	200	0,25	0,15	0,06
220	0,1	—	0,7	220	9,6	7,2	6,1
311	0,4	<0,1	0,075	311	0,05	0,05	0,1
222	0,6	—	<0,1	222	—	—	0,15
400	32,5	44	33	440	11	7,4	6,1
600-442	8,4	9,45	6,85				
$\beta_i(400)$	0,216	0,40	0,48	$\beta_i(220)$	0,31	0,33	0,35
$\sigma_{100}$	4,15°	4,8°	5,55°	$\sigma_{100}$	6,25°	7,4°	8,1°
$\rho_{100}$	170	132	100	$\rho_{110}$	66	44,4	36,6

Tableau (IV, 19b) - Analyse diffractométrique des échantillons 43 à 48.

INFLUENCE DU BUTYNE-DIOL SUR LES TEXTURES [100] et [110]<sup>B</sup>



IV,4,3,4 Texture  $[100]$ 

L'essentiel de l'action exercée par le butyne-diol sur l'orientation  $[100]$  est de la faire disparaître dès que le recouvrement dynamique de la surface cathodique (mesuré par  $\Gamma$ ) dépasse une certaine valeur.

L'exemple des trois dépôts 43 à 45 montre plus en détail comment le diol acétylénique modifie cette texture. Au même potentiel (1230 mV) que dans les dépôts de l'exemple précédent, mais avec des concentrations très faibles d'inhibiteur ( $< 2.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ ) nous comparons dans le tableau (IV, 19a) les conditions de préparation de trois dépôts de nickel présentant une texture  $[100]$  de haute perfection. Le dépôt 43 sert de référence à concentration nulle.

L'introduction de l'adjuvant modifie peu le rendement local  $\rho_{\min}$  et la densité de courant partiel  $J_{\text{Ni min}}$ . Seul le pH varie notablement plus vite, ce qui indique une plus grande consommation de protons.

Le tableau (IV, 19b) où sont consignés les résultats de l'analyse diffractométrique montre que l'addition de butyne-diol s'accompagne d'une dispersion de l'orientation ( $\sigma_{100}$  augmente, la perfection  $Q_{100}$  diminue) et d'un raccourcissement simultané des fibres, mesuré par l'élargissement de la raie (400).

Enfin un calcul de degré d'orientation de macle  $Q_{221}$  donne respectivement des valeurs de 28,5 puis 9,5 et 4 pour les trois échantillons, ce qui indique une probabilité de maillage décroissante lors d'additions successives.

IV,4,3,5 Texture  $[110]^B$ 

Trois nouveaux dépôts obtenus au même potentiel cathodique (exemples n°s 46 à 48) illustrent l'effet du butyne-diol sur l'orientation  $[110]^B$ . La transition  $[100] \rightarrow [110]^B$  a lieu de façon brutale pour une concentration dynamique de  $0,16.10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ . L'étude du tableau (IV, 19a) montre qu'ici encore le seul paramètre variant de manière rapide reste la vitesse d'augmentation du pH de la solution au cours des dépôts.

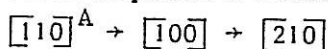
Par ailleurs l'examen du tableau (IV, 19b) prouve qu'une concentration croissante d'adjuvant s'accompagne -dans ce cas également- d'une dispersion croissante de l'orientation et d'une diminution corrélative des longueurs de fibre  $[110]$ . On trouvera rassemblés sur ce même tableau les résultats concernant les trois dépôts  $[100]$  décrits au paragraphe précédent et ceux relatifs aux trois dépôts  $[110]^B$ , ce qui permet de constater une dégradation continue de la texture, mesurée par l'évolution de  $\sigma_{hkl}$  ou par celle de  $Q_{hkl}$ , lorsque le recouvrement dynamique de la cathode augmente.

.../...

A potentiel  $V_c$  et pH constants, l'addition de butyne-diol à des concentrations modérées ne semble donc entraîner qu'une perturbation progressive des deux modes de croissance  $[100]$  et  $[110]^B$  stables dans l'état de référence. Il est important de noter que cette perturbation s'accompagne d'une augmentation continue de la vitesse de variation du pH de la solution, signalant l'importance accrue prise par la réaction concurrente de décharge de l'hydrogène. Il n'est donc pas interdit de penser que cette réaction secondaire d'électrode est à l'origine de la dégradation de ces deux textures, voire même la cause de la transition  $[100] \rightarrow [110]$ .

#### IV,4,4 Diagramme de textures à pH 1,5

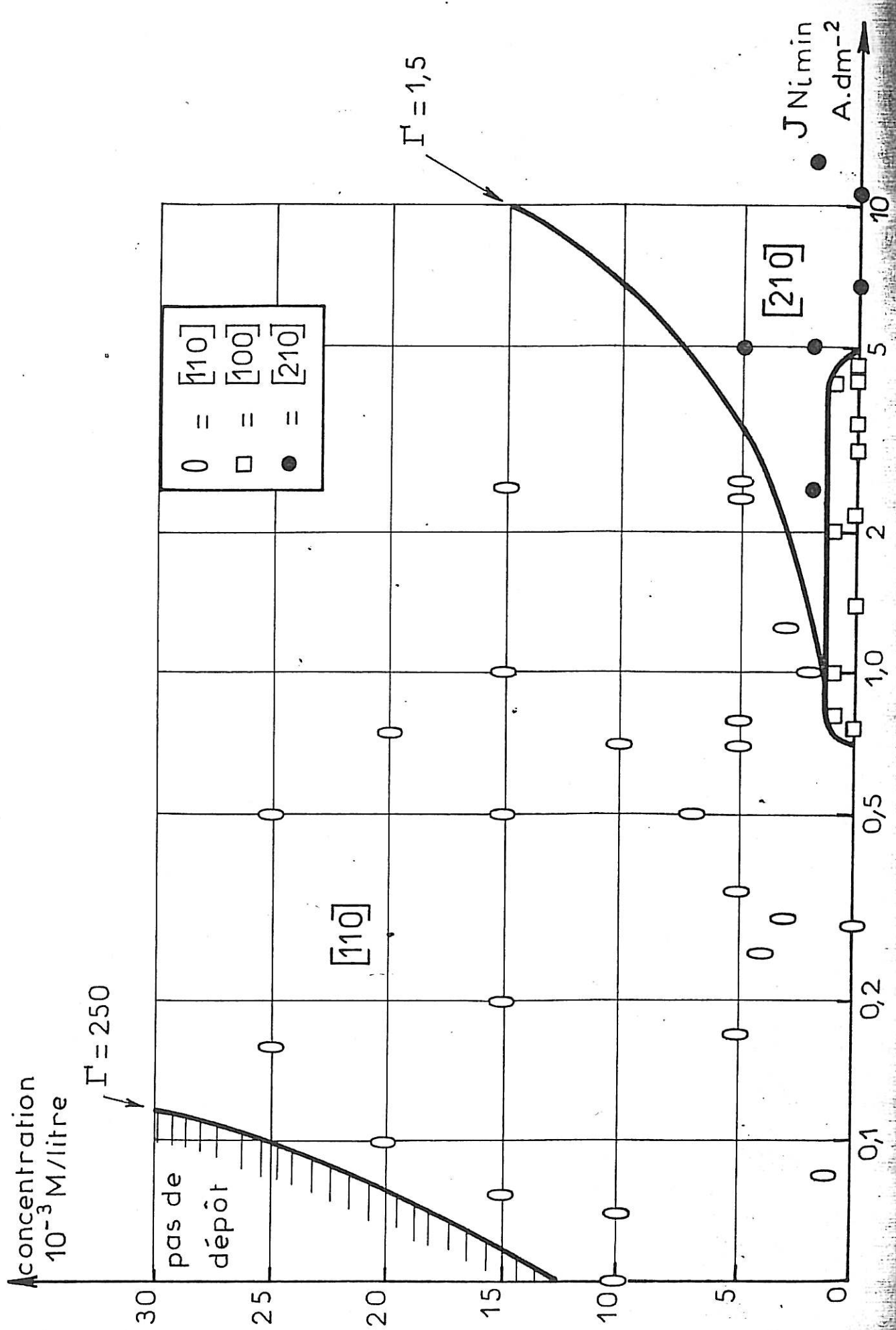
On ne peut ainsi manquer d'être frappé par l'importance de l'interaction du diol acétylénique avec l'hydrogène cathodique, telle qu'elle se manifeste par l'accélération de la variation de  $pH_{sol}$  au cours des dépôts ou encore par la chute du rendement local  $\rho_{min}$ . Il nous a donc paru intéressant d'étudier le comportement de l'adjuvant dans un domaine de pH différent, centré sur la valeur de 1,5, c'est-à-dire dans des conditions où la séquence des textures dans l'état de référence est elle-même modifiée. Le diagramme (IV,1) indique que cette séquence s'écrit ici



pour des potentiels de plus en plus cathodiques, les frontières entre ces trois orientations étant situées vers des valeurs de  $J_{Ni\ min}$  égales à 0,6 et 6 A.dm<sup>-2</sup> respectivement.

En conservant la même stratégie d'étude (analyse diffractométrique d'échantillons d'épaisseur  $e_{min} > 50\mu$ ) nous avons montré que le butyne-diol exerçait le même type d'influence sur les textures à pH 1,5 que dans le cas précédent : perturbation progressive des trois textures stables dans l'état de référence aux concentrations modérées, et stabilisation de l'orientation  $[111]$  aux concentrations les plus élevées (N.SPYRELLIS, 1974).

Cependant des études de consommation de l'adjuvant (utilisant l'évolution des effets sur les textures lors de l'épuisement en additif de la solution) nous ont révélé que celui-ci se consommait nettement plus rapidement à ce pH très acide. Modifiant alors notre méthode d'étude pour l'adapter à cette nouvelle situation, nous nous sommes limité à l'analyse de dépôts plus minces ( $e_{min} < 10\mu$ ) pour lesquels la solution n'avait pas eu le temps de s'épuiser en butyne-diol et pour lesquels le pH n'avait pas sensiblement évolué (restant compris dans un domaine  $1,5 \pm 0,1$ ).



Il n'est naturellement pas possible d'obtenir des informations quantitatives concernant la texture de tels dépôts, dont on se borne à détecter la direction d'orientation préférentielle à partir des seuls diffractogrammes D.S.. Ceux-ci comportent d'ailleurs - outre les raies caractéristiques du nickel - le spectre diffracté par le substrat (laiton), ce qui nous a permis de calculer avec une bonne précision la valeur de  $e_{\min}$  (donc de  $J_{Ni \min}$  et  $\rho_{\min}$ ) à partir de l'affaiblissement des raies du substrat.

L'étude dans de telles conditions de la texture d'une quarantaine de dépôts est résumée par le diagramme de la figure (IV,20). Ce diagramme présente d'assez nombreuses analogies avec celui obtenu à pH 4,3 : on y constate la disparition assez rapide des deux orientations  $[100]$  et  $[210]$  au profit de la texture  $[110]$  pour une valeur déterminée de la concentration dynamique ( $\Gamma = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ ) ; de même la zone où aucun dépôt cohérent ne se forme est limitée par la courbe  $\Gamma = 250 (10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1})$ .

L'aspect très brillant des dépôts obtenus n'a pas permis de distinguer par microscopie électronique si la texture  $[110]$  identifiée dans la majeure partie du diagramme de textures était de type A ou B suivant la terminologie de G.MAURIN (1970). Par continuité avec l'état de référence, il nous semblerait qu'il s'agit plutôt d'une orientation de type  $[110]^A$ . Cette présomption est renforcée par le caractère plus perturbé de ce mode de croissance, stabilisé ici par un recouvrement dynamique important de la cathode. Précisons encore que l'étude du rendement local  $\rho_{\min}$  dans tout le domaine exploré montre que l'orientation  $[110]$  est associée aux valeurs les plus faibles ( $1\% < \rho_{\min} < 10\%$ ), tandis que les dépôts présentant les deux autres textures sont obtenus avec des rendements plus élevés (20 à 50%), comparables à ceux de la solution de Watts à pH 1,5 exempte d'adjuvant.

Remarquons enfin que ce diagramme ne comporte plus de domaine de stabilité de l'orientation  $[111]$ , à l'inverse de celui établi antérieurement par l'analyse de dépôts plus épais (N.SPYRELLIS, 1974). Ceux-ci ont d'ailleurs été préparés dans des conditions moins strictes de définition du pH de la solution. En éliminant tous les dépôts pour lesquels la valeur finale de  $\text{pH}_{\text{sol}}$  était supérieure à 2, nous n'avons plus trouvé trace de cette orientation. Il apparaît ainsi que la stabilité de la texture  $[111]$  semble tributaire de l'existence d'un pH suffisamment alcalin, ce qui lui confère une analogie certaine avec la texture  $[211]$ .

#### IV,4,5 Conclusions

L'ensemble de nos résultats -concernant aussi bien l'analyse de la texture des dépôts que nos observations au cours de leur préparation- nous permet maintenant de tirer un certain nombre de conclusions sur le mode d'action du butyne-2 diol-1,4 dans l'électrocristallisation du nickel.

Aux concentrations modérées où il est généralement employé, le diol acétylénique n'introduit pas de textures nouvelles ; son effet peut se résumer à une perturbation des modes de croissance stables de l'état de référence. Cette perturbation s'exerce aussi bien par une diminution du microrelief (M.FROMENT 1968a), que par une augmentation du taux de dislocations (M.FROMENT, 1964). Nous avons pour notre part montré qu'elle se traduisait également par une diminution *simultanée* de la longueur des fibres et de la perfection des textures.

