



HAL
open science

Sur l'application de la microscopie électronique à l'étude de l'électrocristallisation du nickel

Alice Ostrowiecki

► **To cite this version:**

Alice Ostrowiecki. Sur l'application de la microscopie électronique à l'étude de l'électrocristallisation du nickel. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1964. Français. NNT : . tel-04791090

HAL Id: tel-04791090

<https://cnrs.hal.science/tel-04791090v1>

Submitted on 19 Nov 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

T H E S E

présentée

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Alice OSTROWIECKI

Spécialité : MINERALOGIE - CRISTALLOGRAPHIE

Thèse : "Sur l'application de la microscopie électronique
à l'étude de l'électrocristallisation du nickel".

Soutenue le 26 juin 1964 devant la Commission d'examen

Président M. J. WYART

Examineurs... { M. H. CURIEN
 } M. I. EPELBOIN

I N T R O D U C T I O N

Les propriétés des dépôts métalliques obtenus par voie électrochimique dépendent essentiellement des conditions de leur préparation, en particulier de la composition de la solution électrolytique. Il est en effet connu depuis fort longtemps que l'addition en petites quantités de certaines substances à la solution influence l'électrocristallisation du métal.

De nombreux chercheurs ont tenté de relier l'évolution des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques etc.. des dépôts électrolytiques de nickel à des modifications structurales. Des méthodes variées ont été appliquées à ces recherches, mais, jusqu'à présent, les examens en microscopie électronique n'ont en général été réalisés que comme moyen accessoire de contrôle de l'état de surface, et rarement appliqués à l'étude de la structure des dépôts. Cependant, la microscopie électronique semble particulièrement bien adaptée à une étude systématique de l'action des substances susceptibles de modifier l'état de surface et la structure des dépôts.

Dans ce travail, nous nous sommes donc proposé en utilisant essentiellement l'examen de répliques au microscope électronique, d'étudier l'influence sur la structure superficielle des dépôts de nickel des facteurs électrochimiques, d'une part, et de l'introduction de composés organiques en petites quantités dans une solution de type Watts, d'autre part.

Dans un premier chapitre, après un bref rappel historique, nous résumons les résultats généraux des études sur les dépôts électrolytiques de nickel. Puis nous analysons les principaux travaux portant sur l'utilisation de la microscopie électronique pour l'étude de ces dépôts. Nous examinons en particulier l'influence des substances introduites dans l'électrolyte sur l'électrocristallisation du nickel.

La description des procédés expérimentaux - en particulier la méthode de répliques - ainsi que le choix des composés étudiés sont exposés dans le deuxième chapitre.

Ensuite l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'étude des dépôts sur une électrode fixe fait l'objet du troisième chapitre :

Nous définissons d'abord, par des recherches préliminaires, les conditions expérimentales permettant l'étude de la structure superficielle des dépôts de nickel indépendamment de l'influence de leur support. Nous précisons alors les conditions électrochimiques les plus favorables à l'étude que nous voulons faire. Nous examinons ensuite les transformations de la structure superficielle de dépôts obtenus en présence d'un certain nombre d'alcools puis de sulfonates alcalins ou de saccharine. Nous cherchons à établir une corrélation entre le degré de saturation de la molécule de l'alcool et son action sur le dépôt, et à différencier l'effet des alcools non saturés de celui des sulfonates. Nous étudions ensuite leurs effets combinés.

Enfin, la bibliographie met en évidence le rôle important joué par le transfert des molécules organiques vers la cathode au cours de l'électrocristallisation. Ceci nous a incités à étudier l'effet de la rotation de la cathode sur le dépôt de nickel, en présence de quelques uns des composés qui font l'objet de ce travail ; dans le qua-

trième chapitre, après avoir rappelé les principaux résultats des recherches concernant l'application du dispositif d'électrode à disque tournant, nous donnons les résultats et l'interprétation des expériences que nous avons entreprises pour préciser le mode de transport des molécules de l'adjuvant, du sein de la solution vers la surface de l'électrode à disque, au cours du dépôt.

C H A P I T R E I

1-RAPPEL HISTORIQUE

Le dépôt électrolytique du nickel a été réalisé pour la première fois il y a environ cent ans, à l'université de Harvard, par Isaac ADAMS. Après des années de recherches difficiles, il obtint ses premiers dépôts en 1860 [1]. Par la suite, diverses solutions de dépôt de nickel furent mises au point. L'acide borique et le chlorure de furent introduits dans certaines solutions aux environs de 1900. En 1916 WATTS mit au point la solution qui porte son nom et que nous connaissons aujourd'hui. Elle contenait 240 g de sulfate de nickel, 20 g de chlorure de nickel et 20 g d'acide borique par litre. Il l'utilise à 70°C et montra qu'avec cette solution on pouvait employer des densités de courant assez élevées. Une des raisons principales de la survivance de la solution de Watts est probablement qu'elle constitue la meilleure base pour l'addition ultérieure d'agents brillanteurs.

Les adjuvants organiques ayant une action nivelante sur les dépôts de nickel commencèrent à être employés et étudiés vers 1930. Les sulfonates aromatiques firent l'objet d'un brevet. - l'un des premiers - en 1934 (SCHLOETTER). Les propriétés des alcools acétyléniques et étyléniques furent découvertes nettement plus tard (1957).

Dès le début, l'on s'intéressa à ces composés, car ils permettaient d'obtenir des dépôts brillants, et certains favorisaient même l'adhérence du dépôt au support. C'est pourquoi de nombreux procédés furent immédiatement mis en oeuvre pour étudier leur action sur le dépôt du nickel : mesures de nivellement par observations de

coupes de dépôts réalisés sur des cathodes à profil en dents de scie, ou pseudo-sinusoidal ; études de leur structure par les rayons X ou la diffraction électronique ; mesures de porosité ; analyses des couches déposées électrolytiquement en présence d'adjuvants ; mesures par divers procédés du potentiel cathodique au cours de l'électrolyse etc... Les travaux sont si nombreux, et, il faut le dire si dispersés, en raison du grand nombre d'adjuvants et de méthodes, que nous n'en ferons pas un exposé détaillé ; nous nous attacherons plutôt à en dégager les principales conclusions, et ensuite à analyser les travaux des chercheurs qui ont fait usage de la microscopie électronique pour l'étude de l'électrocristallisation du nickel. La plupart sont assez récents, puisque l'un des premiers, à notre connaissance, date de 1951 [2].

Ceci peut paraître étonnant puisque RUSKA et KNOLL construisirent et mirent au point le premier microscope électronique en 1930, mais les techniques d'observation laissèrent à désirer pendant de nombreuses années. En 1940, la réalisation des premières répliques de surfaces métalliques, imaginée par MAHL, marqua un progrès décisif. Il procéda par oxydation anodique de la surface, dans le cas de l'aluminium, ou par étalement d'une mince pellicule de collodion. La pellicule d'oxyde, ou celle de collodion, était détachée, puis observée par transparence au microscope électronique. A partir de ce moment, d'autres techniques inspirées du même principe furent mises au point, et la microscopie électronique dépassa le stade expérimental pour devenir une méthode applicable à d'autres recherches. Quant à l'application des méthodes d'amincissement, pour observer les métaux directement par transparence, elle date de ces dernières années.

2 - EPITAXIE ET STRUCTURE PROPRE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE

Deux espèces cristallines peuvent s'orienter mutuellement lorsqu'elles possèdent en commun une maille plane, simple ou multiple, la différence relative des paramètres pouvant aller jusqu'à 15 %. Le réseau du dépôt prolonge en quelque sorte celui du support, c'est le phénomène d'épitaxie. On le rencontre en particulier très fréquemment dans l'électrocristallisation des métaux. Le problème doit être considéré en premier lieu, car il est nécessaire de connaître jusqu'à quel point le support influence l'électrocristallisation, lorsqu'on étudie la structure d'un dépôt. Il s'agit d'éliminer cette influence, car c'est la structure propre au nickel, selon les conditions du dépôt que nous voulons étudier.

C'est par la diffraction des RX que la plupart des recherches à ce sujet ont été menées. Les résultats concernent essentiellement l'orientation du dépôt ; certains chercheurs ont fait en même temps quelques observations sur son aspect superficiel, et sur l'influence de la présence d'un adjuvant dans la solution électrolytique.

Orientation

L'influence du support se prolonge plus ou moins dans l'épaisseur du dépôt : il est certain que les toutes premières couches déposées dépendent entièrement de la configuration atomique de la surface cathodique. Cette propriété a d'ailleurs été exploitée : on a pu employer un dépôt électrolytique très mince de nickel, quelques centaines d'Å, comme réplique de certaines surfaces métalliques [3][4]. Si l'état cristallin du support est totalement désorganisé (polissage mécanique) la croissance du dépôt est presque immédiatement indépendante ; sinon, jusqu'à des épaisseurs

d'environ 500 Å quel que soit le support, on a observé une reproduction de la surface [3] [5] [6] [7] [8] [9] [10]. Si le support est finement granulé et polycristallin, son influence ne va que jusque vers 0,2 μ d'épaisseur environ [11] [12] [13]. Au contraire s'il est fortement orienté et formé de cristaux de grande taille, son influence peut se propager au-delà des premières couches jusqu'à 30 ou 40 μ [12] [14] [15].

Topographie

Le support, agissant sur l'orientation du dépôt, influence évidemment la topographie de la surface. FINCH et WILLIAMS [7] ont remarqué que les joints de grains sont parfois reproduits dans l'épaisseur du dépôt ce qui suggère, à tort, une continuité dans la taille et l'orientation cristalline à travers le dépôt.

Effet des inhibiteurs

On a pu montrer que la présence des inhibiteurs favorise la croissance du dépôt électrolytique indépendamment de l'état cristallin du support [7] [12] [15].

Finalement, il est certain qu'au-delà d'une certaine épaisseur, fonction de la nature et de la préparation du métal de base et des conditions d'électrolyse (en particulier composition de la solution électrolytique), le dépôt parvient à un mode de croissance entièrement dégagé de l'influence du support. Dans ce travail il sera utile de vérifier où s'arrête l'influence de l'épitaxie, du point de vue topographique, d'autant plus que ceci n'a jamais été fait intentionnellement et il n'existe à ce sujet que quelques informations très insuffisantes.

3 - RESULTATS GENERAUX SUR L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL EN PRESENCE D'ADJUVANTS.

Bien avant que la microscopie électronique ne soit appliquée à l'étude de ce phénomène, on a cherché à expliquer le mécanisme de l'action exercée par les adjuvants sur les dépôts électrolytiques réalisés en leur présence.

Toutes les théories ou les explications proposées se situent à deux stades : pour expliquer les variations des propriétés mécaniques, magnétiques ou optiques des dépôts on a étudié les modifications structurales du dépôt, qui en sont directement responsables ; ou bien, remontant à l'origine, on a cherché à expliquer cet état cristallin lui-même par les mécanismes électrochimiques qui ont lieu au cours du dépôt, et leurs modifications en présence d'adjuvants dans la solution.

