



HAL
open science

Étude radiocristallographique de dépôts électrolytiques de nickel préparés en présence de composés organiques insaturés

Nicolas S. Spyrellis

► **To cite this version:**

Nicolas S. Spyrellis. Étude radiocristallographique de dépôts électrolytiques de nickel préparés en présence de composés organiques insaturés. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1974. Français. NNT : 1974PA066418 . tel-04878789

HAL Id: tel-04878789

<https://hal.science/tel-04878789v1>

Submitted on 10 Jan 2025

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 Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

(PARIS VI)

spécialité : Chimie Appliquée

par Monsieur Nicolas S. SPYRELLIS

Sujet de la thèse : *Etude radicristallographique de dépôts électrolytiques de nickel préparés en présence de composés organiques insaturés.*

soutenue le : 18⁷ décembre 74 devant la Commission composée de :

M	J. TALBOT	Président
M	M. CHEMLA	examineur
M	I. EPELBOIN	"
M	M. FROMENT	"
M		"
M		invité

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur Le Professeur J.TALBOT, qui a bien voulu m'accueillir parmi ses étudiants en Chimie Appliquée et accepter la présidence de cette thèse.

Je suis heureux de remercier Monsieur G.GEORGOULIS, Directeur de l'Equipe de Recherche n°84 du C.N.R.S. "Mécanisme et Cinétique des Réactions Organiques" qui a toujours manifesté le plus grand intérêt à mon égard.

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

Je prie Monsieur I.EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche, de bien vouloir accepter mes plus sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son Laboratoire et pour l'intérêt qu'il a pris à mon travail.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur M.FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui après m'avoir proposé ce sujet, m'a dirigé tout au long de mes recherches.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur J.AMBLARD, Attaché de Recherche au C.N.R.S., qui après m'avoir initié aux méthodes d'étude radiocristallographique des dépôts, m'a constamment guidé et conseillé à chaque étape de ce travail.

Je remercie enfin tous mes camarades et le personnel du Laboratoire pour l'atmosphère d'amitié et d'entr'aide qu'ils ont su créer.

PLAN DE LA THESE

	Page
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u>	
I.1. GENERALITES SUR LES DEPOTS ELECTROLYTIQUES TEXTURES	3
I.2. INFLUENCE DES PARAMETRES DETERMINANT L'APPARITION DES TEXTURES	5
I.3. ADJUVANTS ORGANIQUES	11
<u>CHAPITRE II</u>	
METHODES EXPERIMENTALES	20
II.1 GENERALITES SUR LA DETERMINATION DES PROPRIETES STRUCTURALES DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES	21
II.2. DETERMINATION QUANTITATIVE DES TEXTURES	
II.2.1. Principe	
II.2.2. Confection et contrôle des échantillons de référence	23
II.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES DE PREPARATION	26
II.3.1. L'électrolyte	27
II.3.2. Préparation et purification des composés organiques	30
II.3.3. La cellule d'électrolyse	31
II.3.4. La cathode	33
II.4. ETUDE DES DEPOTS	36

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX	37
III.1. DEPOTS EFFECTUES A PARTIR DE LA SOLUTION DE WATTS EXEMPTÉ D'ADJUVANTS	
III.1.1. Diagramme de textures	39
III.1.2. Influence de l'ammoniaque	40
III.1.3. Vitesse de variation du pH au cours de l'électrolyse	41
III.2. DEPOTS EFFECTUES EN PRESENCE DE BUTANE DIOL 1,4	42
III.3. DEPOTS EFFECTUES EN PRESENCE DE CIS BUTENE-2 DIOL 1,4	44
III.3.1. Diagramme de textures	44
III.3.2. Action inhibitrice du butène-diol	48
III.3.3. Vitesse de variation du pH de l'électrolyte	48
III.4. DEPOTS EFFECTUES EN PRESENCE DE BUTYNE-2 DIOL 1,4	50
III.4.1. Dépôts effectués à pH 4,5	50
III.4.1.1. Diagramme de textures	50
III.4.1.2. Pseudotextures	51
III.4.1.3. Evolution de la dispersion des textures	52
III.4.1.4. Action inhibitrice du butyne-diol	54
III.4.1.5. Vitesse de variation du pH de l'électrolyte	54
III.4.2. Dépôts effectués à pH 1,5	54
III.4.2.1. Diagramme de textures	56
III.4.2.2. Action inhibitrice et variation du pH	57

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION	59
--	----

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'importance du rôle joué dans l'électrocristallisation des métaux par la présence de substances étrangères introduites en faibles quantités dans les électrolytes n'est plus à démontrer. L'influence de certains composés organiques sur les propriétés structurales des dépôts électrolytiques de nickel a été, depuis plus d'un siècle, mise à profit pour obtenir des revêtements métalliques présentant un état de surface et des propriétés mécaniques déterminés. Mais si le développement continu de la technique a permis d'élaborer des solutions électrolytiques complexes, contenant des composés organiques très divers, il faut bien admettre que la compréhension du mode d'action de ces composés sur le mécanisme même de l'électrocristallisation reste encore très imparfaite.

Dans l'exemple du nickel les travaux de la littérature ont tenté d'établir des relations entre les propriétés réflectrices d'un dépôt et des données structurales telles que la taille de ses grains ou sa texture de fibre. Faute cependant d'une estimation quantitative des résultats, aucune relation nette n'a pu être dégagée.

Nous nous proposons dans ce travail d'analyser les propriétés structurales de dépôts électrolytiques de nickel -au premier rang desquelles se place la texture de fibre, et des modifications que l'introduction d'adjuvants organiques dans l'électrolyte entraîne pour ces propriétés. La présence à la

cathode de composés organiques chimisorbés se traduit très généralement par une diminution importante de la dimension des cristallites du dépôt et par une dispersion accrue des orientations préférentielles. L'étude précise de celles-ci nécessite donc l'emploi d'une méthode diffractométrique assez efficace pour apporter des informations quantitatives dans ces conditions difficiles. Disposant d'une telle méthode, mise au point au laboratoire, nous avons dû ensuite sélectionner un certain nombre de composés organiques parmi ceux couramment utilisés. Nous avons choisi dans ce travail trois dialcools aliphatiques à même squelette carboné possédant respectivement une liaison carbone-carbone de type acétylénique, éthylénique et enfin une liaison saturée. Cette étude a pour but de mettre en relief la corrélation entre chacune de ces liaisons et la réactivité des composés où elles sont engagées.

Dans le premier chapitre nous rappelons brièvement les données de la littérature concernant l'influence des divers paramètres de l'électrolyse sur la formation des textures de fibre, en insistant plus particulièrement sur l'influence exercée par les composés organiques.

Dans le deuxième chapitre nous exposons le principe et le mode d'application de la méthode diffractométrique utilisée pour l'étude des dépôts, ainsi que les exigences particulières que l'emploi de cette méthode implique pour leur préparation.

Dans le troisième chapitre, nous présentons nos résultats sous la forme de diagrammes de textures indiquant les zones de stabilité des diverses orientations préférentielles en l'absence puis en présence des adjuvants étudiés. Nous montrons dans ce chapitre l'importance de la réaction concurrentielle de réduction cathodique des protons.

Enfin dans le quatrième chapitre nous discutons nos résultats expérimentaux en essayant de dégager certaines conclusions sur le rôle que jouent les fonctions chimiques étudiées dans le processus de dépôt du nickel.

CHAPITRE I

I.I. GENERALITES SUR LES DEPOTS ELECTROLYTIQUES TEXTURES

Les premiers essais de préparation du nickel électrolytique ont eu lieu vers le milieu du siècle dernier. En 1842 BOETTGER réussit à obtenir pour la première fois des revêtements de nickel utilisables, à partir de solutions de sulfate de nickel ammoniacal. Dès 1878, WESTON propose d'introduire de l'acide borique dans l'électrolyte pour en maintenir l'acidité. En 1899 FOERSTER met en lumière l'influence de la température des bains sur le dépôt du nickel et en 1916 O.P.WATTS [1] décrit la composition d'un bain pour le nickelage rapide. L'apparition de cette solution, qui est encore de nos jours la formule de base la plus utilisée, peut être considérée comme le tournant de la technique moderne du nickelage électrolytique.

A partir de 1910 on assiste à des progrès considérables dans l'obtention de nickel brillant. SCHLÖTTER d'abord, WEISBERG ensuite, obtiennent les premiers résultats réellement décisifs : SCHLÖTTER propose d'ajouter à l'électrolyte des acides sulfoniques aromatiques, tandis que, de son côté, WEISBERG propose l'utilisation de formiate et l'addition de cobalt. C'est en 1924 que GLOCKER et KAUPP [2] découvrent une propriété structurale importante des dépôts électrolytiques de quelques métaux, dont le nickel : les cristallites de ces dépôts ne sont pas disposés au

hasard, mais sont organisés comme les constituants d'une fibre, l'axe de fibre étant ici la normale au plan du dépôt.

On peut donner deux définitions de la texture de fibre, qui sont strictement équivalentes, si ce n'est qu'elles impliquent chacune une notation propre :

a) Les cristallites constituant le métal déposé tendent à aligner un axe cristallographique $[uvw]$ suivant la normale à la surface du dépôt, c'est-à-dire parallèlement au champ électrique.

b) Les cristallites tendent à se disposer de manière à avoir un plan réticulaire (hkl) parallèle à la surface du dépôt.

La texture sera repérée par les indices $[uvw]$ si on adopte la première définition, par les indices (hkl) si on adopte la seconde. Lorsqu'il s'agit d'un métal ayant une structure cristalline à maille cubique comme c'est le cas du nickel, la distinction entre ces deux définitions a moins d'intérêt puisque l'axe $[uvw]$ est dans ce cas perpendiculaire au plan (uvw) ayant les mêmes indices. Nous emploierons ici la notation d'axe, qui rappelle la symétrie axiale du phénomène, liée à celle du champ électrique.

Après la découverte de la texture de fibre des dépôts électrolytiques de nickel, de nombreux chercheurs utilisant la diffraction des rayons X ou des électrons, ont pu constater que ce phénomène est commun aux dépôts électrolytiques de la plupart des métaux, obtenus dans des conditions très variées, et qu'il leur confère des propriétés mécaniques (dureté, cohésion, plasticité) ou physicochimiques (résistance à la corrosion) souvent différentes de celles des mêmes métaux obtenus par d'autres procédés.

I.2. INFLUENCE DES PARAMETRES DETERMINANT L'APPARITION DES TEXTURES

Un métal déposé par voie électrolytique possède en régime de croissance stable une organisation cristalline intrinsèque, dépendant des seules conditions d'électrolyse. Dans les premiers stades de la cristallisation, l'orientation du dépôt est cependant imposée par la structure cristalline du substrat. La croissance est dite alors épitaxiale. L'épaisseur dans laquelle s'exerce cette influence épitaxiale dépend de la nature du support et des conditions d'électrolyse [3].

On assiste ensuite à une réorganisation progressive de la structure dans une phase transitoire marquée par la compétition entre l'influence du substrat et la texture de fibre imposée par les conditions d'électrolyse. C'est dans cette phase intermédiaire que les cristallites du dépôt ont les plus faibles dimensions. Le dépôt croît ensuite suivant son mode stable, dans lequel l'orientation des cristallites ne dépend plus que des conditions d'électrolyse, indépendamment du substrat.

Pour atteindre rapidement ce régime stationnaire de croissance, qui seul fait l'objet de notre étude, il est souhaitable de limiter l'influence épitaxique du support cathodique; la méthode la plus simple consiste à faire subir au substrat polycristallin un polissage mécanique très fin. Dans le second chapitre nous aurons l'occasion de préciser la méthode expérimentale choisie.

Dans le régime stationnaire de croissance, les paramètres qui gouvernent l'apparition des diverses orientations préférentielles peuvent être classés en trois groupes :

a) Les paramètres relatifs à l'électrolyte : Un grand nombre d'électrolytes qui diffèrent par la nature, le nombre et la concentration des sels en solution sont actuellement mis en oeuvre aussi bien dans les études de laboratoire qu'à l'échelle industrielle (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate...). Les dépôts électrolytiques préparés à partir de ces différents électrolytes n'ont généralement pas la même texture de fibre. Le pH et la température de la solution sont aussi des facteurs qui peuvent modifier la structure des dépôts. Ainsi BANERJEE et GOSWAMI [4] en utilisant des solutions de sulfate-chlorure-acide borique dans des proportions variables et à densité de courant constante (1 A/dm^2) observent des modifications de textures en fonction du pH, de la température et de la concentration des sels. Par contre MAURIN [5] et THEVENIN [6] en utilisant la solution de Watts ont pu montrer, par des essais réalisés entre 30°C et 70°C , qu'une élévation de la température

ne modifie pas l'ordre de succession des textures ni les valeurs du potentiel cathodique de passage d'une texture à l'autre, à condition de tenir compte dans la mesure du potentiel des effets liés à l'évolution de la chute ohmique dans l'électrolyte en fonction de la température.

b) Les paramètres du second groupe sont relatifs aux conditions de polarisation; c'est-à-dire essentiellement l'intensité du courant traversant la cellule et le potentiel cathodique. Intensité et potentiel sont liés, dans les cas les plus simples, par des relations du type Tafel : $\log I = A + BV$. Dans la plupart des travaux sur les textures, seule l'intensité est mentionnée. De nombreux auteurs s'accordent à penser que le potentiel cathodique est le facteur essentiel déterminant les textures des dépôts, mais réalisent généralement ceux-ci en régime galvanostatique, en raison des difficultés expérimentales de la mesure et du contrôle de ce potentiel. En effet celui-ci, mesuré entre la cathode et une électrode de référence, comprend un terme de chute ohmique dans l'électrolyte. Ce terme négligeable aux très faibles densités de courant peut devenir du même ordre de grandeur que le potentiel cathodique proprement dit aux densités de courant les plus élevées.

c) Le troisième facteur pouvant entraîner une modification de la texture est lié à l'introduction dans l'électrolyte de certaines substances organiques. Dans le cas du nickel une grande variété de produits, porteurs de divers groupements fonctionnels, est employée à l'échelle industrielle pour améliorer les propriétés mécaniques des dépôts, l'aspect de leur surface ou leur tenue à la corrosion.

Au total, la texture d'un dépôt électrolytique de nickel dépend d'un grand nombre de facteurs pouvant varier chacun entre des limites assez larges. Cette pluralité de facteurs rend très difficile, en dépit du très grand nombre de résultats expérimentaux cités dans la littérature, de dégager avec certitude les paramètres fondamentaux qui déterminent effectivement la formation des axes de texture.

La première tentative pour expliquer l'apparition des textures de fibre dans les dépôts électrolytiques est due à BOZORTH [7] en 1925. Il émet l'hypothèse que la formation des textures, serait due aux contraintes internes causées par l'hydrogène inséré dans le réseau cristallin du métal mais les multiples travaux effectués depuis ont montré qu'il est impossible de trouver une relation nette entre les contraintes internes et les textures.

Les travaux de WULFF sur la croissance des cristaux ioniques ont établi que leurs formes sont dues à une anisotropie de la vitesse de croissance des différentes faces cristallines. Pour chaque face on peut définir une vitesse de croissance normale et une vitesse de croissance latérale. Les faces dont les vitesses normales sont les plus faibles ont tendance, au cours de la croissance, à éliminer progressivement les faces à vitesse normale élevée. BRAVAIS a montré en outre que la vitesse normale est une fonction décroissante de la densité réticulaire.

En appliquant ces idées dans le cas des dépôts électrolytiques, WILMAN [8] distingue deux modes de croissance : Dans le mode de croissance dite latérale, les plans les plus denses sont orientés parallèlement au substrat et leur faible vitesse de croissance normale imposerait, pour la structure cubique à faces centrées, l'axe de texture [111]. Dans le mode de croissance dite normale, les plans les plus denses sont perpendiculaires au substrat et la texture [110] est imposée.

Pour expliquer l'apparition des autres textures, REDDY et coll. [9] invoquent l'influence de l'hydrogène adsorbé sur la vitesse de croissance des différents plans : l'hydrogène formé et adsorbé sur la cathode est susceptible de modifier les vitesses de croissance des différents plans et par suite de faire apparaître de nouvelles textures.

De son côté, PANGAROV [10-12] affirme que les dépôts électrolytiques sont initiés par des germes bidimensionnels et que ceux-ci déterminent la texture de fibre de l'ensemble du dépôt. L'énergie de formation W_{hkl} d'un germe de type (hkl) étant inversement proportionnelle à la surtension cathodique, la probabilité de formation d'un tel germe est une fonction exponentielle décroissante de W_{hkl} . Ainsi la formation par ce mécanisme d'une texture de fibre dépendrait seulement de la surtension cathodique. Cette hypothèse conduirait à la succession des axes de textures [111], [100], [110], [311], et [210] pour des valeurs croissantes de la surtension cathodique, dans le cas des dépôts électrolytiques de métaux à réseau cubique à faces centrées.

Aucune des théories avancées pour expliquer l'apparition d'une orientation préférentielle dans les dépôts électrolytiques ne peut cependant rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux déjà acquis. Parmi ces résultats on en trouve un certain nombre en contradiction avec la théorie de REDDY ou avec celle de PANGAROV. En particulier l'existence de la texture de fibre [211], fréquemment rencontrée dans les dépôts de nickel [4,13-15] n'est prévue par aucune de ces théories. En outre, dans toutes les interprétations avancées la nature des facettes cristallines limitant le dépôt n'est pas prise en considération, pas plus que l'existence pourtant très fréquente des défauts du réseau cristallin. Des travaux effectués au laboratoire ont mis en évidence le rôle important joué par l'association de certains faciès avec des défauts cristallins tels que des plans de macles, dans la formation des textures [211] et [110] obtenues à très faible surtension [5].

Ces difficultés d'interprétation théorique du phénomène d'apparition d'orientations préférentielles dans les dépôts électrolytiques expliquent sans doute qu'il soit fait relativement peu de cas de cette propriété structurale dans la masse des publications consacrées depuis un demi-siècle aux dépôts de nickel. Une autre difficulté provient de la détermination expérimentale des textures : celles-ci sont rarement parfaites, souvent assez dispersées et quelquefois multiples, plusieurs textures coexistant dans le même dépôt. Les techniques classiques de diffractographie de rayons X ou d'électrons sont alors trop

sommaires et ne permettent pas des conclusions sûres, auxquelles seule une étude quantitative peut conduire. C'est pourquoi nous avons utilisé dans ce travail une méthode diffractométrique, mise au point au laboratoire [16,17], dont nous détaillons plus loin les modalités d'application.

I.3 ADJUVANTS ORGANIQUES

Une étude sur les propriétés structurales des dépôts électrolytiques ne peut ignorer le rôle important joué par les composés organiques introduits dans la solution de Watts. La difficulté réside alors dans le choix des composés à étudier, compte tenu de la grande variété des additifs organiques employés et de la diversité des groupements fonctionnels qu'ils contiennent.

Une première tentative de choix peut s'opérer en partant de la classification de ces composés en fonction de la nature des modifications que leur présence entraîne dans l'aspect des dépôts. Pour des raisons pratiques, la plupart des auteurs [18-23] classent les adjuvants organiques en trois groupes suivant qu'ils sont capables de produire un dépôt brillant, de niveler les irrégularités superficielles macroscopiques du dépôt, ou encore de prévenir la formation de piqûres.

1. Agents brillantEURS

Ces composés sont souvent divisés, de manière assez formelle, en deux groupes :

a - Les brillantEURS primaires, parfois appelés "support de brillance", qui donnent un dépôt brillant sur un support brillant, mais qui sont incapables de créer un dépôt brillant sur un support non poli. Les brillantEURS primaires possèdent, d'une manière générale, le groupe $\text{C} - \text{SO}_2$ dans leur molécule. Le groupe C peut appartenir à un noyau aromatique ou à une chaîne éthylenique. Le groupe $-\text{SO}_2-$ comprend les acides sulfoniques, les sulfonates, les sulfonimides, les sulfonamides et les sulfones. La concentration de ces agents est non critique et souvent élevée, leur effet sur la ductilité et les tensions internes ne varie pas tellement avec la concentration et leur rôle principal est de permettre l'adjonction de brillantEURS secondaires en proportion importante. Les brillantEURS primaires les plus courants sont la saccharine, le trinaftalène-sulfonate de sodium, et le paratoluènesulfonamide.

b - Les brillantEURS secondaires ont pour effet de créer un dépôt brillant, même sur un support mat; utilisés seuls ils donnent des dépôts trop fragiles avec des tensions internes très élevées. Les composés de ce groupe comportent dans leur molécule des insaturations de type carbone-carbone, carbone-carbone, carbone-oxygène, carbone-soufre, etc.

2. Agents nivelants

Ce sont des composés dont le rôle est de faire disparaître les irrégularités de surface et les traces de polissage; ils favorisent le dépôt dans les creux et inhibent le dépôt sur les pointes. De nombreux brillanteurs secondaires possèdent un bon pouvoir nivelant. Actuellement les composés les plus souvent utilisés dans l'industrie sont la coumarine et le butyne-2 diol 1,4.

3. Agents mouillants

Le dégagement simultané d'hydrogène à la cathode provoque l'apparition de piqûres dans le dépôt de nickel. Pour éviter cet effet on ajoute des agents mouillants, comme par exemple le lauryl-sulfate de sodium ($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$), qui diminuent la tension superficielle de l'électrolyte et réduisent l'adhérence des bulles d'hydrogène à la cathode.

Un tel classement serait utilisable si l'on pouvait rattacher le mécanisme des interactions des corps organiques dans l'électrocristallisation du nickel à des données structurales précises, c'est-à-dire relier l'effet observé d'un adjuvant à la modification que celui-ci apporte dans l'organisation des cristallites du dépôt.

Cependant, si l'on s'accorde généralement pour penser que l'activité de l'adjuvant implique son adsorption à la surface cathodique [18, 24-29] suivie d'une transformation de sa molécule qui conduit à sa désorption ou à son inclusion dans le dépôt [27], un tel accord n'existe plus, en revanche, pour tenter d'expliquer de façon convaincante les raisons de l'effet de brillantage exercé par la plupart des adjuvants utilisés. Et les quelques théories avancées jusque là pour tenter d'en rendre compte, en contradiction avec de nombreux résultats expérimentaux, ne sauraient conduire à une explication générale : ni la théorie de la fine granulation, ni celle de la texture, dont nous allons rappeler les principes n'ont pu être confirmées par des résultats expérimentaux décisifs.

Les adjuvants réputés brillanters sont susceptibles d'augmenter la quantité de lumière réfléchie spéculairement par la surface du dépôt. Ce phénomène est lié non pas à une meilleure répartition du métal déposé, mais à une modification de la microgéométrie de sa surface [30]. Certains auteurs, pour interpréter l'action des adjuvants, estiment que l'augmentation du brillant est due uniquement à la réduction de la taille des grains entraînée par la présence d'un film adsorbé, et se traduisant par la réduction corrélative des aspérités superficielles [31, 32]. Toutefois des revêtements brillants ont été obtenus sans que les dimensions de leurs cristallites aient sensiblement diminué [33], tandis qu'inversement ont été observés des dépôts non brillants avec des cristallites très réduits [34, 35].

D'autres auteurs, partant de la constatation que les adjuvants brillanteurs provoquent souvent des modifications de texture, ont songé à relier les propriétés réflectrices des dépôts à leur texture de fibre. Une première hypothèse est que les dépôts brillants présentent nécessairement certains axes de textures particuliers. Par exemple, DENISE et LEIDHEISER [36] puis WEIL et PAQUIN [37] ont obtenu des dépôts électrolytiques de nickel brillant présentant des axes de texture [311] ou [111] (textures peu fréquentes, dans le nickel) en utilisant l'acide naphthalène-disulfonique ou le benzonitrile, par contre la texture [100] obtenue avec d'autres produits ne correspondrait qu'à des dépôts mats. Selon une seconde hypothèse, c'est le haut degré de perfection d'une texture qui déterminerait le brillant. Cette idée a dû être abandonnée car l'expérience montre que l'augmentation du brillant est plus fréquemment accompagnée d'une diminution de la perfection de l'orientation préférentielle [35]. En conclusion, comme aucune de ces hypothèses n'a pu être confirmée par tous les résultats expérimentaux, la plupart des auteurs **admettent** qu'il est impossible d'établir une relation décisive entre l'orientation préférentielle et le brillant [35, 38-40].