L'utilisation de la notion de concentration dynamique nous a conduit à distinguer deux types de modes de croissance (ou de textures) suivant le degré de perturbation apporté par l'adjuvant à la surface métallique en cours d'édification, la transition d'un type à l'autre s'effectuant pour une valeur déterminée de  $\Gamma$ . Au chapitre des modes de croissance *libres* on peut tout d'abord inscrire la texture  $[100]$ , puis -à un moindre degré- les modes  $[110]^B$  ou  $[210]$  suivant le pH de la solution. Dans la classe des modes de croissance très perturbés correspondant à des recouvrements dynamiques importants, on trouvera suivant la valeur de  $pH_{sol}$ , les trois textures  $[211]$ ,  $[111]$  et  $[110]^A$ . Elles présentent ce trait commun d'être constituées de cristallites défectueux (macles d'organisation) dont l'origine probable se tient dans la formation d'agrégats tridimensionnels icosaédriques ou décaédriques.

Le même concept de recouvrement dynamique peut être utilisé pour réexaminer des résultats antérieurs, en particulier ceux qui établissent la spécificité de l'action du butyne-diols sur les textures  $[211]$  et  $[100]$  (C.CHAUPART, 1968 ; M.FROMENT, 1968a ; I.EPELBOIN, 1969 ; G.MAURIN, 1970). Nous avons reproduit sur la figure (IV, 21a) deux courbes  $\sigma_{\mu} = f(c)$  exprimant l'évolution de l'amplitude quadratique moyenne du microrelief de dépôts  $[211]$  et  $[100]$  lors d'additions progressives de cet inhibiteur et sur la figure (IV, 21b) les courbes  $\sigma_{\mu} = f(\Gamma)$  qui s'en déduisent, compte tenu de la disparité des densités de courant pour les deux séries de dépôts (respectivement 1 et 15 A.dm<sup>-2</sup>). Il est tout-à-fait remarquable de constater que, dans ces conditions, les deux courbes sont alors confondues. Ce résultat nous permet de conclure que la spécificité naguère observée est à mettre au compte d'un

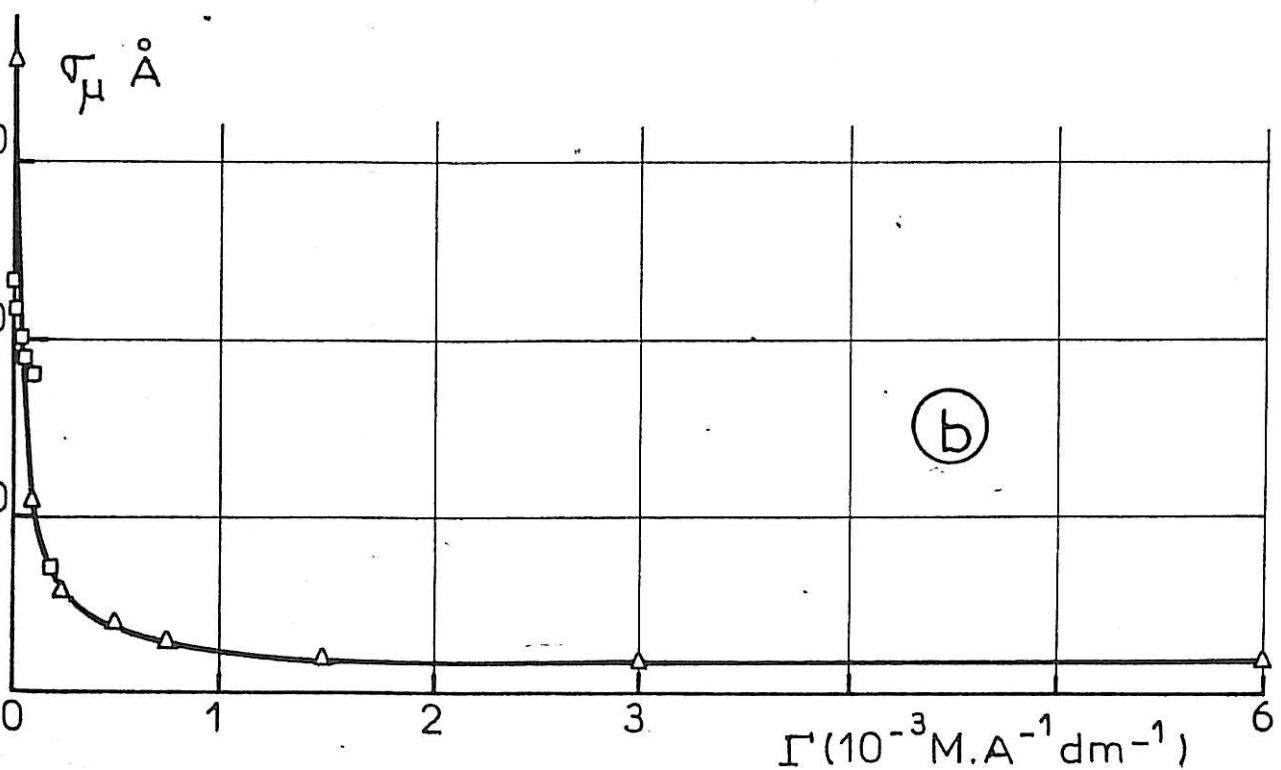
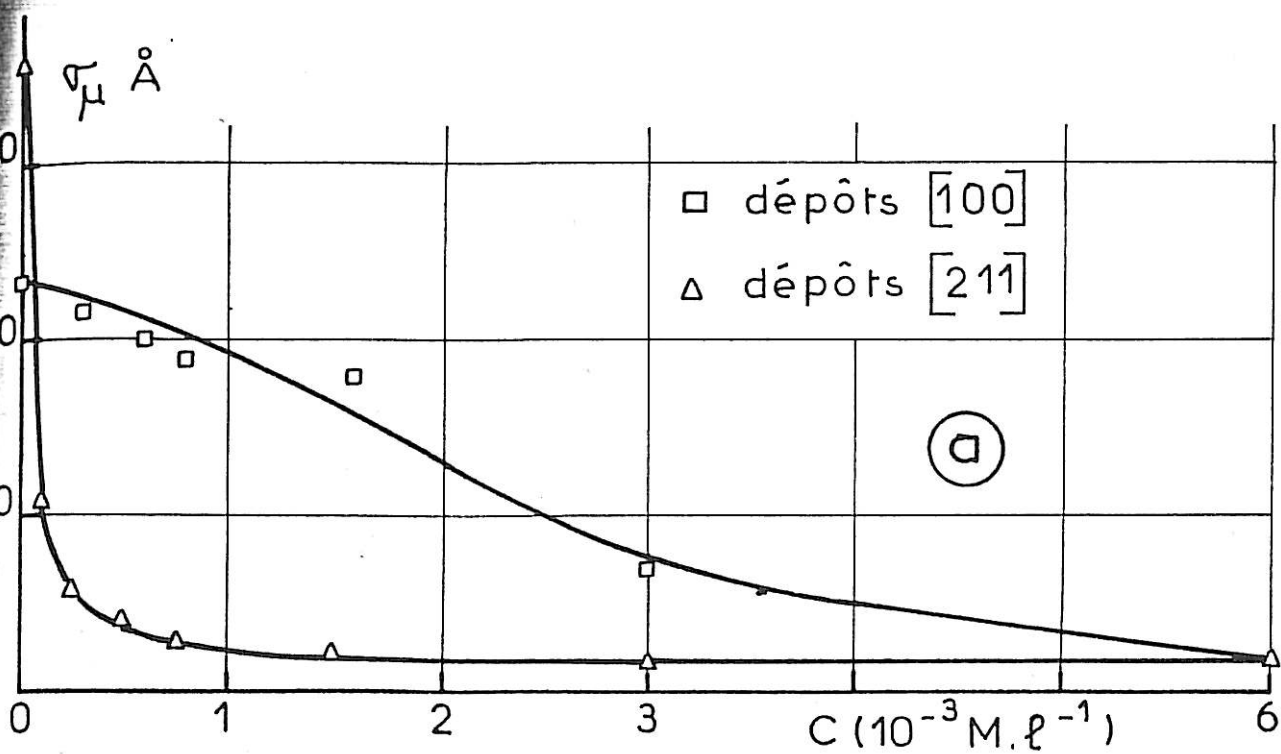


Fig. (IV, 21) - Evolution du microrelief de dépôts de nickel  $[211]$  et  $[100]$  en présence de butyne-diol, en fonction de a) la concentration, b) la concentration dynamique.



simple effet cinétique (renouvellement plus rapide de la surface cathodique dans le cas des dépôts  $[100]$  ) plutôt que d'une quelconque adsorption préférentielle.

Dans des conditions très sévères d'inhibition, nous avons en outre mis en évidence l'apparition d'une texture  $[111]$  pratiquement jamais signalée <sup>†</sup> dans les dépôts électrolytiques de nickel. La stabilisation de cette nouvelle orientation exige à la fois l'emploi de grandes quantités d'adjuvant et une rotation rapide de la cathode entretenant un flux important de molécules organiques incidentes.

Outre l'analyse quantitative de la texture, la mesure systématique d'un certain nombre de paramètres (vitesse de variation de  $\text{pH}_{\text{sol}}$  au cours du dépôt, rendement local  $\rho_{\text{min}}$ , degré d'orientation de macle  $Q_{511}$ , longueurs de fibres, etc ...) nous a permis de constater le caractère exceptionnel de ce mode de croissance instable dans l'état de référence. Enfin une étude à deux valeurs très différentes de  $\text{pH}_{\text{sol}}$  semble indiquer que la texture  $[111]$  ne peut exister qu'en présence d'un milieu suffisamment alcalin. D'où l'idée, que nous développerons dans la discussion du cinquième chapitre, que la stabilisation de cette orientation préférentielle est peut-être liée à la présence dans le catholyte d'hydroxyde insoluble.

Nous tenterons du même fait de rendre compte de la contradiction apparente qui se dessine entre les propriétés nivelantes du butyne-diol et son efficacité comme agent brillanteur : les premières impliquent que sa consommation à l'interface soit très rapide, alors qu'au contraire on a souvent invoqué la nécessité d'un recouvrement très important de la surface cathodique pour expliquer la formation de dépôts brillants. De quelle nature est donc la perturbation -pourtant très sensible- apportée par le diol insaturé dans la cristallisation du nickel ?

---

<sup>†</sup> Cette texture doit être distinguée de la pseudotexture  $[111]$  qui a parfois à tort été identifiée antérieurement dans le domaine de stabilité de l'orientation  $[211]$ . Dans ce dernier cas on signale toujours simultanément une composante  $[311]$ , alors qu'une orientation préférentielle  $[111]$  authentique n'est pas accompagnée d'une pseudotexture  $[311]$ . La double identification  $[311] + [111]$  signifie donc en général qu'on est encore dans le domaine  $[211]$ .

#### IV,5) MODIFICATIONS DE TEXTURE INDUITES PAR LE CIS BUTENE-2 DIOL-1,4

##### IV,5,1 Etat du sujet

Nous avons montré au paragraphe (III,4,2) l'intérêt de l'étude de ce diol éthylénique, compte tenu de sa formation probable au cours du processus cathodique lors de l'hydrogénation catalytique de son homologue à triple liaison.

Beaucoup moins étudié que le butyne-diol, essentiellement en raison de sa moindre réactivité (M.FROMENT, 1963 ; O.GALDIKIENE, 1973), ses propriétés nivelantes sont cependant connues (H.BROWN, 1972). Du point de vue structural, il exerce une action spécifique sur le faciès, la texture et les propriétés réflectrices des dépôts de nickel (M.FROMENT, 1968b), en "favorisant" l'orientation préférentielle  $[110]^A$ .

Ce comportement est commun à un grand nombre de composés porteurs d'une double liaison éthylénique, leur plus ou moins grande réactivité vis-à-vis de l'électrocristallisation étant liée à l'accessibilité de l'insaturation, c'est-à-dire à l'aptitude du composé à établir des interactions ( $\pi$ -métal) plus ou moins importantes avec la surface cathodique : dans cette optique, un dérivé *cis* sera par exemple plus actif que l'isomère *trans* (Th.Ap.COSTAVARAS, 1971, 1973).

##### IV,5,2 Diagramme de textures à pH 4,5

A un degré moindre cependant, on retrouve avec le butène diol les phénomènes traduisant une consommation accrue de protons déjà signalés à propos du butyne-diol : baisse du rendement local  $\rho_{\min}$  et variation plus rapide de pH au cours du dépôt.

Les conditions d'étude sont donc pratiquement les mêmes que dans le cas précédent, à cela près que les contrôles et réajustements de la valeur du pH peuvent être moins fréquents.

Le diagramme de textures présenté sur la figure (IV,22) rassemble les résultats de l'analyse d'une cinquantaine de dépôts de nickel préparés à des densités de courant  $J_{Ni \min}$  comprises entre 0,2 et 20 A.dm<sup>-2</sup> pour un pH d'électrolyte voisin de 4,5 et des concentrations croissantes d'adjuvant.