Etat cristallin du dépôt

L'une des propriétés les plus frappantes des dépôts provenant de solutions électrolytiques contenant des adjuvants est leur brillant, lié à une augmentation du facteur de réflexion spéculaire. C'est pour expliquer cet aspect que de nombreuses recherches ont été faites sur la taille des grains et l'orientation cristalline des dépôts, comparées à leur aspect à l'oeil nu ou à des mesures de pouvoir réflecteur.

Au départ, deux théories furent avancées :

- Plus sa structure serait orientée plus le dépôt serait brillant
- Un dépôt serait brillant quand sa structure comporte des grains plus petits que la longueur d'onde moyenne de la lumière visible.

Plus tard, on reconnaît un lien entre l'orientation ou la taille des grains et le brillant, mais avec de nombreuses exceptions [13] [14] [16] [17]; ou bien l'on affirme qu'il n'existe aucun rapport entre l'orientation et l'aspect brillant du dépôt [5] [12] [18] [19] [20] [21] [22].

A la suite de ces tâtonnements les interprétations sont beaucoup plus nuancées. Finalement la discussion orientation cristalline - taille des grains, qui a donné lieu à de nombreux travaux, n'a pu aboutir à une conclusion décisive. Le seul critère qui subsiste est un certain "degré d'aplanissement" de la surface, nécessaire pour que le dépôt soit brillant. On entend par là :

- une composition structurale petite (taille des grains ou des cristaux)
- pas de crevasses

- pas de relief d'aucune sorte supérieur à 0,15 μ environ. La première condition n'est pas toujours nécessaire. Un dépôt présentant une orientation particulière (100) peut présenter une surface brillante formée de grands cristaux [5]. La deuxième exclut, dans la plupart des cas, l'orientation préférentielle (110) car elle est souvent accompagnée de profondes crevasses.

La troisième est tout à fait générale, mais évidemment pas suffisante. Par exemple, certains dépôts à croissance en spirale, même non crevassés, et finement granulés ont une surface mate [5]; ils ne présentent pas suffisamment de facettes capables de renvoyer la lumière spéculairement (elles sont trop inclinées par rapport au plan général de la surface).

Cette discussion montre la difficulté de relier la notion physiologique de brillant à des mesures physiques simples. Il est nécessaire d'obtenir le plus d'informations possibles sur la topographie de la surface, et de

chercher à les relier à l'évolution des facteurs de réflexion spéculaire et diffuse avec la longueur d'onde. La méthode employée au laboratoire [23] qui nous a permis d'évaluer le nivellement des surfaces de dépôts de nickel, par la mesure de l'amplitude maximale de leur microrelief, a donné des résultats toujours cohérents avec l'aspect des mêmes surfaces examinées à l'oeil nu [24] [25]. Elle a permis aussi de préciser les limites d'action de différents composés organiques, et, dans une certaine mesure de les différencier entre eux, mais elle ne fournit aucune donnée précise sur la structure superficielle. C'est pourquoi nous avons fait appel à la microscopie électronique nécessaire pour approfondir la connaissance de la topographie superficielle des dépôts de nickel. Notons de plus qu'un travail effectué cette année au laboratoire a permis de relier la variation avec la longueur d'onde de la réflexion diffuse de dépôt de nickel aux caractéristiques du nivellement microscopique étudiées par interférométrie différentielle et par microscopie électronique [26]. Ces dépôts de nickel étaient obtenus après addition de butyne-2 diol-1.4 à la solution de Watts.

Influence des facteurs électrochimiques

Les explications d'ordre électrochimique proviennent d'abord d'observations de l'état des dépôts lorsque la concentration en inhibiteur, la température, le pH, la densité de courant varient. Comme toujours ces recherches sont la plupart du temps trop partielles et dissemblables entre elles pour permettre des généralisations [12] [13] [14] [18] [27] [28]. On peut cependant relever quelques résultats:

L'élévation de la température tend à accroître l'orientation du dépôt et à favoriser sa croissance en largeur, c'est-à-dire son brillant [12] [13].

Si le pH de la solution est fixé aux environs de 3,5 [13] ou au-dessous de 4 [29], on obtient également dans tous les cas une surface plus régulière, et plus facilement un dépôt brillant.

On a montré que les densités de courant très élevées ou très basses favorisent la croissance dans une direction perpendiculaire à l'électrode, conduisant souvent à des dépôts mats [13] [27]. Ceci prouve que le mode de cristallisation du nickel est lié à la vitesse de décharge des ions nickel sur la cathode.

L'action propre aux adjuvants serait une adsorption [16] [17] [30] [31] mais pour certains elle se ferait de préférence sur les protubérances, d'où une compensation bosses-creux qui éliminerait les crevasses. Alors que pour d'autres, au contraire, c'est l'adsorption des corps étrangers en certains points du dépôt qui provoquerait des microtensions entraînant la formation de colonies de grains séparées par des crevasses.

On décèle ici quelque contradiction. En fait, pour interpréter de façon valable l'action des adjuvants, il faudrait étudier d'une manière plus détaillée les phénomènes qui ont lieu au voisinage immédiat de la cathode durant le dépôt, et la répartition des adjuvants dans ce domaine, en d'autres termes, le transport de l'adjuvant vers la cathode.

Transport de l'adjuvant du sein de la solution vers la cathode.

On admet souvent que le transfert des molécules organiques de la solution vers la cathode s'effectue par diffusion. Soient C_s la concentration globale de la solution en adjuvant, et C_o celle de la couche cathodique.

C'est celle-ci qui joue le rôle primordial. Elle est liée à C_s par la relation :

$$C_o = C_s - \frac{lv}{D}$$

où D est le coefficient de diffusion,

l l'épaisseur de la couche de diffusion

et v la vitesse de consommation des molécules organiques.

v dépend essentiellement de la densité du courant d'électrolyse J : pour des valeurs élevées de J $\frac{\partial v}{\partial J} > 0$; au contraire si elle est faible, les pertes d'inhibiteur par inclusion dans le dépôt deviennent prépondérante et $\frac{\partial v}{\partial J} < 0$

[16]. D'après ces considérations on pouvait s'attendre, pour les faibles concentrations, à une influence de la densité de courant sur la concentration C_o : le minimum de v devait entraîner, d'après la relation ci-dessus, un minimum de C_o en fonction de J . D'autre part, I. EPELBOIN,

M. FROMENT et R. VIART ont supposé que le nivellement microscopique, lié à C_o , variait dans le même sens qu'elle [32]. Ceci a été vérifié dans des cas isolés [33] [34] pour la coumarine et certains alcools acétyléniques, et par la suite, systématiquement, à propos de nombreux alcools non saturés, et sulfonates alcalins [25] [32].

Ces travaux ont confirmé la liaison étroite qui existe entre le nivellement et la teneur C_o de l'adjuvant dans la couche cathodique, et montré l'existence d'une valeur limite de C_o lorsque C_s dépasse une certaine valeur qui dépend de l'adjuvant en présence.

Ces travaux ont confirmé la liaison étroite qui existe entre le nivellement et la teneur C_o de l'adjuvant dans la couche cathodique, et montré l'existence d'une valeur limite de C_o lorsque C_s dépasse une certaine valeur qui dépend de l'adjuvant en présence.

4 - RESULTATS OBTENUS PAR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DANS L'ETUDE DES DEPOTS DE NICKEL.

L'emploi systématique de la microscopie électro-

nique dans ce domaine est rare, pour ne pas dire accidentel. Cependant des chercheurs, à l'occasion d'études sur les dépôts électrolytiques de nickel ont réalisé quelques répliques des surfaces obtenues. Ils ont aussi quelquefois étudié les dépôts par transparence. Les principaux résultats de leurs observations concernent : la taille des grains ; certaines relations trouvées entre la forme superficielle de certains dépôts et une orientation préférentielle ; enfin, la présence d'éléments étrangers dans le dépôt métallique, lorsqu'il est réalisé en présence de composés ayant une influence sur le dépôt.

Taille des grains

En 1951 déjà, K.M. GORBUNOVA et ses collaborateurs ont montré que le brillant du dépôt, dû à son nivellement ne correspond pas nécessairement à une diminution de la taille des grains [2]. Cependant, en général ces deux faits coïncident. On a pu montrer que plus la concentration en adjuvants est grande, plus la taille des grains diminue [5] [12] [18]. FISHER et RING [5] montrent que cette diminution coïncide avec une augmentation du facteur de réflexion spéculaire. Ils ont mis en oeuvre de nombreuses méthodes mais n'étudient que deux composés (naphtalène disulfonate 1.5 de sodium et saccharine), dans un domaine très restreint de concentration. Ils déduisent la variation de taille des grains des variations de largeur des taches de diffraction électronique; quant aux observations de répliques, elles ne viennent qu'à titre de vérification.

C'est de même dans le cadre d'un article assez général que RAUB et LOEBICH [12] présentent quelques micrographies de surfaces de dépôts brillants, finement granulés. La surface des dépôts mats est formée de grains assez gros, et, dans certaines conditions, en forme de pyramides

régulières.

Dans une étude récente du nickel déposé électrolytiquement à forte densité de courant (3 à 20 A/dm²), l'observation de répliques a montré que la taille des grains augmente quand on élève la densité de courant [35]. Enfin nous remarquerons que dans une étude de l'étain déposé électrolytiquement, l'une des plus complètes que nous ayons trouvées dans l'application de la microscopie électronique à l'étude des dépôts électrolytiques, TRILLAT et ses collaborateurs concluent aussi, dans ce cas, à une diminution de la taille des grains due à la présence des agents brillants [36].

Topographie et orientation cristalline.

Au cours de recherches sur l'origine du brillant de certains dépôts de nickel WEIL et PAQUIN [18] ont trouvé une relation entre l'orientation préférentielle d'un dépôt et sa forme superficielle, et l'ont encore vérifiée par la suite [37] [38].

La direction (100) correspondrait à des formes superficielles en petits plateaux, croissant parallèlement à la surface ; la direction (111) souvent accompagnée de (311) correspondrait à de fins cristallites avec une croissance parallèle à la surface, comme dans le cas précédent. Ces deux orientations donneraient souvent des dépôts à surface brillante. La direction (110) correspondrait à une croissance en spirale, perpendiculairement à la surface de l'électrode ; les dépôts correspondants auraient une surface toujours mate quoique finement granulée et souvent crevassée. Une étude sur l'orientation de dépôts électrolytiques d'or et de nickel, en relation avec leur structure superficielle examinée au

microscope électronique et leur brillant a été publiée récemment [15]. L'auteur note quelques liens entre la forme et la taille des grains de la surface des dépôts et leur orientation préférentielle, mais il conclut finalement à l'impossibilité de relier de façon certaine l'orientation des dépôts à leur brillant.

Comme nous l'avons déjà noté au paragraphe 3, aucune conclusion définitive n'a pu actuellement être apportée sur les relations entre l'orientation cristalline des dépôts, leur brillant, et la présence d'adjuvants dans les solutions électrolytiques. Nous pensons qu'il est vain de chercher à relier systématiquement le brillant des surfaces à une orientation particulière du dépôt, c'est pourquoi nous n'avons pas abordé ce problème dans notre travail.

Inclusions non métalliques.