Le phénomène du nivellement apparaît par contre à l'heure actuelle mieux élucidé. Des expériences utilisant des molécules marquées par des isotopes radioactifs ont prouvé que l'augmentation du pouvoir nivelant de la solution, c'est-à-dire du rapport H/h , de l'épaisseur H déposée dans les creux à l'épaisseur h sur les aspérités, est due à la diffusion convective des molécules organiques migrant vers la surface pour venir s'y

adsorber, en remplacement de celles qui y sont consommées par hydrogénation ou par inclusion dans le métal [41,42]. Le gradient local de concentration est responsable d'un taux de recouvrement en substances étrangères plus grand sur les aspérités que dans les dépressions, le métal se dépose donc en quantité supérieure dans celles-ci et tend à les combler.

Au total le nivellement est donc un phénomène lié au transport et, comme tel, indépendant de la structure cristalline du dépôt. Seule l'apparition d'un phénomène de brillant lors de l'adjonction à l'électrolyte de composés bien choisis pourrait donc éventuellement permettre d'avoir accès à des modifications structurales du dépôt métallique. Cependant même le brillant comme critère "d'activité" ne peut non plus suffire à opérer un choix : De nombreux auteurs considèrent, par exemple, que les composés comportant une liaison acétylénique sont de très actifs brillanteurs alors que les composés éthyléniques ne présentent pratiquement aucune activité. Cependant des chercheurs du laboratoire ont montré [43,44] qu'en étudiant l'évolution d'autres caractéristiques structurales, comme la texture de fibre, on est amené à conclure que les composés éthyléniques présentent au contraire une réactivité importante.

La connaissance du rôle exact des composés organiques dans l'électrocristallisation du nickel nécessite donc la prise en considération de toutes les modifications que ces composés sont susceptibles d'apporter dans la structure même des dépôts,

en relation avec la structure chimique de leur molécule. Ainsi, les critères guidant le choix des composés organiques à étudier doivent précisément reposer sur les corrélations susceptibles d'être établies entre réactivité et structure de ces composés.

Grâce en particulier aux travaux de BROWN [19] il est bien établi que l'activité d'une molécule organique est due à la présence de liaisons insaturées entre des atomes de carbone, d'azote ou d'oxygène. Par ailleurs COSTAVARAS et coll. [45] ont montré que la nature de l'insaturation et son environnement structural modifient profondément l'évolution des textures des dépôts électrolytiques de nickel. Ainsi la texture de fibre, parmi les autres propriétés structurales (tailles des grains, faciès de cristallites...) s'avère être un critère de choix, d'autant plus qu'il a été jusqu'ici largement méconnu, pour caractériser la réactivité d'un groupement fonctionnel vis-à-vis de la cristallisation.

Avec des méthodes d'étude des textures rudimentaires (diffractographie de rayons X) COSTAVARAS et coll. ont déjà décrit l'influence de l'environnement stérique de l'insaturation $>C = C<$ sur la réactivité de celle-ci, en faisant varier systématiquement le squelette des composés organiques dans lesquels ce même groupement était engagé.

Il nous a paru pour notre part intéressant de conserver un même squelette hydrocarboné et de faire varier la nature de l'insaturation responsable de l'activité du composé, de manière

à dégager le type d'activité spécifique de chaque insaturation. Dans cette optique, nous avons choisi l'étude comparée d'une série de dialcools aliphatiques à quatre atomes de carbone. Le dérivé acétylénique choisi est le butyne-2 diol 1,4 dont l'importance pratique n'est plus à souligner. Quelques auteurs ont d'ailleurs cherché, par les procédés diffractographiques classiques, quelles orientations préférentielles induisaient cet adjuvant [5,33,36,37,46]. Ils ont été ainsi amenés à signaler l'existence de la texture [311], éventuellement mélangée à une texture [111] faible. Nous montrerons que cette détermination est erronée et que les propriétés particulières des dépôts de nickel préparés avec du butyne-diol (granulation très fine, orientation peu marquée) justifient l'emploi d'une méthode d'analyse plus puissante.

Pour le dérivé éthylénique correspondant, nous avons le choix entre les deux isomères géométriques cis et trans. Nous avons opté pour l'étude du cis-butène-2 diol 1,4, parce qu'il représente le produit le plus important de l'hydrogénation partielle catalytique du butyne-2 diol 1,4 [47-49] et qu'à ce titre sa présence à la cathode de nickel est, sinon probable, du moins possible. Il pourrait donc être tenu pour responsable a priori d'une partie de l'activité du dérivé acétylénique.

Le dérivé saturé correspondant représente également un produit possible de l'hydrogénation des deux autres adjuvants étudiés. Il était donc important de vérifier son inactivité vis-à-vis de la texture des dépôts et de contrôler par ailleurs si

d'autres caractéristiques structurales pouvaient se trouver modifiées par la seule présence dans l'électrolyte de ce composé réputé inactif. Nous détaillerons dans le chapitre traitant des conditions expérimentales les modalités de purification des trois composés choisis.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons souligné dans le chapitre précédent l'importance de la texture des dépôts électrolytiques de nickel comme critère très sensible de la perturbation apportée dans l'électrocristallisation par des composés organiques choisis.

Les dépôts préparés en vue de l'étude de leur texture doivent alors répondre simultanément à deux types d'exigences; d'une part être effectués dans des conditions électrochimiques bien définies et d'autre part, convenir pour la diffractométrie des rayons X.

Nous décrivons ci-dessous les diverses méthodes permettant d'avoir accès à la structure des dépôts en insistant particulièrement sur la méthode diffractométrique employée et sur ses implications dans le mode de préparation des dépôts.

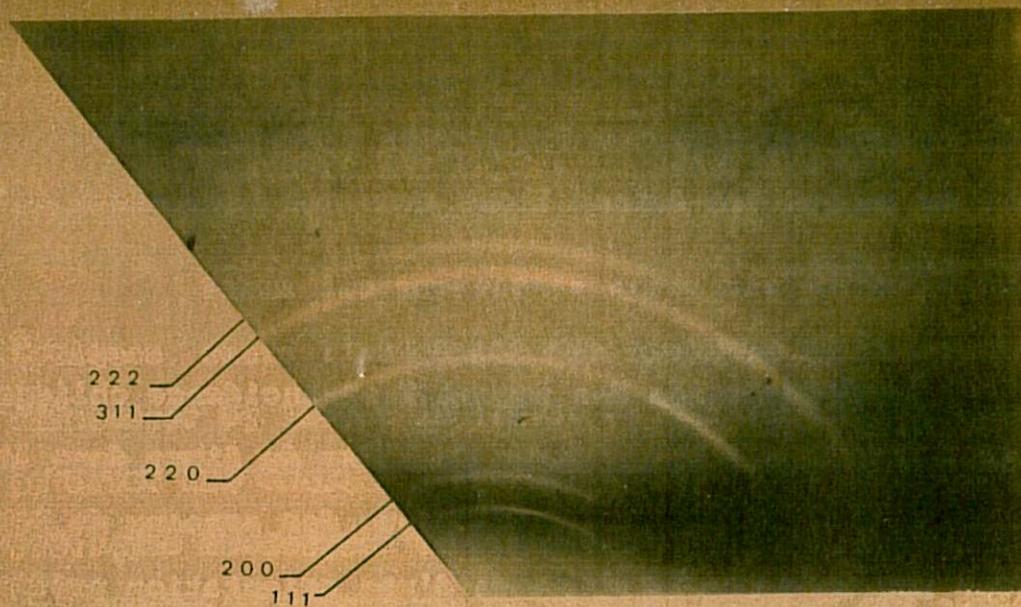
II.1. GENERALITES SUR LA DETERMINATION DES PROPRIETES STRUCTURALES DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES

Parmi les propriétés structurales des dépôts électrolytiques, outre l'existence des textures de fibre, il faut considérer également la taille et les faciès des cristallites; en effet non seulement le pouvoir réflecteur et les caractéristiques mécaniques en dépendent, mais l'étude de l'activité des adjuvants organiques ne saurait ignorer cet aspect fondamental de la description structurale des dépôts, en particulier si l'on admet que cette activité s'exerce grâce à l'adsorption préférentielle de ces composés sur des plans cristallographiques particuliers [3].

Les méthodes utilisées dans l'analyse structurale des dépôts ont déjà apporté des renseignements précieux sur la relation très étroite entre la texture et le type de cristallites constituant les dépôts. La microscopie électronique, par l'observation de répliques superficielles définit l'organisation des cristallites et l'aspect de leurs faciès. L'observation de lames minces par transmission des électrons permet de connaître les dimensions latérales des grains les mieux formés, le rôle des défauts cristallins dans la croissance orientée, et dans certains cas a permis de mettre en évidence des incorporations de substances étrangères dans le dépôt [50,51]. La mesure des facteurs de réflexion spéculaire et diffus en fonction de la longueur d'onde incidente a conduit à remplacer la notion subjective de brillant par des valeurs précises et donne des

informations sur le microrelief du dépôt [30]. Plus récemment la microscopie électronique à balayage a autorisé l'observation directe du relief des échantillons avec une profondeur de champ remarquable [52].

La diffraction des rayons X en incidence oblique conduit à déterminer les indices de l'axe de fibre dans les cas simples; on obtient par cette technique des anneaux de Debye-Scherrer sur lesquels la présence d'une orientation préférentielle se manifeste par un renforcement de l'intensité de certaines zones. Cependant dans les cas difficiles (dépôts où coexistent plusieurs textures, textures dispersées, grains très fins) la méthode se révèle insuffisante par défaut de contraste [Figure 1]. Dans notre étude, l'addition des dialcools aliphatiques insaturés dans l'électrolyte s'accompagne d'une importante diminution de la dimension des cristallites du dépôt. Cela entraîne un élargissement important des anneaux Debye-Scherrer qui rend difficile la détermination des orientations préférentielles. Dans le but d'éviter les difficultés posées par la technique classique des rayons X en incidence oblique, J.AMBLARD [16] [17] a mis au point au laboratoire une méthode diffractométrique qui permet de déterminer à la fois l'axe de texture du dépôt, la fraction du volume des cristallites intéressés par cette orientation préférentielle et la dispersion des orientations des cristallites autour de leur direction moyenne. On recueille également des indications sur les dimensions des cristallites le long de l'axe de fibre. C'est la méthode employée dans notre étude, et nous en détaillons ci-après le principe et les modalités d'application.



↑ intensité
(unités arbitraires)

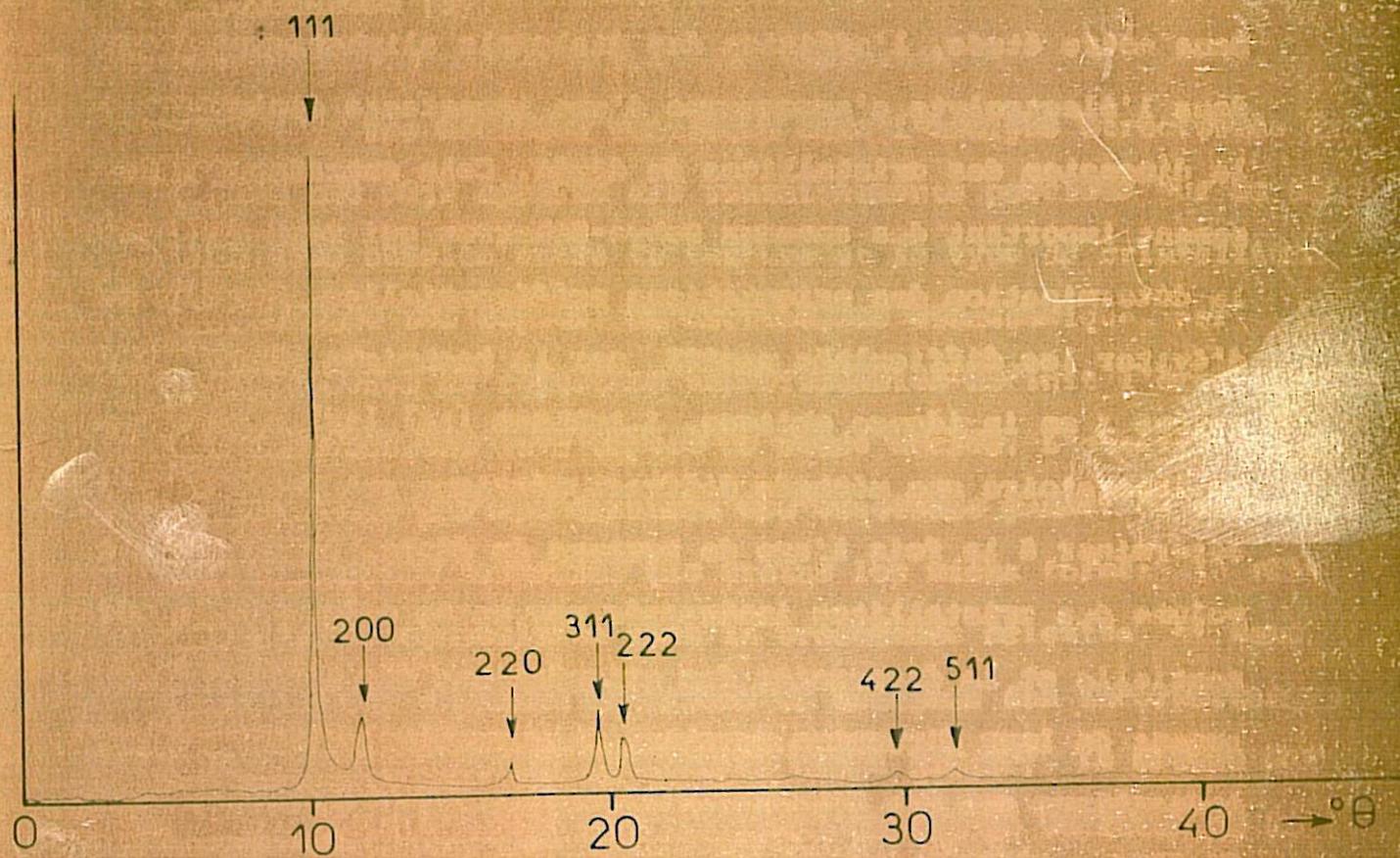


Fig. 1. Diffractographie et diffractogramme du même dépôt, possédant les textures $[211]$ et $[111]$.

II.2. DETERMINATION QUANTITATIVE DES TEXTURES

II.2.1. Principe

La méthode diffractométrique comporte deux étapes. Au cours de la première, l'échantillon est analysé de façon classique en associant les mouvements θ (échantillon) et 2θ (détecteur) du diffractomètre. On obtient un diffractogramme type Debye-Scherrer dont le simple examen permet de déterminer l'axe de texture du dépôt: c'est la direction perpendiculaire au plan (hkl) donnant lieu à la raie la plus intense par comparaison à l'intensité calculée ou mesurée pour un échantillon d'orientation aléatoire. Ce même diffractogramme apporte en outre des informations sur les dimensions des cristallites dans la direction de l'axe de fibre (largeur des raies).

Dans la deuxième étape, on fixe le détecteur à cette position $2\theta_{hkl}$ et on fait tourner l'échantillon d'un angle Ψ par rapport à la position de départ (dite position de Bragg). Cela a pour effet d'amener en position de réflexion les plans (hkl) qui font un angle Ψ avec la surface du dépôt [Figure 2]. On appelle $I(\Psi)$ l'intensité reçue par le compteur dans cette position. Cette intensité est proportionnelle au volume des cristallites du dépôt ayant des plans (hkl) à une distance angulaire Ψ de la surface. On obtient ainsi une figure de pôles (hkl) partielle, définie seulement dans l'intervalle angulaire $(-\theta, +\theta)$ puisque l'échantillon intercepte à ces valeurs soit le faisceau incident, soit le faisceau diffracté.

La figure [2] montre qu'il suffit, en fait, d'explorer la figure de pôles au voisinage de $\Psi=0$, pourvu que la concentration polaire soit tout entière contenue dans cet intervalle angulaire.

La figure de pôles ainsi déterminée doit être corrigée, de l'effet instrumental (variation d'absorption dans l'échantillon, défocalisation) par la comparaison avec un échantillon de nickel d'orientation aléatoire. Cet échantillon doit être confectionné d'une poudre de nickel dont la granulométrie est voisine des dimensions des cristallites du dépôt étudié [17]. L'échantillon de référence est analysé au diffractomètre dans les mêmes conditions que les dépôts, pour permettre des comparaisons d'intensités valables.

Les figures de pôles obtenues après correction sont généralement de type gaussien, avec un écart-type σ qui mesure la finesse de l'orientation préférentielle $[hkl]$.

On montre que la fraction en volume des cristallites du dépôt participant à l'orientation préférentielle $[hkl]$, se calcule au moyen de la formule :

$$t_{hkl} = p \frac{D(o)}{D_{al}} \sigma^2$$

dans laquelle p représente la multiplicité, $D(o)$ l'intensité diffractée en position de Bragg par l'échantillon texturé et D_{al} l'intensité correspondante pour l'échantillon de référence

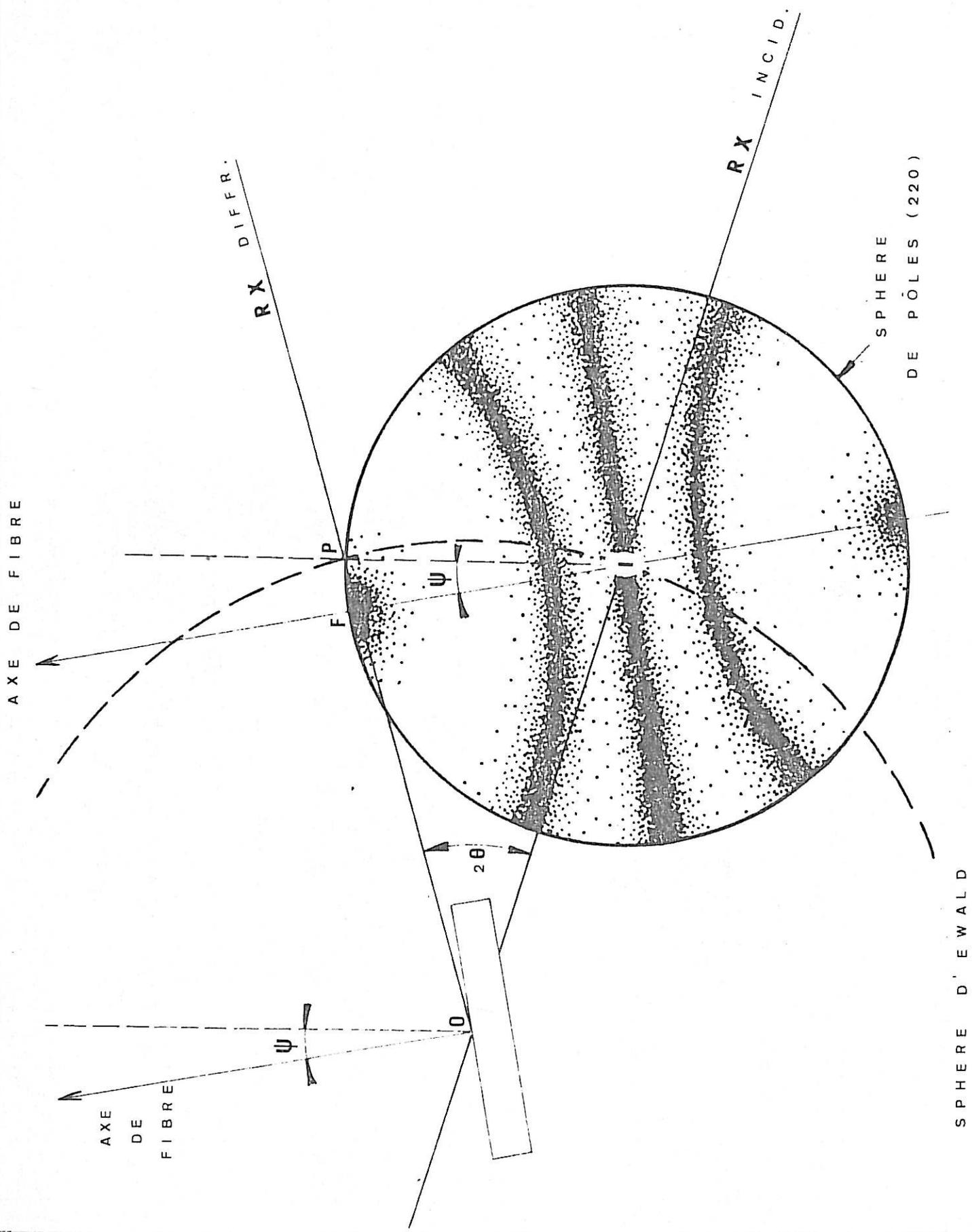


FIG.2. - MOUVEMENT DE L'ECHANTILLON (ESPACES DIRECT & RECIPROQUE)

d'orientation aléatoire. L'importance dans cette méthode de l'échantillon de référence justifie le soin apporté à sa confection et à son contrôle.

II.2.2. Confection et contrôle des échantillons de référence

Les nombreux problèmes posés par la confection d'un échantillon idéal pour les mesures d'intensité ont été étudiés par PAAKKARI et al [53]. Il ressort de cette étude qu'en comprimant des poudres de nickel de manière à obtenir un échantillon de densité proche de celle d'un nickel massif, on produit inévitablement des orientations préférentielles. Si, par contre, on n'exerce aucune compression (poudre agglomérée par une résine synthétique par exemple) les intensités diffractées sont diminuées par l'effet de porosité.

Notre but étant d'étudier l'orientation préférentielle nous avons choisi cette deuxième solution comme n'étant pas susceptible d'engendrer des orientations préférentielles parasites. Nous avons ainsi confectionné trois échantillons [notés Ni (I à III)] à partir de poudres de nickel de différentes granulométries. Les deux premiers sont réalisés à partir des poudres disponibles dans le commerce : la première a des grains de 5 μ , tandis que la seconde a des grains de 0,05 à 0,5 μ . Pour que le troisième ait des dimensions de grains comparables aux dépôts préparés en présence de fortes quantités d'adjuvants (de l'ordre de 100 Å) il a fallu préparer au laboratoire un nickel type Raney, en

utilisant la technique employée en catalyse hétérogène : par attaque à la soude d'un alliage de nickel-aluminium préalablement broyé, jusqu'à l'élimination complète de l'aluminium.

Les échantillons Ni(I), Ni(II) et Ni(III) sont analysés au diffractomètre dans les mêmes conditions que les dépôts. On trouvera dans le tableau [I] les résultats du calcul permettant de prévoir les intensités des raies successives effectués dans le cas du nickel pour le rayonnement K_{α} du molybdène [17]. Le même tableau rassemble les résultats des mesures relatives aux trois échantillons, les intensités intégrées étant rapportées à la raie (400), et donne les facteurs de multiplicité pour chaque raie.

On constate que les mesures s'accordent de manière satisfaisante aux prévisions théoriques, qui ne sont valables en toute rigueur que pour des poudres idéales. Par conséquent les échantillons (I), (II), (III) peuvent être considérés comme désorientés. Ainsi nous avons obtenu trois échantillons de référence qui couvrent toute la gamme de dimensions que peuvent avoir les cristallites des dépôts de nickel étudiés.

II.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES DE PREPARATION

Etant donné qu'un changement même léger des conditions expérimentales de préparation provoque d'importantes variations

TABLEAU I

hkl	P	I calc.	ImesNi(I)	ImesNi(II)	ImesNi(III)
111	4	338	337	321	295
200	3	162	163	151	138
220	6	92,5	95,5	90	92,5
311	12	95,5	98	93	95,5
222	4	26	26,5	25	27,5
400	3	10	10	10	10
331	12	26	28,5	27	25,5
420	12	23	25	22,5	23
422	12	14,5	16	15	14,1
511	12	14	16	14,5	13,2
333	4				
440	6	3,5	3,2	3,4	3,0

Intensités intégrées des premières raies Debye-Scherrer du Nickel pour Mo K α . Icalc = intensités calculées

Imes = résultats des mesures pour les échantillons Ni(I), Ni(II) et Ni(III).

des textures, nous nous sommes attachés à préparer nos dépôts dans des conditions électrolytiques bien définies et reproductibles, tant en ce qui concerne les paramètres relatifs à la solution (pH, composition, température) qu'en ce qui concerne ceux relatifs à l'électrode elle-même : nature et état de surface du substrat cathodique, potentiel, densité du courant et vitesse de rotation de la cathode assurant des conditions hydrodynamiques contrôlées.