Comme dans le cas du butyne-diol, on y constate la disparition très rapide de la texture  $[100]$  pour une concentration dynamique voisine de  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$  et l'impossibilité d'obtenir un dépôt cohérent au-delà d'un recouvrement supérieur à  $\Gamma = 25 \cdot 10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

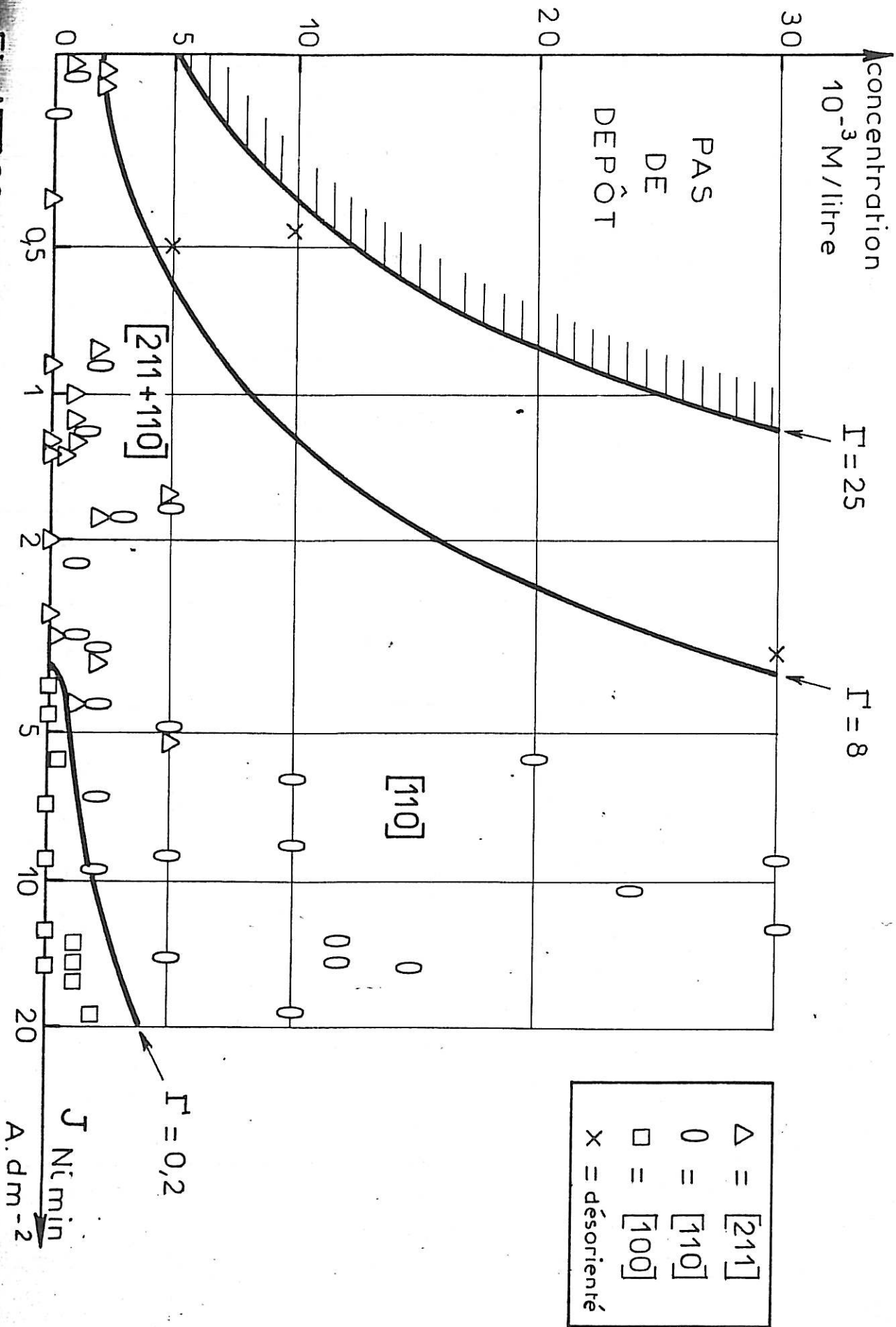


Fig (IV,22) - Diagramme de textures en présence de cis butène-2 diol - 1,4.

no dépôt	adjuvant	$J_{\text{tot}}$ A.dm <sup>-2</sup>	$J_{\text{N} \min}$ A.dm <sup>-2</sup>	$\rho_{\min}$	vitesse de variation pH 10 <sup>-4</sup> u.pH mn <sup>-1</sup>
49	néant	22,5	15	0,670	~ 0
50	10 <sup>-3</sup> M.CBD	22,0	13,5	0,615	10
51	10 <sup>-3</sup> M.BD	20,9	11,7	0,560	67

Tableau (IV, 23a) - Paramètres contrôlés au cours de la préparation des dépôts 49 à 51.

[CBD = cis butène-2 diol-1,4  
BD = butyne-2 diol-1,4

no dépôt	49	50	51
intensité réduite $R_{400}$	36	58,5	42,5
dispersion $\sigma_{100}$	3,6°	4,2°	4,8°
degré d'orientation préférentielle $R_{100}$	230	180	140
largeur intégrale $\beta_i(400)$ degré 2 $\theta$	0,220	0,330	0,390

Tableau (IV, 23b) - Analyse diffractométrique des dépôts 49 à 51.

INFLUENCE COMPARÉE DE DEUX DIOLS ALIPHATIQUES  
INSATURÉS SUR LES DÉPÔTS DE TEXTURE [100]

Le mode de croissance libre  $[100]$  est remplacé par les deux modes  $[211]$  et  $[110]^A$  dans des conditions qui seront précisées plus loin. Nous avons enfin notés comme "désorientés" un certain nombre de dépôts effectués dans des conditions très perturbées ( $8 \leq \Gamma \leq 25$ ). Ces dépôts ont des cristallites de dimensions très réduites ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ) et corrélativement des textures très dispersées. La désorientation diagnostiquée ici traduit donc plutôt l'existence d'un seuil de détection de la texture suite à un effet de pseudotexture généralisé, qu'une orientation véritablement aléatoire des cristallites dont ces dépôts sont constitués. Par raison de continuité, il est probable que l'organisation des cristallites y reste ainsi la même que dans les dépôts effectués dans des conditions électrochimiques voisines moins perturbées.

#### IV,5,3 Etude détaillée des textures

##### IV,5,3,1 Texture $[100]$

On retrouve au cours de l'étude des dépôts de cette orientation un grand nombre d'analogies entre l'effet des deux diols insaturés, le butène-diol étant toutefois moins actif que son homologue acétylénique. Pour illustrer cette différence, nous proposons l'étude comparée de trois dépôts (exemples N°<sup>s</sup> 49 à 51) possédant une texture  $[100]$  très bien organisée. Le dépôt 49, préparé en l'absence d'adjuvant, sert de référence. Les deux autres ont été obtenus respectivement en présence de  $10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$  de butène-diol (n°50) et de butyne-diol (n°51). Tous trois sont effectués à un potentiel cathodique voisin de 1100 mV/ECS dans une solution à pH 4,5.

Le tableau (IV,23a) permet de remarquer l'altération plus sensible apportée par le butyne-diol, aussi bien en ce qui concerne le rendement  $\rho_{\min}$  que la vitesse de variation du pH.

Pour ce qui est de la texture  $[100]$ , on constate de même sur le tableau (IV,23b) une dégradation plus importante en présence du diol acétylénique. Cette dégradation se mesure par la dispersion accrue de l'orientation, la diminution de la perfection  $Q_{100}$  et l'élargissement progressif de la raie de texture (400) d'un échantillon à l'autre.

A concentration égale, le butène-diol perturbe donc moins le mode de croissance  $[100]$  que son homologue triplement insaturé.

##### IV,5,3,2 Textures $[211] + [110]^A$

Avec une organisation de cristallites très voisine (cf paragraphes IV,3,1 et IV,3,2), les deux modes de croissance  $[211]$  et  $[110]^A$  coexistent largement dans l'état de référence (pH 4,5 et  $V_c$  compris entre 700 et 800 mV), ce qui ne va pas déjà sans poser des problèmes d'identification.

Ces problèmes deviennent rapidement cruciaux pour peu que la présence d'un adjuvant, accompagnée d'une dispersion notable des deux composantes, provoque un effet très important de pseudotexture.

C'est le cas des dépôts de nickel appartenant au domaine noté  $[211 + 110]$  dans le diagramme (IV,22).

Nous illustrons les difficultés de l'analyse diffractométrique dans de telles conditions à propos de l'exemple n°52.

Il s'agit d'un dépôt effectué à 840 mV/ECS pour un pH moyen de 4,4. En plus des paramètres contrôlés habituellement, nous avons précisé dans le tableau (IV,24a) la valeur de l'inhibition provoquée par l'introduction de butène-diol en cours d'expérience : on constate une chute de 22% du courant d'électrolyse, valeur à comparer à celle obtenue avec le butyne-diol dans les mêmes conditions (31%).

Toutes choses égales par ailleurs, le diol éthylénique se comporte donc - quant à ses propriétés inhibitrices - de la même façon que le dérivé à triple liaison, l'essentiel de leur différence se réduisant à une activité plus grande de ce dernier.

Le tableau (IV,24b) groupe les résultats de l'étude du diffractogramme D.S. de ce même échantillon. La mesure des seules intensités de pics ou intensités intégrées indiquerait une texture  $[111]$ , avec une composante  $[110]$ . La liste des intensités réduites ne permet pas de conclusion très nette, sauf peut-être en signalant l'éventualité d'une composante  $[211]$ , et en faisant ressortir la faible intensité  $R_{200}$  (ou  $R_{400}$ ) : nous avons donc affaire à un échantillon où à coup sûr plus de 70% des cristallites participent à une orientation préférentielle.

La confrontation de cette liste d'intensités au tableau d'angles (II,15) montre que le dépôt a bien une texture double  $[110]^A + [211]$  et le calcul des degrés d'orientation  $Q_{hkl}$  permet de conclure que la composante  $[211]$  y est majoritaire : ( $Q_{211} \sim 12$  et  $Q_{110} \sim 10,8$ ).

Ce résultat illustre une nouvelle fois les difficultés d'identification de la composante  $[211]$  du fait de la très faible intensité de la raie (422) : ici 4,6% de l'intensité (220), en considérant les hauteurs de pics, ou 9% en considérant les intensités intégrées. *D'une manière générale à perfection  $Q_{hkl}$  égale, la composante  $[211]$  est treize fois plus difficile à identifier que la composante  $[110]$  en raison à la fois de cette disparité d'intensités ( $I_{220}^\circ \sim 6,5 I_{422}^\circ$ ) et de l'intervention de la multiplicité.* On s'explique de ce fait que la composante  $[211]$  soit passée inaperçue lors d'études antérieures (M.FROMENT, 1968b ; Th.Ap.COSTAVARAS, 1971 et 1973) menées avec une technique radiocristallographique bien moins élaborée.



n° dépôt	conc. adj. $10^{-3} \text{ M. } \ell^{-1}$	$J_{\text{tot}}$ $\text{A. dm}^{-2}$	$J_{\text{Ni min}}$ $\text{A. dm}^{-2}$	$\rho_{\text{min}}$	$\frac{\Delta I}{I}$	vit. var. pH $10^{-4} \text{ U. mn}^{-1}$
52	2	1,27	0,835	0,655	22%	5

Tableau (IV, 24a) – Paramètres contrôlés au cours de la préparation du dépôt n° 52.

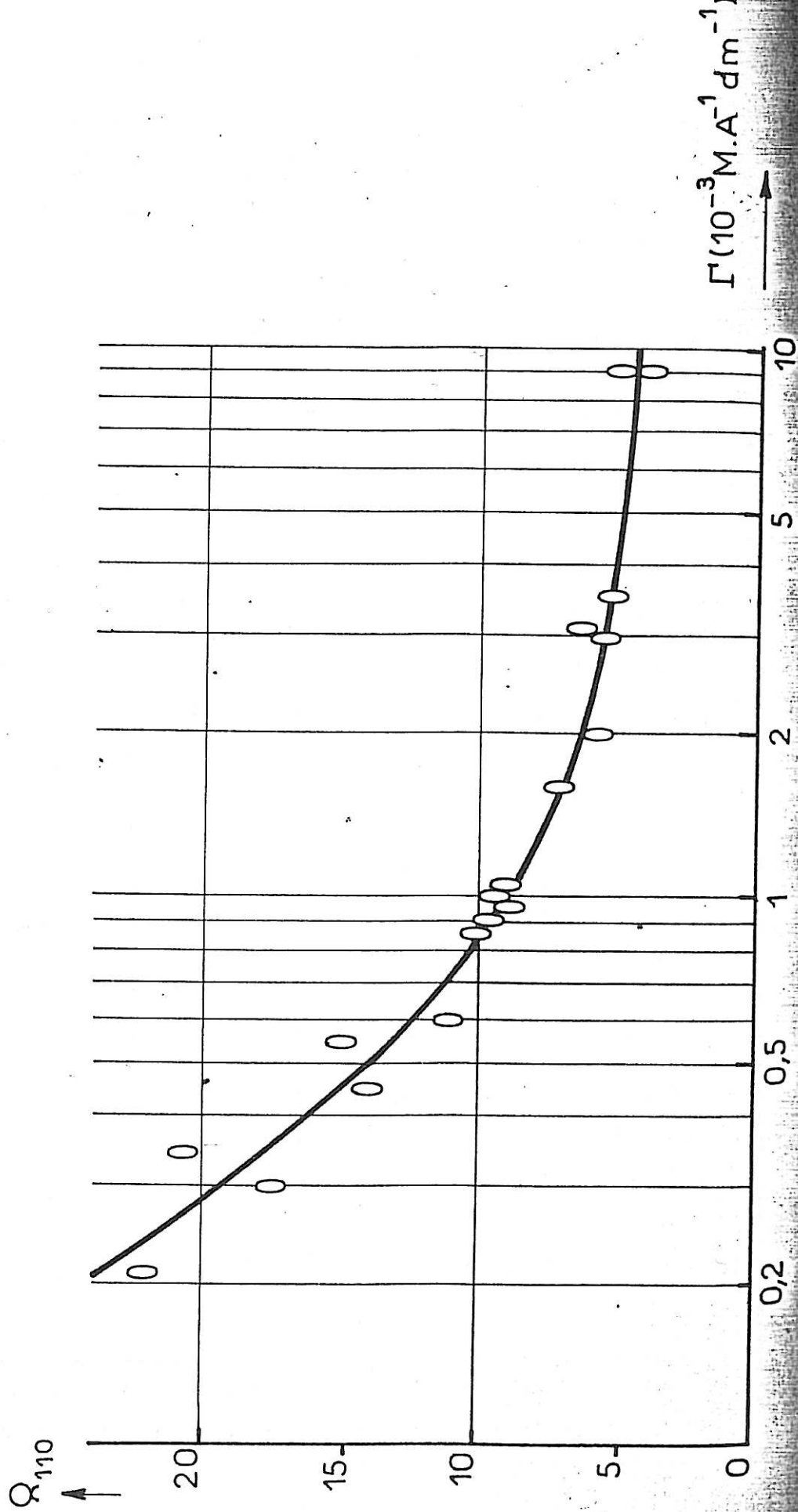
h k l	intensité des maxima	intensités intégrées	intensités réduites $R_{hkl}$	largeurs intégrales
111	<u>1200</u>	<u>161</u>	0,59	0,29
200	230	41	0,31	0,36
220	650	133	<u>1,8</u>	0,42
311	270	66,5	0,86	0,51
222	50	13,8	0,63	0,53
400	—	2,3	0,27	0,52
331	80	29,3	1,3	0,66
420	50	20	1,05	0,72
422	30	12	1,0	0,66

Tableau (IV, 24b) – Exploitation numérique du diffractogramme D.S. de l'échantillon n° 52.