Les adjuvants ou leurs produits de décomposition s'incluent dans le dépôt. En fortes concentrations ils provoquent dans le réseau des distorsions, et des tensions internes qui seraient responsables de la formation de crevasses [14] [39]. STEINEMANN et HINTERMANN ont montré l'existence de ces inclusions, et l'augmentation de la densité de dislocations du réseau qu'elles provoquent, en observant des lames minces provenant de dépôts électrolytiques de cuivre au microscope électronique.

Toutes ces études ont été faites dans des conditions électrochimiques, et avec des choix d'adjuvants et de leurs concentrations assez disparates. Il nous a donc semblé nécessaire d'opérer plus systématiquement afin de pouvoir tenir compte de la structure des molécules des adjuvants, du domaine de concentration où il convient de les étudier, et de l'influence des facteurs électrochi-

miques, telle la concentration. D'ailleurs, à la suite d'une étude sur les dépôts électrolytiques de nickel brillant accompagnée de quelques observations au microscope électronique, VOLK et FISHER [40] remarquent qu'"une étude plus minutieuse serait souhaitable"!

C H A P I T R E I I

METHODES EXPERIMENTALES.

1 - CHOIX DE LA METHODE DE REPLIQUES.

Le principe d'empreinte est toujours le même, seuls varient les corps avec lesquels on les réalise : évaporation sous vide et condensation sur la surface à étudier de silice (1954) ou de carbone (NUTTING et SMITH : 1956) ou d'un métal léger ; dépôt électrolytique d'un film métallique mince [3] [4] [5] ; étalement sur la surface d'un film plastique très mince, en formvar qui est ensuite directement observé au microscope. Certains ont employé une technique de double empreinte. Elle consiste à prendre une première empreinte de la surface en collodion, parlodion, cellulose etc... sur laquelle on réalise après détachement, la réplique définitive, le plus souvent par évaporation de carbone. A l'IRSID, on a employé un système de double réplique en utilisant un dépôt électrolytique épais de nickel comme première empreinte [8].

Ces diverses techniques ont été mises au point pour répondre à des exigences variées, selon chaque cas particulier. La double empreinte est encore très souvent utilisée pour l'étude du dépôt électrolytique [11] [37] [41]. Mais l'image de la surface qu'elle fournit est moins fidèle que celle de la réplique directe.

Les répliques de carbone [8] [39] [42] [43] ont des qualités remarquables : leur structure propre est très fine, et elles peuvent résoudre des détails de 10 à 20 Å ; la nature de la réplique n'introduit donc pas, en général, d'obstacle à la meilleure résolution possible. Elles sont

très stables sous le faisceau électronique, ne sont pas altérées, et, à condition de ne pas être trop épaisses (200 Å) ne se déplacent pas par rapport à l'objectif [42]. De plus, on peut en général facilement les détacher de la surface métallique en immergeant cette dernière dans une solution qui attaque le métal sous-jacent. Dans le cas du nickel, on détache facilement la réplique par attaque dans une solution alcoolique de brome.

Pouvoir de résolution et contraste.

On ne peut discuter la résolution des détails sans tenir compte du contraste : pour que deux points voisins résolus puissent être distingués, il faut entre eux une différence d'éclairement suffisante. L'épaisseur apparente de la pellicule observée au microscope électronique dépend de l'incidence sous laquelle le faisceau d'électrons frappe la réplique, et de l'épaisseur traversée. Le contraste dépend donc du relief plus ou moins accentué et de l'épaisseur de la réplique. 54 !

Le renforcement du contraste, indispensable sur les surfaces dont les reliefs sont à grande amplitude ou ne sont pas suffisamment aigus se fait par ombrage. On peut déposer un métal lourd (Pt, Au, Pd, Cr) par évaporation sous vide dans une direction oblique soit sur la surface à étudier, soit sur la réplique ; on peut aussi plus simplement faire l'évaporation directe de carbone obliquement [11] [42] [43]. Il peut suffire d'augmenter l'épaisseur de la réplique normale de carbone. L'emploi de l'ombrage diminue toujours le pouvoir de résolution, surtout par l'emploi des métaux lourds. Suivant la résolution désirée dans chaque cas, on peut trouver une marge convenable.

Après quelques essais, nous avons constaté que la réplique directe de carbone donne, sur le microrelief des surfaces de dépôts de nickel, une information plus précise que la double réplique vernis plastique-carbone. Nous avons donc choisi cette méthode qui présente l'avantage d'être plus rapide. La pellicule de carbone a environ 200 Å d'épaisseur. Plus épaisse, elle n'adhère pas bien à la grille du porte-objet, et se roule sous le faisceau d'électrons ; plus mince, elle ne présente pas un contraste suffisant à l'observation.

Pour accentuer le contraste, plus particulièrement celui des répliques des surfaces de dépôts brillants, très lisses, nous avons souvent réalisé l'évaporation de carbone obliquement par rapport à la surface. L'angle de la normale à la surface avec la direction d'évaporation était alors de 50 ou 60°. Cette méthode donne des résultats satisfaisants dans tous les cas, pour les surfaces de dépôts de nickel que nous avons observées.

2 - REALISATION EXPERIMENTALE

Préparation des dépôts

La cathode est constituée par un cylindre de cuivre plein de 6 mm de diamètre dont une section est seule utilisée. Le reste de la surface est enrobé dans du polyéthylène. La surface utile est d'abord polie avec des abrasifs, puis à l'alumine, et rincée à l'eau distillée. L'anode est une feuille de nickel pur de quelques dixièmes de mm d'épaisseur ; sa superficie est **très** grande par rapport à celle de la cathode. Le contact électrique est assuré pour chaque électrode par un fil d'aluminium serti à l'électrode et isolé par du polyéthylène. La cellule est un béccher en pyrex de 600 cm³. Elle est maintenue à une température

constante de $50 \pm 1^\circ\text{C}$ par immersion dans une cuve thermostatique. Une légère agitation est obtenue par rotation lente d'une tige à palettes plongée dans l'électrolyte.

L'électrolyte est une solution de type WATTS, déjà employée au laboratoire pour des recherches antérieures [23] [24] [25]. Sa composition est :

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

Ce sont des produits du commerce, vendus sous la dénomination produits purs (Touzart et Matignon).

Le pH de cette solution est ajusté à $4,5 \pm 0,1$ par addition d'ammoniaque.

La cellule est alimentée en courant continu par un montage galvanostatique de façon à fixer le courant à la valeur désirée pendant la durée du dépôt. L'électrolyse est poursuivie pendant un temps tel que le dépôt ait environ $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Pour la réalisation des dépôts sur une électrode à disque tournant, le dispositif est peu différent. L'agitation est supprimée ; la cathode se visse sur l'arbre d'un moteur qui peut l'entraîner à des vitesses comprises entre 200 et 1900 t/mn. Pour les vitesses supérieures nous avons employé une turbine à air comprimé pouvant tourner jusqu'à une vitesse de 40 000 t/mn. Le contact est assuré par l'arbre, lui-même isolé. La cathode est plongée verticalement dans l'électrolyte environ à 3 cm de profondeur. Lors de l'électrolyse, le contact n'est établi qu'une fois l'électrode mise en mouvement.

Préparation des répliques et observation au microscope électronique.

Après l'électrolyse, la surface de la cathode est rincée à l'eau distillée et séchée à l'air comprimé. On prépare alors la réplique de carbone. Sous une cloche à vide où il règne une pression inférieure à 10^{-4} mm de mercure, deux tiges de graphite, l'une taillée en pointe et l'autre présentant une face plane sont maintenues en contact par un ressort. La surface du dépôt est placée à 15 cm des deux électrodes de carbone, sur un support orientable permettant l'évaporation oblique. Le passage d'un courant alternatif de 200 ampères, sous 12 volts, pendant une seconde environ provoque un échauffement suffisant pour porter le carbone au rouge. De fines particules de carbone évaporé se condensent alors sur la surface de nickel et forment un film continu épais d'environ 200 Å.

Les répliques de carbone sont détachées par attaque chimique du nickel sous-jacent, après quadrillage de la surface de nickel carbonée. L'agent chimique que nous employons est une solution alcoolique de brome à un volume de brome pour cinq d'alcool éthylique. Après leur détachement, les répliques sont lavées plusieurs fois dans l'alcool puis dans l'eau distillée ; il ne reste plus qu'à les recueillir sur les grilles métalliques.

Les répliques sont observées avec un microscope électronique O.P.L. Il permet un grandissement continu entre 1000 et 100 000. Au cours des observations nous utilisons des tensions d'accélération de 50 ou 75 KV. Pour les photographies de répliques qui seront données dans ce travail nous avons fixé les conditions suivantes :

tension d'accélération 75 kV
diaphragme de condenseur diamètre = 350 μ m
diaphragme d'objectif diamètre = 25 μ m
grandissement direct sur plaques 5400

les clichés obtenus sont ensuite agrandis pour obtenir un grandissement final de 10 000.

Nous avons dans certains cas incliné de quelques degrés le porte-échantillon par rapport au faisceau pour obtenir un meilleur contraste.

La tension d'accélération utilisée pour l'observation des lames minces est de 100 kV. On opère dans ce cas en double condenseur, limitant ainsi l'échauffement de la préparation. Le grandissement direct est de 20 000 et les clichés que nous donnons correspondent à un grandissement de 40 000.

3 - RAPPEL DU PRINCIPE DES AUTRES METHODES UTILISEES.

Détermination de l'amplitude maximale du micro-relief.

La méthode employée consiste à adapter à un microscope métallographique un dispositif d'interférométrie différentielle [44] à deux ondes polarisées. Dans ces conditions on observe des franges en lumière blanche, avec une frange centrale noire. Si le dédoublement introduit par l'ensemble interféromètre-objectif est grand devant la périodicité des défauts, on peut estimer l'amplitude maximale e_m du microprofil. Cette condition est réalisée dans le cas des dépôts puisque la périodicité des défauts superficiels est de l'ordre de 1μ [45] et le dédoublement du dispositif est supérieur à 10μ . Une description plus détaillée de cette méthode a déjà été faite par ailleurs [23]. Nous rappellerons seulement

que l'on déduit e_m de la formule :

$$e_m = \frac{r}{i} \frac{\lambda}{2n}$$

où r est la demi-largeur de la frange noire,

i l'interfrange correspondant à la longueur d'onde moyenne λ ,

et n l'indice du milieu entourant la surface étudiée (l'air, pour toutes les mesures que nous avons faites) !

On déduit une valeur moyenne de e_m à partir de mesures réalisées en diverses régions de l'électrode au nombre de six ou sept.

Les valeurs de e_m mesurables par ce procédé s'échelonnent en principe jusqu'à 2900 Å, et pratiquement de 200 à 2000 ou 2500 Å. La mesure de e_m permet d'apprécier le nivellement microscopique N du dépôt : $\frac{\partial e_m}{\partial N} < 0$.

Préparation et observation de lames minces provenant des dépôts de nickel.

Nous avons également préparé quelques lames minces provenant de dépôts épais de nickel. Dans ce cas, le support est une plaque de laiton polie mécaniquement, comme les autres électrodes. Le dépôt se fait sur une surface de 2,25 cm² et a une épaisseur de 20 μ. Il est ensuite décollé par arrachement, et aminci électrolytiquement par dissolution anodique dans un mélange d'acide perchlorique (d = 1,60) 10 % en volume, et de butylcellosolve, sous une tension de 10,3 V. Les lames minces obtenues sont observées au microscope électronique sous une tension de 100 kv [46].