Ces dépôts doivent, en outre, convenir pour la diffractométrie de rayons X; ce qui implique des exigences particulières concernant leur planéité et leur épaisseur. Ainsi leur surface doit être plus grande que la surface irradiée et aussi plane que possible. Le calcul montre par ailleurs [17] que dans nos conditions expérimentales, une épaisseur de l'ordre de 50 μ peut être considérée comme "infinie" avec une précision satisfaisante.

II.3.1. L'électrolyte

La solution électrolytique employée est une solution de Watts de composition suivante :

$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	35 g/l
H_3BO_3	40 g/l

Les produits utilisés à sa préparation sont tous des produits purs pour analyse de fabrication PROLABO.

Les concentrations des différents ions dans la solution, dans la mesure où l'on considère que les sels sont totalement ionisés, sont les suivantes :

Ni ⁺⁺	71,3 g/l	soit	1,2 M
Cl ⁻	10,4 g/l	soit	0,3 M
SO ₄	102,6 g/l	soit	1,06 M

La concentration en H₃BO₃ de 40 g/l correspond à 0,6 M.

Les cations Ni⁺⁺ se trouvent essentiellement sous la forme hydratée [Ni(H₂O)₆]⁺⁺ [19].

La composition de cette solution peut paraître exagérément compliquée mais, outre que cette même solution a déjà fait l'objet de nombreuses études menées par des techniques très différentes, chacun de ses constituants y joue un rôle essentiel et spécifique :

a. Anions Cl⁻ : Les ions chlorure favorisent l'attaque des anodes de nickel et assurent que la concentration en Ni⁺⁺ dans la solution n'évolue pas au cours même de l'électrolyse. ZAMIN indique [54] qu'il existe une concentration critique en Cl⁻ (~ 0,1 M) au-dessus de laquelle on observe une destruction localisée de la couche passive du nickel, ce qui permet la corrosion par piqûres et assure un rendement anodique convenable.

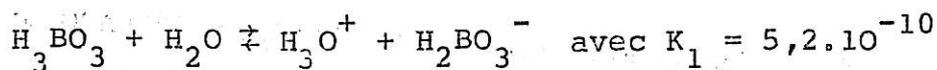
Une éventuelle intervention à la cathode des ions Cl⁻ n'est pas démontrée. Toutefois la substitution d'un ion Cl⁻ à

à une molécule d'eau dans la sphère de coordination de l'ion Ni^{++} , en donnant le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{Cl}]^+$, pourrait augmenter la vitesse des échanges ioniques [55] et expliquer la présence de chlore dans les dépôts.

b. Anions SO_4^{2-} : Les ions SO_4^{2-} , grâce à la grande solubilité du sel $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, servent surtout à assurer une bonne conductibilité à la solution.

c. Acide Borique : La décharge des ions H^+ , qui s'explique par l'électronégativité du nickel, entraîne la décroissance de leur concentration. Celle-ci peut devenir telle que le pH atteint au voisinage de la cathode la valeur 6,8 à laquelle précipite l'hydroxyde de nickel, dont la formation rend les dépôts fragiles. Il faut donc contrôler le pH par un acide peu ionisé dont les molécules non dissociées serviront de réservoir potentiel d'ions H^+ et permettront de maintenir le pH à la valeur souhaitée.

On considère généralement [56] que l'acide borique se comporte comme un monoacide dans la solution, son acidité résultant de sa première dissociation :



En outre IMBAUD évoque, sans la démontrer, la possibilité d'une action spécifique de l'acide borique sur l'électrocristallisation du nickel [57].

La solution ainsi préparée présente un pH d'environ 3,3 que nous ramenons à la valeur de travail à l'aide d'acide sulfurique ($d=1,84$) ou d'ammoniaque ($d=0,92$) selon les cas. Le pH ainsi ajusté augmente toujours au cours du dépôt. Cette augmentation peut devenir très importante lors de l'addition à l'électrolyte de composés organiques s'hydrogénant à la cathode, tels que le cis-butène-2 diol 1,4 et surtout le butyne-2 diol 1,4. Il est alors nécessaire de réajuster périodiquement le pH en cours de dépôt, de manière à maintenir ses variations dans des limites raisonnables. Nous nous sommes attachés à limiter cette variation à $\pm 0,5$ unité pH au maximum pour tous les dépôts que nous avons préparés.

II.3.2. Préparation et purification des composés organiques

Les substances utilisées nous ont été fournies par le Laboratoire de "Mécanismes et cinétique des réactions organiques" (C.N.R.S. E.R. 84, M.C.GEORGOULIS). Leur préparation ou purification se résume comme suit :

BUTANE-DIOL 1,4

Produit commercial de fabrication PROLABO utilisé sans purification supplémentaire [E_b 760 mmHg = 280°C].

CIS-BUTENE-2 DIOL 1,4

Produit commercial de fabrication MERCK, utilisé après distillation sous pression réduite [Eb 19 mm Hg = 139°-140°C].

L'analyse par chromatographie en phase vapeur indiquait un seul produit, ce qui implique donc l'absence du diol acétylénique, du saturé correspondant et de l'isomère éthylénique trans.

BUTYNE-2 DIOL 1,4

Fabrication par BASF. Purification par bidistillation sous pression réduite. [Eb 0,1 mm Hg = 108°C].

II.3.3. La cellule d'électrolyse

La cellule d'électrolyse est constituée par un récipient en verre PYREX, d'une contenance d'un litre, à double paroi, permettant de régler la température de la solution à $50 \pm 0,2^\circ\text{C}$ au moyen d'un thermostat à circulation d'eau.

Le substrat cathodique est une électrode tournante du type à disque-anneau en laiton, que nous décrivons en détail plus loin.

L'anode est constituée de nickel de pureté élevée (99,987 %). Sa superficie est du même ordre de grandeur que la cathode. Elle est enrobée dans une résine acrylique isolante de

façon à fixer sa position au fond de la cellule. Ainsi l'ensemble de la cellule a une symétrie de révolution autour de l'axe de rotation de la cathode [Figure 3].

La vitesse de rotation Ω de la cathode est suffisante pour que le tracé de la courbe courant-tension en solution de Watts pure ne dépende pas de Ω , fixée dans nos expériences à 2000 tours/mn. Une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, munie d'un double compartiment plonge directement au sein du liquide et sert de référence pour la mesure de la tension cathodique. Le thermomètre et l'électrode de référence sont fixés sur le couvercle de la cellule pour maintenir leurs positions relatives par rapport à la cathode. Ainsi la géométrie de la cellule est conservée d'un dépôt à l'autre pour assurer une bonne reproductibilité des résultats.

Enfin la cellule est alimentée électriquement par un potentiostat permettant de maintenir constante la tension entre cathode et électrode de référence. Cette tension imposée ne représente pas la véritable tension cathodique, comportant un terme de chute ohmique, qui ne pourrait en aucune façon être négligé, spécialement dans notre dispositif où les grandes dimensions de la cathode (7 cm^2) nécessitent l'emploi de courants d'électrolyse importants.

La chute ohmique est mesurée par une méthode de coupure [58] en tenant compte des particularités des électrodes à disque-anneau, pour lesquelles il existe un couplage de caractère ohmique entre le disque et l'anneau [59].

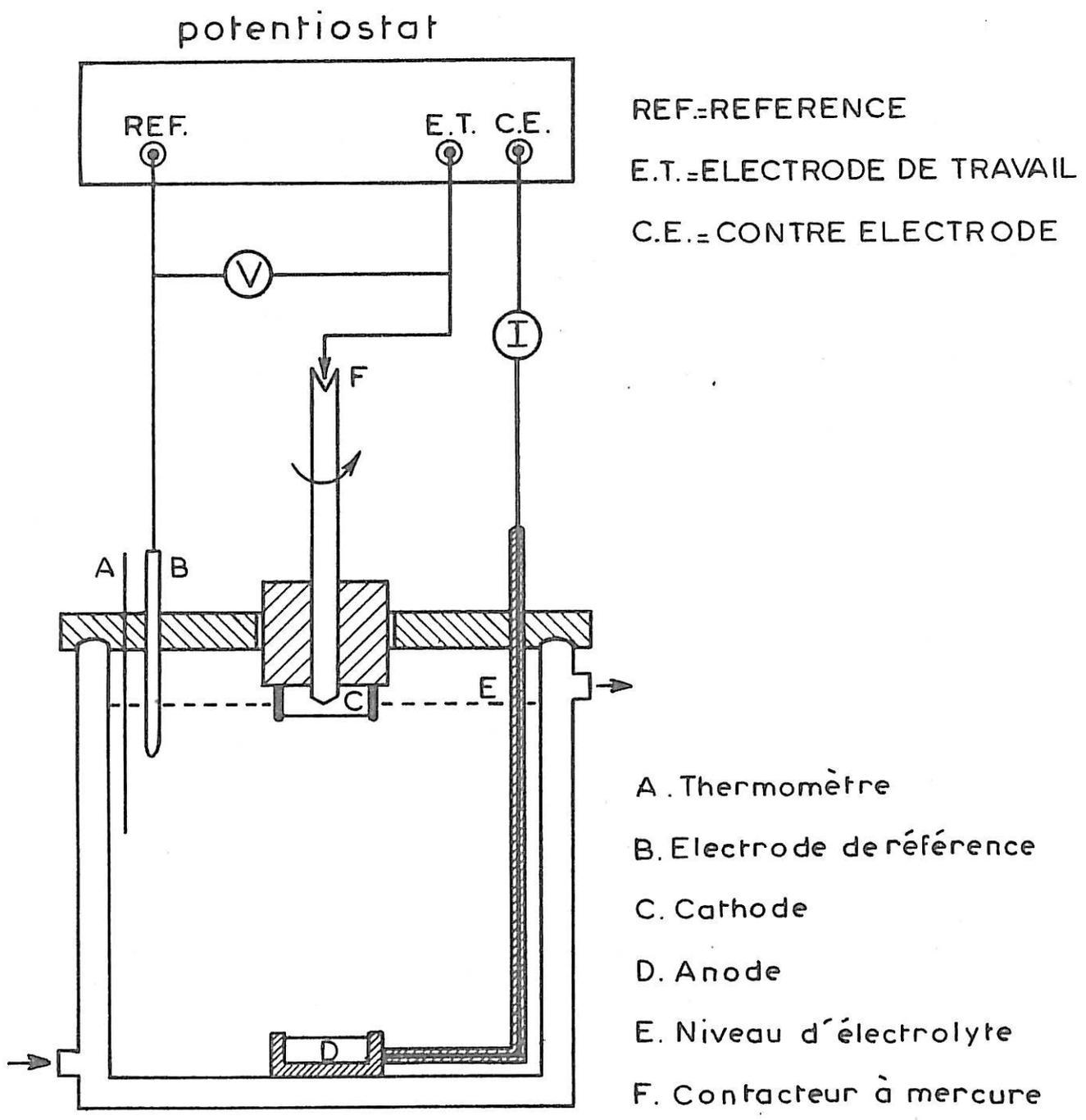
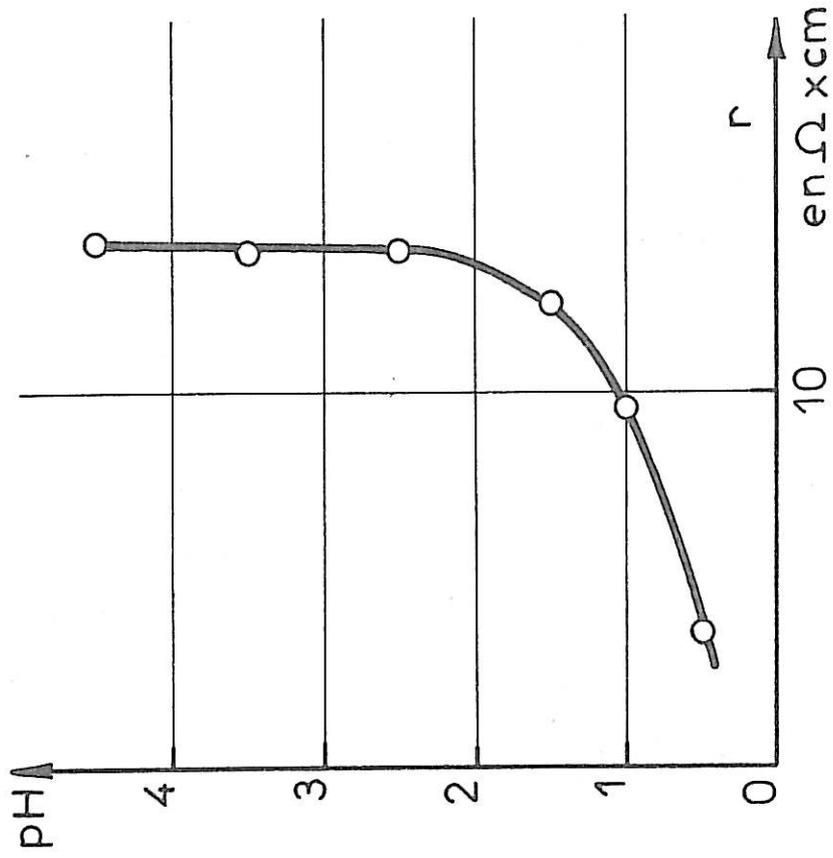
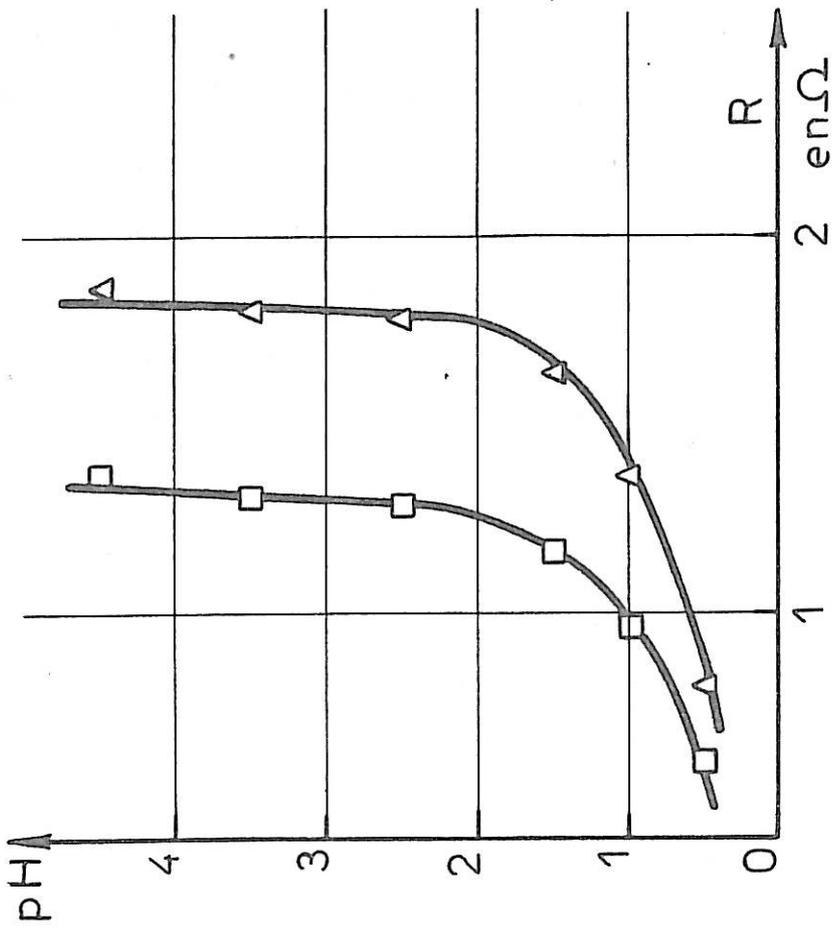


Fig. 3 _ MONTAGE ELECTROLYTIQUE



O = résistivité de l'électrolyte



$\Delta = R_{dd}$ $\square = R_{da}$

Fig.4 - Evolution comparée en fonction du pH des facteurs R_{dd} , R_{da} et de la résistivité de l'électrolyte.

Si l'on désigne par I_a et I_d les courants d'électrolyse traversant respectivement l'anneau et le disque, par V la tension globale imposée entre cathode et référence et par η la tension d'électrode cherchée, on calcule η par :

$$\eta = V - (R_{dd} I_d + R_{da} I_a)$$

formule dans laquelle R_{dd} représente la résistance du disque et R_{da} la résistance de couplage entre anneau et disque.

Les facteurs R_{da} et R_{dd} sont fonction de la conductibilité de l'électrolyte et par conséquent de son pH. Nous avons vérifié que l'influence des adjuvants sur ces facteurs est pratiquement nulle. La figure [4] représente la variation de R_{da} , R_{dd} et de la résistivité de l'électrolyte en fonction du pH et la figure [5] donne la variation de la fraction de courant traversant le disque en fonction du courant total.

Précisons enfin que la tension d'électrode η ainsi calculée est celle du disque qui seul fait l'objet de notre étude.

II.3.4. La cathode

Nous avons vu que les dépôts doivent avoir une épaisseur de l'ordre de 50 μ . Voyons maintenant comment obtenir cette épaisseur de manière effective.

L'épaisseur moyenne d'un dépôt de nickel est inférieure à son épaisseur théorique calculée à partir de la loi de Faraday, à cause de la réaction simultanée de dégagement d'hydrogène qui consomme une fraction du courant d'électrolyse. Cette fraction souvent négligeable dans les conditions usuelles de dépôt à partir de la solution de Watts, peut devenir prépondérante si l'on ajoute à cette solution des composés organiques qui s'hydrogènent à la cathode. Il est donc important de contrôler l'épaisseur réelle d'un dépôt, qui peut dans certaines conditions être notablement inférieure à l'épaisseur calculée.

A cet effet de rendement, s'ajoute la non-homogénéité de répartition du nickel déposé sur le substrat. Elle résulte de la non-uniformité de la distribution du courant le long d'un rayon de la cathode. NEWMAN [60] a montré que dans le cas le plus défavorable d'une distribution primaire de courant, la densité de courant était infinie au bord du disque et valait au centre la moitié de la valeur moyenne. La situation réelle d'une répartition secondaire est plus favorable mais on observe couramment des effets de bord très gênants, qui risquent d'invalider les résultats des mesures; l'orientation préférentielle des cristallites du dépôt dépend en effet de la densité locale de courant et varie donc le long d'un rayon du disque cathodique.

Il est donc primordial de s'affranchir de ce phénomène, en rendant l'échantillon étudié aussi homogène en épaisseur que possible. Dans ce but, nous avons déterminé une configuration d'électrode donnant des résultats satisfaisants; il s'agit d'une

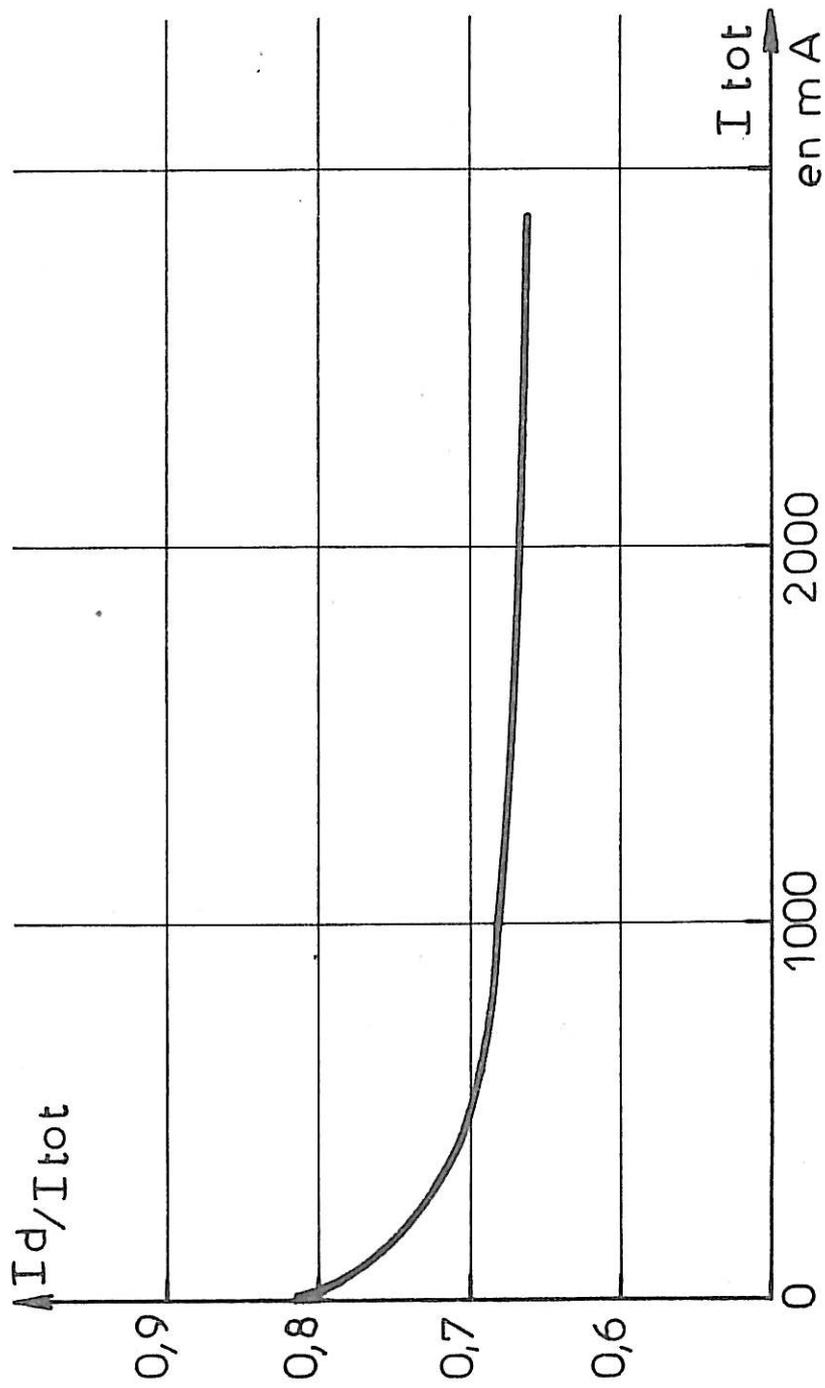


Fig. 5 - Variation de la fraction de courant traversant le disque en fonction du courant total.

électrode à disque-anneau, le disque et l'anneau étant au même potentiel, et l'anneau dépassant légèrement le plan du disque [Figure 6]. De cette façon, l'effet de bord est presque entièrement déplacé sur l'anneau et la répartition du courant sur le disque est beaucoup plus homogène. Nous l'avons vérifié expérimentalement en contrôlant au moyen d'un profilographe (Perthen, type FTK-7), la répartition d'épaisseur de trois dépôts effectués dans les mêmes conditions ($v=1020$ mV/ECS, $pH=1,30$) sur des électrodes de configurations différentes. La figure [7] en résume les résultats, que nous avons chiffrés en comparant pour chaque dépôt son épaisseur de bord à l'épaisseur au centre prise comme référence égale à 100. L'épaisseur au bord qui vaut alors 600 pour le disque seul, se réduit à 270 pour le disque d'une électrode classique à disque et anneau sur le même plan, et à 160 pour le disque de notre type d'électrode à anneau émergent. On pourrait améliorer encore ce résultat en augmentant la hauteur d'émergence de l'anneau par rapport au disque, mais au risque de créer alors des turbulences dans l'écoulement de l'électrolyte au voisinage de l'anneau.

Le substrat cathodique est poli mécaniquement avant le dépôt à l'aide de papiers abrasifs à granulométrie bien définie (400, 600 et 800). Ce traitement est nécessaire pour réduire au minimum le phénomène de la croissance épitaxiale dans les premières couches du dépôt.

Lorsque le dépôt est effectué, on désolidarise l'anneau et le disque, ce dernier seul servant aux mesures par rayons X. Le contrôle de son épaisseur au profilographe permet de s'assurer qu'il convient pour l'étude diffractométrique.