ÉTUDE D'UN DÉPÔT DE NICKEL À TEXTURE DOUBLE  
 $[211] + [110]^A$  PRÉPARÉ EN PRÉSENCE DE BUTÈNE-DIOL

Fig. (IV, 25) - Evolution de la perfection de l'orientation [110]

en fonction de la concentration dynamique du butène-diol.



L'emploi du diffractomètre nous a permis d'établir que le butène-diol ne favorise donc pas la seule orientation  $[110]^A$  mais les deux modes de croissance quasi-dendritiques  $[211]$  et  $[110]^A$ .

L'exemple proposé était cependant un cas relativement simple où les deux composantes sont moyennement dispersées (une estimation donne ici  $\sigma_{hkl} = (12 \pm 0,5)^\circ$  pour chacune d'elles). On peut donc prévoir, dans des conditions plus sévères d'inhibition, un effet généralisé de pseudotexture, d'où l'impossibilité totale d'identifier la texture : c'est très probablement le cas de la zone des dépôts "désorientés" du diagramme (IV,22). Le tableau d'angles (II,15) montre en effet qu'il suffit que  $\sigma_{211}$  dépasse une valeur de  $12^\circ$  pour que la raie la moins concernée par la double orientation - la raie (200) et ses multiples - voit son intensité exaltée par effet de pseudotexture.

#### IV,5,3,3 Texture $[110]^A$

Compte tenu de ce qui vient d'être dit, il n'est pas exclu que les dépôts identifiés comme  $[110]$  dans le diagramme de textures ne comportent également une composante  $[211]$ , beaucoup plus difficile à déceler que l'orientation  $[110]$ .

Disposant néanmoins d'un domaine assez large de stabilité pour cette composante  $[110]$  plus facile à étudier quantitativement, il nous a paru intéressant de chercher une corrélation entre la perfection  $Q_{110}$  et la concentration dynamique  $\Gamma$ . Les résultats sont portés sur la figure (IV,25). On y constate une décroissance très régulière du degré d'orientation préférentielle  $Q_{110}$  lorsque le recouvrement dynamique augmente.

Cette conclusion suggère plusieurs commentaires :

- elle montre tout d'abord l'intérêt de la notion de concentration dynamique introduite au paragraphe (IV,4,1). C'est bien  $\Gamma$  qui règle la perfection de la texture, et non la seule concentration en solution  $c$  de l'additif nivelant. Avec cet immédiat corollaire : pour une concentration déterminée de butène-diol, l'orientation est d'autant mieux définie que la cristallisation s'effectue plus rapidement;  $Q_{110}$  varie donc alors comme  $J_{Ni \text{ min}}$ .
- elle montre également une dégradation continue de la texture lorsque la cristallisation est progressivement perturbée par le diol éthylénique. En ce sens, il paraît abusif de dire que cet adjuvant "favorise" l'orientation  $[110]^A$ . Il nous semble plus juste de conclure que cet adjuvant inhibe les autres modes de croissance, en particulier le mode de croissance libre  $[100]$ .

- Enfin le caractère continu de cette dispersion de la texture lorsque  $\Gamma$  augmente renforce notre présomption concernant les dépôts identifiés comme "désorientés" précisément aux plus grandes valeurs du recouvrement dynamique. Il semble peu concevable que leurs cristallites y soient orientés totalement au hasard. Cette hypothèse est d'ailleurs inutile pour rendre compte de l'aspect quasi désorienté de leur diffractogramme D.S., alors que le même diagramme peut être obtenu grâce à un effet généralisé de pseudotexture, beaucoup plus probable.

#### IV,5,4 Conclusions

L'ensemble de nos résultats et leur confrontation avec ceux obtenus en présence de butyne-diol révèlent beaucoup plus d'analogies que de différences dans le comportement au cours de l'électrocristallisation du nickel de ces deux dialcools aliphatiques insaturés.

Nous avons montré que le paramètre décrivant de la manière la plus pertinente leur effet inhibiteur est la concentration dynamique. A l'exception de l'orientation  $[111]$ , stable seulement en présence de très grandes quantités de butyne-diol, la perfection  $Q_{hkl}$  des autres textures est une fonction décroissante de  $\Gamma$ . C'est encore  $\Gamma$  qui impose la transition de modes de croissance libre -ici  $[100]$ - à des modes de croissance perturbés tels que  $[211]$  et  $[110]^A$ .

Manifestant ainsi le même type d'effets sur les textures, il est remarquable de constater que les deux diols ont un destin semblable au cours du processus cathodique; ils sont très rapidement adsorbés, puis hydrogénés et désorbés. Une fois ce parallèle effectué, une hypothèse s'impose : c'est l'importance prise par la réaction secondaire d'électrode (décharge de l'hydrogène) qui est à l'origine des modifications de textures induites par ces deux adjuvants. Nous nous efforcerons dans le chapitre suivant d'étayer cette hypothèse. Nous verrons qu'elle permet de rendre compte de manière correcte des différences de réactivité observées.

Réciproquement, s'il est démontré que l'hydrogène cathodique a un effet -direct ou non- sur la texture des dépôts de nickel préparés en présence de composés organiques, il se peut qu'il soit déjà responsable de certaines modifications de textures en l'absence de tout adjuvant. On s'expliquerait dès lors notamment l'importance du pH de la solution dans la stabilité des textures.

#### IV,6) MODIFICATIONS DE TEXTURES INDUITES PAR LE BENZENE SULFONATE DE SODIUM

##### IV,6,1 Etat du sujet

Introduits historiquement les premiers dans les électrolytes de nickel (M.SCHLOTTER, 1935) les composés aryl-sulfonés ont été très abondamment étudiés. Il est donc possible de se faire une idée assez précise de leur comportement au cours de l'électrocristallisation.

Le benzène sulfonate de sodium réduit le microrelief des dépôts de nickel dans une proportion moindre que le butyne-diol (M.FROMENT, 1963 ; I.EPELBOIN, 1965a). Son utilisation n'entraîne pas d'augmentation du taux de dislocations du dépôt (M.FROMENT, 1964) mais par contre d'importantes incorporations de soufre (R.J.KENDRICK, 1963), le long des rangées denses  $\langle 110 \rangle$  (M.FROMENT, 1969b).

Du point de vue cinétique, il se distingue également de façon nette du butyne-diol : son action inhibitrice n'est pas contrôlée par le transport (R.WIART, 1968). Ce n'est donc pas un nivelant. Cela implique en outre que les réactions que ce composé subit, postérieurement à l'étape de transport, sont des processus relativement lents. De nombreux travaux ont permis de préciser la nature de ces processus : il s'agit d'une hydrogénolyse de la liaison C-S (H.BROWN, 1968 ; I.DUBSKÝ, 1970), suivie d'une désorption du cycle aromatique stabilisé par résonance et d'une incorporation du soufre sous forme de sulfures (H.BROWN, 1972).

Du point de vue structural, les dérivés sulfonés aromatiques favorisent l'apparition d'une texture  $[100]$ , en même temps qu'ils réduisent les tensions internes (R.J.KENDRICK, 1963 ; A.KNODLER, 1966). Rappelons enfin que le benzène sulfonate de sodium exerce une action plus marquée sur le microrelief des dépôts d'orientation  $[100]$  que sur celui des dépôts  $[211]$  (G.MAURIN, 1970). La spécificité observée a été attribuée à une adsorption préférentielle du composé sulfoné sur les plans  $\{110\}$  limitant le faciès des dépôts  $[100]$  (J.THEVENIN, 1974 ; M.FROMENT, 1975b).

##### IV,6,2 Diagramme de textures

Les conditions de préparation des dépôts de nickel en présence de benzène sulfonate sont nettement différentes de celles que nous avons décrites à propos des deux diols aliphatiques insaturés : il n'y a plus ici de variation notable de  $\text{pH}_{\text{sol}}$  au cours du dépôt, ni de chute du rendement cathodique  $\rho_F$ . Par suite d'une meilleure répartition du métal déposé, on constate même une augmentation de  $\rho_{\text{min}}$  par rapport à l'état de référence.

Les dépôts sont en général homogènes et brillants ; ils conservent des propriétés mécaniques convenables, même à des concentrations très élevées ( $10^{-1} \text{ M.l}^{-1}$  par exemple). Pour rester dans des conditions d'étude proches des cas précédents, nous sommes toutefois restés dans un domaine de concentrations comparables, échelonnées de 0 à  $50.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ .

Le diagramme de textures de la figure (IV,26) a été établi grâce à l'analyse d'une vingtaine de dépôts, effectués dans des conditions suffisamment diversifiées pour donner une image d'ensemble correcte des textures observées. Celles-ci se résument d'ailleurs pour l'essentiel à la seule orientation  $[100]$ , remarquablement stable dans la majeure partie du diagramme dès que la concentration dépasse  $2.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ . On notera toutefois l'existence d'un domaine marginal (concentrations élevées, potentiels très cathodiques) où cette composante coexiste avec une orientation  $[111]$  majoritaire.

#### IV,6,3 Etude détaillée des textures

##### IV,6,3,1 Texture $[100]$

Nous disposons ici d'un domaine d'étude particulièrement large en densités de courant et en concentrations, ce qui nous a permis de chercher comment l'orientation préférentielle  $[100]$  était modifiée par ces deux paramètres.

Le tableau (IV,27a) groupe les résultats concernant l'analyse d'une dizaine de dépôts (n°s 53 à 63, le dépôt 53 sert de référence) effectués dans les conditions les plus diverses. Nous les avons ordonnés en fonction des valeurs croissantes de  $\Gamma$  afin de montrer que le degré d'orientation préférentielle  $Q_{100}$  ne varie plus ici de façon monotone avec la concentration dynamique.

Une corrélation empirique prouve au contraire que le produit  $Q_{100} \times J_{\text{Ni min}}^{1/2}$  est sensiblement invariant dans tout le domaine exploré dès que le recouvrement est suffisant ( $\Gamma \geq 10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ). Le fait est d'autant plus remarquable que cet invariant, dont la valeur moyenne est proche de 24 environ, concerne des dépôts préparés dans des conditions extrêmement disparates :  $c$  et  $J_{\text{Ni min}}$  varient tous deux dans un rapport 1 à 50 et  $\Gamma$  dans un rapport 100.