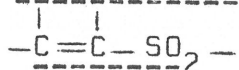
4 - CHOIX DES COMPOSES ORGANIQUES ETUDIES.

Les composés organiques connus pour leur action nivelante sur les dépôts électrolytiques de nickel sont innombrables [1]. Deux familles importantes de substances organiques ont été étudiées systématiquement au laboratoire [24] [25]. Il s'agit de sulfonates alcalins aromatiques, et de certains alcools non saturés. Compte tenu des résultats de ces travaux, nous en avons choisi quelques uns pour l'étude plus approfondie que nous nous proposons ici.

Alcools non saturés.

Parmi les alcools, l'importance attribuée au butyne-2 diol-1.4, dans les recherches, et dans la pratique, est très grande. Les travaux de ces dernières années ont permis de conclure que c'est la liaison acétylénique de la molécule qui est responsable de son activité [24] [25]. L'influence du degré de saturation de la molécule sur l'action de la substance a fait l'objet de nombreux travaux, c'est pourquoi nous avons étudié non seulement le butyne-2 diol-1.4, mais aussi ses dérivés éthyléniques (butène-2 diol-1.4cis) et saturé (butane diol-1.4). Il a semblé aussi que la fonction alcool ne joue pas un rôle important dans l'influence sur la structure du dépôt, aussi nous sommes-nous proposés de faire quelques recherches à propos d'un autre alcool acétylénique : le 2 butynol 1. Enfin, quoique moins facile d'emploi, un alcool acétylénique vrai, l'alcool propargylique a fait l'objet d'une série d'expériences.

Composés dont la molécule comporte l'enchaînement



Sous ce titre nous regroupons les sulfonates

aromatiques et la saccharine. En effet, il a été établi particulièrement grâce aux travaux de BROWN que cet enchaînement est à l'origine de l'activité de ces composés. L'importance qui leur est attribuée dans la littérature est remarquable. Or leur influence sur l'électrocrystallisation du nickel est mal connue ; on sait qu'ils améliorent les propriétés mécaniques des dépôts de nickel, lorsqu'on les utilise en synergie avec des alcools acétyléniques. Mais, utilisés seuls, ils n'ont qu'un faible effet sur le nivellement microscopique [25]. On pouvait donc supposer que ces substances affectaient d'autres paramètres. C'est pourquoi nous les avons étudiées.

Nous avons choisi le naphthalène trisulfonate de sodium, l'un des plus actifs parmi les sulfonates alcalins, et le benzènesulfonate de sodium. Tous deux ont un effet sur le nivellement dans une grande étendue de concentration, relativement aux autres composés de la même famille [25] !

Enfin il nous a paru intéressant de soumettre également la saccharine à cette étude plus fine que les études antérieures pour la comparer aux deux composés précédents.

Pureté et origine des composés organiques.

Ces composés ont été purifiés lorsqu'ils existent dans le commerce, ou préparés au laboratoire de chimie organique I.

Butyne-2 diol-1.4 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$

Fabrication BASF (Allemagne)

Purifié par distillation très rapide sous pression réduite

Eb. 132°C sous 5 mm Hg

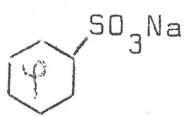
P. f. 58°C

Butène-2 diol-1.4 (cis) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
synthétisé par réduction du diol acétylénique,
correspondant sur catalyseur de Lindlar
Eb. 130°C sous 12 mm Hg

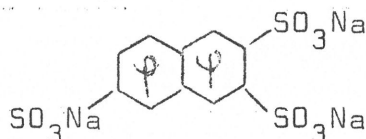
Butane diol-1.4 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
Fabrication Prolabo
Utilisé sans purification

Butyne-2 ol-1 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
Synthétisé par condensation de formaldéhyde
sur le magnésium du propyne
Eb. 48,5 - 49°C sous 13 mm Hg

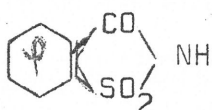
Alcool propargylique $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
Fabrication BASF - Séché sur CO_3K_2 et distillé
sous pression réduite.
Eb. 54°C sous 57 mm Hg
 $n_D^{20} = 1,4310$

Benzène sulfonate de sodium 
Prolabo

Naphtalène trisulfonate 1.3.6. de sodium



BASF

Saccharine : 

Prolabo

Dans le cas où le produit commercial était l'acide libre, il était neutralisé par la soude avant l'emploi!

C H A P I T R E III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - EXPERIENCES PRELIMINAIRES

A) RELATION ENTRE L'ETAT DE SURFACE DU SUPPORT ET L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL.

L'existence plus ou moins durable du phénomène d'épitaxie au cours de l'électrocrystallisation des dépôts a été rappelée au chapitre I. Il importe particulièrement d'y prêter attention dans le cas des dépôts de nickel sur support de cuivre, car ces métaux cristallisent tous deux dans le système cfc et les mailles de leurs réseaux diffèrent peu ; pris dans les mêmes conditions, $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$ et $a_{Cu} = 3,16 \text{ \AA}$, soit une différence relative de 2,5 %.

Il est donc nécessaire d'établir les conditions qui permettront d'étudier la structure propre du nickel, indépendamment du métal de base.

Préparation des supports

Nous opérons dans les conditions déterminées au cours des recherches antérieures [23] [24] [25] et formons les dépôts à partir de la solution de Watts également utilisée auparavant. Deux sortes de support sont employés, polis soit électrolytiquement, soit mécaniquement. Le polissage mécanique est décrit dans les méthodes expérimentales.

Les surfaces polies électrolytiquement sont d'abord préparées de la même manière, puis polies chimiquement à 25°C par immersions successives dans les deux bains suivants :

1er bain		2ème bain	
CH ₃ CO ₂ H	160 cm ³	CH ₃ CO ₂ H	160 cm ³
PO ₄ H ₃	40 cm ³	PO ₄ H ₃	40 cm ³
NO ₃ H	5 cm ³	NO ₃ H	28,6 cm ³

Enfin, on termine par un polissage électrolytique dans l'acide phosphorique de densité 1,39.

Nous avons observé les répliques de dépôts électrolytiques de nickel d'épaisseur croissante réalisés sur ces supports. Nous repérons l'épaisseur du dépôt d'après la durée de l'électrolyse. Des mesures préalables ont en effet montré que la vitesse du dépôt est de 0,4 μ par minute, à 3 A/dm² à quelques pour cent près. Cette précision est bien suffisante pour notre étude.

Dépôts sur supports polis électrolytiquement.

La figure a (planche I) présente une réplique provenant de l'échantillon poli électrolytiquement avant tout dépôt. Cette surface est lisse, elle présente des grains de dimensions assez irrégulières, nettement distincts!

PLANCHE I - LEGENDE

Dépôts de nickel obtenus à partir d'une solution de Watts
J = 3 A/dm² - Influence de l'épaisseur du dépôt

Dépôts sur supports en cuivre polis électrolytiquement

- a) surface de cuivre nue Réplique de carbone
- b) dépôt de 0,4 μ d'épaisseur "
- c) dépôt de 10 μ d'épaisseur "

Dépôts sur supports de cuivre polis mécaniquement

- d) surface de cuivre nue Réplique de carbone
- d) dépôt de 0,4 μ d'épaisseur "
- e) dépôt de 2 μ d'épaisseur "

Nous avons observé des répliques des surfaces de dépôts de 0,4 - 2 - 4,8 - 10 - 16 et 28 μ d'épaisseur réalisés sur de tels supports. La figure b (planche I) correspond à un dépôt de 0,4 μ . On voit la formation de petits cristaux d'orientation nettement différente suivant le grain sur lequel ils prennent naissance. Puis ces cristaux grossissent et forment des pyramides puis des reliefs allongés (4,8 μ), mais les zones d'orientation différente subsistent nettement jusqu'à 10 μ , comme le montre la figure c (planche I). Elles ne disparaissent vraiment qu'à 28 μ d'épaisseur. La structure superficielle est alors assez irrégulière, mais uniforme dans son ensemble.

L'influence de l'orientation du cuivre sous-jacent se prolonge donc très avant dans l'épaisseur du dépôt ; la structure du nickel déposé ne s'en dégage qu'aux environs de 28 μ . L'élimination de l'épitaxie paraît dans ce cas assez délicate. Il en va tout autrement lorsque le support est poli mécaniquement.

Dépôts sur supports polis mécaniquement.

La surface de l'électrode est alors préparée selon le procédé indiqué au chapitre II. La structure superficielle est totalement désorganisée comme le montre la figure d (planche I) qui correspond à la surface de cuivre nue. Le nickel cristallise finement au début : figure e (planche I) qui correspond à une épaisseur de 0,4 μ . Dès que l'épaisseur du dépôt atteint 2 μ , les rayures dues au polissage mécanique sont complètement masquées, et la surface est uniforme figure f (planche I - 2 μ). La cristallisation se fait en forme de petites pyramides ; à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente, elles croissent et s'allongent en forme de toits. De 4,8 à 16 μ d'épaisseur, nous avons constaté que la

surface du dépôt garde la même structure: grains assez gros de forme et de taille assez régulières, reliefs allongés, avec une direction d'allongement répartie au hasard. La figure b (planche II) montre cet aspect, pour un dépôt de 10μ , réalisé avec la densité de courant de 3 A/dm^2 .

Ces observations prouvent que le nickel croît dès le début au hasard, sur la surface polie mécaniquement, car il n'y a pas alors de réseau cristallin organisé susceptible de conduire sa croissance. A mesure que l'épaisseur de la couche augmente, le nickel présente alors une structure qui ne dépend plus que des conditions de l'électrolyse.

Conséquences.

L'emploi des supports polis mécaniquement est donc indiqué pour notre travail, puisque nous cherchons à éliminer l'influence du cuivre, de façon à étudier correctement celle des autres facteurs. Nous utiliserons des dépôts d'une épaisseur d'environ 10μ , puisque la structure superficielle est alors la même dans un large intervalle de part et d'autre de cette valeur.

Il est remarquable que cette étude nous amène à reprendre des conditions identiques à celles trouvées valables à l'aide d'autres critères au cours des recherches antérieures [24] [25]. Ces expériences ont été accomplies à l'aide de la solution de Watts elle-même, et l'on pourrait objecter que lorsque des produits d'addition y sont introduits, les conditions choisies ne sont plus les meilleures. Mais nous avons rappelé (chapitre I) que la présence des adjuvants, lorsqu'ils ont une action sur la structure, favorise son accession à un stade de croissance in-

dépendant. Nous nous sommes placés dans le cas le plus défavorable, les conditions choisies sont donc valables à fortiori dans les autres cas.

B) INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LA STRUCTURE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE DU NICKEL.

Nous avons étudié l'évolution de la structure superficielle des dépôts provenant de la solution de Watts dans un intervalle de densité de courant allant de 0,5 à 9 A/dm². Tous ces dépôts étant mats, on ne peut les distinguer entre eux par des mesures de nivellement, en interférométrie différentielle.

Résultats.