II.4. ETUDE DES DEPOTS

Après lavage et séchage, les dépôts sont soumis au contrôle d'épaisseur en utilisant comme plan de référence la couronne isolante de l'entrefer disque-anneau. Ils sont ensuite analysés au diffractomètre en deux étapes. La première comporte l'enregistrement du diffractogramme Debye-Scherrer qui permet de déterminer les orientations préférentielles du dépôt. Elles correspondent aux raies du diagramme dont l'intensité est anormalement élevée par comparaison avec l'échantillon d'orientation aléatoire. Pour la détermination quantitative de la texture, il est indispensable de construire les figures de pôles correspondant à chacune de ces raies intenses. C'est l'objet de la seconde étape qui utilise le mouvement Ψ du diffractomètre, le détecteur restant fixé à la position $2\theta_{hkl}$. En pratique on désaccouple simplement les mouvements θ et 2θ de notre diffractomètre (Philips PW 1380 à axe vertical).

Nous utilisons dans toutes nos mesures les conditions suivantes : le rayonnement est celui du molybdène K_{α} (40 KV, 20 mA) filtré au zirconium. Les fentes d'entrée et de diffusion ont une largeur angulaire de 1° et la fente d'analyse une largeur de 0,1 mm.

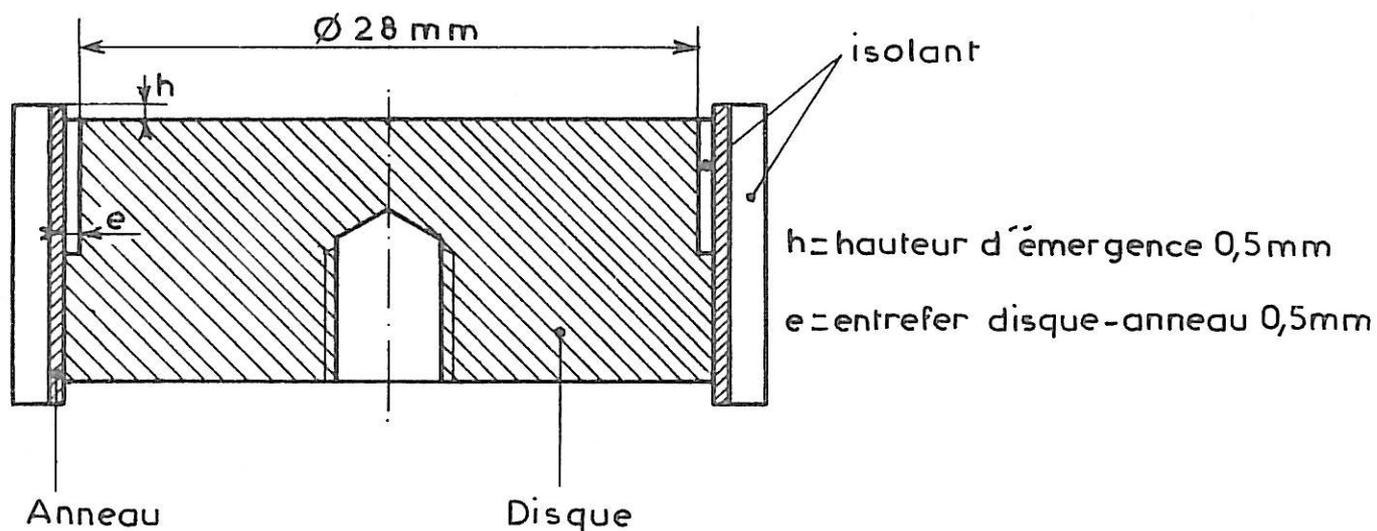


Fig. 6 CONFIGURATION DE LA CATHODE

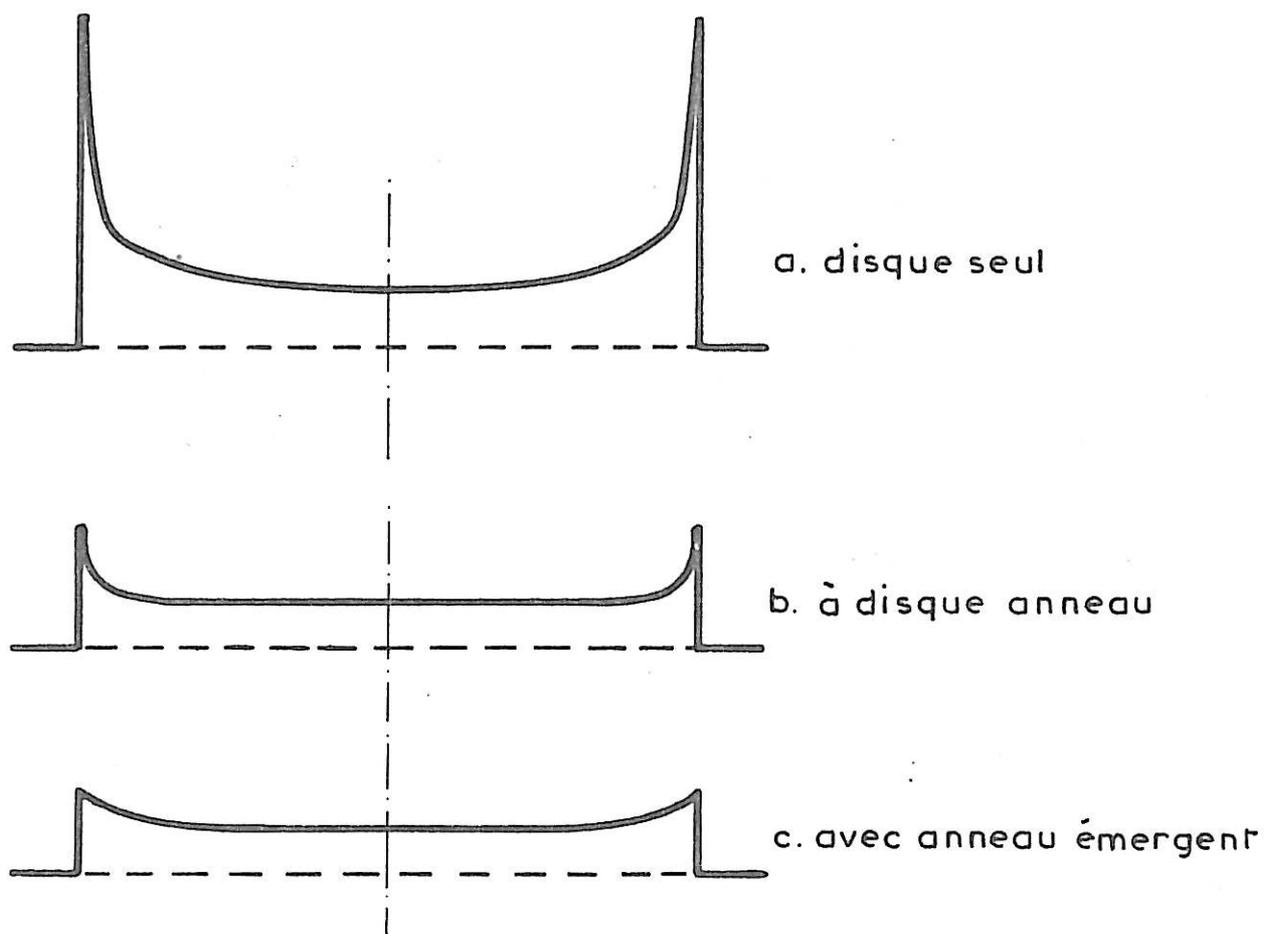


Fig. 7 Profilogrammes de dépôts de nickel effectués dans des conditions électrolytiques identiques sur divers types de cathodes.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour étudier l'influence sur l'électrocristallisation du nickel des trois composés organiques choisis, nous avons préparé puis analysé aux rayons X un grand nombre de dépôts dans les conditions électrolytiques les plus variées.

La première partie de notre travail a été bien entendu consacrée aux dépôts préparés à partir de la solution de Watts exempte d'adjuvants, puisque c'est pour chacun d'eux l'état de référence à concentration nulle. Les résultats en sont présentés sur un diagramme de textures, indiquant les limites des domaines de stabilité de chaque texture en fonction des paramètres (tension cathodique corrigée, pH de l'électrolyte) qui la déterminent.

Pour représenter les résultats relatifs aux textures de fibre des dépôts obtenus en présence de chaque adjuvant, nous avons fixé le pH moyen de l'électrolyte à une valeur usuelle (4,5 en général) et les diagrammes de texture se présentent sous une forme un peu différente, comportant en abscisses la tension cathodique corrigée et en ordonnées la concentration de l'adjuvant.

Pour chaque dépôt il a été fait une étude de texture impliquant au minimum l'enregistrement d'un diffractogramme Debye-Scherrer. Seuls les dépôts effectués dans des conditions bien définies (épaisseur suffisante, pH de la solution bien contrôlé, etc...) ont ensuite fait l'objet d'une étude quantitative. Cette étude montre, en particulier, que le passage d'une texture à l'autre s'effectue rarement de manière brusque : deux textures voisines coexistent donc dans le même dépôt pour une certaine plage de potentiel, de pH et de concentration. Nous avons cependant représenté la transition entre deux textures par une seule ligne moyenne, pour plus de clarté.

En ce qui concerne la préparation des dépôts en présence d'un adjuvant organique, nous avons utilisé pour chaque dépôt l'électrolyte une seule fois, de manière à connaître ainsi avec précision la concentration initiale de l'adjuvant. On sait en effet que celui-ci se consomme à la cathode au cours du temps, et les très faibles quantités généralement employées (de l'ordre de 10^{-3} mole/l) ne permettent pas de déterminer avec précision la concentration finale de l'adjuvant au moyen de méthodes d'analyse chimique (chromatographie par exemple [57]).

Nous avons par ailleurs systématiquement mesuré la diminution de courant entraînée par l'introduction de l'adjuvant dans la solution de Watts, ce qui nous a permis d'accéder à la modification du tracé des courbes courant-tension par des concentrations croissantes d'inhibiteurs. Enfin nous avons également mesuré de manière systématique le pH de l'électrolyte avant et après chaque dépôt, apportant ainsi la preuve de l'hydrogénation subie par les deux inhibiteurs insaturés à la cathode.

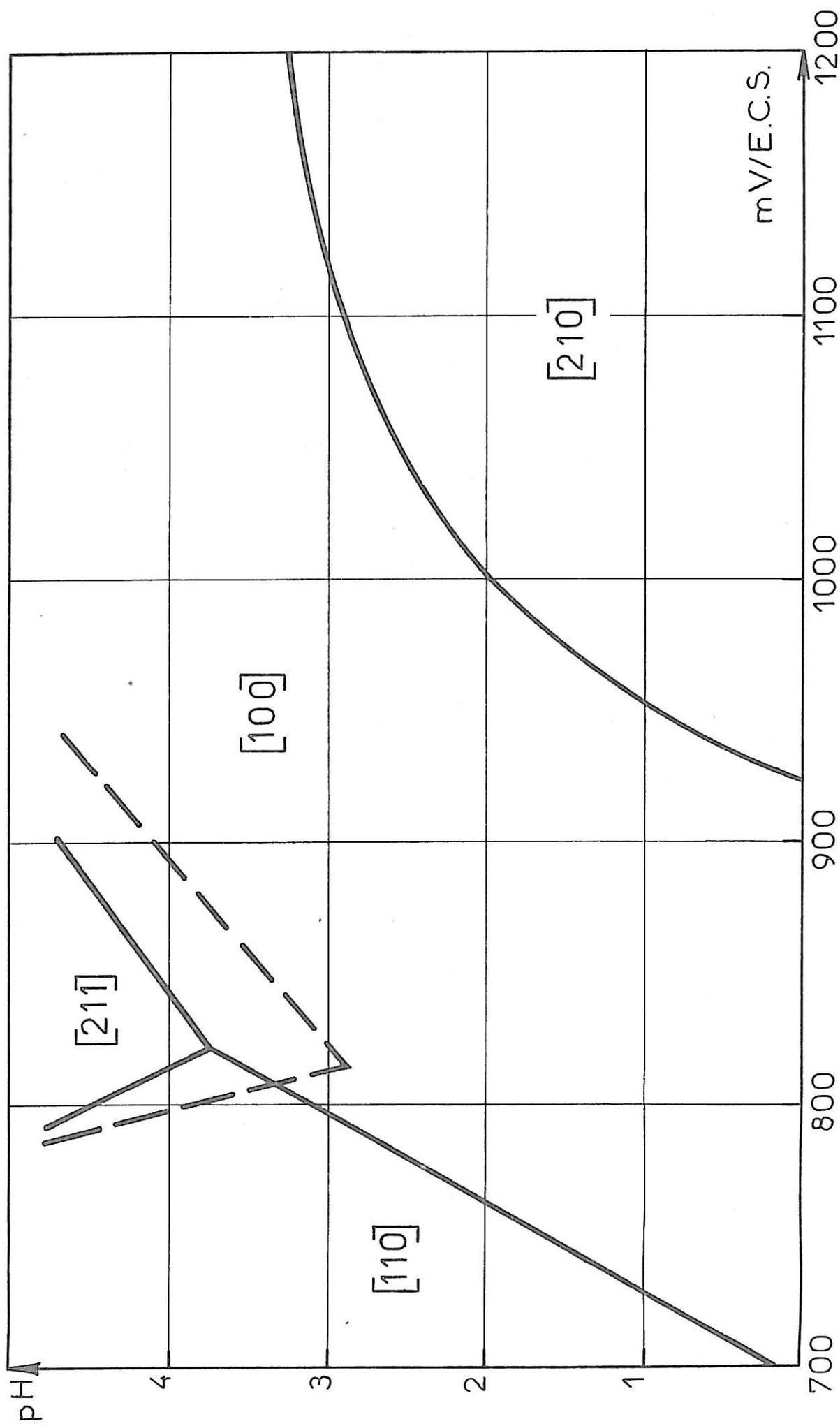


Fig. 8 - Diagramme des textures de nickel déposé à partir d'une solution de Watts.

III.1 DEPOTS EFFECTUES A PARTIR DE LA SOLUTION
DE WATTS EXEMPTÉ D'ADJUVANT

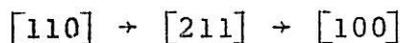
III.1.1 Diagramme de texture

Nous avons établi ce diagramme par l'étude systématique de l'orientation préférentielle des dépôts de nickel préparés à partir de solutions de Watts dont le pH était compris entre 0 et 5, à des potentiels cathodiques variant de 700 à 1200 mV/E.C.S.. Pour des potentiels inférieurs à 700 mV, le nickel ne se dépose plus. La limite du côté des potentiels élevés vient de la formation de dendrites, d'abord sur l'anneau de l'électrode, qui perturbent profondément le régime hydrodynamique de l'électrolyte au voisinage de la cathode.

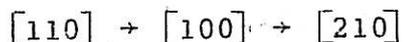
La rotation assez rapide de celle-ci entraîne l'élimination des bulles d'hydrogène qui s'y dégagent, ce qui nous a permis d'explorer le diagramme pour des solutions très acides. Enfin la limite du côté des pH plus alcalins vient de la formation d'hydroxyde sur l'électrode qui intervient dès que le pH local (probablement beaucoup plus élevé que le pH au sein de l'électrolyte) atteint 6,8. En pratique nous n'avons pas obtenu de dépôt homogène à des pH supérieurs à 5,2.

L'examen du diagramme (fig 8) confirme l'existence des quatre textures [110], [211], [100] et [210] obtenues dans des conditions voisines par MAURIN [5]. Les textures [110] et [100] existent dans tout le domaine de pH à respectivement très faible et grande surtension cathodique, cependant que la texture [211] n'apparaît que pour des pH > 3,8 et la texture [210] aux pH les plus acides.

Suivant le pH de travail, il y a donc deux séquences possibles de textures pour des potentiels cathodiques croissants. Au pH le plus usuel de 4,5 on a successivement



tandis que pour des pH plus acides on a



Par contre nous n'avons pas obtenu de dépôts avec la texture $[110]^B$ mentionnée aux surtensions les plus élevées par MAURIN. La zone d'existence de cette orientation préférentielle nous est inaccessible dans nos conditions expérimentales à cause de la formation de dendrites. Toutefois le renforcement de la raie (220) dans les diffractogrammes des dépôts préparés à 1200 mV témoigne de l'existence de cette orientation, pour des surtensions encore plus importantes.

III.1.2 Influence de l'ammoniaque

Le pH de la solution de Watts fraîchement préparée se situe aux alentours de 3,0 ce qui nous impose l'addition d'ammoniaque pour amener le pH de l'électrolyte aux valeurs plus alcalines. Il s'ensuit que la texture $[211]$ n'apparaît que dans des solutions comportant de l'ammoniaque ; il nous a donc paru intéressant de vérifier si cette orientation était nécessairement liée à l'existence dans l'électrolyte des ions ammonium.

Pour cela nous avons provoqué l'augmentation du pH de la solution de Watts par une électrolyse prolongée en mettant à profit l'augmentation du pH qui résulte de la consommation des ions H^+ à la cathode. Nous avons ainsi constaté que l'absence d'ammoniaque

déplace le point triple du diagramme vers les pH acides, augmentant ainsi le domaine d'existence de la texture [211]. Nous avons représenté ce nouveau domaine par un tireté sur la figure (8) et nous pouvons conclure que l'ammoniaque inhibe la formation de cette orientation préférentielle, pour des raisons qui restent à expliquer.

III.1.3 Vitesse de variation du pH au cours de l'électrolyse

En dépit de la présence dans la solution de Watts de l'acide borique qui compense l'appauvrissement en ions H^+ au cours de l'électrolyse, nous avons constaté que le pH moyen était toujours plus élevé après chaque dépôt.

De plus, l'augmentation de pH est une fonction du temps de l'électrolyse, ce qui nous a conduit à prendre plutôt en considération la vitesse de variation de ce paramètre. Cette vitesse reste, en l'absence d'adjuvant organique, assez faible. Elle vaut pour les dépôts préparés dans tout le domaine de potentiel à pH 4,5 quelques 10^{-4} unité pH par minute, valeur tout à fait négligeable par rapport à celles mesurées en présence des composés organiques insaturés.

III.2. DEPOTS EFFECTUES EN PRESENCE DE BUTANE DIOL 1,4

Notre but était ici de vérifier si ce composé réputé inactif [44] l'était réellement, compte tenu de l'amélioration représentée par notre méthode d'analyse des textures.

Nous avons donc choisi de travailler à pH 4,5 dans la zone frontière entre les textures [211] et [100] à une surtension moyenne de 900 mV/E.C.S. Dans ces conditions, une très légère modification des paramètres de l'électrolyse (température et pH de l'électrolyte, tension cathodique brute, etc...) se traduit par d'importantes variations de texture. Il s'agit donc d'un domaine très sensible où une activité, même faible, peut être décelée. Nous avons effectué une série de dépôts pour des concentrations de butane-diol 1,4 variant depuis 0 jusqu'à 50 mmol/l, qui représente une concentration très importante par rapport aux concentrations usuelles pour les autres adjuvants étudiés.

Tous ces dépôts présentent un mélange des orientations préférentielles [100] et [211] avec des taux respectifs de 50 et 40% environ, les 10% restant sont à mettre au compte de la fraction non orientée du dépôt qui subsiste normalement à cette surtension. Compte tenu de la grande sensibilité déjà mentionnée de cette plage de textures, on peut cependant noter une légère tendance du butane-diol à favoriser la texture [100] aux très fortes concentrations, mais ce fait peut, tout aussi bien résulter de la légère diminution du courant traversant l'électrode au moment de l'introduction de l'adjuvant, qui -à tension imposée constante- a pour effet d'augmenter légèrement la surtension cathodique.

Plus significative est sans doute l'augmentation observée de la dispersion de l'orientation [100] , qui passe d'environ $4,7^\circ$ pour une concentration nulle à $5,2^\circ$ pour une concentration de 50 mmole/l du dialcool saturé.

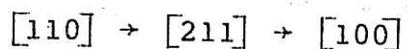
Cette variation, très faible par rapport à celles induites par les deux dialcools insaturés, nous permet de conclure que la présence du butane diol à la cathode apporte néanmoins une perturbation mesurable dans le processus d'électrocristallisation du nickel.

Enfin la vitesse de variation du pH de la solution reste du même ordre de grandeur que pour la solution de Watts exempte d'adjuvants, soit quelques 10^{-4} unité pH par minute, à la limite de détection que l'on peut raisonnablement attendre du pH-mètre. Au total, le butane diol 1,4 peut donc bien être considéré comme inapte à provoquer des modifications significatives dans les propriétés structurales des dépôts du nickel.

III.3. DEPOTS EFFECTUES EN PRESENCE DE CIS BUTENE-2 DIOL 1,4

Il s'agissait pour nous d'établir en premier lieu un diagramme des textures des dépôts de nickel préparés à partir de solutions contenant cet adjuvant, en fonction de la concentration et du potentiel cathodique, à pH constant. Il nous a paru opportun de choisir un pH moyen de 4,5 dans le domaine de pH le mieux exploré de la littérature concernant ces dépôts.

Nous savons que, pour une concentration nulle, la séquence normale des textures à ce pH est pour des surtensions croissantes



La texture $[110]$ qui intervient dans cette séquence est plus particulièrement notée $[110]^A$ dans les travaux de MAURIN et coll. pour la distinguer de la texture $[110]^B$ existant aux potentiels cathodiques très élevés. La microscopie électronique a mis en évidence la différence d'organisation des cristallites dans ces deux textures, et en particulier la nécessaire présence de macles dans la formation de la texture $[110]^A$.

Les frontières entre ces trois textures se situent respectivement autour des valeurs de 800 et 890 mV/E.C.S. Examinons maintenant de quelle façon le cis butène-2 diol 1,4 modifie cette séquence.

III.3.1. Diagramme de texture

Nous avons tracé ce diagramme [Fig 9] en étudiant l'orientation préférentielle d'une quarantaine de dépôts obtenus

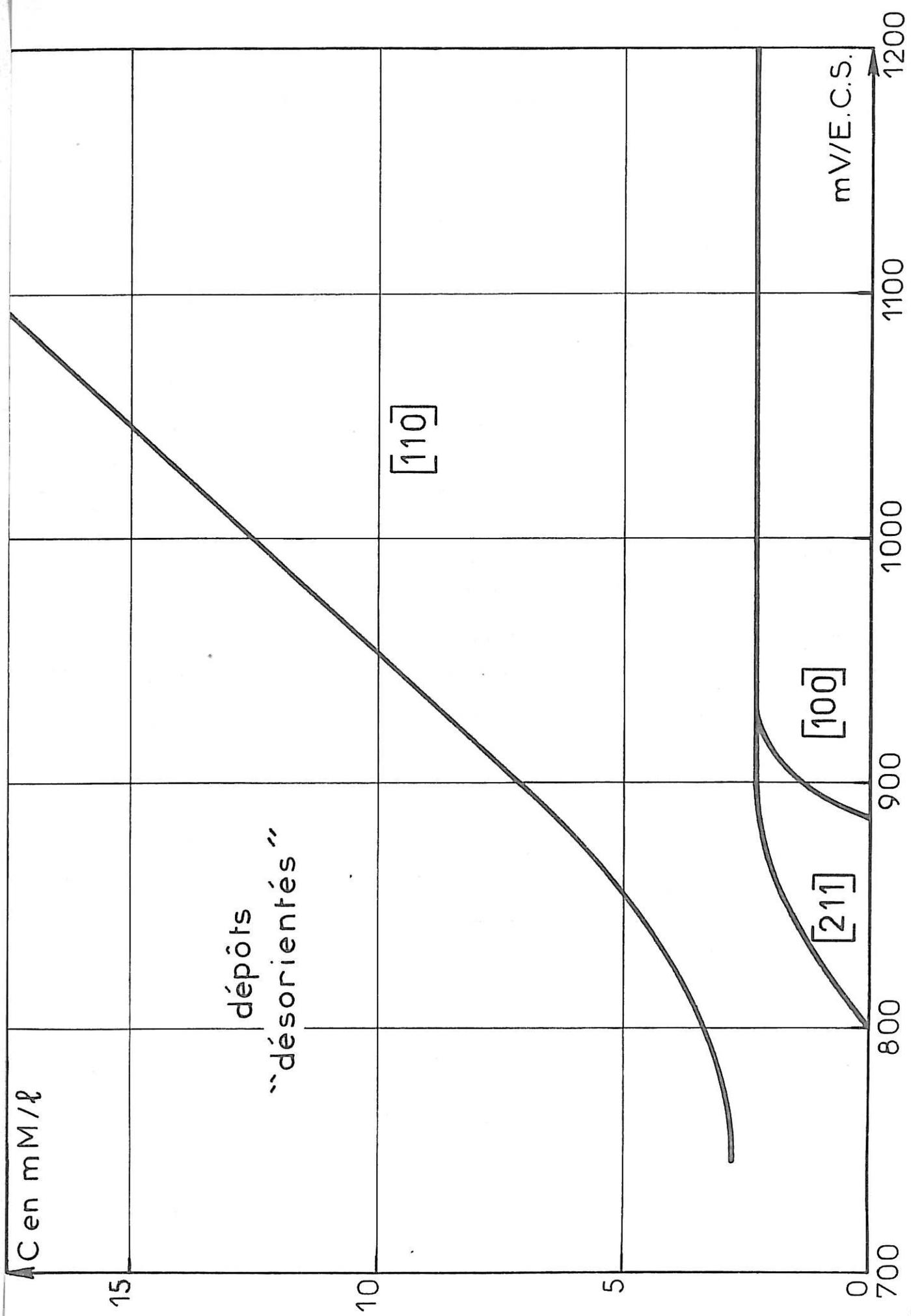


Fig. 9 - Diagramme des textures du nickel déposé en présence du butène-2 diol 1,4 à pH 4,5.

avec des concentrations variant de 0 à 30 mmole/l d'adjuvant dans toute la gamme des potentiels cathodiques.