Ce résultat signifie que la qualité de l'orientation préférentielle -exprimée par le facteur  $Q_{100}$ - est contrôlée par la densité de courant  $J_{\text{Ni min}}$ , c'est-à-dire par la vitesse de cristallisation du nickel. La texture  $[100]$  sera d'autant plus parfaite que la cristallisation est lente. A l'inverse de ce que nous avons trouvé pour les deux additifs nivelants,  $Q_{100}$  varie



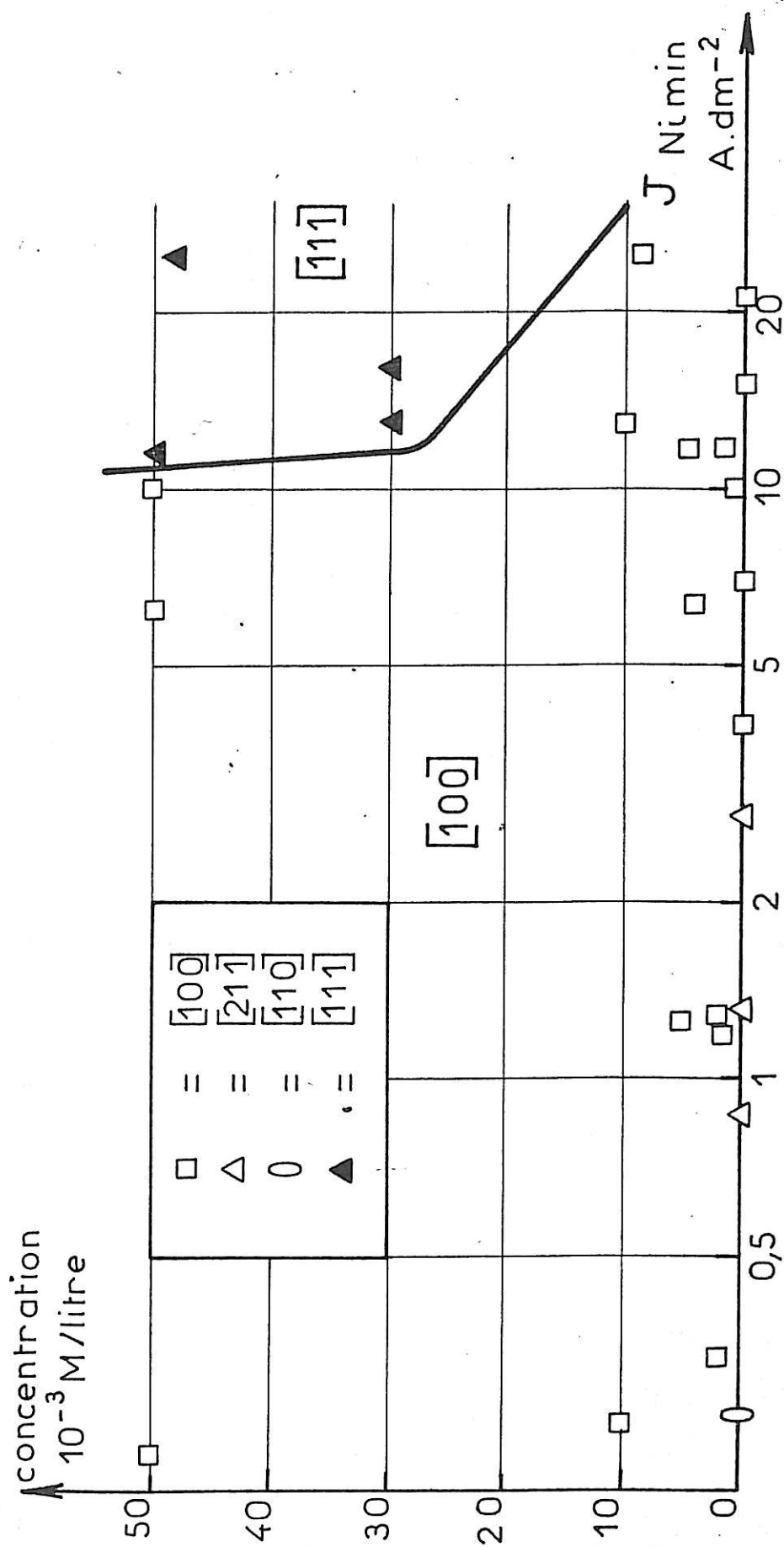


Fig.(IV,26) - Diagramme de textures en présence de benzène sulfonate de sodium à pH 4,5.

n°dépôt	concentration $10^{-3} \text{ M. } \ell^{-1}$	$J_{\text{Ni min}}$ $\text{A.dm}^{-2}$	$\Gamma$ $10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \text{ dm}^{-1}$	$Q_{100}$	$Q_{100} J_{\text{Ni min}}^{1/2}$
53	0	10	0	165	520
54	0,5	10	0,05	119	376
55	2	11,7	0,17	21,8	71
56	5	11,7	0,43	10,5	36
57	2	1,26	1,6	27,5	29,7
58	5	1,25	4	23,4	26,2
59	20	10	5	6,15	19,5
60	2	0,34	5,9	39,6	23,0
61	100	11,2	8,9	7	23,4
62	10	0,26	38,5	48,4	24,7
63	50	0,23	218	43,5	21,0

Tableau (IV,27a)–Evolution du degré d'orientation préférentielle  $Q_{100}$  pour les dépôts 53à63. Calcul d'un invariant.

n°dépôt	concentration	$J_{\text{tot}}$	$J_{\text{Ni min}}$	$\rho_{\text{min}}$	vit.var.pH <sub>sol</sub>
64	$50.10^{-3} \text{ M. } \ell^{-1}$	$16,9 \text{ A.dm}^{-2}$	$11,6 \text{ A.dm}^{-2}$	0,69	$17,5 \cdot 10^{-4} \text{ u.mn}^{-1}$

h K l	intensités maxima	int.intégrées	$R_{hkl}$	$\beta_i(hkl)$ degré.2 $\theta$
220	100	15	0,2	0,55
311	540	154	2,0	0,65
222	240	57	2,6	0,63
400	90	21,6	2,53	0,80
422	80	14,4	1,2	0,84
511 333	110	30,5	2,55	1,08

Tableau (IV,27b)–Etude du dépôt n° 64. Texture [111].

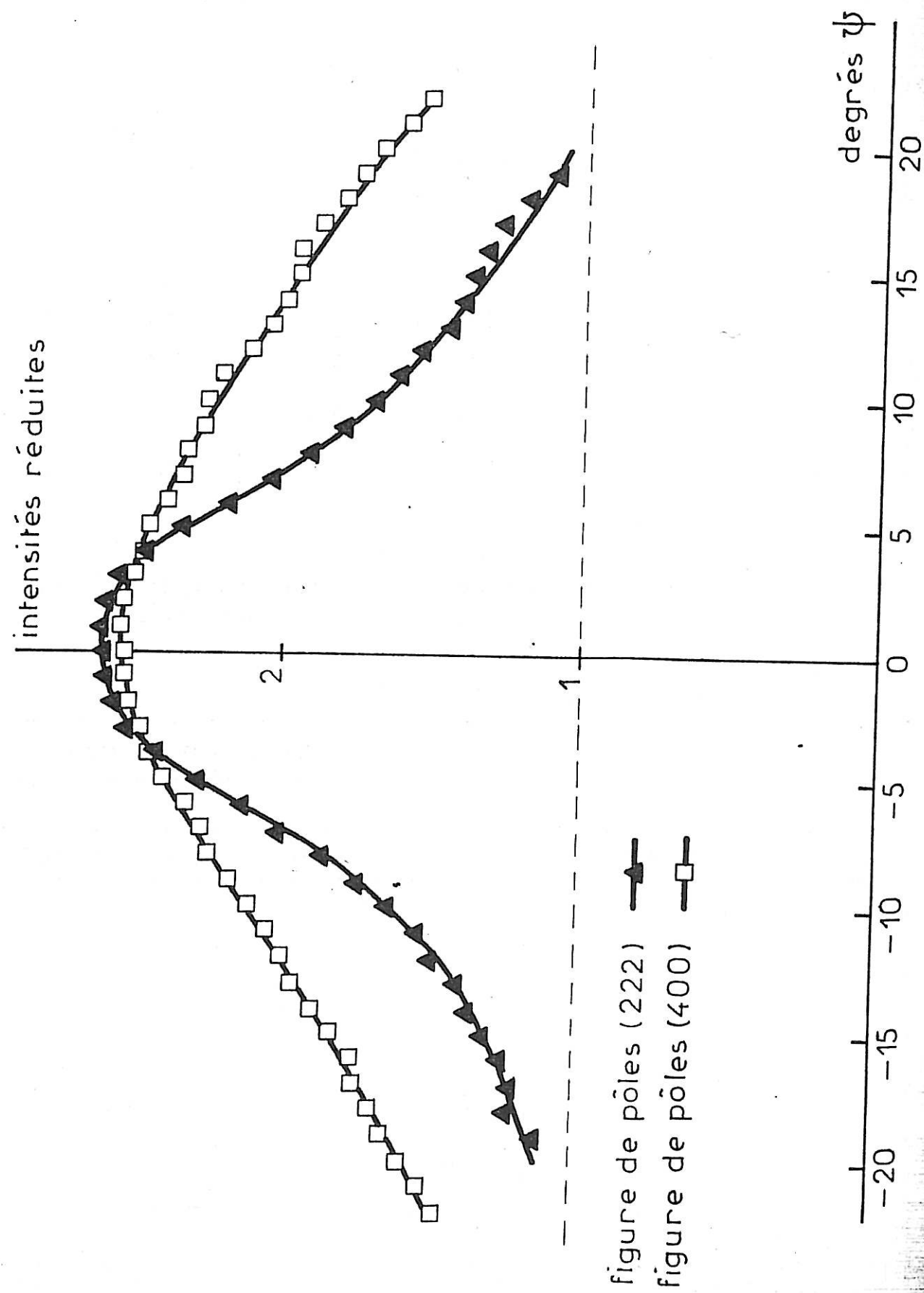


Fig. (IV, 28) - Distribution des pôles (222) et (400) de l'échantion n° 66

ici comme  $J_{Ni\ min}^{-1/2}$ , indépendamment de la concentration dès lors que celle-ci est suffisante.

Le benzène sulfonate perturbe donc plus activement les dépôts à cristallisation rapide. On retrouve ainsi un comportement semblable à celui que signalait G. MAURIN (1970) en comparant l'effet exercé par cet adjuvant sur le microrelief des dépôts de nickel  $[211]$  et  $[100]$ , préparés respectivement à des densités de courant de 1 et 10 A.dm<sup>-2</sup>.

Ces résultats nous paraissent pouvoir être expliqués de manière satisfaisante du fait de la compétition entre la vitesse d'édification du réseau cristallin (déterminant la vitesse de progression des marches monoatomiques) et la cinétique lente de désulfuration de l'adjuvant. Il suffit en effet d'imaginer que la présence de la molécule organique adsorbée ralentit l'avance des gradins de croissance pour comprendre qu'en imposant un rythme de croissance plus rapide on perturbera plus efficacement la cristallisation. On s'explique d'ailleurs du même fait l'incorporation préférentielle de composés soufrés le long des rangées denses dans les cristallites  $[211]$  et  $[100]$  (M. FROMENT, 1969b).

#### IV,6,3,2 Texture $[111]$

Les conditions de stabilité de cette orientation ne sont pas sans rappeler le cas du butyne-diol. On ne la rencontre en effet qu'aux potentiels les plus cathodiques, pour des concentrations très importantes d'adjuvant. Par ailleurs les dépôts correspondants ont des cristallites de dimensions très réduites et la variation de pH<sub>sol</sub> -qui était quasi nulle aux densités de courant plus faibles- commence à être sensible.

Le tableau (IV,27b) présente l'exemple (n°64) d'un dépôt à texture double  $[111] + [100]$ . Si le rendement local  $\rho_{min}$  est encore excellent, nonobstant la grande quantité d'adjuvant employée, la vitesse de variation du pH est relativement importante par comparaison avec l'état de référence.

L'étude des intensités réduites  $R_{hkl}$  montre qu'il s'agit bien d'une texture à deux composantes, avec  $Q_{111} = 10,4$  et  $Q_{100} = 7,6$ . Ce diagnostic rend bien compte de l'augmentation des intensités des autres raies si l'on suppose que l'orientation  $[100]$  est très dispersée.

L'allure des distributions polaires (222) et (400) de la figure (IV,28) confirme cette prévision. On trouve respectivement  $\sigma_{111} \sim 11^\circ$  et  $\sigma_{100} \sim 16^\circ$ . Ce résultat rappelle les observations faites à propos du butyne-diol : en dépit de ses cristallites très petits, la texture  $[111]$  est notablement moins dispersée que les orientations normalement stables dans l'état de

référence, perturbées par de grandes quantités d'adjuvant.

Cette observation milite en faveur de l'existence pour l'orientation [111] d'un mode de croissance tout-à-fait différent de ceux qui prévalent dans des conditions moins sévères d'inhibition.

#### IV,6,4 Conclusions

L'ensemble de nos résultats confirme la très grande différence de comportement du benzène sulfonate et des deux diols aliphatiques insaturés. Cette différence se traduit d'abord au niveau de la réaction que la molécule organique subit au cours du processus cathodique, puis dans l'interaction qui se produit sur la surface métallique avec l'hydrogène adsorbé, enfin par la disparité des modifications apportées par chaque type d'adjuvant à la texture des dépôts de nickel.

De la même façon que dans le cas du butyne-diol, la spécificité signalée du benzène sulfonate sur le microrelief des dépôts [211] et [100] peut être réduite à un simple effet cinétique, né ici de la compétition entre la réaction lente de désulfuration et la vitesse -plus ou moins grande suivant la texture- de construction du réseau. Le même effet est responsable de l'évolution de la perfection de la texture [100] en fonction de  $J_{Ni\ min}$ . Il n'est donc pas nécessaire d'invoquer une adsorption préférentielle pour expliquer ce comportement du dérivé arylsulfoné.

L'étude du rendement local  $\rho_{min}$  et de la vitesse de variation de  $pH_{sol}$  au cours des dépôts révèle qu'à l'inverse des deux additifs nivelants le benzène sulfonate ne favorise pas la décharge de  $H^+$  au détriment des ions  $Ni^{++}$ , à l'exception toutefois du domaine de texture [111] où semble commencer d'intervenir une réaction d'hydrogénation du noyau benzénique. Dans le domaine [100], au contraire, le dérivé sulfoné paraît plutôt inhiber la décharge de l'hydrogène, probablement en raison du blocage prolongé par l'encombrante molécule aromatique des sites superficiels où cette réaction se produit d'ordinaire.

On ne peut manquer de rapprocher cette dernière constatation de la disparité des modifications de textures provoquées par les deux types d'adjuvants. La remarquable stabilité de la texture [100] en présence de benzène sulfonate est à opposer à sa prompte disparition lors de l'addition de l'un ou l'autre des dialcools aliphatiques insaturés. L'hypothèse que nous avons plusieurs fois avancée d'une incompatibilité de ce mode de croissance avec l'hydrogène cathodique (cf IV,3,3 et IV,5,4) reste donc compatible avec les présents résultats.

.../...

#### IV,7) SELECTION GEOMETRIQUE HOMOGENE

Il nous semble utile de souligner ici un point que nous avons plusieurs fois évoqué dans la présentation de nos résultats :

C'est la simultanéité presque toujours observée de la dispersion des orientations préférentielles (mesurée par  $\sigma_{hkl}$ ) et de la réduction des longueurs de fibres (mesurée par l'élargissement des raies de texture) lors de l'introduction en solution d'un additif organique.