Les figures a, b, c (planche II) correspondent respectivement aux densités de courant 1, 3 et 9 A/dm². On constate que la structure la plus régulière se forme à 3 A/dm². Aux faibles densités de courant la croissance est encore ordonnée, avec formation de pyramides de taille assez inégale. Au contraire, aux densités de courant élevées la croissance est plus désordonnée. L'évolution des formes superficielles est progressive entre les trois valeurs de J pour lesquelles nous présentons les micrographies.

Sur la figure f (planche II) nous voyons une micrographie d'un dépôt réalisé à 3 A/dm², aminci, et observé par transparence. Cette micrographie correspond à la réplique de surface de la figure b de la même planche.

PLANCHE II. LEGENDE

Dépôts de nickel obtenus à partir d'une solution de Watts :
Influence du pH et de la densité de courant J :

a)	$J = 1 \text{ A/dm}^2$	pH = 4,5	Réplique de carbone
b)	$J = 3 \text{ A/dm}^2$	"	"
c)	$J = 9 \text{ A/dm}^2$	"	"
d)	pH = 4	$J = 3 \text{ A/dm}^2$	"
e)	pH = 5,5	"	"
f)	pH = 4,5	$J = 3 \text{ A/dm}^2$	Lame mince

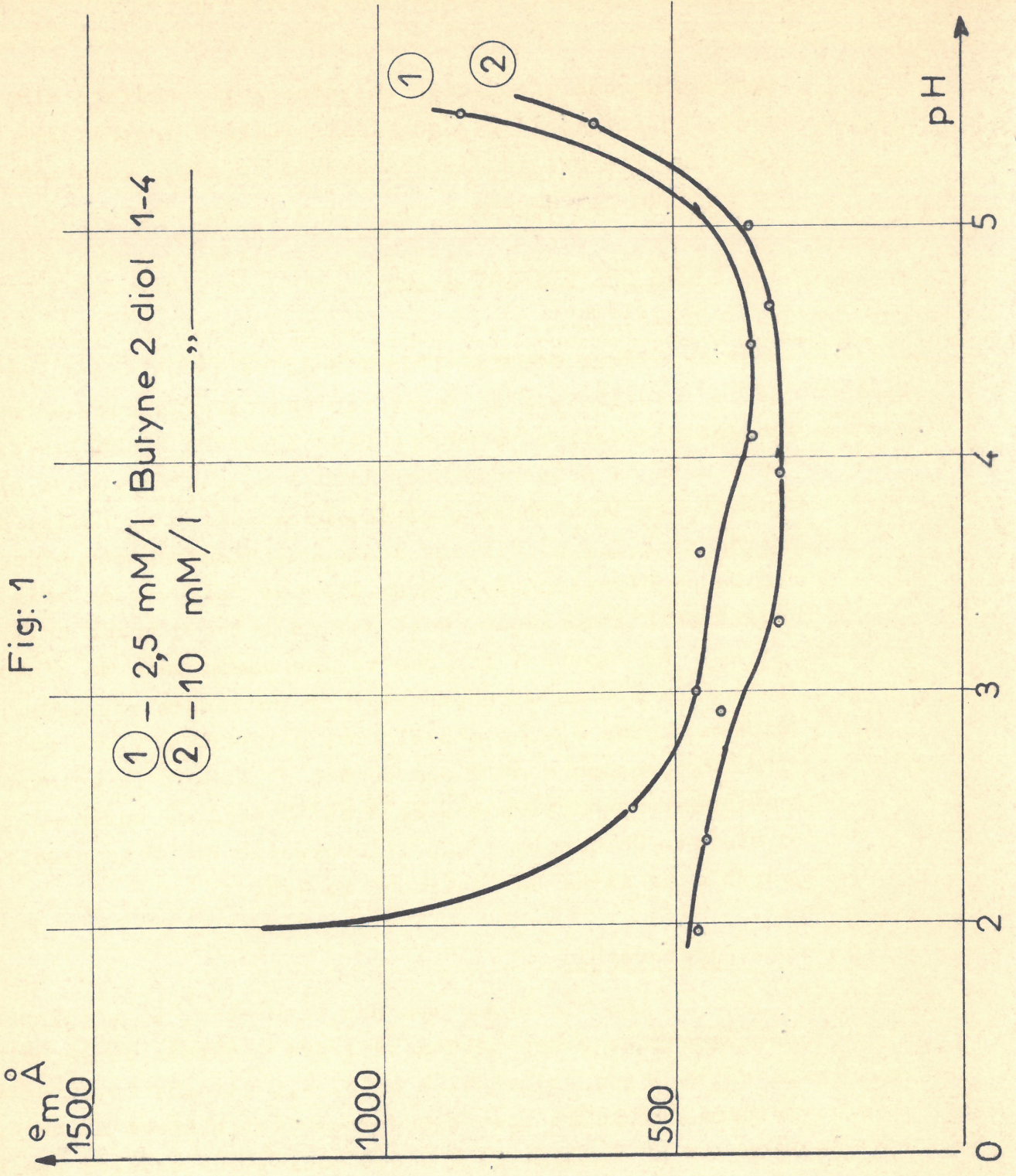
Interprétation

La densité de courant correspond à la vitesse de décharge des ions sur la cathode. Faible, elle favorise la formation de pyramides, aux faces stratifiées, correspondant à une cristallisation lente ; élevée, elle provoque un dépôt plus précipité, et l'empilement perd sa symétrie. L'influence de la densité de courant est très sensible, et caractéristique, sur le mode de cristallisation du nickel, et la microgéométrie de la surface qui en résulte. C'est pourquoi nous étudierons dans plusieurs cas son effet sur les dépôts réalisés en présence d'adjuvants.

C) INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION DE WATTS.

Il ne s'agit ici que de quelques essais destinés à vérifier si certaines caractéristiques de la solution de Watts, pH, et proportion de chlorure sont, vis à vis de l'état de surface comme vis à vis des autres critères, les plus favorables à la régularité du dépôt, et, en pré-

Fig: 1



sence d'agents d'addition entraînent le meilleur nivellement. En effet, l'on a considéré jusqu'à présent les dépôts qui étaient réalisés à partir de cette solution comme état de référence.

1°) Etude en fonction du pH

Nivellement

Pour étudier l'influence de la valeur du pH de la solution sur le dépôt par son nivellement, on est obligé d'opérer en présence d'un adjuvant sinon les dépôts mats ne peuvent donner lieu à aucune mesure de nivellement par la méthode choisie. La solution de Watts, préparée dans les conditions indiquées précédemment, présente un pH d'environ 3,5. Nous l'avons fait varier soit par addition d'ammoniaque, soit par addition d'acide chlorhydrique

La figure 1 représente les variations de l'amplitude maximale du microprofil (e_m) de dépôts réalisés toutes choses égales d'ailleurs, à divers pH. Les courbes 1 et 2 correspondent à des dépôts provenant de solutions contenant respectivement 2, 5 et 10 mM/l de butyne-2 diol-1.4. On constate que l'intervalle de pH le plus favorable se situe aux environs de 4,5.

Topographie

Les micrographies des figures d, b, e (planche II) correspondent à des dépôts réalisés à partir de la solution de Watts, sans adjuvant, à pH 4, 4,5 et 5,5. La structure la plus régulière correspond incontestablement au pH 4,5. Pour des pH variant de 2 à 5,5 nous avons observé une évolution régulière de la structure superficielle de part et d'autre de la valeur 4,5. On remarque que la structure

évolue plus rapidement du côté des pH inférieurs à 4,5.

L'observation des répliques de surfaces de dépôts obtenus à partir de la solution de Watts additionnée de 2,5 mM/l de butyne-2 diol-1.4, aux même pH que précédemment conduit à la même conclusion : le pH 4,5 est le plus favorable à la régularité du dépôt. De plus, la taille des reliefs croît lorsque le pH s'écarte de cette valeur, ce qui confirme les mesures statistiques d'amplitude maximale du microrelief, et permet d'affirmer que l'action du butyne-2 diol-1.4 sur la structure du dépôt est optimale à pH 4,5.

2°) Teneur en chlorure de la solution électrolytique.

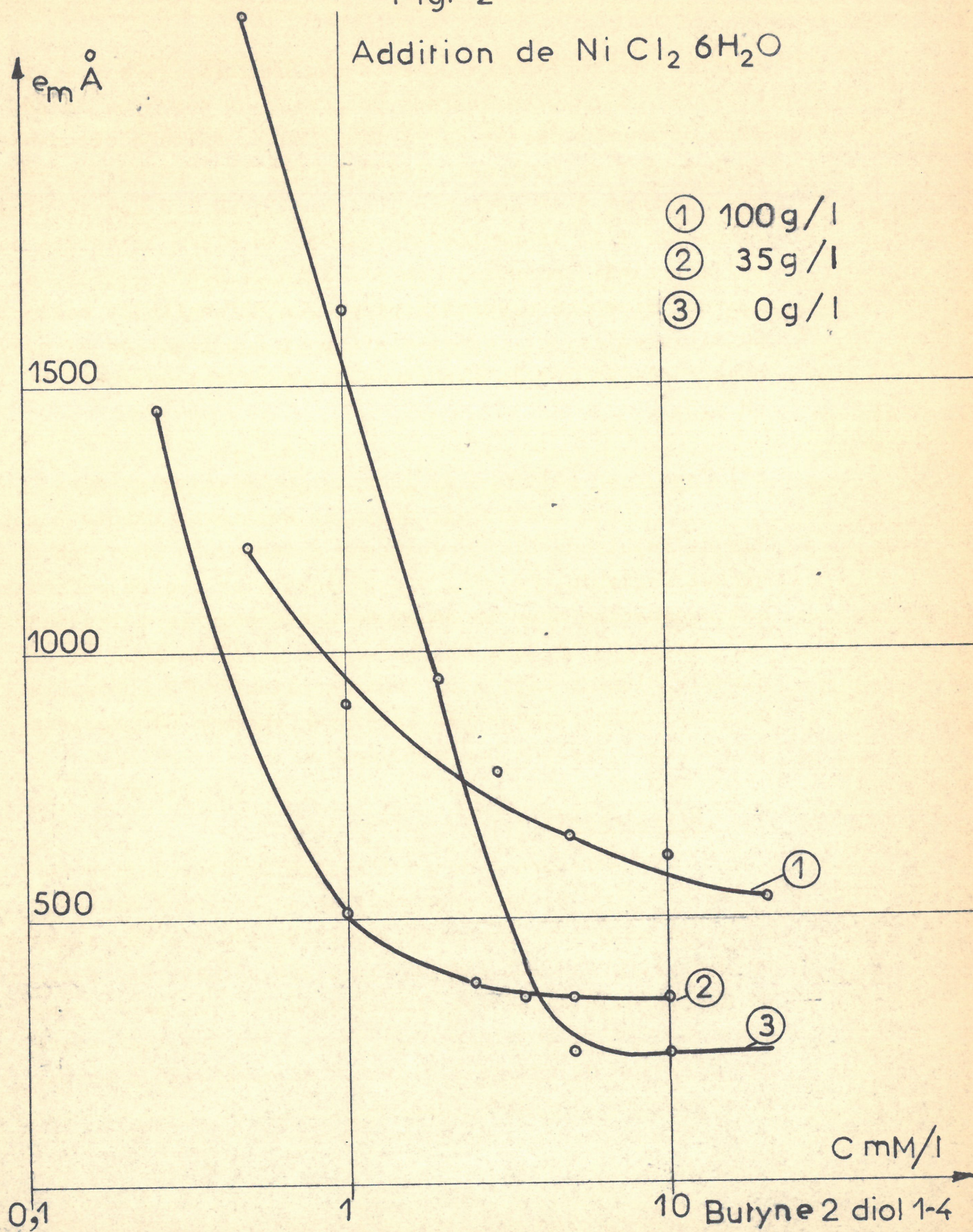
Nous avons fait quelques essais de dépôts à partir de solutions électrolytiques à teneur en chlorure de nickel variable. On sait depuis longtemps que sa présence est nécessaire pour le dépôt en anode soluble : les ions Cl^- attaquent l'anode et permettent la libération d'ions nickel. D'autre part nous avons constaté qu'à concentration en ions nickel constante, la teneur en ions Cl^- modifie le pouvoir nivelant des adjuvants.