Nous observons sur ce diagramme qu'aux faibles concentrations de l'inhibiteur la succession des textures est la même que dans le cas de la solution de Watts exempte d'adjuvant.

Puis la texture $[110]^A$ tend à supplanter toutes les autres textures après quoi sa dégénérescence conduit aux plus fortes concentrations d'inhibiteur à la formation de dépôts "désorientés".

L'étude détaillée des dépôts de nickel possédant la texture $[110]^A$ montre cependant qu'il n'existe pas de frontière au sens strict entre les dépôts bien orientés, préparés en présence de faibles concentrations de butène-diol et les dépôts que nous déclarons "désorientés" aux concentrations d'inhibiteur les plus élevées. Si l'on s'attache à suivre la variation dans ce diagramme de la dispersion σ des distributions de pôles (220) de tous les dépôts possédant la texture $[110]$, on constate que l'orientation préférentielle se dégrade de manière continue vers les concentrations croissantes d'inhibiteur et vers les faibles surtensions cathodiques.

A concentration nulle les textures $[110]^A$ ont typiquement des dispersions de l'ordre de 10° au plus; l'addition de butène diol entraîne une diminution très importante des dimensions des cristallites du dépôt et corrélativement une dispersion accrue de la texture qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de 30° . Dans ces conditions les distributions de pôles sont tellement évasées que la notion même d'orientation préférentielle perd sa signification, tandis que les recouvrements très importants

des distributions de pôles font qu'au total le dépôt se comporte pratiquement comme un échantillon d'orientation aléatoire.

En pratique, il n'est guère possible de mesurer avec précision des orientations préférentielles plus dispersées que 20° ; c'est pourquoi nous avons décidé, d'une manière quelque peu arbitraire, de considérer comme "désorientés" les dépôts dont les textures présentent des dispersions encore plus importantes.

Dans des conditions de mesures aussi peu favorables, à la limite de la détection, il est d'ailleurs plus intéressant de considérer un autre paramètre [17], l'acuité d'orientation préférentielle. Celle-ci définie par le rapport

$$Q_{hkl} = \frac{t_{hkl}}{\sigma^2} = p \frac{D(o)}{D_{al}}$$

est en effet d'autant plus grande que la texture est fine et qu'elle intéresse un plus grand volume de cristallites du dépôt ($t_{hkl} + 1$). Ce facteur a donc l'avantage de varier de manière très rapide suivant les conditions expérimentales. Il peut en outre s'obtenir de manière assez commode à partir des diffractogrammes Debye-Scherrer, puisqu'il représente, à la multiplicité p près, l'augmentation d'intensité de la raie $(h k l)$ du fait de la texture.

Ce facteur varie ici dans le sens contraire indiqué plus haut pour σ . Il est donc maximum pour les surtensions élevées et les faibles concentrations de butène-diol. Il est, de plus, intéressant de constater que si l'on forme la quantité

$$Q_{hkl} \times \text{concentration}$$

$$J, \text{ densité de courant}$$

dans tout le domaine d'existence de la texture [110], cette quantité reste sensiblement invariante et vaut 3,6 en exprimant la concentration en mM/l et la densité de courant traversant l'électrode en ampères/dm².

Ceci peut aussi s'écrire sous la forme

$$Q_{110} \sim \frac{J}{C},$$

où il apparaît clairement que la "qualité" de la texture [110] des dépôts de nickel en présence de butène diol résulte de la compétition entre le facteur d'ordre que représente la densité de courant (liée à la surtension) et l'élément perturbateur constitué par l'adjuvant.

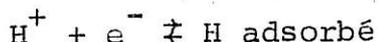
En conclusion, il ne semble guère possible de dire que l'addition à l'électrolyte de cis butène-2 diol 1,4 "favorise" la formation de la texture [110]. Disons plutôt que cette orientation est la seule capable de subsister à la suite de la perturbation très profonde apportée dans l'électrocristallisation du nickel par cet inhibiteur.

III.3.2. Action inhibitrice du butène-diol

Au cours d'un dépôt de nickel à partir de la solution de Watts, l'addition de butène-diol s'accompagne toujours d'une importante diminution du courant traversant la cellule, à tension cathodique imposée constante. La mesure systématique de cette variation de courant pour différentes concentrations nous a permis de tracer les courbes courant-potentiel cathodique imposé, représentées sur la figure [10], puis de calculer à partir de ces courbes l'inhibition ΔV provoquée par l'adjuvant. Cette inhibition est le surcroît de potentiel cathodique nécessaire pour maintenir constant le courant traversant l'électrode après addition du butène-diol. La figure [11] montre la variation de cette inhibition en fonction du courant total pour diverses concentrations. On constate que, pour une concentration donnée, l'inhibition commence à croître avec le courant d'électrolyse, puis se stabilise dès que celui-ci atteint une valeur suffisante.

III.3.3. Vitesse de variation du pH de l'électrolyte

Le phénomène d'augmentation du pH de la solution, déjà observé en solution de Watts avec ou sans butane-diol, prend une toute autre importance en présence de composés organiques insaturés susceptibles de s'hydrogéner à la cathode. Cette hydrogénation est en effet de nature à déplacer l'équilibre



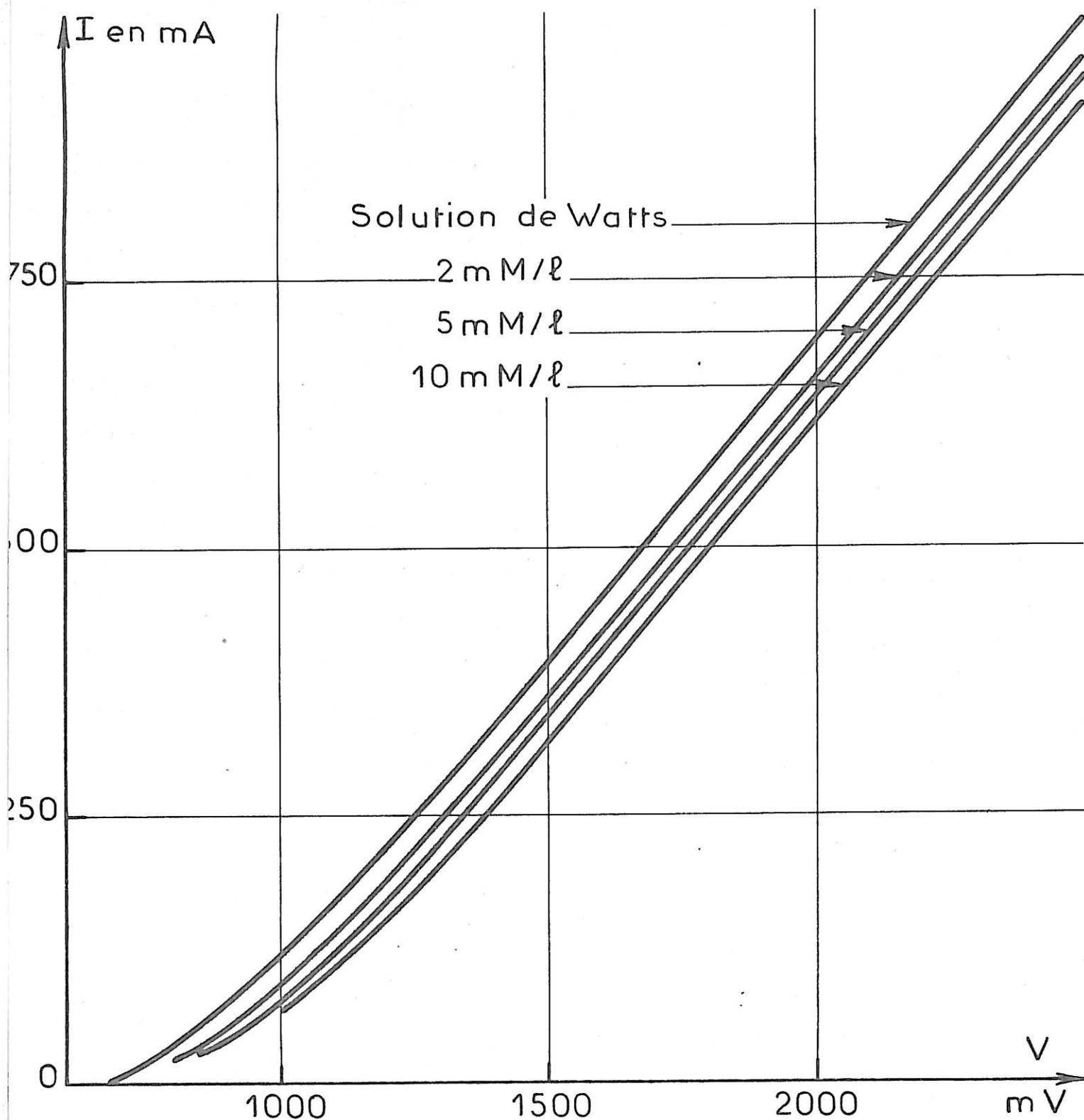


Fig. 10 - Evolution de la courbe courant-tension imposée, pour diverses concentrations de cis butène - 2 diol 1,4.

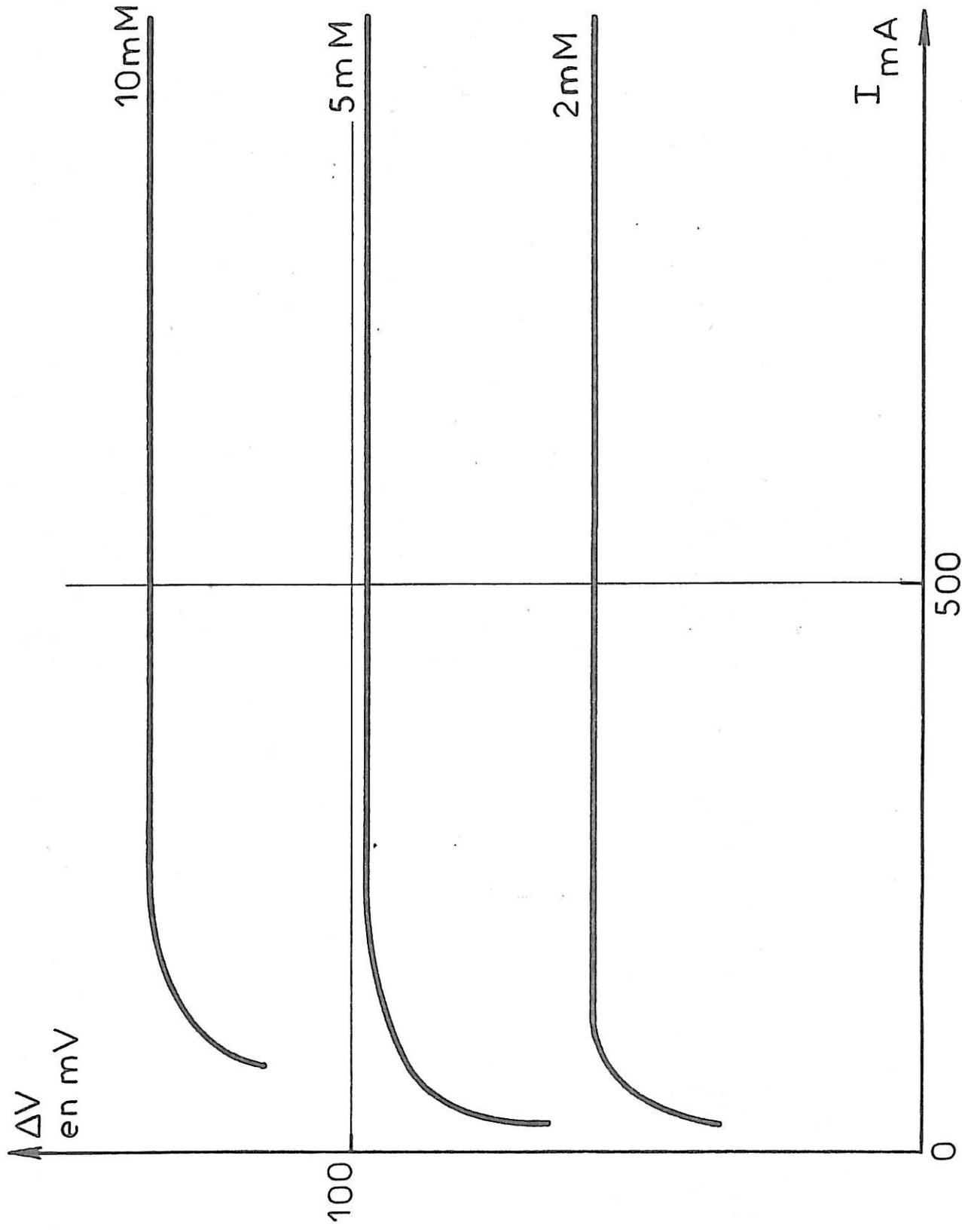


Fig. 11 - Variation de l'inhibition provoquée par le cis butène-2 diol 1,4 en fonction du courant total pour diverses concentrations.

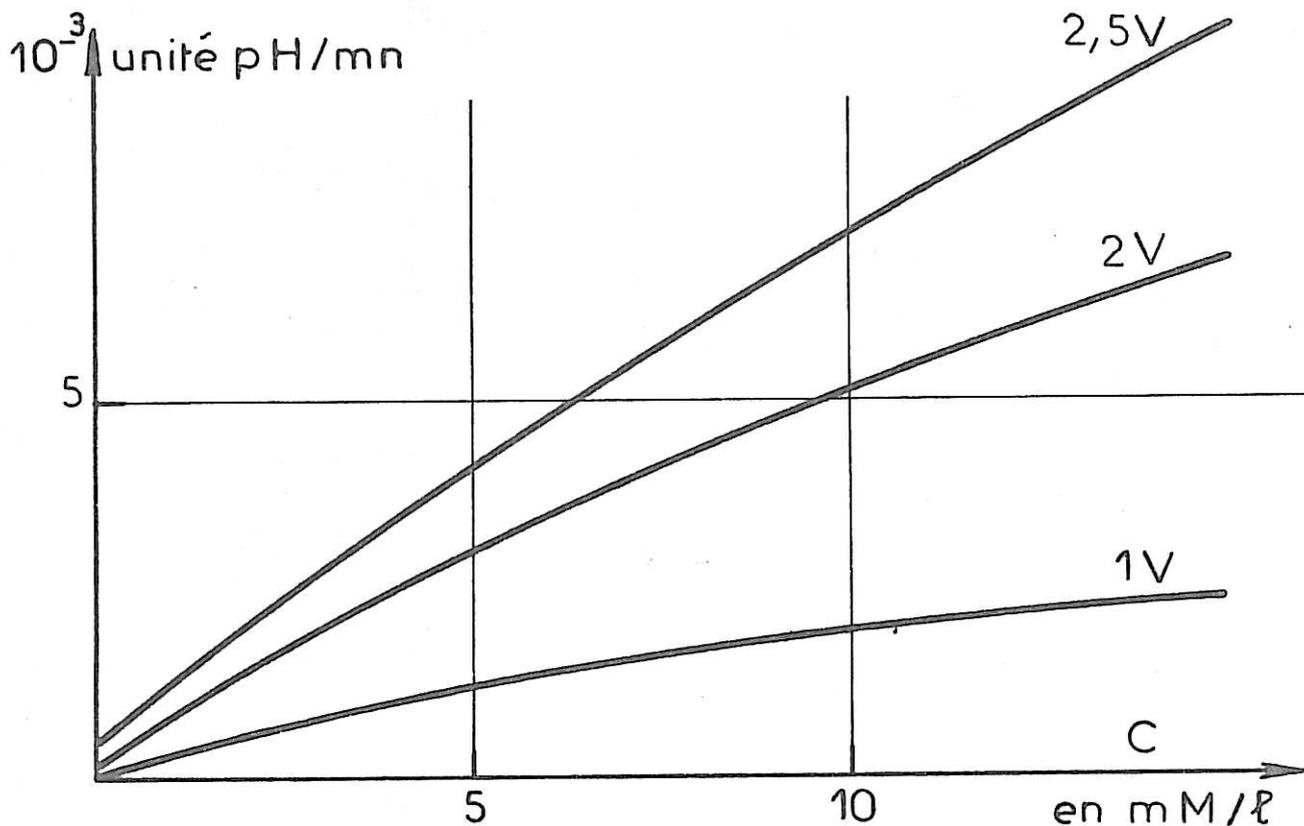


Fig.12 _Vitesse de variation du pH en fonction de la concentration en butène - 2 diol 1,4 pour diverses tensions imposées.

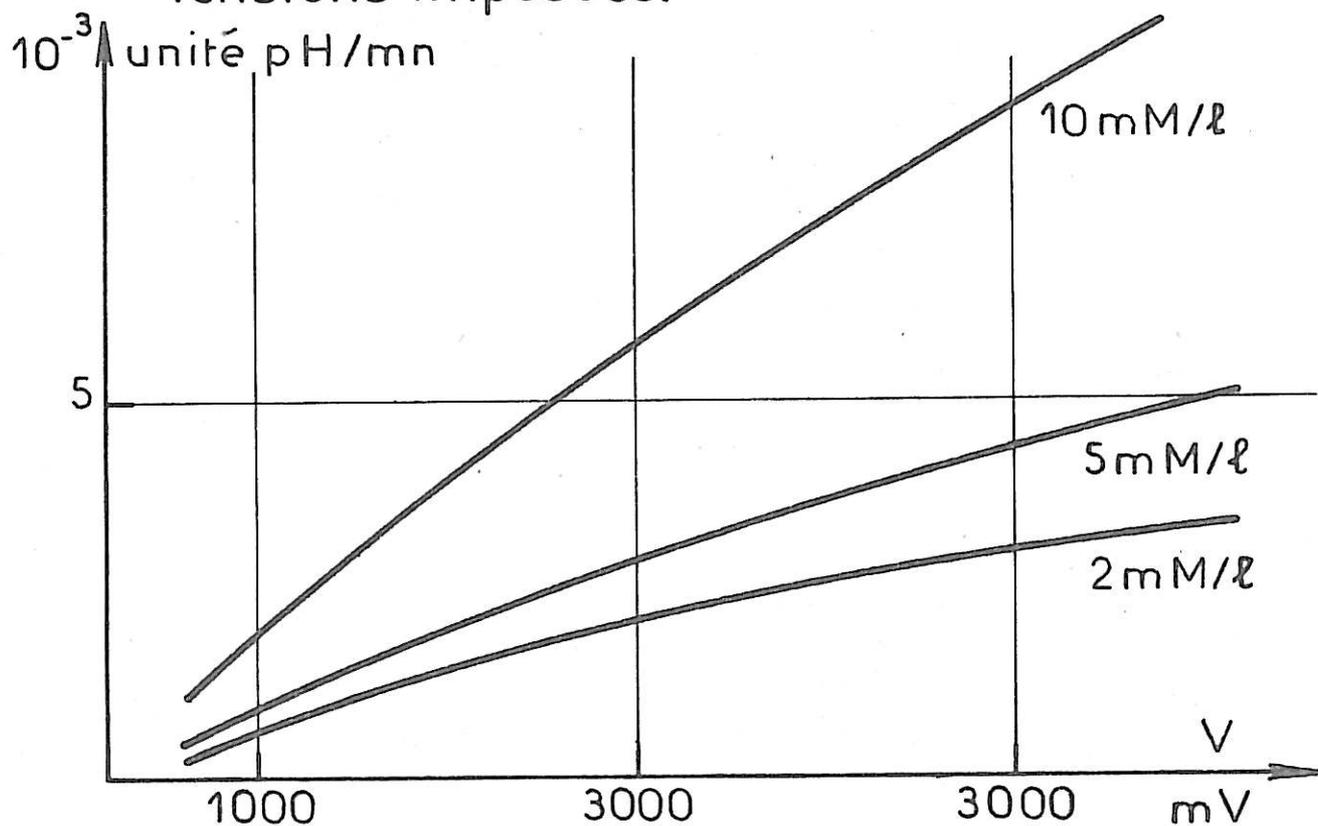


Fig.13 _Vitesse de variation du pH en fonction de la tension imposée, pour diverses concentrations de butène - 2 diol 1,4.

et tend à accroître notablement la vitesse de variation du pH de l'électrolyte. La figure [12] représente la variation de cette vitesse en fonction de la concentration en butène-diol pour diverses valeurs du potentiel cathodique imposé, tandis que la figure [13] illustre les variations de cette même vitesse en fonction du potentiel pour des concentrations constantes d'inhibiteur.

L'examen de ces courbes montre que la variation du pH de l'électrolyte est un problème fort préoccupant lors de l'emploi de butène-diol. Dans certains cas le réajustement du pH en cours de dépôt a même été indispensable.

III.4. DEPOTS EFFECTUES EN PRESENCE DE BUTYNE-2 DIOL 1,4

L'étude de l'action sur les textures des dépôts de nickel du cis butène-2 diol 1,4 nous a montré que celui-ci n'introduisait pas de texture nouvelle, mais semblait plutôt perturber progressivement les textures existant normalement à un pH moyen de 4,5 pour ne laisser finalement subsister que l'orientation $[110]^A$ apparaissant aux plus faibles surtensions.

Nous verrons qu'il en va tout autrement avec le butyne-diol, dont l'addition progressive à un électrolyte de Watts dans le même domaine de pH conduit à l'apparition de la texture $[111]$. Il nous a donc semblé nécessaire d'explorer avec cet inhibiteur un autre domaine de pH où la séquence des textures est au départ différente pour vérifier si son comportement y restait le même. C'est pourquoi on trouvera ci-dessous deux sections traitant de dépôts effectués avec ce composé acétylénique, successivement à pH 4,5 et 1,5.

III.4.1. Dépôts effectués à pH 4,5

III.4.1.1. Diagramme de textures

Ce diagramme a été établi, comme le précédent, par l'étude d'un grand nombre de dépôts effectués à des surtensions variant de 800 à 1300 mV/E.C.S., pour des concentrations croissantes d'inhibiteur. Il se divise [Fig 14] en quatre zones correspondant aux orientations préférentielles $[211]$, $[100]$, $[110]$ et enfin $[111]$.