En rapprochant ce fait de l'observation de plusieurs lois de dispersion dans les orientations préférentielles  $-\langle 110 \rangle^A$  et  $\langle 100 \rangle$  en particulier- qui engagent des cristallites de dimensions très échelonnées, nous supposons qu'il doit exister un mécanisme de *sélection géométrique homogène* au cours de la croissance d'un dépôt.

Précisons tout de suite que nous n'envisageons pas, contrairement aux défenseurs de la théorie présentée en (I,3) de tenir un tel mécanisme pour responsable de la stabilité d'une texture qui s'imposerait -pour cette seule raison- à l'ensemble des cristallites d'un dépôt. Nous considérons seulement ici la compétition de croissance qui doit selon nous s'établir entre individus cristallins semblables (cristallites possédant le même type d'organisation, donc le même mode de croissance,  $\langle 110 \rangle^A$  par exemple) dont la direction de croissance rapide ( $\langle 110 \rangle$  dans notre exemple) est plus ou moins bien alignée avec la direction du champ électrique.

Il est légitime de supposer que les cristallites au départ les mieux alignés auront une croissance prolongée dans l'épaisseur du dépôt, alors que la croissance des cristallites désalignés se trouvera entravée par la seule présence de leurs voisins. Si tel est le cas, la dispersion d'une orientation préférentielle doit diminuer lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. C'est effectivement ce qu'ont observé S.K.VERMA et H.WILMAN (1971) lors de l'étude de dépôts de nickel à partir d'un électrolyte au sulfamate : ils montrent par diffractographie électronique que la dispersion des textures décroît de façon hyperbolique lorsque l'épaisseur augmente. Ce phénomène intervient pratiquement dans le premier micron déposé, il n'est donc pas possible de le mettre en évidence par une technique de rayons X.

Ce mécanisme de croissance sélective a d'importantes conséquences :

- il permet tout d'abord d'expliquer la simultanéité de l'accroissement des dimensions des cristallites (coarsening effect) et du perfectionnement de



la texture. Les cristallites bien alignés ont en effet tendance à croître également en dimensions latérales dès lors que la croissance des autres est stoppée. Le dépôt acquiert donc *en même temps* une texture plus facile à détecter et des cristallites discernables au microscope électronique. Rappelons que c'est à partir de cette observation que s'est forgée la théorie classique de la sélection géométrique. Cette théorie n'est donc plus du tout indispensable pour rendre compte d'une telle observation.

- Réciproquement, l'introduction d'un adjuvant organique en solution doit entraver le processus de sélection, ne serait-ce qu'en provoquant une diminution générale des dimensions des cristallites- ce qui explique leur effet simultané de dispersion des textures. En imposant des conditions encore plus sévères d'inhibition (recouvrement dynamique l'élévée pour les nivelants ou vitesse de cristallisation très rapide pour les brillanteurs primaires) on peut donc obtenir des dépôts brillants paraissant désorientés (effet généralisé de pseudotexture).

Au total la distinction classique introduite par H.FISCHER (1954) de dépôts F.T. (field orientated texture type) et de dépôts U.D. (unorientated dispersion type) recouvre donc très probablement un simple problème de détection, les dépôts U.D. ayant selon toute vraisemblance des cristallites très petits d'orientations très dispersées.

Il n'en reste pas moins qu'ils possèdent encore une texture au sens où nous l'entendons, c'est-à-dire un mode de croissance et une morphologie de cristallites bien déterminés.

## CHAPITRE V

---

### INTERPRETATION ET CONCLUSIONS

---

#### V,1) ORIGINE DES TEXTURES EN L'ABSENCE D'ADJUVANTS

Si le mécanisme de sélection géométrique homogène proposé en (IV,7) rend bien compte des variations de la perfection  $Q_{hkl}$  d'une orientation préférentielle  $[hkl]$  déterminée, il n'explique cependant pas comment cette texture arrive à s'imposer dans la quasitotalité du volume des cristallites d'un dépôt.

C'est la preuve qu'il doit exister parallèlement une sélection, de type *hétérogène* cette fois, déterminant suivant les conditions d'électrolyse la stabilité d'un mode de croissance particulier. Il nous faut donc maintenant rendre également compte de l'influence sur la stabilité d'une texture des paramètres qui l'imposent.

##### V,1,1 Potentiel cathodique

Souvent pris en considération, en particulier par la théorie de la germination bidimensionnelle, le potentiel cathodique ne nous a pas apporté d'information concluante : l'étude en fonction de  $J_{Ni\ min}$  de la seule texture  $[100]$  susceptible d'être analysée dans un domaine assez large n'a pas montré de variation décisive de la dispersion  $\sigma_{100}$  ni du degré d'orientation préférentielle  $Q_{100}$ . Seule la fraction désorientée du dépôt manifeste une tendance à croître en fonction de  $J_{Ni\ min}$ , ce qui peut s'interpréter par l'augmentation de la quantité de substances étrangères incorporées au dépôt du fait d'une plus grande vitesse de cristallisation.

Cette conclusion négative n'est pourtant guère étonnante compte tenu des grandes surtensions nécessaires (quelques centaines de mV) pour obtenir un dépôt de nickel, très supérieures à l'ordre de grandeur des seules surtensions de cristallisation (V.KLAPKA, 1970). La surtension est donc toujours suffisante pour provoquer des nucléations de toutes espèces. Ceci a été mis en évidence d'une manière particulièrement claire au cours de la croissance monocristalline de dépôts de nickel (J.THEVENIN, 1976) :

.../...

quelles que soient la densité de courant (donc  $V_c$ ) et l'orientation initiale du substrat monocristallin, on observe systématiquement - outre les cristallites épitaxiales - des cristallites tridimensionnels issus de germes para-cristallins décaédriques ou icosaédriques.

La formation de tels édifices sur la surface d'un monocristal suppose l'existence de sites inhibés où la croissance épitaxiale se trouve, d'une manière ou d'une autre, entravée (M.FROMENT, 1975a ; J.THEVENIN, 1975). C'est donc dans ce type de blocage de la surface cathodique que nous pourrions éventuellement trouver la cause de la sélection hétérogène envisagée.

#### V,1,2 pH de la solution

Ce paramètre nous semble jouer un rôle plus décisif, d'autant mieux à souligner qu'il a été souvent ignoré.

Son augmentation systématique au cours des dépôts signale la permanence à la cathode de la réaction secondaire de décharge des protons. Le pH à prendre en considération est donc plutôt celui du catholyte  $pH_{cath}$ , difficilement mesurable. La seule information sûre est que  $pH_{cath}$  est toujours plus élevée que  $pH_{sol}$  au cours du dépôt (J.MATULIS, 1964 ; A.KNODLER, 1970 ; A.G.IVES, 1970 ; S.I.BEREZINA, 1974). Certains auteurs supposent même que la valeur de  $pH_{cath}$  est pratiquement toujours la même (celle du pH de précipitation de l'hydroxyde), quelle que soit l'acidité de la solution (J.MATULIS, 1964).

Cette remarque étant posée, nous pouvons maintenant tenter de rendre compte de l'existence des deux textures  $[211]$  et  $[210]$  dont la stabilité dépend du pH, après quoi nous envisagerons le cas des deux orientations  $[110]^A$  et  $[100]$  qui n'en dépendent pas.

#### V,1,2,1 Texture $[211]$

L'examen du diagramme (potentiel, pH) qui indique en fonction de ces deux paramètres la stabilité thermodynamique des espèces  $Ni^{2+}$ ,  $Ni$  et  $Ni(OH)_2$  en solution aqueuse (M.POURBAIX, 1975) et sa comparaison au diagramme classique des textures (M.FROMENT, 1967) ou à notre diagramme ( $J_{Ni\ min}$ , pH) de la figure (IV,1), nous suggèrent d'associer le mode de croissance  $[211]$  à la présence de l'espèce  $Ni(OH)_2$  à l'interface.

À un décalage près des coordonnées traduisant l'intervention des effets cinétiques, on constate en effet une remarquable similitude entre la zone d'existence de  $Ni(OH)_2$  et le domaine de stabilité de l'orientation  $[211]$ . D'où l'idée que cette orientation s'impose au cours de la croissance par suite d'une *inhibition spécifique* de la surface métallique.

Confrontée à nos propres résultats, ainsi qu'à de nombreux résultats classiques de la littérature, cette hypothèse est cohérente avec de multiples observations :

1°) la texture  $[211]$  n'existe qu'aux seuls  $pH_{sol} \geq 2,5$  ce qui doit correspondre à des valeurs de  $pH_{cath}$  suffisantes pour précipiter l'hydroxyde au voisinage de l'interface.

Alternativement on peut envisager la formation du composé directement sur l'électrode -il suffit pour cela du départ de deux protons d'un aquo-complexe tel que  $[Ni(H_2O)_2]^{++}$  comme cela a parfois été suggéré (E.H.LYONS Jr, 1954b)- et une dissolution ultérieure moins rapide dans un catholyte suffisamment alcalin.

2°) on s'explique de ce fait beaucoup mieux l'influence de l'ammoniaque sur le domaine d'existence de l'orientation  $[211]$  : la présence de ligands potentiels tels que  $(NH_3)$  est susceptible de retarder la précipitation de  $Ni(OH)_2$ , contrariant ainsi les conditions optimales de croissance du mode  $[211]$ . On peut aussi invoquer le rôle possible de tampon local du couple  $NH_4^+/NH_3$  avec les mêmes conséquences.

3°) des résultats anciens relatifs au nickel "hexagonal" signalaient un taux particulièrement élevé d'hydrogène dans les dépôts de nickel possédant cette structure (L.YANG, 1950 ; B.C.BANERJEE, 1959a). Nous avons montré (IV,3,2) que ces résultats sont à mettre en fait au compte de l'orientation  $[211]$ , on sait en outre que l'hydrogène dosé appartient plutôt à des substances hydroxylées ou hydratées (A.BRENNER, 1952). Enfin A.KNÖDLER (1966) a mesuré dans les dépôts  $[211]$  les tensions internes les plus élevées. L'ensemble de ces observations est compatible avec l'existence d'une surface cathodique en permanence bloquée par l'espèce  $Ni(OH)_2$ , plus ou moins hydratée (R.S.Mc EWEN, 1971).

4°) de nombreux auteurs utilisant des électrolytes de composition variable ont prouvé que la présence en solution des ions  $Cl^-$  favorisait la texture  $[211]$  (R.M.BOZORTH, 1925 ; L.YANG, 1950 ; B.C.BANERJEE, 1959b ; J.THEVENIN, 1967 ; G.MAURIN, 1970). Il est maintenant possible de comprendre cet effet d'une variation de la composition en considérant que la précipitation d'hydroxyde s'effectue plus facilement en milieu chlorure, beaucoup plus dissocié.

5°) enfin la même hypothèse explique la stabilisation par les diols aliphatiques insaturés de l'orientation  $[211]$ . C'est particulièrement net dans le cas du butyne-diol, dont la saturation réclame deux fois plus d'hydrogène et s'accompagne donc -nous l'avons montré- des plus grandes variations de pH.

#### V,1,2,1 Autres textures

Cherchons maintenant s'il est possible de relier la stabilité d'autres textures à des espèces chimiques de nature différente présentes à l'interface.

1°) Nous avons déjà supposé que l'existence de l'orientation  $[210]$  était tributaire de la formation abondante d'hydrogène gazeux à la cathode. Ce qui est cohérent, aussi bien avec la position du domaine  $[210]$  dans le diagramme ( $J_{Ni\ min}$ , pH) qu'avec les variations quantitatives du degré d'orientation préférentielle  $Q_{210}$  décrites au paragraphe (IV,3,4) : les conditions de stabilité de ce mode de croissance ( $pH_{sol} < 2,5$  et  $V_c > 900\text{mV/EC}$ ) favorisent le dégagement d'hydrogène ; de même qu'une acidification de la solution, une augmentation de la densité de courant ou l'introduction d'ions ammonium.

2°) On sait que dans les conditions de stabilité de l'orientation  $[110]^A$ , l'hydrogène atomique adsorbé  $H_{ads}$  est responsable d'un recouvrement très important de la surface cathodique (Ph.MOREL, 1968). Cette situation résulte à la fois d'une décharge très rapide des protons et d'une recombinaison difficile des  $H_{ads}$  fortement liés avec le nickel. Il est donc probable que le mode de croissance  $[110]^A$  est stabilisé par la présence sur le substrat de l'espèce  $H_{ads}$  et de l'espèce  $Ni(OH)_2$  dans le catholyte. On peut citer à l'appui de cette hypothèse l'existence de fortes tensions internes dans les dépôts  $[110]$  (D.J.EVANS, 1958 ; A.KNODLER, 1966).

3°) Par contre il ne semble pas possible d'associer l'orientation  $[100]$  à une inhibition particulière de l'électrode. L'étude des modifications de textures induites par les dialcools aliphatiques insaturés nous a au contraire montré qu'il s'agissait d'un mode de croissance libre, rapidement éliminé par la présence en solution de ces deux adjuvants.