Nivellement

La figure 2 donne l'allure de l'évolution de e_m en fonction de la concentration en butyne-2 diol-1.4 dans des solutions contenant 0 -35 et 100 g/l de chlorure de nickel. Le nivellement optimal est obtenu en l'absence de chlorure. A 35 g/l de chlorure de nickel, le nivellement est légèrement moins bon, mais l'on remarque alors que l'action du butyne-2 diol-1.4 se manifeste à partir de concentrations plus faibles.

Fig: 2

Addition de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Topographie

Nous avons observé la structure superficielle de dépôts de nickel provenant de la solution à 0 - 35 et 100 g/l de chlorure de nickel, d'une part sans addition, et d'autre part en présence de 2,5 mM/l de butyne-2 diol-1.4. Avec ou sans adjuvant, son évolution, lorsque la proportion de chlorure varie conduit aux mêmes conclusions: la structure du dépôt est modifiée sensiblement par la variation de la concentration en chlorure de nickel. Très irrégulière en l'absence de chlorure, elle devient progressivement plus régulière, jusqu'à une concentration de 35 g/l environ, et ensuite elle garde sensiblement les mêmes caractères.

De ces quelques résultats nous pouvons déduire que le choix de la concentration à 35 g/l de chlorure de nickel dans la solution de Watts s'avère judicieuse. La concentration est suffisante pour que le nickel cristallise régulièrement et assez faible pour permettre à l'adjuvant d'agir sur le nivellement.

3°) Remarques.

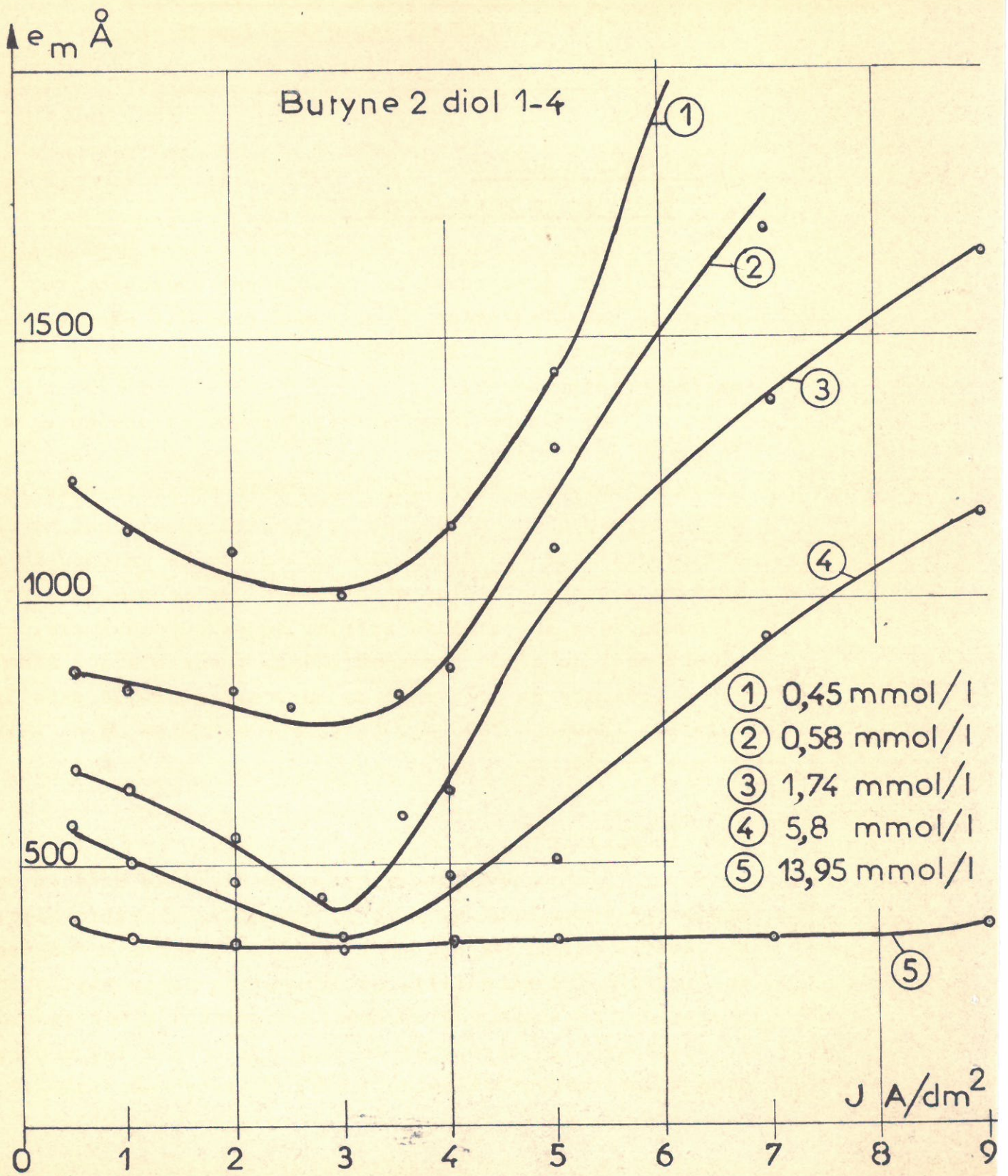
Une étude plus détaillée de la solution de Watts serait utile pour déterminer le rôle exact de ses constituants. L'acide borique, en particulier, joue le rôle de tampon, mais il n'est pas exclu qu'il favorise la formation de complexes dans la solution. Il faudrait pour éclaircir ce point étudier des dépôts électrolytiques obtenus à partir de la solution dont le pH serait fixé à la même valeur, à l'aide d'un autre tampon. Il serait très intéressant d'utiliser une méthode décrite récemment, qui permet de fixer la concentration en ions H^+ de l'électro-

lyte grâce à un montage potentiostatique [47]. Ce n'est pas le but de notre travail. Nous avons seulement constaté que les conditions fixées auparavant plus ou moins empiriquement permettent une étude valable puisqu'elles correspondent effectivement aux conditions optimales de régularité et de reproductibilité en ce qui concerne la structure superficielle du dépôt électrolytique de nickel.

L'ensemble des expériences que nous venons de décrire nous permet de définir un état de référence. Par rapport à cet état, nous allons étudier les variations de la structure du nickel déposé électrolytiquement en présence des adjuvants. Les seules variables considérées seront la concentration en adjuvant et la densité de courant. L'état de référence est illustré par la figure b (planche II) - cette micrographie correspond à la surface du dépôt de nickel obtenu à partir de la solution de Watts pure, à 3 A/dm^2 , et par les figures a et c de la même planche, qui correspondent à 1 et 9 A/dm^2 .

De plus, nous avons remarqué, au cours des recherches préliminaires le lien qui existe entre la structure superficielle des dépôts de nickel réalisés en présence de butyne-2 diol-1.4 et le nivellement microscopique de mêmes dépôts. Ce lien n'est évidemment pas fortuit : si l'observation des répliques fournit des informations détaillées sur la surface, les mesures de nivellement, elles, permettent d'obtenir facilement une donnée quantitative en rapport avec les informations concernant la topographie de la surface. C'est pourquoi nous avons fait ces mesures dans certains cas pour compléter les travaux antérieurs, et nous les rappellerons à propos de chaque partie de notre travail.

Fig: 3



2 - INFLUENCE DE L'ADDITION DE
QUELQUES ALCOOLS

A) BUTYNE-2 DIOL-1.4

Nivellement microscopique

Nous rappelons, bien qu'ils soient déjà connus, les résultats concernant le nivellement microscopique provoqué par l'addition de butyne-2 diol-1.4 dans la solution de Watts, car ils constituent un élément de comparaison intéressant.

La figure 3 représente les variations de e_m en fonction de la densité de courant, à diverses concentrations en butyne-2 diol-1.4. Jusqu'à 15 mM/l, le nivellement microscopique dépend de la densité de courant et il est le meilleur à 3 A/dm². Au-delà de cette valeur, la densité de courant n'a plus d'influence sur le nivellement microscopique qui a alors atteint sa valeur maximale. Le nivellement du dépôt commence à être mesurable à 3 A/dm² et en présence de 0,25 mM/l de butyne-2 diol-1.4 dans la solution (environ 2000 Å). La valeur minimale de e_m atteinte est 350 Å.

Topographie

L'introduction du butyne-2 diol-1.4 dans la solution transforme sensiblement la structure superficielle du dépôt à partir de 0,2 mM/l à 3 A/dm², comme le montre la figure a (planche III). La diminution de la taille des grains, alors seulement amorcée, s'accroît à mesure que la concentration augmente; la fig. b (planche III), correspond à une concentration de 1 mM/l de butyne-2 diol-1.4.

PLANCHE III - LEGENDE

Dépôts de nickel provenant de la solution de Watts après
addition de butyne-2 diol-1.4

a) C = 0,2 mM/l	J = 3 A/dm ²	Réplique de carbone
b) C = 1 mM/l	"	"
c) C = 2,5 mM/l	"	"
d) J = 1 A/dm ²	C = 1 mM/l	"
e) J = 9 A/dm ²	"	"
f) J = 3 A/dm ²	C = 0,1 mM/l	Lame mince

dans la solution, et un dépôt réalisé avec une densité de courant de 3 A/dm². Puis la surface finit par présenter une granulation très fine. La figure c (planche III) (2,5 mM/l - 3 A/dm²) correspond à un dépôt dont le nivellement microscopique est évalué à 350 Å. La caractéristique principale de cette évolution est que malgré la diminution de leur taille, les grains gardent un aspect régulièrement cristallisé, et une même répartition statistique des dénivellations qu'en l'absence de butyne-2 diol-1.4 [51].