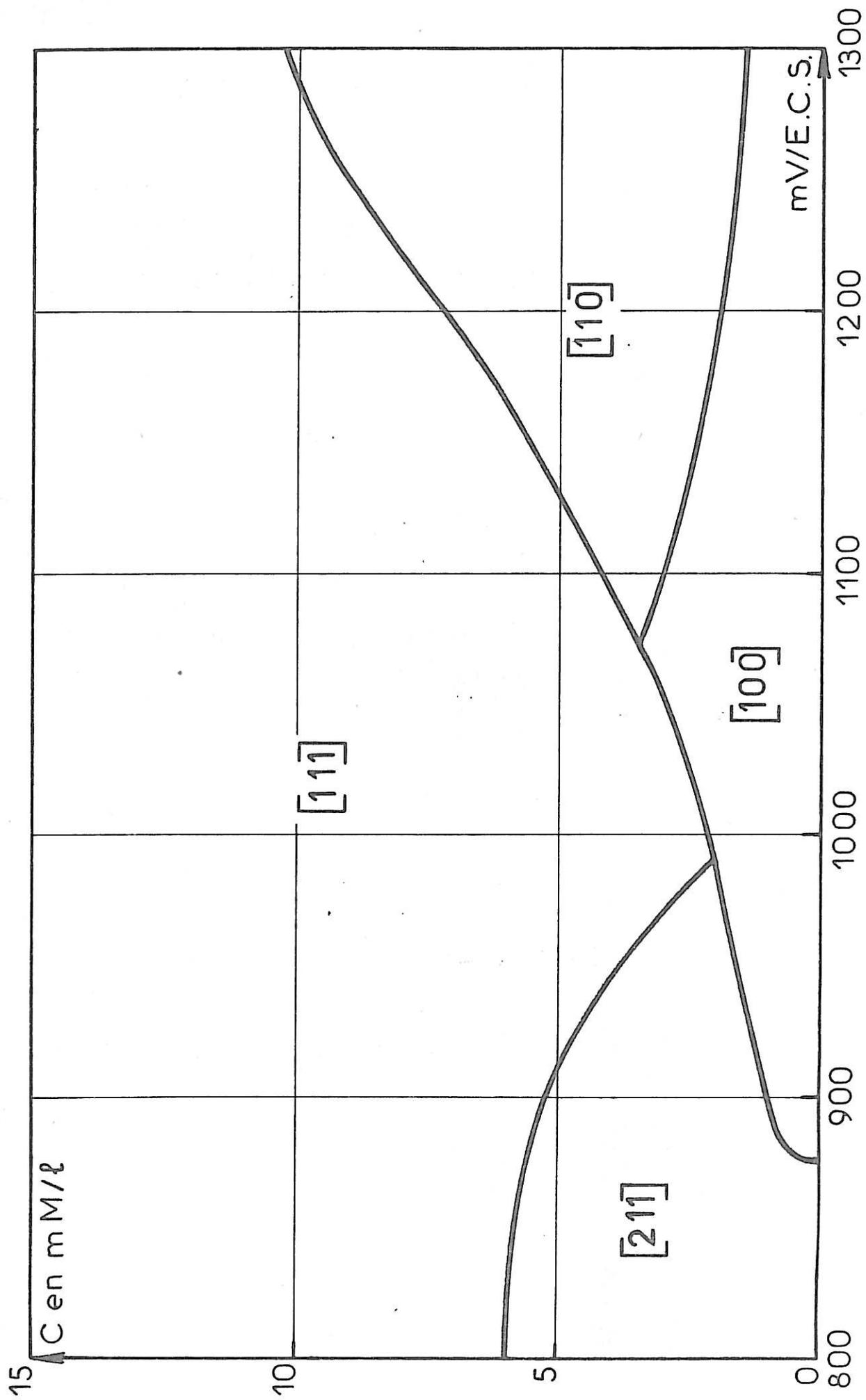


Fig. 14 - Diagramme des textures des textures du nickel déposé en présence du butyne-2 diol 1,4 à pH 4,5.

Pour des concentrations assez faibles ($< 2 \text{ mM/l}$), on retrouve les orientations existant déjà en solution de Watts exempte d'adjuvant. Il faut cependant noter la disparition très rapide de la texture $[110]^A$, la tendance de la texture $[211]$ à empiéter sur le domaine de la texture $[100]$, enfin la stabilisation de la texture $[110]^B$, inaccessible dans nos conditions hydrodynamiques à partir de la solution de Watts "pure", et qui apparaît ici aux fortes surtensions et pour des concentrations moyennes de butyne-diol. Toutes ces textures sont progressivement remplacées par la texture $[111]$ dans tout le domaine de potentiel dès que la concentration dépasse 10 mM/l . Des dépôts préparés avec des quantités très importantes de butyne-diol (jusqu'à 30 mM/l) conservent cette même orientation. Pour des quantités d'adjuvant encore plus grandes les dépôts deviennent fragiles et cassants et sont impropres à une étude aux rayons X.

Comme dans le cas du butène-diol, l'addition de butyne-diol s'accompagne d'une importante diminution des dimensions des cristallites en même temps que les textures deviennent plus dispersées. Nous avons de ce fait été rapidement confrontés au problème des pseudotextures [17] dont il est nécessaire de dire un mot maintenant.

III.4.1.2. Pseudotextures

Ce problème nous est apparu avec les dépôts d'orientation $[211]$ qui sont parfois signalés comme possédant une texture $[311]$. Or l'angle entre les plans (311) et (211) vaut

seulement 10° , ce qui explique qu'une orientation $[211]$ dispersée puisse donner naissance à un renforcement d'intensité sur la raie (311) du diffractogramme Debye-Scherrer, à cause du recouvrement des distributions de pôles (211) sur la sphère de pôles (311). Il est, en outre, d'autant plus facile de se méprendre sur la nature réelle de l'orientation que la raie (311) est la quatrième du diagramme du nickel, tandis que la raie (422) n'arrive qu'en neuvième position avec une intensité relative six fois moindre. Ceci explique qu'on ait souvent signalé l'existence de l'orientation $[311]$ dans des conditions où nous avons pour notre part trouvé la seule texture $[211]$.

La figure [15] illustre la naissance de la pseudo-texture $[311]$ en montrant l'influence d'une orientation $[211]$ de plus en plus dispersée sur la forme de la figure de pôles (311). L'analyse quantitative permet de lever l'ambiguïté et montre qu'il s'agit de $[211]$. Lorsque cette orientation devient encore plus dispersée ($\sigma \sim 15^\circ$ environ), son influence se fait alors également sentir sur des plans moins proches voisins : c'est le cas du plan (111) à $19,5^\circ$ de (211). On comprend dès lors qu'une orientation $[211]$ si difficile à discerner puisse passer pour un mélange des orientations $[311] + [111]$ faible [37].

III.4.1.3. Evolution de la dispersion des textures

D'après ce que nous venons d'exposer, il n'est pas possible de tirer des conclusions sûres dans le cas des dépôts de nickel préparés à basse surtension avec d'importantes quantités

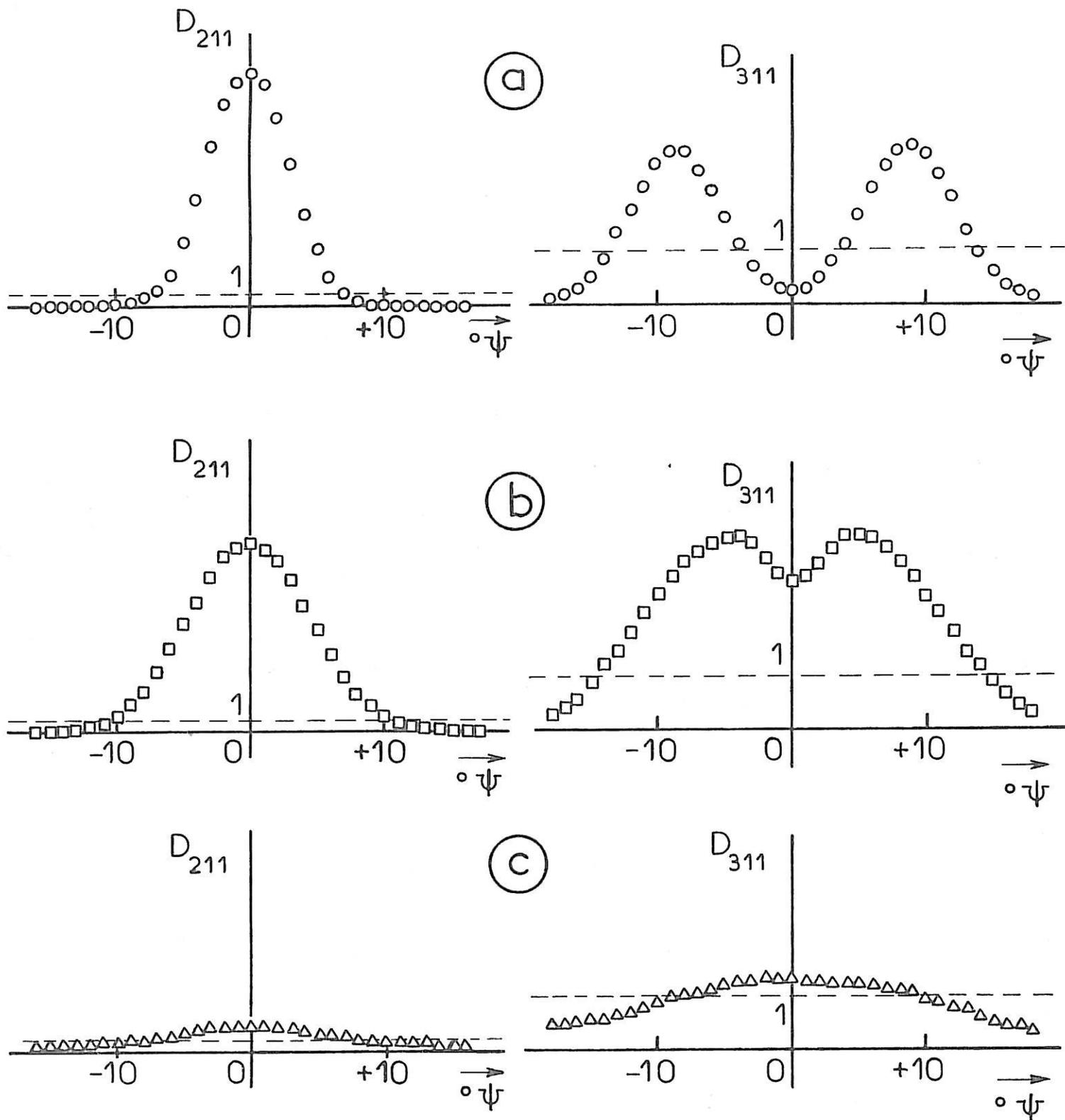


Fig. 15 - Evolution des figures de pôles (311) et (211) pour des dépôts à texture $[211]$ de plus en plus dispersée.

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

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

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

de butyne-diol, lorsque ceux-ci présentent un mélange des textures $[211]$ et $[111]$: il est très difficile en effet de séparer dans l'intensité de la raie (111) la partie qui revient à la pseudotexture $[111]$ accompagnant l'orientation $[211]$ de celle qui revient en propre à l'orientation réelle $[111]$. Tout au plus peut-on indiquer dans ce cas quelle est l'orientation majoritaire en comparant les facteurs Q_{111} et Q_{211} .

Pour caractériser de manière plus claire l'action du butyne-diol, nous avons préféré nous attacher à décrire l'évolution en fonction de la concentration de la dispersion des orientations préférentielles $[100]$ puis $[110]$ et $[111]$ pour une série de dépôts préparés à surtension constante (≈ 1200 mV/E.C.S.). La figure [16] en résume les résultats. Tous ces dépôts sont texturés à plus de 85%, valeur qui varie peu entre 0 et 20 mM/l de butyne-diol. On constate que la dispersion des orientations $[100]$ et $[110]$ se dégrade régulièrement pour des concentrations croissantes d'adjuvant, cependant que la texture $[111]$ existant à 20 mM/l est relativement très fine ($\sigma \approx 11,5^\circ$) compte tenu de la très grande concentration de l'inhibiteur.

Ceci pourrait indiquer que le butyne-diol, à l'instar de son homologue éthylénique, intervient d'abord pour perturber une organisation cristalline existant normalement en l'absence d'adjuvant (cas des textures $[100]$ et $[110]^B$). Quant à la texture $[111]$, que nous n'avons jamais rencontrée dans les dépôts de nickel préparés sans adjuvant, il semble que son existence soit imputable à la présence du butyne-diol qui interviendrait alors plutôt pour l'organiser, probablement dès le stade de la nucléation.

III.4.1.4. Action inhibitrice du butyne-diol

Comme dans le cas du butène-diol, auquel il est tout à fait comparable de ce point de vue, l'addition de butyne-diol s'accompagne d'une importante inhibition. La figure [17] présente l'évolution de la courbe courant-tension pour diverses concentrations de l'inhibiteur et la figure [18] les variations de l'inhibition ΔV mesurée pour ces mêmes concentrations en fonction du courant d'électrolyse.

Remarquons que la valeur à laquelle l'inhibition se stabilise dès que le courant est suffisamment élevé est du même ordre de grandeur que dans le cas du butène-diol.

III.4.1.5. Vitesse de variation du pH de l'électrolyte

Les variations de pH mesurées en présence de butyne-diol sont encore plus importantes que dans le cas de l'inhibiteur à double liaison. Ceci s'explique par le fait que la quantité d'hydrogène nécessaire pour saturer la triple liaison est deux fois plus élevée que dans le cas précédent. On trouvera dans les figures [19] et [20] l'évolution de la vitesse de variation du pH en fonction de la concentration en butyne-diol et du potentiel cathodique imposé.

III.4.2. Dépôts effectués à pH 1,5

Notre but était ici, comme indiqué plus haut, de vérifier si le butyne-diol avait à ce pH très acide un comportement

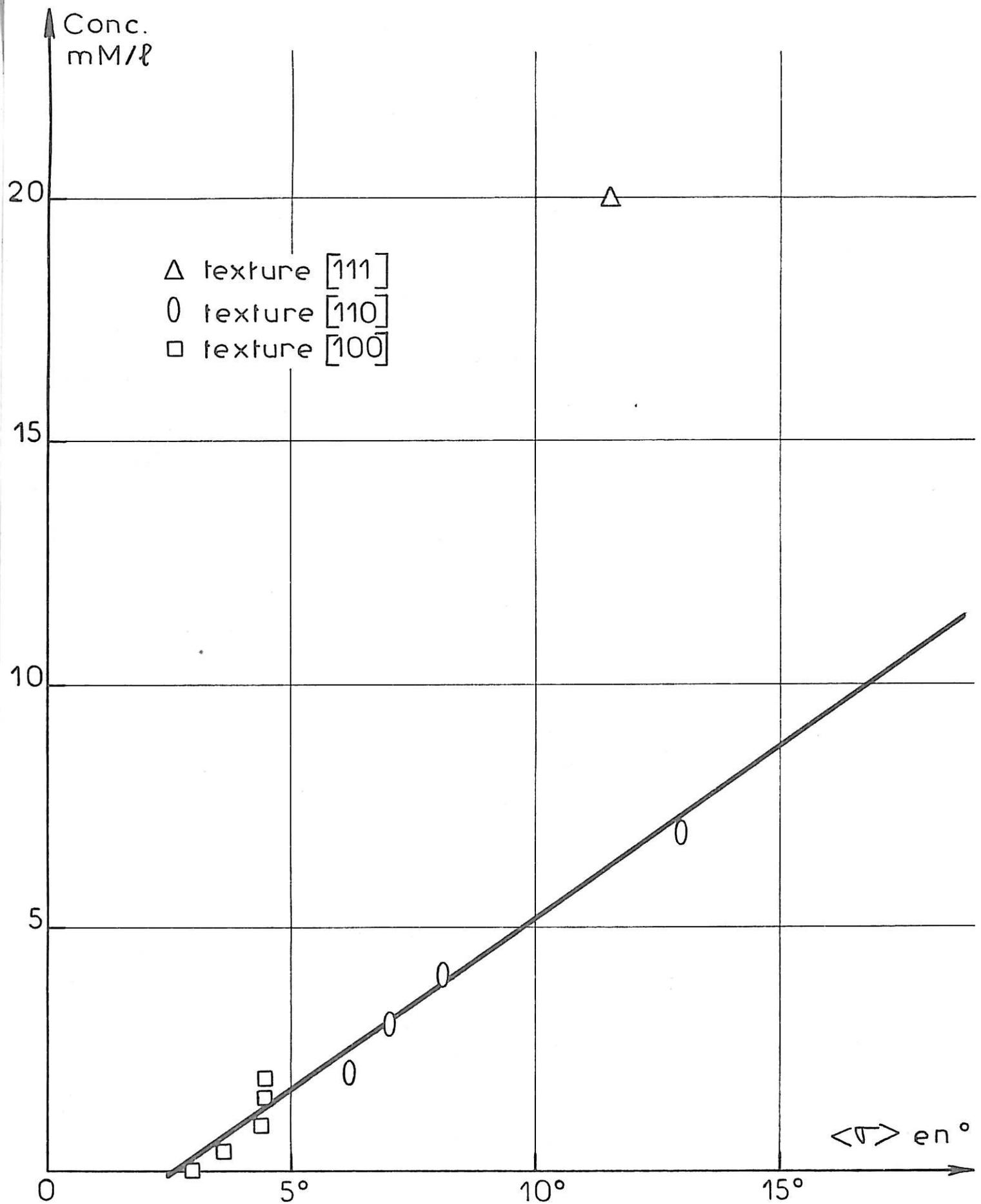


Fig. 16 - Evolution de la dispersion des orientations préférentielles pour des concentrations croissantes de butyne-2 diol 1,4 à pH 4,5.

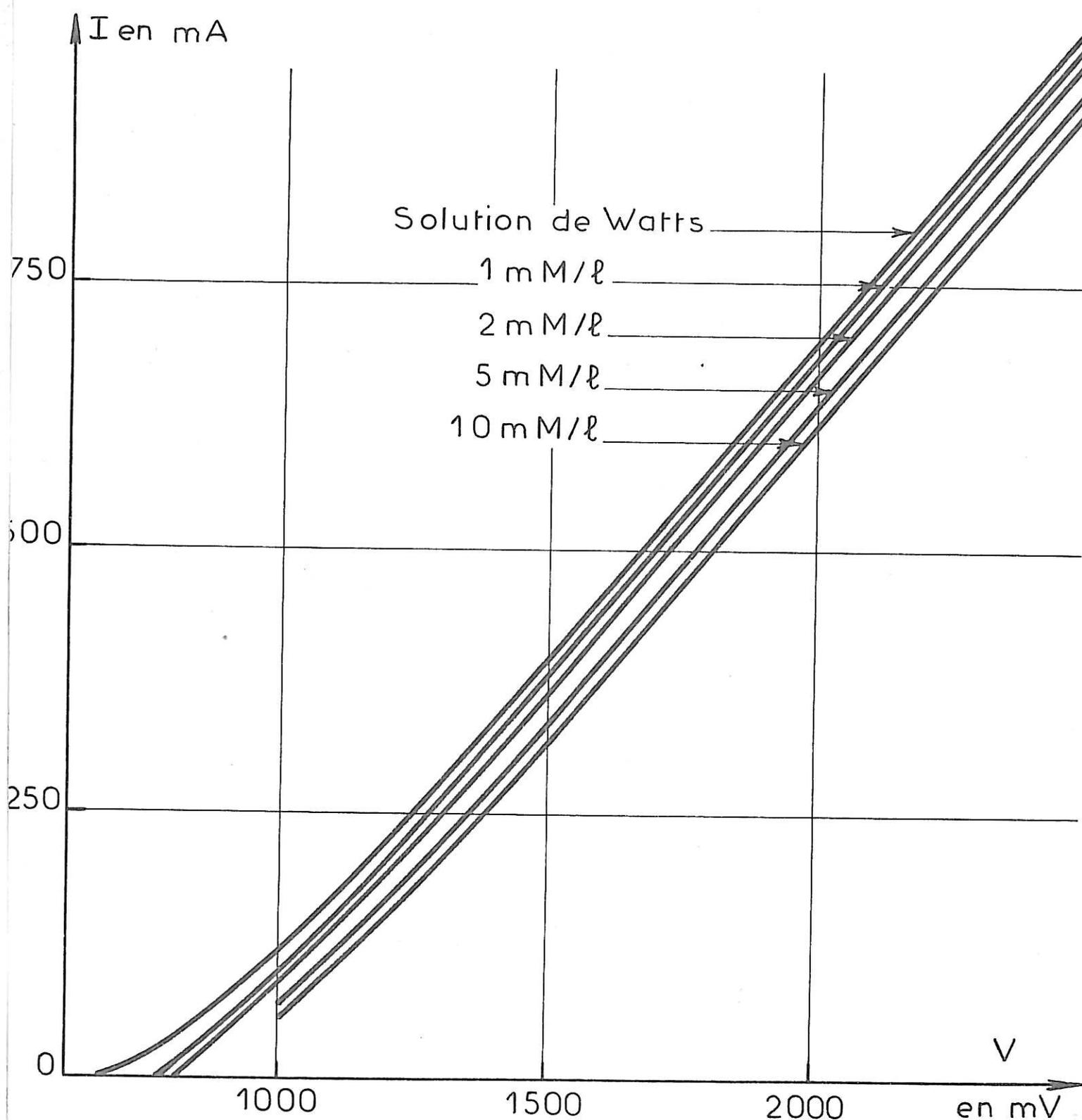


Fig. 17 - Evolution de la courbe courant - tension imposée, pour diverses concentrations de butyne - 2 diol 1,4 à pH 4,5.

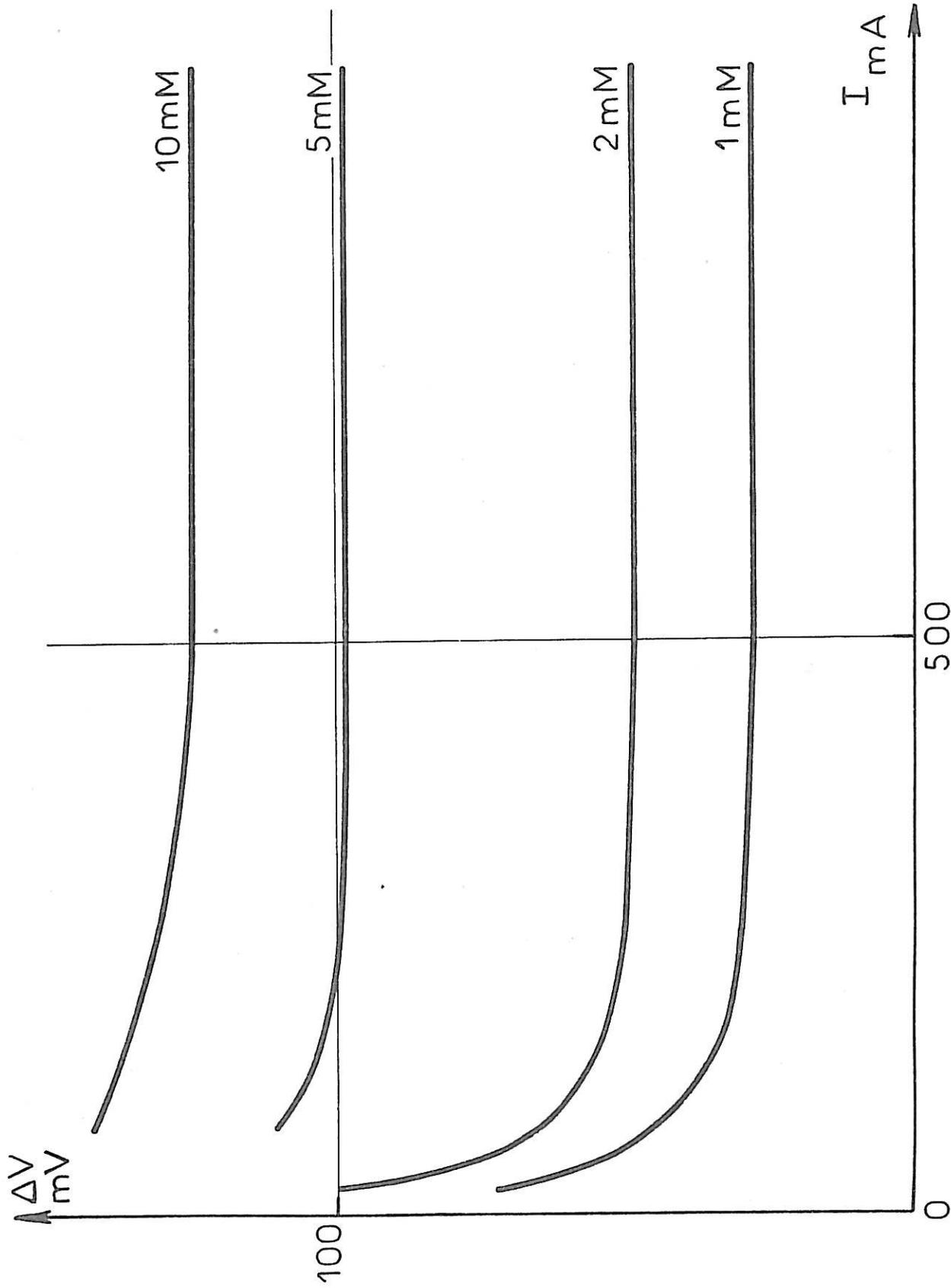


Fig.18 -Variation de l'inhibition provoquée par le butyne - 2 diol 1,4 en fonction du courant total pour diverses concentrations à pH 4,5.