Cette idée est renforcée par de nombreux faits expérimentaux :

- les dépôts  $[100]$  manifestent la plus grande ductilité (F.DENISE, 1953) et les plus faibles tensions internes (D.J.EVANS, 1958 ; A.KNODLER, 1966 ; A.J.BARD, 1975).
- on a dosé un minimum d'inclusions d'hydrogène et d'oxygène dans un domaine de densités de courant assez faibles (A.BRENNER, 1952), là où nous avons trouvé les textures  $[100]$  les mieux organisées.
- rappelons également que c'est sur des substrats monocristallins d'orientation  $[100]$  que se poursuit le plus longtemps la croissance épitaxiale (H.LEIDHEISER Jr, 1951 ; J.THEVENIN, 1969, 1974 ; B.RIVOLTA, 1975).
- enfin le rendement cathodique  $\gamma$  est maximum (J.THEVENIN, 1974). Dans ce domaine de densités de courant moyennes la vitesse de cristallisation est ainsi suffisante pour libérer la surface métallique du blocage par  $H_{ads}$ , puisque la décharge de l'hydrogène est encore limitée par la diffusion (R.K.DORSCH, 1969).

.../...

### V,1,3 Conclusion

En résumé, l'hypothèse d'une inhibition spécifique de la surface cathodique nous paraît expliquer convenablement la stabilité des textures de l'état de référence :

- Dans les conditions de cristallisation les moins perturbées (rendement cathodique maximum, vitesse de cristallisation moyenne) s'impose le mode de croissance  $[100]$ . Ce mode représente la texture "normale" des dépôts électrolytiques de nickel.
- Au contraire l'orientation  $[100]$  disparaît dans toutes les circonstances où les effets de la réaction secondaire d'électrode (décharge de l'hydrogène) tendent à devenir prépondérants, entraînant la présence à l'interface d'une espèce chimique particulière inhibant le processus cathodique :  $H_{ads}$  pour l'orientation  $[110]^A$  aux vitesses de cristallisation très faibles,  $H_2$  pour l'orientation  $[210]$  dans une solution suffisamment acide, enfin  $Ni(OH)_2$  qui est l'entité stable dans les conditions où prévaut le mode de croissance  $[211]$ .

Nous sommes maintenant en mesure de nous demander pourquoi la texture  $[111]$  -bien que la plus probable selon les théories- n'apparaît jamais dans l'état de référence. La raison en tient probablement au fait que la croissance latérale du nickel sur un plan compact (111) est entravée, elle aussi, par une inhibition de nature chimique particulièrement contraignante, ainsi qu'en témoignent certains résultats : c'est sur un substrat monocristallin d'orientation  $[111]$  que la croissance épitaxiale du nickel est la moins bonne (dépôt discontinu) et le rendement cathodique minimum (K.R.LAWLESS, 1967).

### V,2) MODIFICATIONS INDUITES PAR LES ADJUVANTS

L'introduction de l'hypothèse émise dans la section précédente nous permet également d'apporter quelques conclusions relatives au mode d'intervention des adjuvants organiques dans l'électrocristallisation du nickel.

L'adjuvant vient perturber un système électrochimique préétabli, où s'est en particulier instauré un équilibre dynamique (dépendant de la vitesse de cristallisation, du pH et de la composition de la solution au voisinage de la cathode) entre les réactions concurrentielles de décharge des ions  $Ni^{++}$  et  $H^+$ .

Pour être à même d'en prévoir les conséquences, il faut donc avant tout examiner comment la présence à l'interface d'une molécule étrangère peut modifier cette situation.

.../...



### V,2,1 Dialcools aliphatiques insaturés

Ils sont rapidement hydrogénés, du fait de la présence permanente à l'interface de l'espèce  $H_{ads}$ . Ils avantagent donc la décharge de l'hydrogène et augmentent notablement le pH du catholyte. D'où la formation plus abondante d'hydroxyde et la stabilisation de la texture [211] associée - la perturbation occasionnée par le *cis* butène-2 diol-1,4 et plus encore par le butyne-2 diol-1,4 dans la cristallisation du nickel nous semble due à mettre plutôt à l'actif de l'hydroxyde formé - par un effet d'inhibition secondaire au sens de H.FISCHER (1972) - qu'à un simple recouvrement de la surface cathodique (nécessairement très bref) par ces deux additifs. - le même hydroxyde doit être tenu pour responsable des effets brillance exercés par le butyne-diol : on sait en effet que les dépôts de nickel préparés dans une solution non tamponnée ( $H_3BO_3$ ) sont brillants en l'absence de tout additif organique (D.J.MACNAUGHTAN, 1933) ; on sait aussi qu'inversement, le butyne-diol n'agit plus comme brillanteur dans une solution trop acide ou trop bien tamponnée (H.BROWN, 1968).

- L'intervention nécessaire, au cours du processus de transformation subi à la cathode par les dérivés acétyléniques, d'une réaction d'hydrogénation catalytique permet enfin de comprendre la sélectivité de leur réactivité et l'électrocristallisation de métaux différents :

le butyne-diol est, par exemple, pratiquement inactif dans la cristallisation du cuivre (E.RAUB, 1969), alors qu'il s'y adsorbe avec pratiquement la même énergie que sur le nickel (J.O'M. BOCKRIS, 1967, p. 118). La raison doit en être trouvée dans le fait que l'hydrogène n'est pas chimisorbé sur le cuivre alors qu'il l'est sur le nickel (R.B.Mc LELLAN, 1975).

### V,2,2 Dérivés sulfonés aromatiques

Ils subissent une réaction lente de désulfuration par rupture hydrogénolytique de la liaison C-S et de réduction du groupement soufre jusqu'à formation et incorporation de sulfures. Cet ensemble de transformations encombre pendant un temps fort long la surface cathodique, sans toutefois entraîner de réduction notable du courant d'électrolyse. Les études de variation du pH et de rendement cathodique montrent qu'à l'inverse des dialcools insaturés, les arylsulfonates n'activent pas la décharge de l'hydrogène. On peut donc penser que leur adsorption s'exerce surtout en compétition avec l'espèce  $H_{ads}$ , voire même qu'ils participent à sa désorption (Ph.MOREL, 1966) libérant ainsi de nouveaux sites superficiels pour la décharge et l'incorporation des ions  $Ni^{++}$ .

L'extension par le benzène sulfonate de sodium du domaine de stabilité de la texture [100] semble donc cohérente avec les conclusions que nous avons

tirées concernant l'incompatibilité de cette orientation préférentielle avec l'hydrogène cathodique.

### V,2,3 Conclusion : adsorption préférentielle

Pour expliquer nos résultats concernant les modifications structurales provoquées par la présence en solution de composés organiques, nous n'avons à aucun moment été conduit à recourir à une hypothèse d'adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans cristallins denses limitant le faciès des dépôts.

L'anisotropie d'interaction du butyne-diol et du benzène sulfonate sur le faciès des dépôts  $[211]$  et  $[100]$  a pu être expliquée par de simples considérations cinétiques. Quant aux modifications de textures, nous venons de souligner qu'elles étaient probablement dues à l'intervention de la molécule organique dans la concurrence de décharge des ions  $Ni^{++}$  et  $H^+$ .

Est-ce à dire que l'on doit écarter toute éventualité d'une anisotropie d'adsorption? Certainement pas, dans la mesure où l'on constate expérimentalement des modes d'organisation de cristallites différents suivant les conditions d'électrolyse (textures différentes) et que ce phénomène hautement anisotrope existe déjà en l'absence d'additif organique: si une adsorption préférentielle est donc à envisager, c'est bien déjà au niveau d'une compétition d'adsorption des différentes espèces minérales présentes à l'interface sur les divers plans cristallins limitant le relief du substrat cathodique qu'il faut la chercher.

### V,3 PERSPECTIVES

Les conclusions de ce travail ouvrent selon nous de nouvelles perspectives dans deux directions principales :

#### 1°) En ce qui concerne l'électrocristallisation du nickel :

a) Si une inhibition spécifique de l'interface (nickel-catholyte) est responsable de la stabilité des textures, il doit être maintenant possible d'analyser de façon plus logique (par leurs conséquences sur les textures) les effets d'une variation de la *composition* de l'électrolyte utilisé sur les propriétés macroscopiques des dépôts obtenus.

Par exemple, on associera la texture  $[211]$  aux propriétés mécaniques médiocres des dépôts préparés dans une solution riche en chlorure (l'hydroxyde y précipite facilement) et la texture  $[100]$  aux dépôts de meilleure qualité obtenus dans une solution de sulfate (moins facilement dissocié).

*L'étude de la texture des dépôts de nickel est donc une étape indispensable dans la recherche pour ces dépôts de propriétés déterminées.*

b) La même hypothèse d'inhibition spécifique n'est pas sans conséquence la manière même dont on conçoit le *mécanisme de l'électrocristallisation nickel*.

Bien que probablement très complexe, parce que mettant en jeu simultanément -mais à des degrés divers suivant les conditions- plusieurs chaînes galvaniques où interviennent toutes les espèces présentes à l'interface, on peut envisager l'existence probable d'un mécanisme de dépôt différent d'un domaine de texture à l'autre, qui ferait intervenir explicitement l'espèce inhibitrice alors prépondérante ( $H_{ads}$ ,  $H_2$ ,  $Ni(OH)_2$ , etc ...), responsable de la stabilité de la texture.

La littérature propose d'ailleurs plusieurs mécanismes de dépôt différents mettant en jeu selon les conditions expérimentales, soit des intermédiaires hydroxylés tels que  $Ni OH$  (J. MATULIS, 1964 ; R. WIART, 1968 ; I. EPELBOIN, 1971) soit des formes adsorbées de l'hydrogène (B. LE GORREC, 1971).

## 2°) En ce qui concerne l'étude d'autres systèmes

Les méthodes mises au point à l'occasion de ce travail sont susceptibles d'apporter des informations précieuses dans l'étude d'autres systèmes qui retiennent actuellement l'attention : utilisée en conjugaison avec d'autres moyens d'investigation structurale (microscopie électronique par exemple) l'analyse quantitative des textures peut fournir des éléments nouveaux pour la compréhension générale des mécanismes de cristallisation par voie électrolytique, en particulier contribuer à éclairer les conditions dans lesquelles procède l'inhibition de la croissance dendritique de métaux tels que Cd, Pb, Zn, traditionnellement impliqués dans les générateurs électrochimiques d'énergie.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- J.AMBLARD, M.FROMENT et G.MAURIN, Comptes Rendus Acad. Sci., 272C (1971) 995.
- J.AMBLARD, M.FROMENT et G.MAURIN, Electrodepos. Surf. Treatment, 2, (1973/1974) 205.
- T.R.ANANTHARAMAN et J.W.CHRISTIAN, Acta Cryst., 9 (1956) 479.
- B.C.BANERJEE et A.GOSWAMI, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 20.
- B.C.BANERJEE et A.GOSWAMI, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 590.
- B.C.BANERJEE, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 80.
- A.J.BARD, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol III; Marcel Dekker (New-York, 1975).
- H.W.T.BARRON et T.SMITH, J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 1951.
- P.J.BECKER et Ph.COPPENS, Acta Cryst., A 30 (1974) 129.
- O.BEECK, A.E.SMITH et A.WHEELER, Proc. Roy. Soc., A 177 (1940) 62.
- O.BEECK, Rev. Mod. Phys., 17 (1945) 61.
- O.BEECK, Disc. Far. Soc., 8 (1950) 118, 159.
- S.I.BEREZINA, L.V.BURNASHEVA, A.N.GIL'MANOV, I.Kh.MUZEEV et R.M.SAGEEVA, Elektrokimiya, 10 (1974) 948.
- W.A.BLUM et W.R.MEYER, in A.G.GRAY, Modern electroplating, John Wiley and Sons (New-York, 1953).
- J.O'M.BOCKRIS et G.A.RAZUMNEY, Fundamental aspects of electrocrystallization, Plenum Press (New-York, 1967).
- J.O'M.BOCKRIS et A.K.N.REDDY, Modern Electrochemistry, Plenum Press (New-York, 1970).
- R.BÖTTGER, Ann. Chem., 47 (1843) 342.
- R.M.BOZORTH, Phys. Rev., 26 (1925) 390.
- R.H.BRAGG et Ch.M.PACKER, J. appl. phys., 35 (1964) 1322.
- A.BRENNER, V.ZENTNER et C.W.JENNINGS, Plating, 39 (1952) 865.
- D.B.BROWN et M.FATEMI, J. appl. phys., 45 (1974) 1544.
- D.B.BROWN, M.FATEMI et L.S.BIRKS, J. appl. phys., 45 (1974) 1555.
- H.BROWN, Plating, 55 (1968) 1047.

- H.BROWN, Comptes Rendus de Interfinish, (Bâle, 1972) 114.
- H.J.BUNGE, Z. Metallkde, 56 (1965) 872.
- C.J.CALBICK et R.B.MARCUS, Acta Cryst., 23 (1967) 12.
- K.N.CAMPBELL et E.E.YOUNG, J. Amer. Chem. Soc., 69 (1943) 965.
- P.ČAPKOVÁ et V.VALVODA, Czech. J. Phys., B24 (1974) 891.
- C.CHAUPART, D.E.S. (Paris, 1968).
- J.CHEVALET et V.ZUTIC, Electroanal. Chem., 44 (1973) 411.
- G.L.CLARK et S.H.SIMONSEN, J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 110.
- M.J.COOPER et R.I.TAYLOR, Acta Cryst., A25 (1969) 714.
- Th.Ap.COSTAVARAS, Thèse de 3ème Cycle, Paris VI (1971).
- Th.Ap.COSTAVARAS, M.FROMENT, A.HUGOT-LE GOFF et C.GEORGOULIS, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 867.
- P.COULOMB, Les textures dans les métaux de réseau cubique, Dunod (Paris, 1972).
- D.T.CROMER et J.B.MANN, Acta Cryst., A24 (1968) 321.
- B.D.CULLITY et A.FREDA, J. appl. phys., 29 (1958) 25.
- B.D.CULLITY, Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley (Reading, 1967).
- F.DENISE et H.LEIDHEISER Jr, J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 490.
- C.DIGARD, G.MAURIN et J.ROBERT, Comptes Rendus Acad. Sci., 280B (1975) 83.
- C.DIGARD, Thèse de 3ème Cycle, Paris VI (1975).
- R.K.DORSCH, J. Electroanal. Chem., 21 (1969) 495.
- I.DUBSKÝ et P.KOZÁK, Metalloberfläche, 24 (1970) 423.
- C.G.DUNN, J. appl. phys., 25 (1954) 233.
- A.H.DUROSE, Comptes Rendus de Interfinish (Hanovre, 1968) 54.
- I.EPELBOIN, P.BROUILLET et M.FROMENT, J. Chim. Phys., 53 (1956) 25.
- I.EPELBOIN, M.FROMENT, A.HUGOT-LE GOFF et J.C.LESTRADE, Comptes Rendus Acad. Sci., 260 (1965) 1638.
- I.EPELBOIN, M.FROMENT et R.WIART, Comptes Rendus Acad. Sci., 260 (1965) 3379.