Aux faibles densités de courant, la microgéométrie de la surface évolue rapidement vers un aspect analogue à celui que l'on observe à 3 A/dm², quand la concentration croît. Aux fortes densités de courant la surface conserve son caractère à reliefs larges, mais ceux-ci s'aplatissent progressivement en plateaux séparés par des crevasse, puis à très forte concentration, la surface est finalement identique aux autres c'est-à-dire finement granulée. Les figures d, b, et e de la planche III illustrent bien cette évolution différente : elles correspondent à des dépôts réalisés en présence de 1 mM/l de butyne-2 diol-1.4

respectivement à 1 - 3 et 9 A/dm². Il est remarquable que la diminution moins marquée de la taille des grains, aux fortes densités de courant se traduit aussi dans les mesures de nivellement microscopique ; on obtient des valeurs de e_m beaucoup plus élevées aux fortes densités de courant (figure 3)

Lames minces

L'observation de lames minces de nickel provenant de tels dépôts montre que la présence du butyne-2 diol-1.4 amène de nombreuses dislocations dans le réseau. La figure f (planche III) représente une lame mince de nickel déposé en présence seulement de 0,2 mM/l de butyne-2 diol-1.4. On observe bien la diminution de la taille des grains et l'apparition des défauts de réseau, en la comparant avec la figure f (planche II). A titre d'exemple, on a pu évaluer la densité de dislocations à 10^{11} par cm² pour une densité de courant de 3 A/dm² et une concentration de 2,5 mM/l en butyne-2 diol-1.4, alors que sur une lame mince provenant d'un dépôt obtenu à partir de la solution de Watts pure on en compte environ 10^9 /cm² [46] !

En résumé, le butyne-2 diol-1.4 modifie la structure du dépôt de nickel d'autant plus que sa concentration est grande, et que la densité de courant est voisine de 3 A/dm², ce qui coïncide parfaitement avec les résultats des mesures de nivellement.

L'observation des répliques permet de déceler l'influence du butyne-2 diol-1.4 à plus faible concentration que ne le permettaient les mesures de nivellement. L'examen par transparence de lames minces de nickel est encore plus sensible.

Enfin l'action du butyne-2 diol-1.4 est caractérisée par :

- une diminution de la taille des grains
- la conservation de leur forme
- l'apparition de dislocations supplémentaires dans le réseau, et dont la densité augmente très rapidement avec la concentration.

B) BUTENE-2 DIOL-1.4 CIS, ET BUTANE-DIOL 1.4

Comme nous l'avons déjà signalé ces deux dérivés ont retenu notre attention car ce sont le dérivé éthylénique, et le dérivé saturé du butyne-2 diol-1.4. Or l'activité des alcools a pu être rattachée à la non saturation de leur molécule [25]. Il s'agit donc ici d'une comparaison.

Nivellement

L'étude du nivellement qu'ils produisent a conduit aux conclusions suivantes :
Le butène-2 diol-1.4 cis a un effet de nivellement sensible sur le dépôt à partir de 1,5 mM/l, et la valeur minimale de e_m atteinte en sa présence est d'environ 600 Å, comme on peut le voir sur la figure 4. L'effet des variations de la densité de courant sur le nivellement est du même type qu'en présence de butyne-2 diol-1.4.

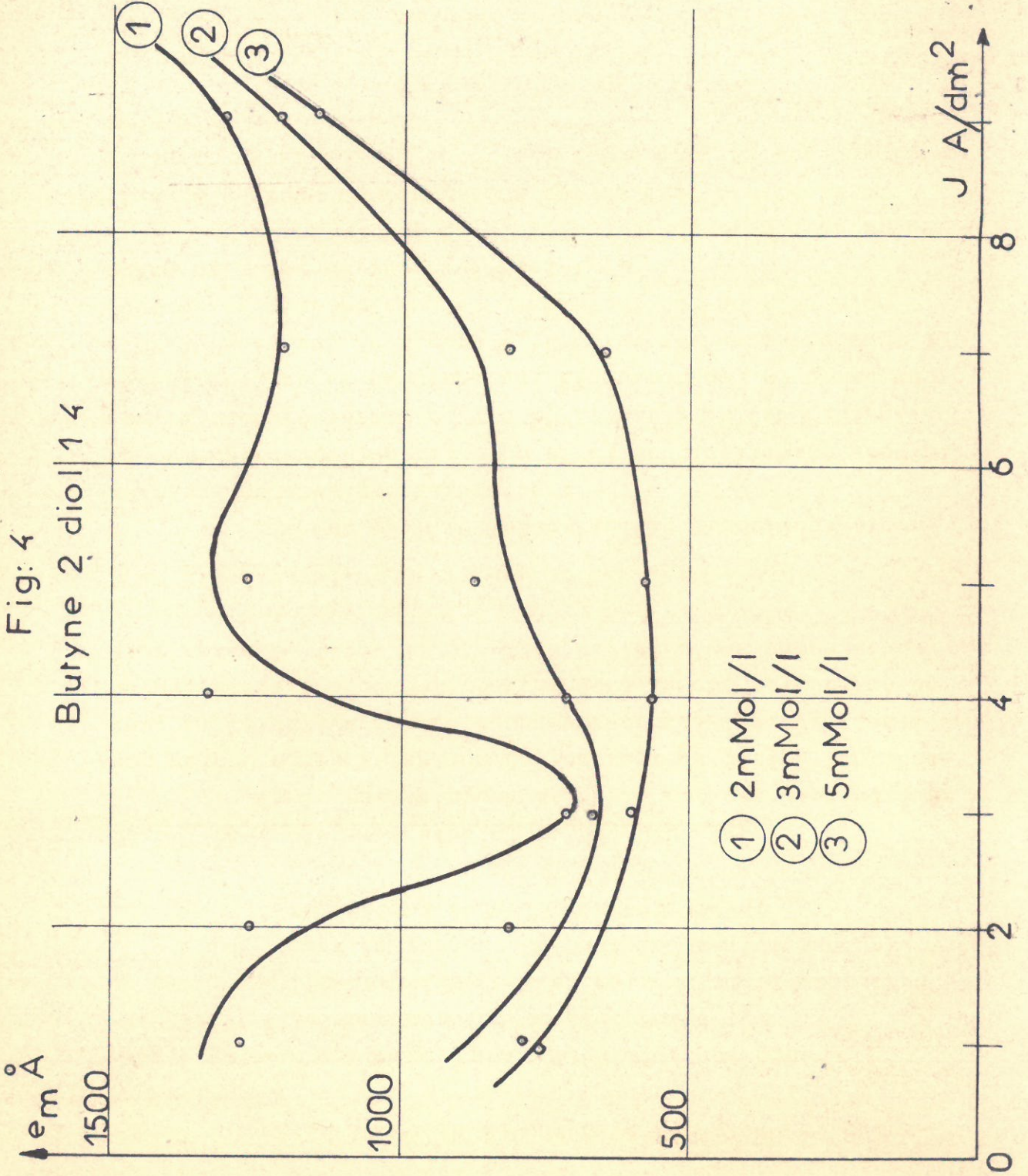
Quant au butane diol, sa présence dans la solution, à quelque concentration que ce soit n'affecte ni l'aspect extérieur du dépôt qui reste mat, ni son nivellement microscopique.

Topographie

Nous avons observé les répliques de surfaces des

Fig: 4

Butyne 2 diol 1 4



mêmes dépôts obtenus à 3 A/dm^2 en faisant croître progressivement la concentration en butène-2 diol-1.4. Comme le montre la figure a (planche IV), il n'apparaît de changement sensible qu'à partir d'une concentration de $0,6 \text{ mM/l}$. Puis à mesure que la concentration augmente, la taille des grains décroît jusqu'à produire une structure finement granulée. L'action du butène-2 diol-1.4 est exactement de même espèce que celle du butyne-2 diol-1.4. La seule différence est que sa présence à concentration égale donne lieu à un effet moins important. Pour obtenir un même aspect superficiel du dépôt, on doit en ajouter davantage dans la solution électrolytique.

Le butane-diol 1.4, lui, n'introduit qu'une légère irrégularité dans la structure superficielle, et seulement à 25 mM/l , et à 3 A/dm^2 . Jusqu'à 20 mM/l sa présence n'introduit aucun changement.

Ces observations confirment l'hypothèse selon laquelle l'activité des alcools étudiés est due à la non-saturation de la molécule. En effet, le dérivé acétylénique agit sur la structure du dépôt à partir de concentrations plus faibles que le dérivé éthylénique. Cependant tous deux peuvent permettre de réaliser des dépôts ayant la même structure. Ceci prouve une étroite parenté entre leurs modes d'action sur l'électrocristallisation du nickel, qu'il s'agisse de la topographie ou de la structure interne. On a en effet montré que le butène-2 diol-1.4 augmente la densité de dislocation des dépôts. Quant au dérivé saturé, il est tout à fait inactif [57].

C) BUTYNE-2 OL-1 ET ALCOOL PROPARGYLIQUE

Dans le cadre de l'étude des alcools acétyléniques

nous avons également examiné quelques répliques de dépôts provenant de la solution de Watts additionnée de butyne-2 ol-1 ou d'alcool propargylique. L'intérêt de cette étude vient de ce que la molécule du butyne-2 ol-1 ne diffère de celle du butyne-2 diol-1.4 que par le nombre de fonctions alcool. L'alcool propargylique, lui, comporte une liaison acétylénique vraie; les études antérieures [25] ont montré que sa présence dans la solution permet d'obtenir un nivellement encore meilleur que celui obtenu avec le butyne-2 diol-1.4 ($e_m = 300 \text{ \AA}$). Ce fait a été attribué à la nature différente de la triple liaison.

1°) Butyne-2_ol-1

Nivellement

Du point de vue du nivellement le butyne-2 ol-1 est presque aussi actif que le butyne-2 diol-1.4. Son action est sensible par l'interférométrie à partir de 0,5 mM/l, à 3 A/dm², et, comme on le voit sur la figure 5, la valeur minimale de l'amplitude du microrelief qu'il produit est d'environ 550 Å. Les modifications du nivellement lorsque la densité de courant varie, à même concentration ont également la même allure.

PLANCHE IV - LEGENDE

Dépôts provenant de la solution de Watts après addition d'alcools non saturés.

- | | | | |
|-------------------------|------------|-----------------------|---------------------|
| a) Butène-2 diol-1.4 | C=0,6 mM/l | J=3 A/dm ² | Réplique de carbone |
| b) Butène-2 ol-1 | C=0,4 mM/l | " | " |
| c) Alcool propargylique | C=0,5 mM/l | " | " |

Dépôts provenant de la solution de Watts après addition de benzène sulfonate de sodium.

- | | | | |
|------------------------------|----------|--|---------------------|
| d) J = 0,5 A/dm ² | C=3 mM/l | | Réplique de carbone |
| e) J = 3 A/dm ² | " | | " |
| f) J = 9 A/dm ² | " | | " |

Structure superficielle

Les répliques correspondant à des dépôts réalisés à 3 A/dm^2 , en présence de butyne-2 ol-1, en concentration croissante ont exactement le même aspect que celles des dépôts réalisés en présence du butyne-2 diol-1.4 dans des conditions identiques. A titre d'exemple, la figure b (planche IV) montre l'aspect de la surface d'un dépôt pour lequel $C = 0,4 \text{ mM/l}$ et $J = 3 \text{ A/dm}^2$. Toutes les caractéristiques de l'action du butyne-2 diol-1.4 se retrouvent ici. Cependant l'état des dépôts est nettement moins bon : la surface est souvent piquée, ou présente un halo vers le bord de l'électrode. A des concentrations supérieures à 5 mM/l , toute observation, en microscopie optique ou électronique devient impossible.