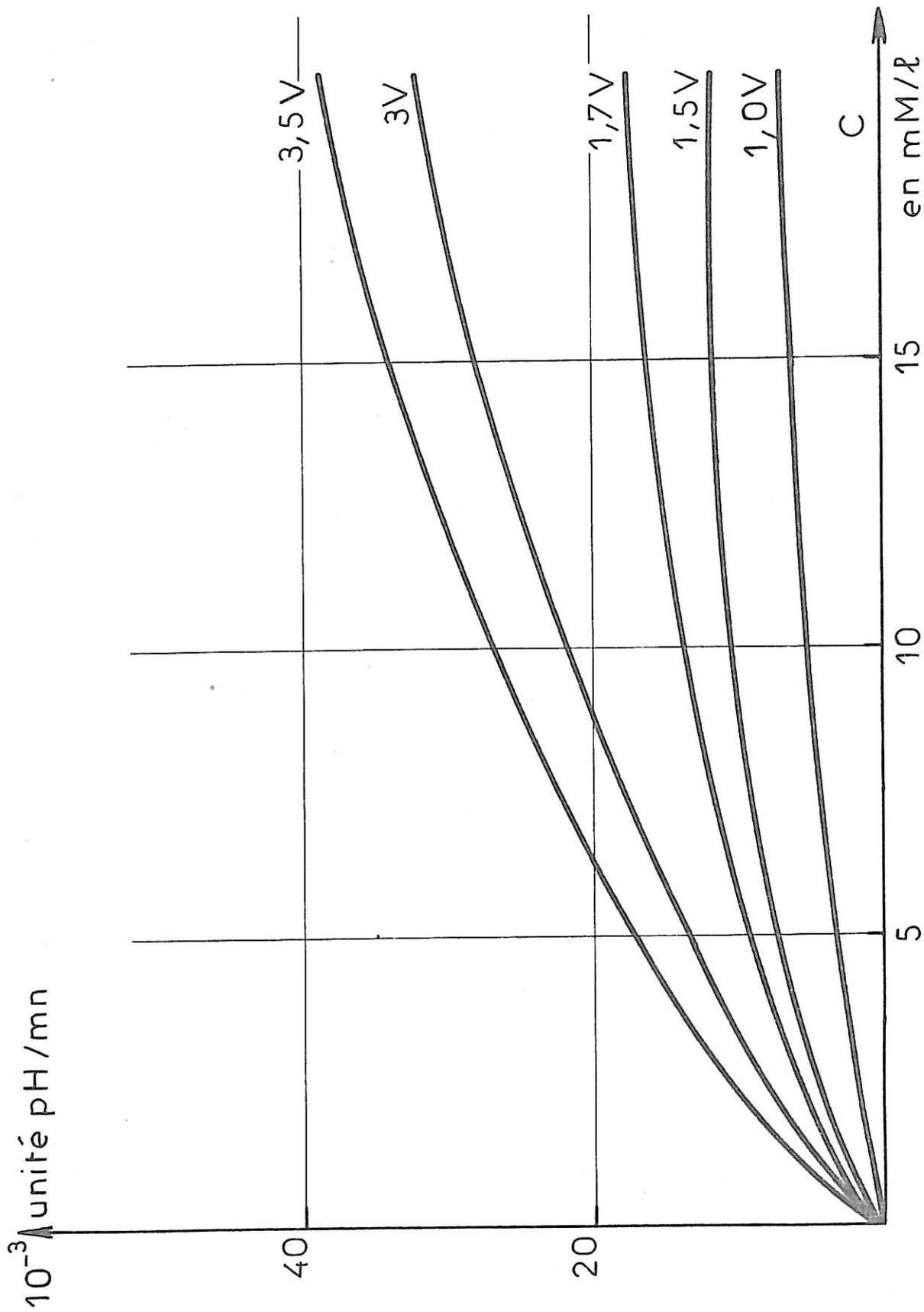


Fig. 19 - Vitesse de variation du pH en fonction de la concentration du butyne - 2 diol 1,4 pour diverses tensions imposées.

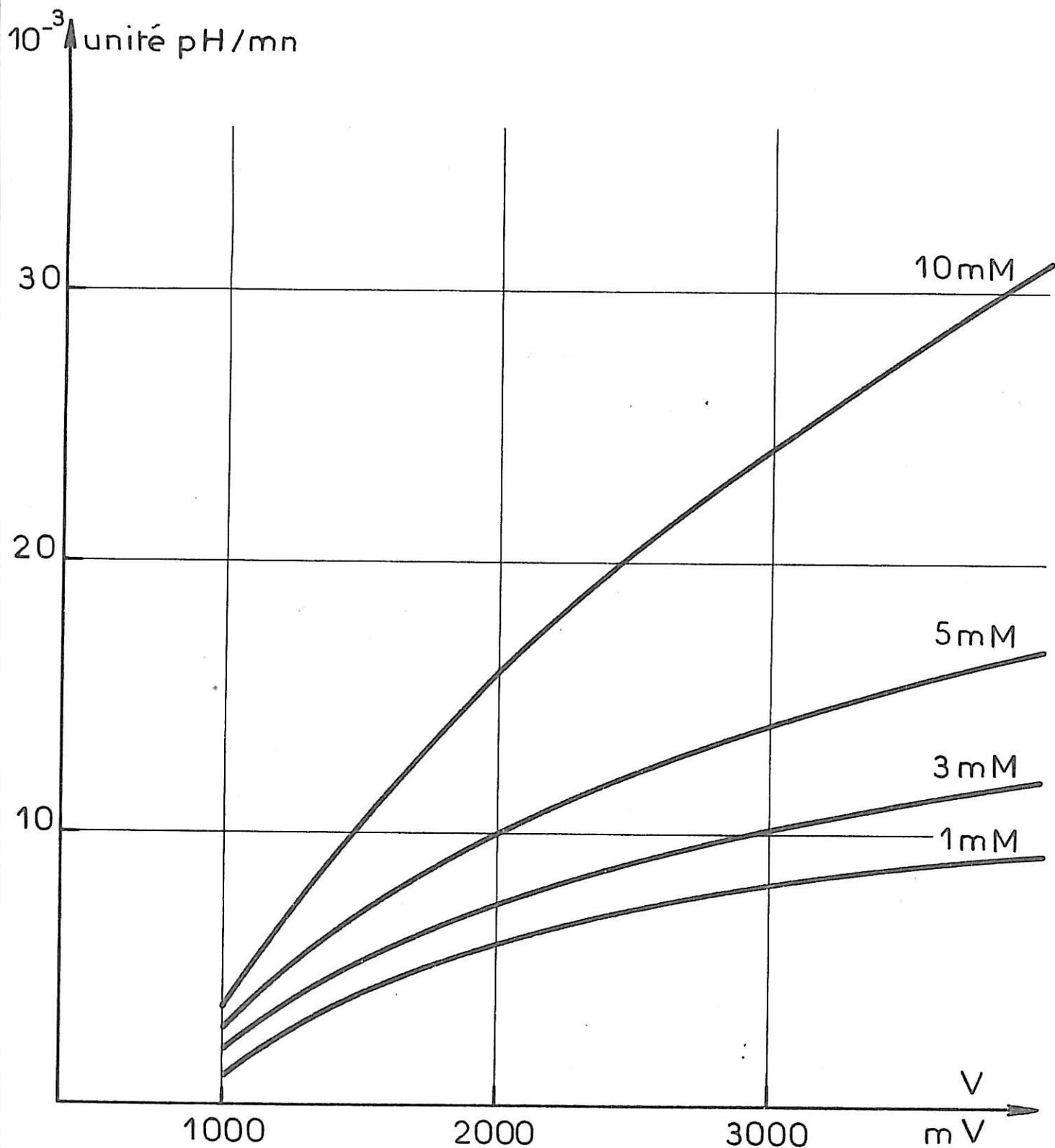


Fig. 20 - Vitesse de variation du pH en fonction de la tension imposée, pour diverses concentrations de butyne-2 diol 1,4.

comparable à celui qui vient d'être décrit à pH 4,5.

S'agissant tout d'abord d'établir le diagramme de textures, nous nous sommes rapidement heurtés à un certain nombre de difficultés spécifiques qui tiennent, d'une part à la consommation très rapide du butyne-diol dans un électrolyte aussi acide et, d'autre part, à l'inhomogénéité d'épaisseur du dépôt mesurée le long d'un rayon de la cathode.

Le problème de la consommation de l'adjuvant existe, mais d'une manière moins cruciale, à pH 4,5. Il prend ici une importance telle qu'il entraîne une variation graduelle des orientations préférentielles du dépôt dans son épaisseur. Pour mettre ceci en évidence, nous avons effectué une série de 6 dépôts successifs dans la même solution contenant 2mM/l de butyne-diol à un potentiel constant de 850 mV/E.C.S. : Les trois premiers (25 μ au total) ont une orientation [110]; les deux suivants (15 μ ensemble) ont la double orientation [110+100] tandis que le dernier (10 μ) a la seule orientation [100]. Il est bien évident que l'analyse diffractométrique du dépôt équivalent (d'épaisseur \sim 50 μ) n'aurait guère de signification. Ce pourquoi il nous a semblé préférable d'effectuer plutôt des dépôts très minces, de l'ordre de 5 μ en moyenne, en renonçant pour ces dépôts à toute détermination quantitative.

Cette répartition en épaisseur des textures se complique dans certains cas d'une inhomogénéité le long d'un rayon de la cathode. Celle-ci peut s'expliquer par le très important dégagement d'hydrogène qui, allié à la rotation de l'électrode, entretient

au centre de celle-ci une importante quantité de ce gaz capable de neutraliser plus rapidement l'inhibiteur arrivant à la cathode en ce point, en l'hydrogénant.

La concentration d'inhibiteur actif est donc en ce point très faible, ce qui explique l'allure des profilogrammes montrant un centre d'électrode très développé par rapport à l'ensemble du dépôt [Fig 21a]. Si l'on ajoute à cet effet le phénomène plus général de répartition d'épaisseur le long d'un rayon du fait de la répartition de courant, on voit que certains dépôts peuvent présenter simultanément trois textures réparties en trois zones concentriques distinctes.

III.4.2.1. Diagramme de textures

Dans ce diagramme, présenté figure [22], nous avons appelé "dépôts non uniformes" des dépôts tels que ceux décrits plus haut, possédant simultanément les textures [100+210+110]. La figure [21b] montre un dépôt typique de cette zone obtenu à 1100 mV/E.C.S. avec 20 mM/l de butyne-diol avec une stéréomicrographie électronique de chaque plage de texture [Fig 23]. Dans ce diagramme existe en outre un domaine où aucun dépôt métallique ne se forme aux faibles surtensions. La cellule est cependant toujours traversée par un courant total faible mais cathodique, tandis que la cathode (en laiton) se couvre d'oxydes de cuivre. Il semble qu'il y ait alors simultanément dégagement d'hydrogène et corrosion de la cathode. A la limite de cette zone, le nickel se dépose localement de façon arbitraire, ainsi qu'en témoigne la photo [fig 24] d'un dépôt préparé à 800 mV/E.C.S. en présence de 3 mmole/l de butyne-diol.

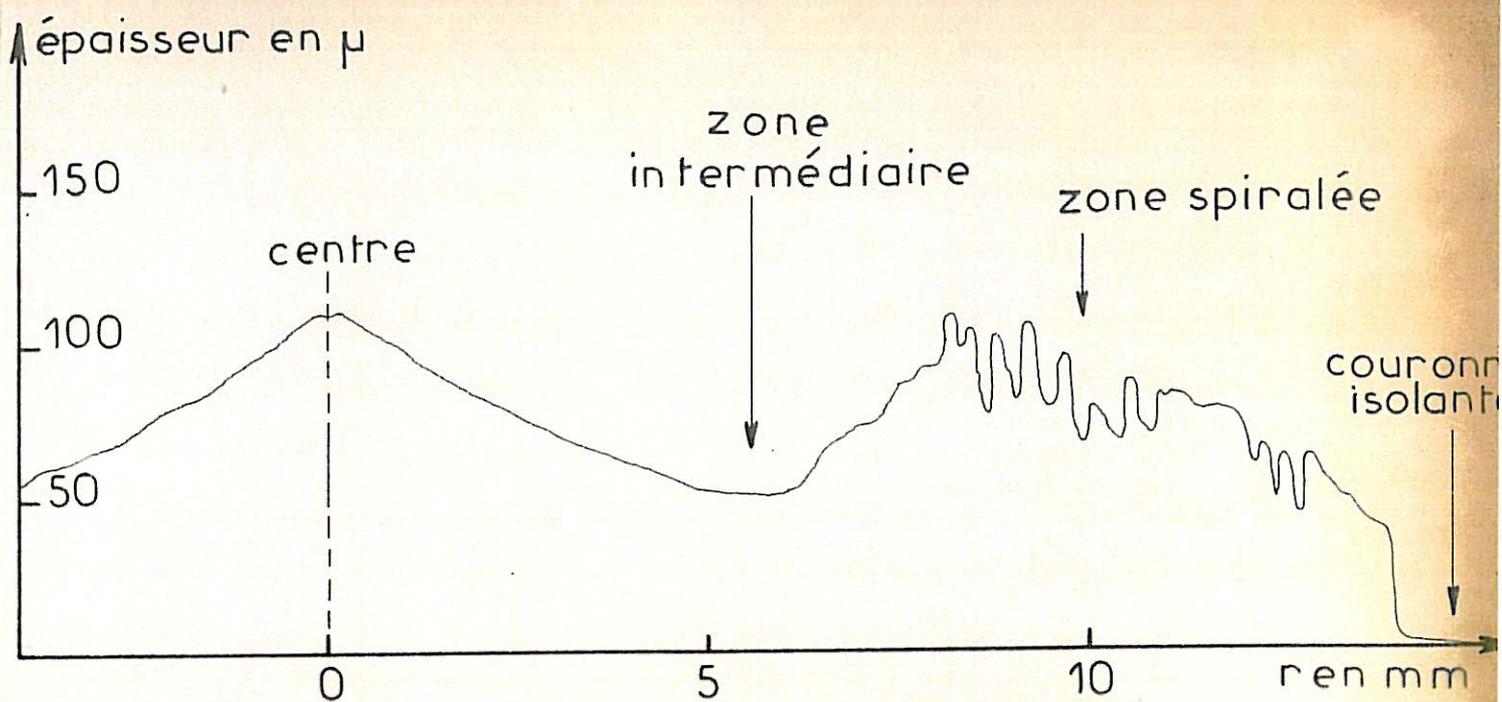


Fig. 21a. Profilogramme d'un dépôt à triple texture préparé à 1100 mV/E.C.S. en présence de 20 mM/l de butyne-2 diol ϵ 1,4.

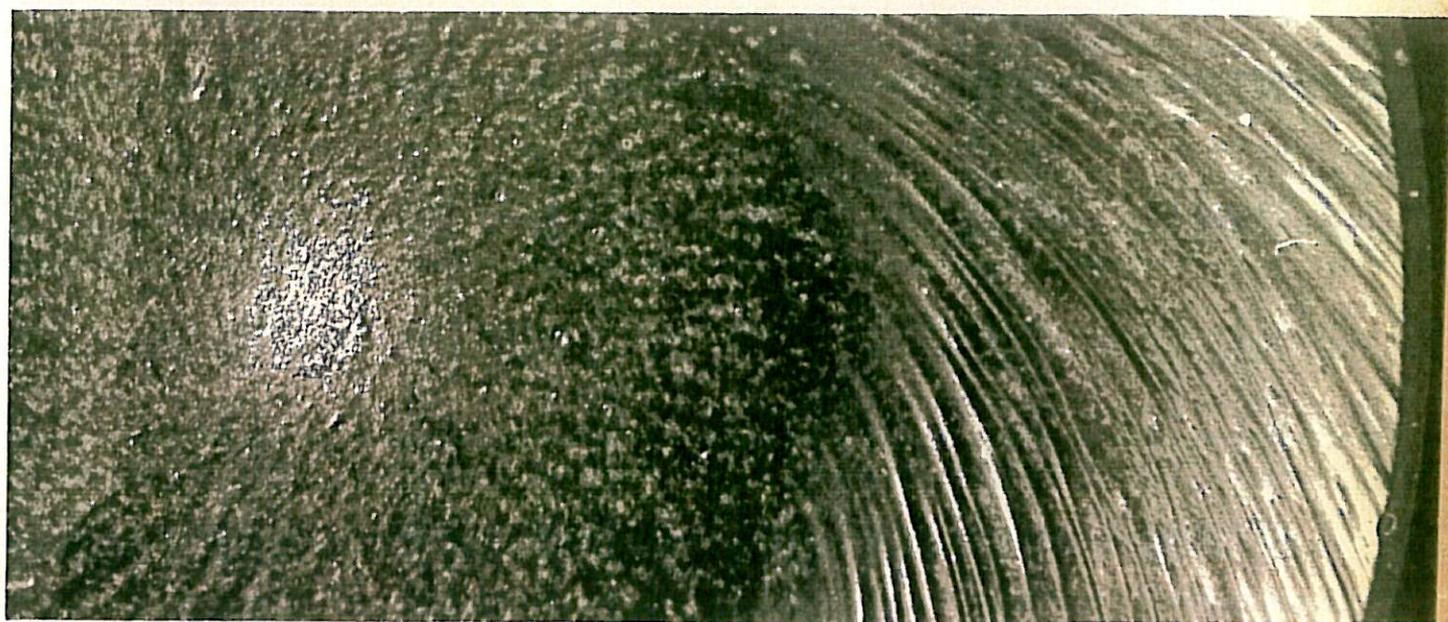


Fig. 21b. Photographie du dépôt de la figure 21a.

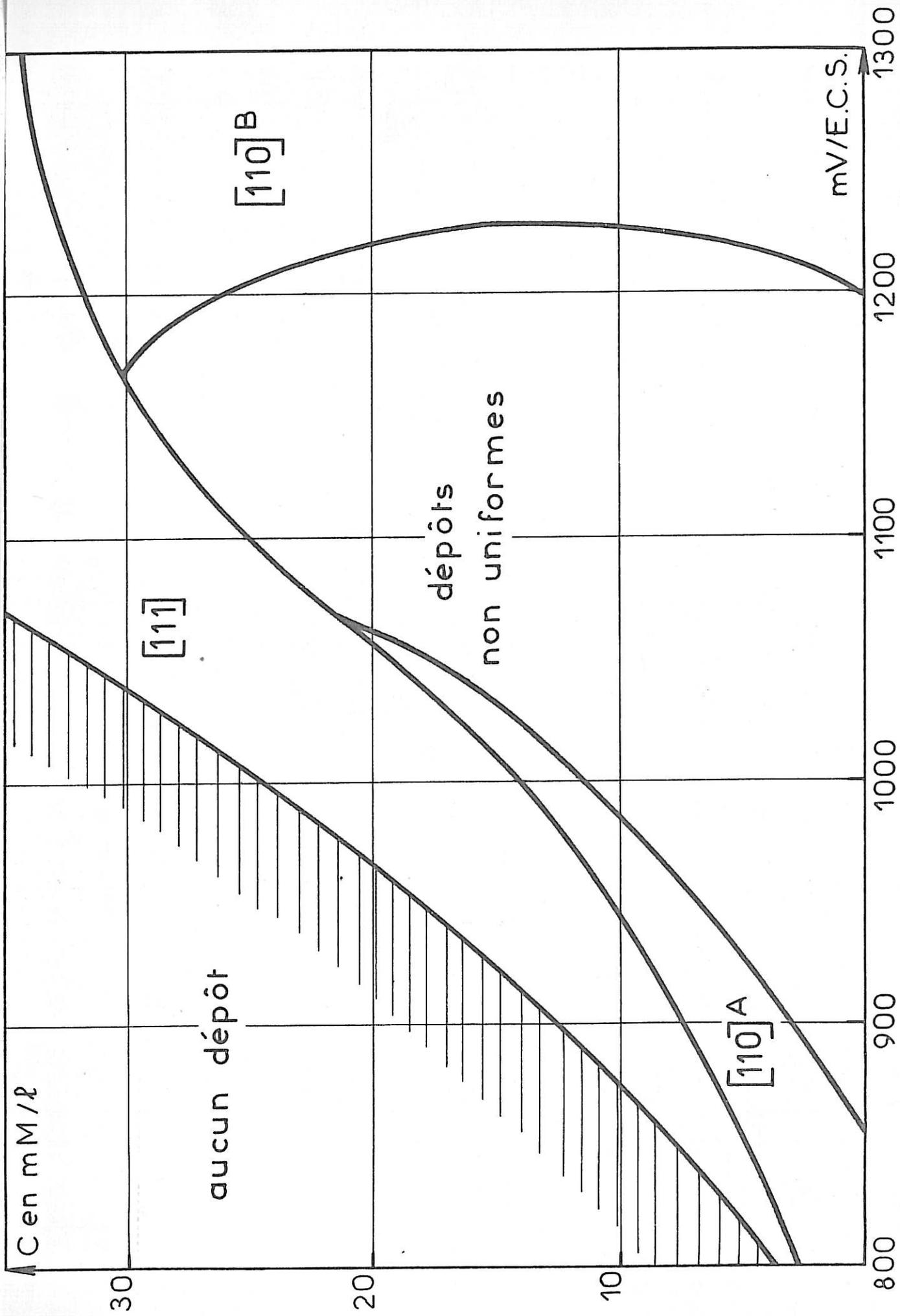
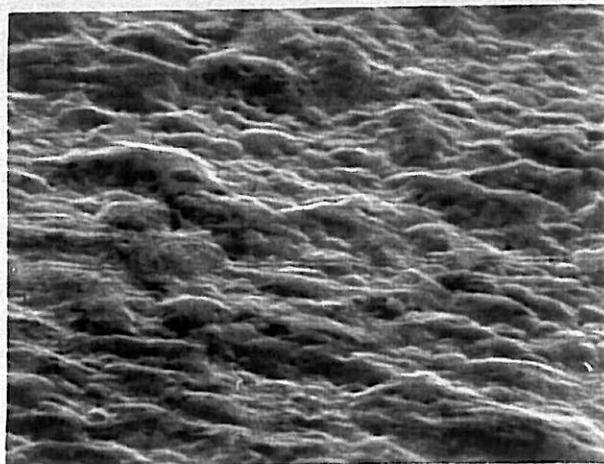
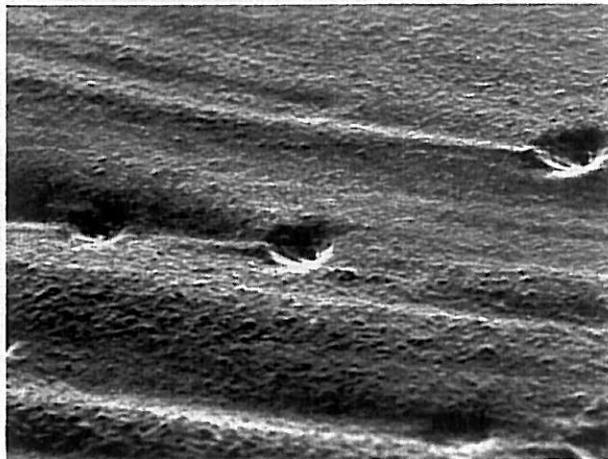


Fig.22 - Diagramme des textures du nickel déposé en présence du butyne-2 diol 1,4 à pH 1,5

Zone centrale.
X. 1.300



Zone intermédiaire
X. 1.500



Zone spiralée.
X. 1.100

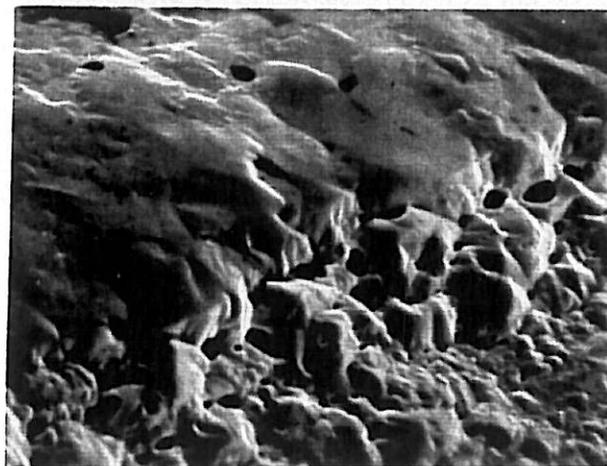


Fig. 23. Stéréomicrographies électroniques des différentes zones du dépôt de la figure 21.