- I.EPELBOIN, M.FROMENT et G.MAURIN, *Plating*, 56 (1969) 1356.
- I.EPELBOIN et R.WIART, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1577.
- D.J.EVANS, *Trans. Far. Soc.*, 54 (1958) 1086.
- M.FIELD et E.MERCHANT, *J. appl. phys.*, 20 (1949) 741.
- G.I.FINCH et C.H.SUN, *Trans. Far. Soc.*, 32 (1936) 852.
- G.I.FINCH, H.WILMAN et L.YANG, *Disc. Far. Soc.*, 1 (1947) 144.
- H.FISCHER, *Elektrolytische Abscheidung u. Elektrokristallisation von Metallen*, Springer-Verlag (Berlin, 1954).
- H.FISCHER, *Electrodepos. Surf. Treatment*, 1 (1972/1973) 239.
- H.FISCHER, *Electrodepos. Surf. Treatment*, 1 (1972/1973) 319.
- P.FOUILLOUX, G.A.MARTIN, A.J.RENOUPREZ, B.MORAWECK, B.IMELIK et M.PRETTRE, *J. Catalysis*, 25 (1972) 212.
- M.FROMENT, G.GEORGOULIS et R.WIART, *Bull. Soc. Fr. Electr.*, 4 (1963) 713.
- M.FROMENT, *J. Microscopie*, 3 (1964) 61.
- M.FROMENT et A.OSTROWIECKI, *Métaux, Corrosion, Industrie* n°487 (1966) 83.
- M.FROMENT, G.MAURIN et J.THEVENIN, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 264C (1967) 1520.
- M.FROMENT, G.MAURIN et J.THEVENIN, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 266C (1968) 1125.
- M.FROMENT, C.GEORGOULIS et A.HUGOT-LE GOFF, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 267C (1968) 1099.
- M.FROMENT et R.THANGAPPAN NADAR, *Métaux, Corrosion, Industrie* n°522 (1969).
- M.FROMENT, G.MAURIN et J.THEVENIN, *J. Microscopie*, 8 (1969) 521.
- M.FROMENT et J.THEVENIN, *Métaux, Corrosion, Industrie* n°594 (1975).
- M.FROMENT et J.THEVENIN, *Electrochimica Acta*, 20 (1975) 877.
- C.GABRIELLI, M.KEDDAM et H.TAKENOUTI, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 737.
- O.GALDIKIENE, V.ŪKELIENE et J.MATULIS, *Liet. TSR Mosksly akad. darb.*, Ser B 4, 63 (1970) 119.
- O.GALDIKIENE, A.DŽIŪVE et J.MATULIS, *Liet. TSR Mosksly akad. darb.*, Ser B 4, 77 (1973) 21.
- R.GLOCKER et E.KAUPP, *Z. Phys.*, 24 (1924) 121.
- K.M.GORBUNOVA, 2nd Conf. of Met. Corros. (Moscou, 1943) 2, 142.
- J.GREWEN, D.SAUER et H.P.WAHL, *Scripta Metallurgica*, 3 (1969) 53.



- A.GUINIER, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod (Paris, 1956).
- F.HAJDU, Acta Cryst., A28 (1972) 250.
- L.B.HARRIS, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1034.
- P.HARTMAN, Adsorption et croissance cristalline (Nancy, 1965) 477.
- K.HASHIMOTO, Trans. Jap. Inst. Metals, 6 (1965) 166.
- J.HENNAUT, R.PANKOWSKI et G.HOMES, Mém. Sci. Rev. Metall., 69 (1972) 249.
- T.P.HOAR, Trans. Inst. Met. Finishing, 29 (1953) 302.
- T.P.HOAR, Trans. Inst. Met. Finishing, 39 (1962) 166.
- E.M.HOFER et H.E.HINTERMANN, Microtecnic, 20 (1966) 183, 309, 406 et 21 (1967) 109.
- A.HUGOT-LE GOFF, Thèse de Docteur-Ingénieur (Paris, 1966).
- A.IMBAUD, Thèse de Docteur-Ingénieur (Rouen, 1972).
- A.G.IVES, J.W.EDINGTON et G.B.ROTHWELL, Electrochimica Acta, 15 (1970) 1797.
- M.JARVINEN, M.MERISALO, A.PESONEN et O.INKINEN, J. appl. cryst., 3 (1970) 313.
- L.D.JENNINGS, Acta Cryst., A25 (1969) 217.
- L.K.JETTER, C.J.Mc HARGUE et R.O.WILLIAMS, J. appl. phys., 27 (1956) 368.
- A.W.JOHNSON, J. Chem. Soc., (1946) 1014.
- R.KAISHEV et G.BLIZNAKOV, Comptes Rendus Acad. Bulg. Sci., 1 (1949) 23.
- O.KARDOS, Plating, 61 (1974) 129.
- O.KARDOS, Plating, 61 (1974) 229.
- O.KARDOS, Plating, 61 (1974) 316.
- R.J.KENDRICK, Trans. Inst. Met. Finishing, 40 (1963) 19.
- R.KERN, Bull. Soc. fr. Min. Crist., 84 (1961) 292.
- V.KLAPKA, Czech. Chem. Comm., 35 (1970) 899.
- A.KNODLER, Metalloberfläche, 20 (1966) 52.
- A.KNÖDLER et K.W.NEUGEBOHREN, Metalloberfläche, 24 (1970) 78.
- J.I.LANGFORD, J. appl. cryst., 1 (1968) 48.
- J.I.LANGFORD, J. appl. cryst., 1 (1968) 131.
- K.R.LAWLESS, Phys. thin films, 4 (1967) 191.

- H.LEIDHEISER Jr et A.T.GWATHMEY, J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 225.
- B. LE GORREC et J.GUITTON, Comptes Rendus Acad. Sci., 272C (1971) 1784, 2031.
- V.G.LEVICH, Physico-Chemical hydrodynamics, Prentice Hall (New-York, 1962).
- E.H.LYONS Jr, J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 363.
- E.H.LYONS Jr, J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 376.
- R.S.Mc EWEN, J. Phys. Chem., 75 (1971) 1782.
- R.B.Mc LELLAN et C.G.HARKINS, Mater. Sci. Eng., 18 (1975) 5.
- D.J.MACNAUGHTAN, G.E.GARDAM et R.A.F.HAMMOND, Trans. Far. Soc., 29 (1933) 729.
- J.MATULIS et R.SLIŽYS, Electrochimica Acta, 9 (1964) 1177.
- J.MATULIS et A.BODNEVAS, Comptes Rendus de Interfinish (Bâle, 1972) 110.
- G.MAURIN et M.FROMENT, Métaux, Corrosion, Industrie n°487 (1966) 103.
- G.MAURIN et M.FROMENT, Comptes Rendus Acad. Sci., 263C (1966) 981.
- G.MAURIN, Thèse d'Etat (Paris, 1970).
- G.MILAZZO, Electrochimie, Dunod (Paris, 1969).
- B.MORAWECK, Thèse d'Etat (Lyon, 1972).
- P.MOREL, Thèse d'Etat (Paris, 1968).
- R.J.NELMES, Acta Cryst., A31 (1975) 273.
- J.NEWMAN, J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 501.
- J.NEWMAN, J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 1235.
- F.OGBURN et C.NEWTON, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 1148.
- T.PAAKKARI, P.SUORTTI et O.INKINEN, Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser A VI 345 (1970).
- N.A.PANGAROV, Electrochimica Acta, 7 (1962) 139.
- N.A.PANGAROV, Electrochimica Acta, 9 (1964) 721.
- N.A.PANGAROV, J. Electroanal. Chem., 9 (1965) 70.
- N.A.PANGAROV, S.D.VITKOVA et I.UZUNOVA, Electrochimica Acta, 11 (1966) 1147.
- N.A.PANGAROV, L.A.UVAROV et A.T.VAGRAMYAN, Electrochimica Acta, 13 (1968) 1905.
- N.A.PANGAROV et I.TOMOV, Bulg. Acad. Sci., comm. dept. of chem., 2 (1969) 819.
- R.PIONTELLI, Electrochimica Metallorum, 1 (1966) 5.
- M.POURBAIX, Leçons en corrosion électrochimique, Cebelcor (1975).

- St.RASHKOV et N.A.PANGAROV, *Electrochimica Acta*, 14 (1969) 17.
- St.RASHKOV, D.S.STOICHEV et I.TOMOV, *Electrochimica Acta*, 17 (1972) 1955.
- St.RASHKOV et N.ATANASOV, *Electrodepos. Surf. Treatment*, 3 (1975) 105.
- E.RAUB et O.LOEBICH, *Metalloberfläche*, 16 (1962) 1.
- E.RAUB et K.MÜLLER, *Metalloberfläche*, 18 (1964) 161.
- E.RAUB et K.MÜLLER, *Fundamentals of metal deposition*, Elsevier (1967).
- E.RAUB et T.SCHIFFNER, *Metalloberfläche*, 23 (1969) 376.
- A.K.N.REDDY, *J. Electroanal. Chem.*, 6 (1963) 141.
- A.K.N.REDDY et S.R.RAJAGOPALAN, *J. Electroanal. Chem.*, 6 (1963) 153.
- A.K.N.REDDY et S.R.RAJAGOPALAN, *J. Electroanal. Chem.*, 6, (1963) 159.
- A.K.N.REDDY, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 443.
- B.RIVOLTA, L.PERALDO BICELLI et G.RAZZINI, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 8 (1975) 21.
- R.J.ROE, *J. appl. phys.*, 36 (1965) 2024.
- G.T.ROGERS et K.J.TAYLOR, *Electrochimica Acta*, 11 (1966) 1685.
- C.C.ROTH et H.LEIDHEISER Jr, *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953) 553.
- W.M.H.SACHTLER, G.DORGELO et W.VAN DER KNAAP, *J. Chim. Phys.*, 51 (1954) 491.
- J.SALAUZE, *Traité de galvanoplastie*, Dunod (Paris, 1956).
- R.SASSOULAS et Y.TRAMBOUZE, *Bull. Soc. Chim.*, 5 (1964) 985.
- E.B.SAUBESTRE, *Guidebook of electroplating* (1957) 348.
- M.SCHLÖTTER, *Trans. Far. Soc.*, 31 (1935) 1177.
- H.SCHLÖTTERER, *Metalloberfläche*, 18 (1964) 33.
- H.SCHLÖTTERER, *Z. Kristallogr.*, 119 (1964) 321.
- R.SCHNEIDER, G.EICHKORN et H.FISCHER, *Z. Metallkde*, 58 (1967) 339.
- L.G.SCHULZ, *J. appl. phys.*, 20 (1949) 1030.
- W.SMITH, J.H.KEELER et H.J.READ, *Plating*, 36 (1949) 355.
- N.SPYRELLIS, *Thèse de 3ème cycle* (Paris, 1974).
- P.SUORTTI, *J. appl. cryst.*, 5 (1972) 325.
- J.THEVENIN, *D.E.S. (Paris, 1967)*.

J.THEVENIN, Thèse de 3ème cycle (Paris, 1969).

J.THEVENIN, Thèse d'Etat (Paris, 1974).

J.THEVENIN, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1 (1976) 7.

S.K.VERMA et H.WILMAN, J. Phys. D : Appl. Phys., 4 (1971) 2051.

VU QUANG KINH, Corrosion, 19 (1971) 93.

D.P.WATTS, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 29 (1916) 395.

G.WEDLER et P.WISSMANN, Z. Naturforsch., 23a (1968) 1537.

R.WEIL et H.J.READ, J. appl. phys., 21 (1950) 1068.

R.WEIL et R.PAQUIN, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 87.

R.WEIL, Plating, 57 (1970) 1231.

R.WEIL, Plating, 58 (1971) 50.

R.WEIL, Plating, 58 (1971) 137.

S.A.WERNER, J. appl. phys., 45 (1974) 3246.

E.WESTON, U.S.Patent 211.071 (1878).

R.WIART, Thèse d'Etat (Paris, 1968).

H.WIEGAND et K.SCHWITZGEBEL, Metallwiss. u. Technik., 21 (1967) 1024.

R.O.WILLIAMS, J. appl. phys., 38 (1967) 4029.

K.S.WILLSON et J.A.ROGERS, 51th ann. techn. proc. Amer. Electropl. Soc. (1964).

H.WILMAN, Trans. Inst. Met. Finishing, 32 (1955) 281.

L.YANG, J. Electrochem. Soc., 97 (1950) 241.

J.YEAGER, J.P.CELS, E.YEAGER et F.HOVORKA, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 328.

M.ZAMIN et M.B.IVES, Corrosion, 29 (1973) 319.