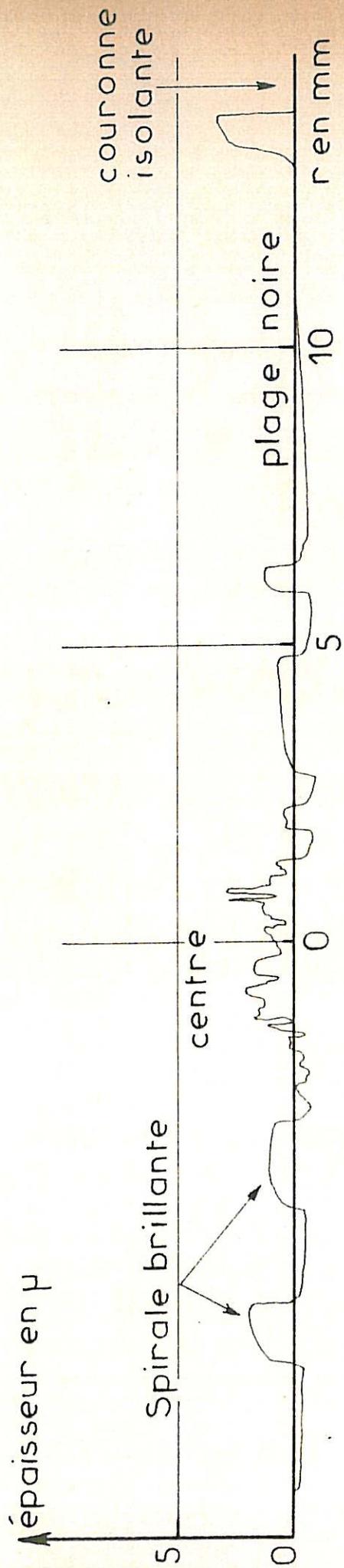


Fig. 24. Photographie et profilogramme d'un dépôt préparé à 800 mV/E.C.S. en présence de 3 mM/l de butyne-2 diol 1,4 et à pH 1,5.

Dans les domaines où il reste possible de déterminer une texture prépondérante, nous constatons l'existence des textures [110] à respectivement faible et forte surtension, et toutes les textures sont remplacées par la texture [111] aux concentrations les plus élevées. Il semble donc bien que cette orientation soit caractéristique du dialcool acétylénique, indépendamment du pH de l'électrolyte.

III.4.2.2. Action inhibitrice et variation du pH

En raison des difficultés déjà exposées, nous n'avons pu tracer l'évolution de la courbe courant-tension que pour la seule concentration de 10 mM/l en adjuvant, à ce pH de 1,5 [Fig 25]. La courbe correspondante montrant la variation de l'inhibition ΔV en fonction du courant total pour cette concentration [Fig 26] a la même allure qu'à pH 4,5. Cependant la valeur vers laquelle cette inhibition tend aux courants élevés est nettement plus faible dans le cas présent.

Pour ce qui est de la variation du pH, elle est bien entendu beaucoup faible à ce pH et difficile de ce fait à mesurer avec précision compte tenu des limites du pH-mètre.

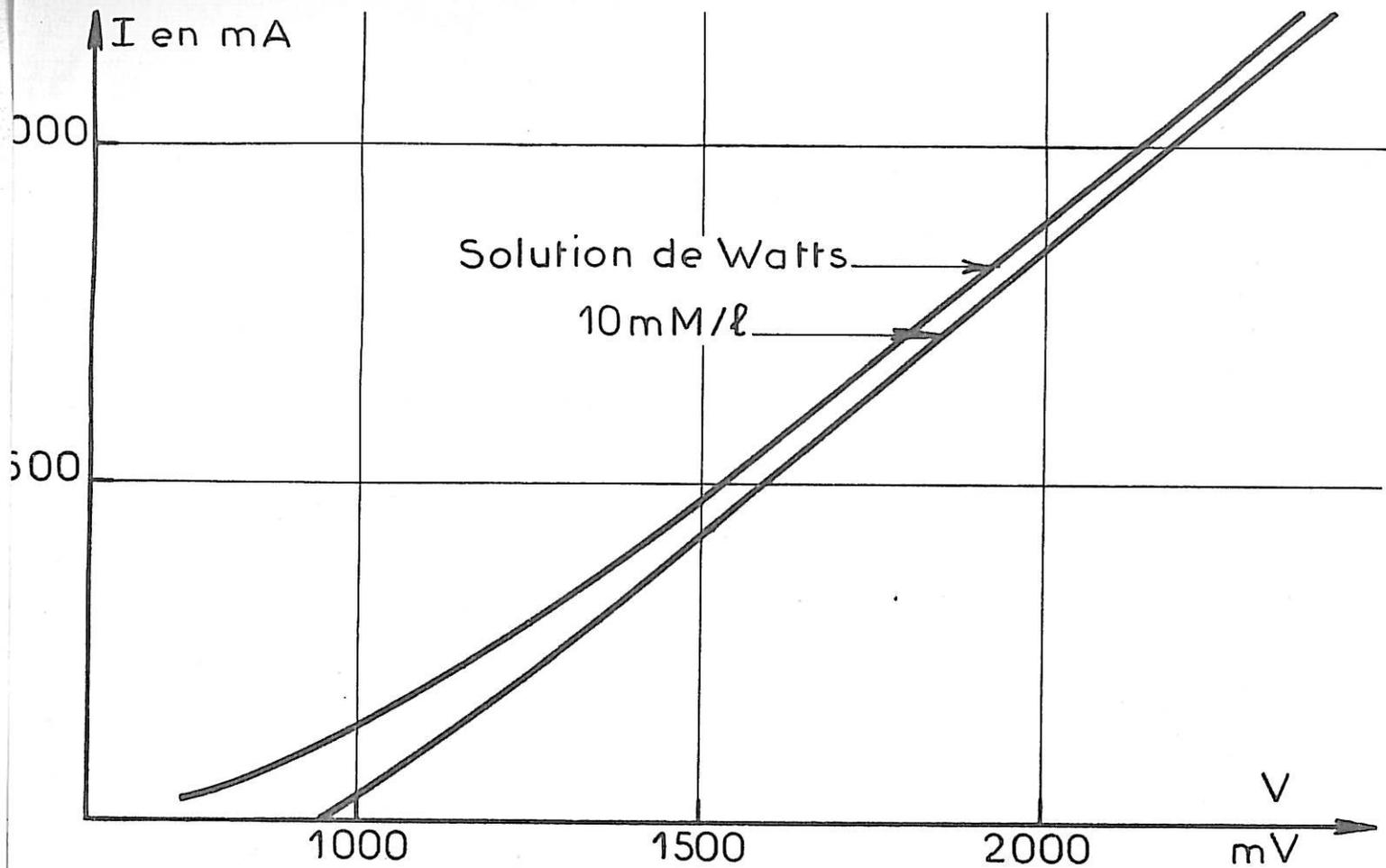


Fig. 25 - Déplacement de la courbe courant-tension imposée à pH 1,5 provoqué par l'addition de 10mM/l de butyne-2diol 1,4.

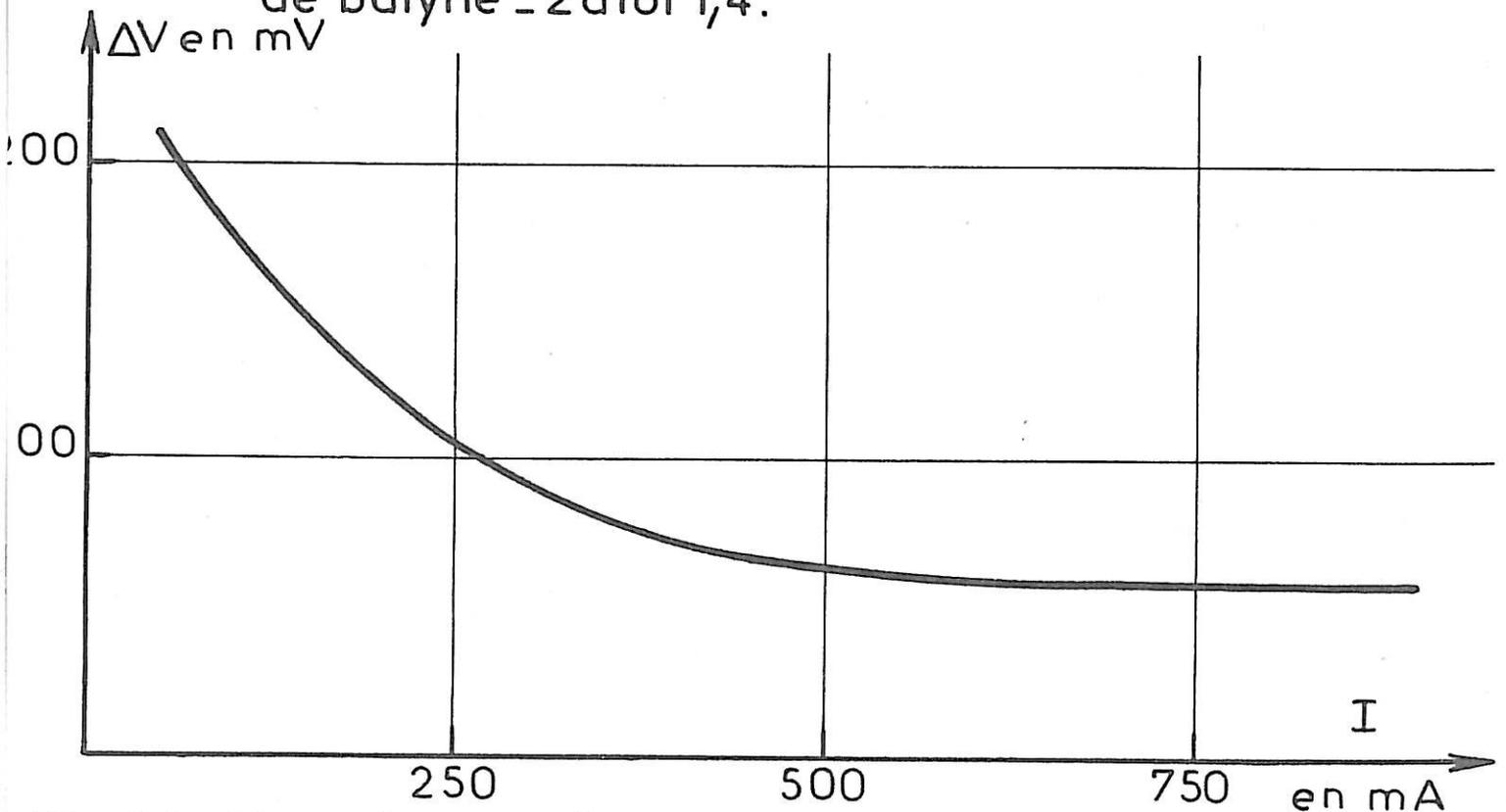


Fig. 26 - Variation de l'inhibition correspondante en fonction du courant total.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION

Le but de ce travail était d'étudier la réactivité de trois composés organiques à même squelette hydrocarboné sur les propriétés structurales des dépôts électrolytiques de nickel. Nous avons choisi comme critère de cette réactivité l'influence exercée par ces composés sur la formation des orientations préférentielles de ces dépôts. L'emploi d'une méthode de diffractométrie pour la détermination - qualitative ou quantitative - des orientations préférentielles nous semble justifié par les résultats acquis. Avec cette méthode nous avons pu en effet apporter des précisions sur le diagramme de textures des dépôts préparés à partir de la solution de Watts seule, montrer l'importance des pseudotextures et enfin suivre l'évolution des diverses textures de fibre en présence de concentrations croissantes des trois composés étudiés.

En ce qui concerne la solution de Watts exempte d'adjuvants, notre diagramme confirme dans l'ensemble celui établi par MAURIN et coll [3,5] dans des conditions expérimentales un peu différentes. On vérifie en particulier que les séquences de textures trouvées ne correspondent pas à celles prévues par les théories classiques. A aucun pH, par exemple, on ne retrouve la séquence proposée par Pangarov $[111] + [1\bar{1}0] + [110] + [311] + [210]$ pour des surtensions cathodiques croissantes. Il est vrai que la

théorie de la germination bidimensionnelle ne prend pas en compte l'intervention des défauts cristallins, pas plus que la modification du travail de formation des germes par la présence pourtant inévitable de l'hydrogène adsorbé.

Pour ce qui est du butane-diol, nous avons confirmé l'inaptitude de ce dialcool saturé à provoquer des modifications décisives dans la séquence des textures imposées par les autres conditions d'électrolyse, en signalant toutefois la faible perturbation que sa présence dans l'électrolyte entraîne pour la finesse de ces textures.

D'un tout autre ordre de grandeur est la perturbation causée par l'introduction des dialcools insaturés dans la solution de Watts. On observe en effet à la fois une inhibition importante, une baisse de rendement du dépôt de nickel et une variation du pH de l'électrolyte; simultanément les dépôts accusent des dimensions de cristallites très réduites, des orientations préférentielles dispersées et des pouvoirs réflecteurs très notablement accrus. L'ensemble de ces observations montre une similitude certaine entre les comportements probables des dérivés éthylénique et acétylénique : ceux-ci migrent vers la cathode par diffusion convective, s'y adsorbent concurremment à l'hydrogène en bloquant pour un temps plus ou moins long une fraction de la surface active de l'électrode et enfin se désorbent une fois qu'ils sont hydrogénés. Leur chimisorption entraîne une plus grande probabilité de nucléation, d'où des cristallites plus petits et corrélativement des orientations préférentielles plus dispersées

et des dépôts brillants. A cet égard précisons que si on a pu observer dans la littérature des dépôts brillants avec des textures très bien définies sans que les cristallites du dépôt soient notablement plus petits [33], on peut en revanche affirmer que les dépôts à très fine granulation (de l'ordre de 100 \AA) sont toujours brillants; quant à la texture de tels dépôts, nous avons vu qu'il devenait assez rapidement impossible de conclure pour peu que la dispersion devienne trop grande.

Après ces similitudes, voyons maintenant comment rendre compte de la différence de réactivité du cis butène-2 diol 1,4 et du butyne-2 diol 1,4 sur la texture des dépôts de nickel. On peut d'abord songer à une adsorption préférentielle de chaque type d'adjuvant sur des plans cristallographiques particuliers. Dans cette optique, THEVENIN a récemment mis en relief, par l'étude de dépôts homoépitaxiaux sur des substrats monocristallins, une anisotropie d'interaction du butyne-diol, qui s'adsorberait préférentiellement sur les plans (111) du nickel [3]. La vitesse de croissance normale de ces plans, déjà faible du fait qu'il s'agit des plans les plus denses, serait encore diminuée par leur blocage, ce qui tendrait à imposer la texture [111] et expliquerait la remarquable stabilité de la texture [211] dont le faciès est précisément constitué de plans (111). L'explication convient donc bien dans le cas du butyne-diol. Elle ne rend certes pas compte de la disparition de la texture $[110]^A$, dont le faciès comporte également des facettes de type (111), mais cette disparition peut tout aussi bien résulter de l'accroissement de surtension imputable à la présence de l'inhibiteur.

En ce qui concerne le dérivé éthylénique, la tendance à l'anisotropie est loin d'être si nette, puisque les plans d'adsorption préférentielle seraient ici à la fois de types (111) et (110). L'interaction privilégiée observée avec les plans (111) est d'ailleurs en contradiction avec les prévisions que l'on peut établir à partir de l'application au cas de l'électrocristallisation des modèles de BOND [61,62]. Une telle adsorption expliquerait toutefois ici la stabilité particulière de la texture $[110]^A$, qui devrait logiquement être accompagnée de la texture $[211]$ pour les mêmes motifs. Or, s'il est exact que de nombreux dépôts de nickel préparés en présence de butène-diol ont la double texture $[110]^A + 211]$, il faut préciser que la texture $[110]^A$ y est largement majoritaire et tend à supplanter l'orientation $[211]$ aux concentrations les plus élevées.

Les considérations qui précèdent ont toutefois le grave inconvénient de ne pas tenir compte de l'existence de l'hydrogène, dont pourtant nous pensons avoir montré dans ce travail toute l'importance. On peut concevoir que l'hydrogène résultant de la réduction cathodique des protons et adsorbé sur l'électrode intervienne ici à deux niveaux : s'adsorbant de manière concurrentielle aux dialcools insaturés tout d'abord, après quoi l'interaction des deux adsorbats conduit à leur désorption simultanée, au bout d'un temps probablement beaucoup plus long pour le butyne-2 diol 1,4 que pour son homologue éthylénique; ce qui pourrait expliquer sa plus grande réactivité.

En conclusion, la mise en oeuvre d'une méthode radiocristallographique d'étude des dépôts électrolytiques de nickel nous a permis de préciser l'évolution de la nature des orientations préférentielles et de leur perfection, en fonction des paramètres de l'électrolyse et plus particulièrement en fonction de l'addition progressive d'inhibiteurs organiques à l'électrolyte. Nous avons pu vérifier ainsi l'inactivité d'un dialcool saturé et comparer la réactivité de deux homologues insaturés sur l'organisation structurale de ces dépôts. Nous nous sommes attachés en outre à décrire de manière détaillée les différences de comportement des deux composés actifs et nous avons souligné le rôle important joué par l'hydrogène dans cette activité. Notre travail montre la nécessité d'analyser, dans une étape ultérieure, de manière encore plus détaillée les phénomènes impliquant l'adsorption d'hydrogène suivie de l'hydrogénation d'autres adsorbats sur l'électrode de nickel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] O.P.WATTS, Trans. Am. Electrochem. Soc., 29, (1916), 395.
- [2] R.GLOCKER et E.KAUPP, Z. Phys., 24, (1924), 121.
- [3] J.THEVENIN, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris (1974).
- [4] B.C.BANERJEE et A.GOSWAMI, J. Electrochem. Soc., 106, (1959), 20.
- [5] G.MAURIN, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris, (1970).
- [6] J.THEVENIN, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris (1967).
- [7] R.M.BOZORTH, Phys. Rev., 26, (1925), 390.
- [8] H.WILMAN, Proc. Phys. Soc. London, 68B, (1955), 474.
- [9] A.K.N.REDDY et S.R.RAJAGOPALAN, J. Electroanal. Chem., 6, (1963), 141.
- [10] N.PANGAROV, J. Electroanal. Chem., 9, (1965), 70.
- [11] N.PANGAROV, Electrochimica Acta, 7, (1962), 139.
- [12] N.PANGAROV, Electrochimica Acta, 9, (1964), 721.
- [13] H.SCHLÖTTERER, Zeitschrift für Kristallographie, 119, (1964), 321.
- [14] K.HASHIMOTO, Trans. Jap. Inst. Metals, 6, (1965), 166.
- [15] G.MAURIN et M.FROMENT, C.R. Acad. Sci., 263, (1966), 981.
- [16] J.AMBLARD, M.FROMENT et G.MAURIN, C.R. Acad. Sci, 272 C, (1971), 995.
- [17] J.AMBLARD, M.FROMENT et G.MAURIN, Electrodeposition Surf. Treat., 2, (1974), 205.
- [18] L.ROTH et H.LEIDHEISER, J. Electrochem. Soc., 100, (1953), 553.
- [19] H.BROWN, Plating U.S.A., 55, (1968), 1047.
- [20] A.PIANELLI, Galvano, 403, (1970), 647.

- [21] J.P.PETITJEAN et H.VANDER POORTEN, "Le nickelage brillant", Communic. Benelux-Métallurgie, Bruxelles (1971).
- [22] E.RAUB et K.MULLER, "Fundamentals of metal deposition", Elsevier, London, (1967).
- [23] R.BRUGGER, "Le nickelage électrolytique", B.P.I., Paris, (1971).
- [24] J.A. HENRICKS, Metal. Finish. , 41, (1943), 134.
- [25] T.P.HOAP, Trans. Inst. Metal Finishing, 29, (1953), 302.
- [26] J.ELZE, Metall., 6, (1952), 5.
- [27] H.BROWN, Electroplat. and Metal. Finish., 15, (1962), 14.
- [28] E.RAUB, Plating, 45, (1958), 486.
- [29] A.MULLER, Metal Finish., 57, (1959), 80.
- [30] A.HUGOT-LE GOFF, Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris (1966).
- [31] V.KOHLSCHUTTER, Trans. Electrochem. Soc., 45, (1924), 229.
- [32] R.B.FISCHER et L.E.RING, Plating U.S.A., 43, (1956), 1338.
- [33] C.CHAUPART, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris (1968).
- [34] W.R.MEYER et A.PHILLIPS, Trans. Am. Electrochem. Soc., 73, (1938), 377.
- [35] G.L.CLARK et S.A.SIMONSEN, J. Electrochem. Soc., 98, (1951), 110.
- [36] F.DENISE et H.LEIDHEISER, J. Electrochem. Soc., 100, (1953), 490.
- [37] R.WEIL et R.PAQUIN, J. Electrochem. Soc., 107, (1960), 87.
- [38] J.O'M. BOCKRIS et G.A.RAZUMNEY, "Fundamental Aspects of Electrocrystallisation" Plenum Press, New York (1967).
- [39] W.H.SMITH, J.H.KEELER et H.J.READ, Plating, 36, (1949), 355.
- [40] H.J.READ, Plating, 6, (1962), 602.
- [41] S.E.BEACOM et B.J.RILEY, J. Electrochem. Soc., 106, (1959), 309 ; 107, (1960), 785.
- [42] P.JAVET, N.IBL et H.E.HINTERMANN, **Electrochimica Acta**, 12, (1967), 781.
- [43] M.FROMENT, C.GEORGIOULIS et A.HUGOT-LE GOFF, C.R. Acad. Sci, 267 C (1968), 1099.

- [44] Th.Ap.COSTAVARAS, Thèse 3ème cycle Electrochimie, Paris (1971).
- [45] Th.Ap.COSTAVARAS, M.FROMENT, A.HUGOT-LE GOFF, C.GEORGOULIS, J. Electrochem. Soc., 120, (1973), 867.
- [46] A.H. DU ROSE, 7th International Metal Finishing Conference. Hanovre (1968).
- [47] K.N.CAMPBELL et E.E.YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 65, (1943), 965.
- [48] A.W.JOHNSON, J. Chem. Soc., (1946), 1009.
- [49] G.T.ROGERS et K.J.TAYLOR, Electrochimica Acta, 11, (1966), 1685.
- [50] M.FROMENT, G.MAURIN, J. Microscopie, 7, (1968), 39.
- [51] M.FROMENT, G.MAURIN et J.THEVENIN, J. Microscopie, 8, (1969), 521.
- [52] G.WYON, Métaux-Corrosion-Industrie, 520, (1968), 420.
- [53] T.PAAKKARI, P.SUORTTI et O.INKINEN, Ann. Acad. Sci. Fennicae A, VI (1970), 345.
- [54] M.ZAMIN et M.B.IVES, Corrosion, 29, (1973), 319.
- [55] R.PIONTELLI, Electrochimica Metallorum, 1, (1966), 5.
- [56] P.J.DURRANT et B.DURRANT, "Introduction to Adv. Inorg. Chemistry" London (1970).
- [57] A.IMBAUD, Thèse de Docteur Ingénieur, Rouen, (1972).
- [58] I.EPELBOIN, P.BROUILLET et M.FROMENT, J. Chim. Phys., 53, (1956), 25.
- [59] C.GABRIELLI, M.KEDDAM et H.TAKENOUTI, J. Chim. Phys., 69, (1972), 737.
- [60] J.NEWMAN, J. Electrochem. Soc., 113, (1966), 501 et 1235.
- [61] G.BOND, Disc. Far. Soc., 41, (1966), 200.
- [62] G.BOND, "Catalysis by metals", Acad. Press, New-York (1962).