2°) Alcool propargylique

Structure superficielle

Quelques essais réalisés à une densité de courant de 3 A/dm^2 , à plusieurs concentrations, nous ont permis de constater que la structure superficielle des dépôts a encore une fois les mêmes caractères que lorsque l'on ajoute du butyne-2 diol-1.4 à la solution de Watts. La figure c (planche IV) qui correspond à une addition de $0,5 \text{ mM/l}$ d'alcool propargylique en témoigne. On remarque, ce qui est en accord avec les mesures de nivellement, que la taille des grains est plus réduite que pour une même concentration en butyne-2 diol-1.4. L'étude ne pouvait guère être poussée plus loin car dès que l'on atteint une concentration un peu forte, le dépôt, très brillant, s'écaille et n'adhère plus à la cathode sur toute sa surface.

Signalons enfin que le butyne-2 ol-1 et l'alcool

propargylique , introduits dans la solution de Watts, entraînent une augmentation de la densité de dislocations des dépôts de nickel [57]

3°) Récapitulation

Les résultats obtenus dans ce chapitre confirment l'hypothèse émise auparavant [25] d'après laquelle l'activité des alcools étudiés est due à la non-saturation de leur molécule. On remarque une influence légèrement plus marquée des alcools acétyléniques par rapport aux éthyléniques, et de l'acétylénique vrai sur les autres. De plus, la fonction alcool semble bien ne jouer qu'un rôle de solubilisation de la molécule organique dans la solution électrolytique, puisque son accumulation sur un même squelette hydrocarboné ne modifie par l'activité de la molécule.

Enfin, il est particulièrement intéressant de constater que tous les alcools non saturés ont des effets analogues sur la structure des dépôts de nickel réalisés en leur présence. Leur caractère commun est de provoquer une diminution de la taille et de la hauteur des grains, tout en conservant la forme des facettes cristallines ; de plus ils favorisent la formation de nombreux défauts de réseau, en particulier de dislocations.

Fig: 6

Benzène sulfonate de sodium

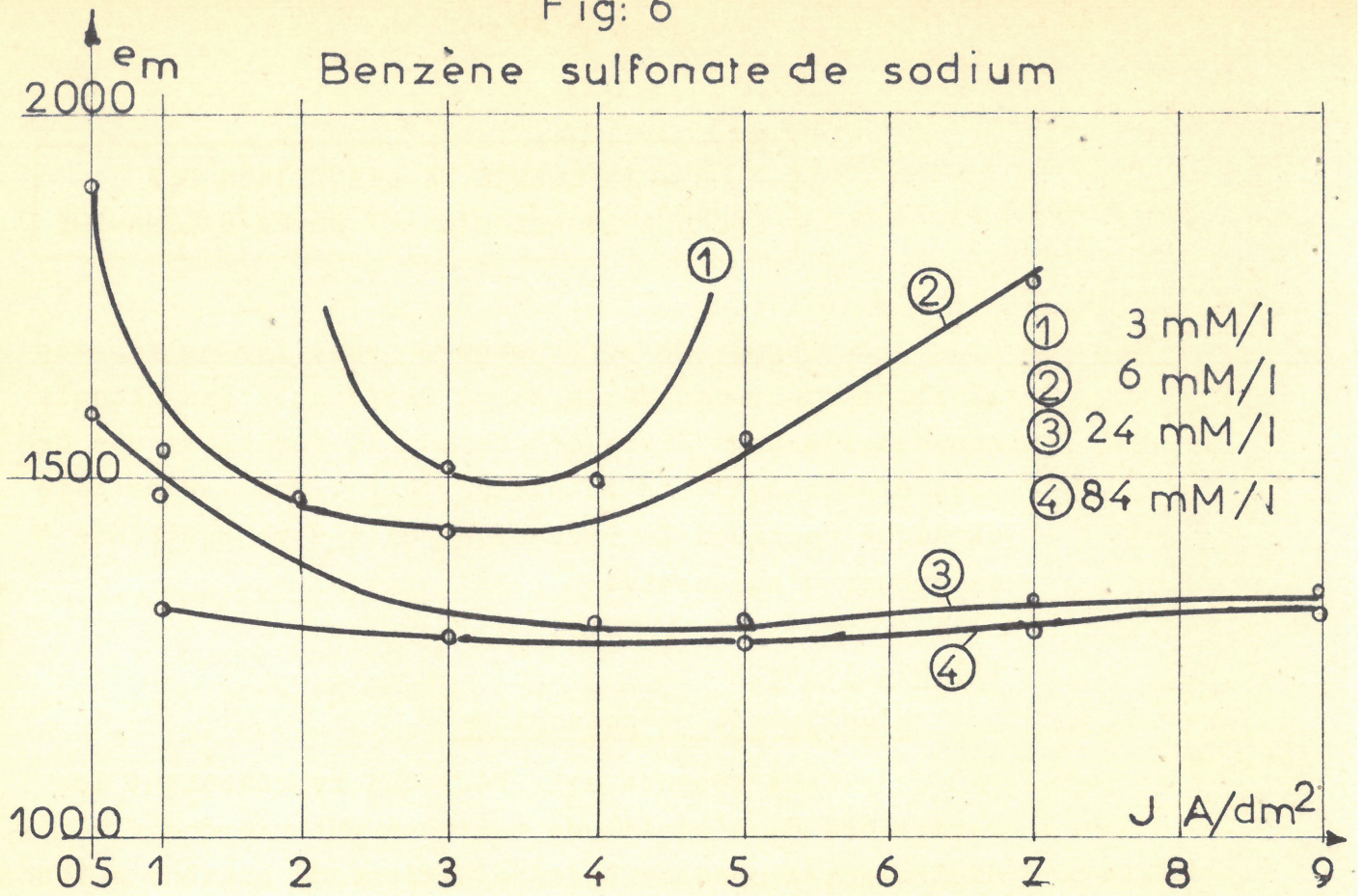
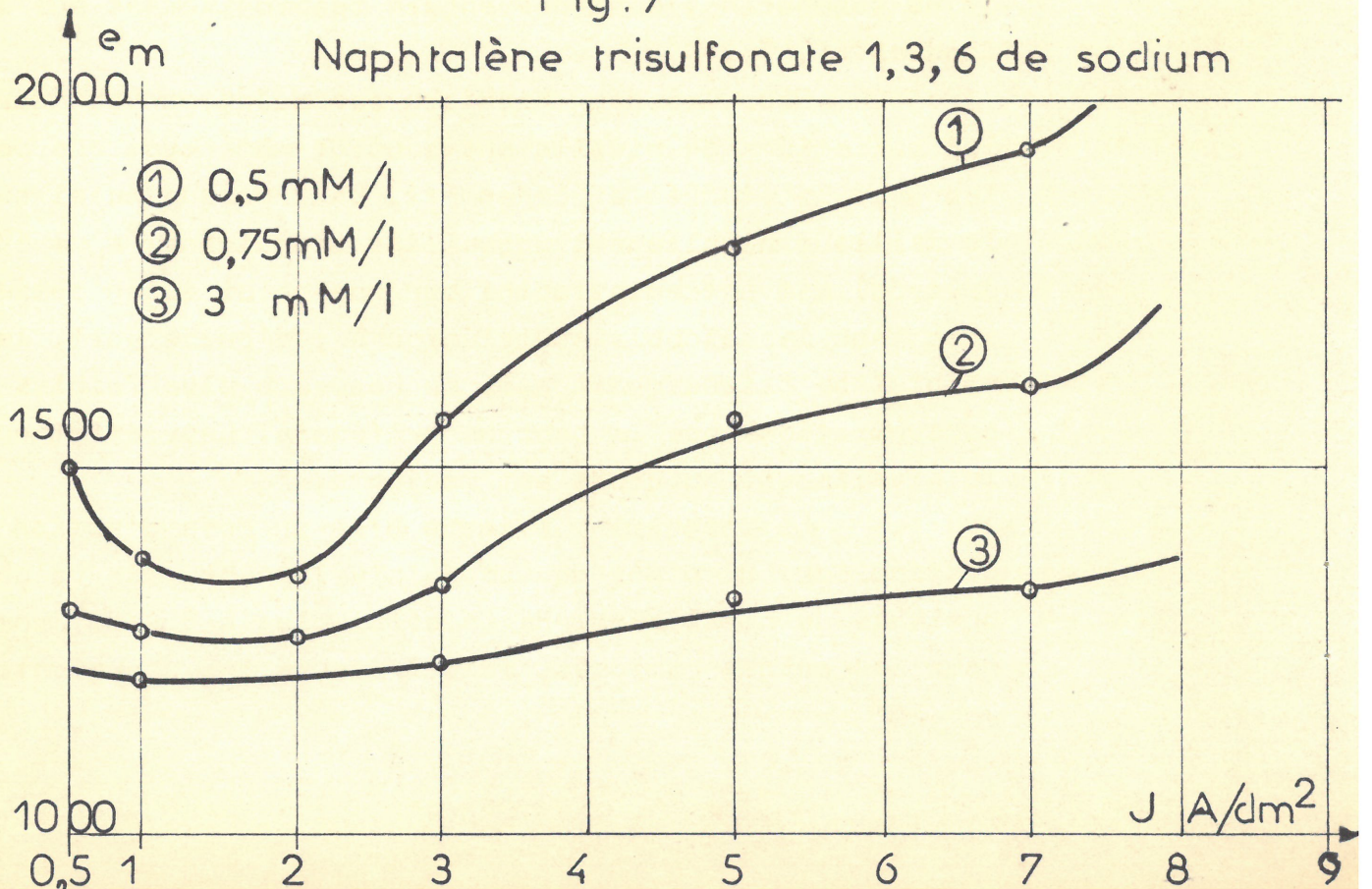


Fig: 7

Naphtalène trisulfonate 1,3,6 de sodium



3 - INFLUENCE DE L'ADDITION DES
SULFONATES ALCALINS ET DE LA SACCHARINE

Depuis de nombreuses années, les sulfonates alcalins sont considérés comme différents des alcools non saturés dans leurs effets sur la formation des dépôts électrolytiques de nickel [43]. Nous avons déjà expliqué pourquoi la saccharine doit être rattachée à ce groupe d'adjuvants.

1°) Résultats.

Nivellement microscopique

Les courbes $e_m = f(J)$ qui représentent les variations de l'amplitude maximale du microprofil des dépôts correspondant à des additions de benzène sulfonate de sodium, de naphthalène trisulfonate 1.3.6 de sodium et de saccharine, sont présentées respectivement sur les figures 6, 7, 8.

Pour les deux premiers composés, on voit que les variations du nivellement sont de même type que pour les alcools étudiés précédemment. On remarque aussi que le meilleur nivellement auquel ils conduisent ($e_m = 1200 \text{ \AA}$ environ) est nettement moins bon que celui qu'on obtient avec tous les alcools acétyléniques ; d'autre part, le naphthalène trisulfonate agit en beaucoup plus faibles concentrations que le benzène sulfonate. Leur effet sur le nivellement du dépôt est médiocre.

La saccharine (figure 8) a un mode d'action très particulier, du point de vue du nivellement : la valeur optimale du nivellement ne se situe plus à 3 A/dm^2 comme pour les autres composés, mais à mesure que J augmente

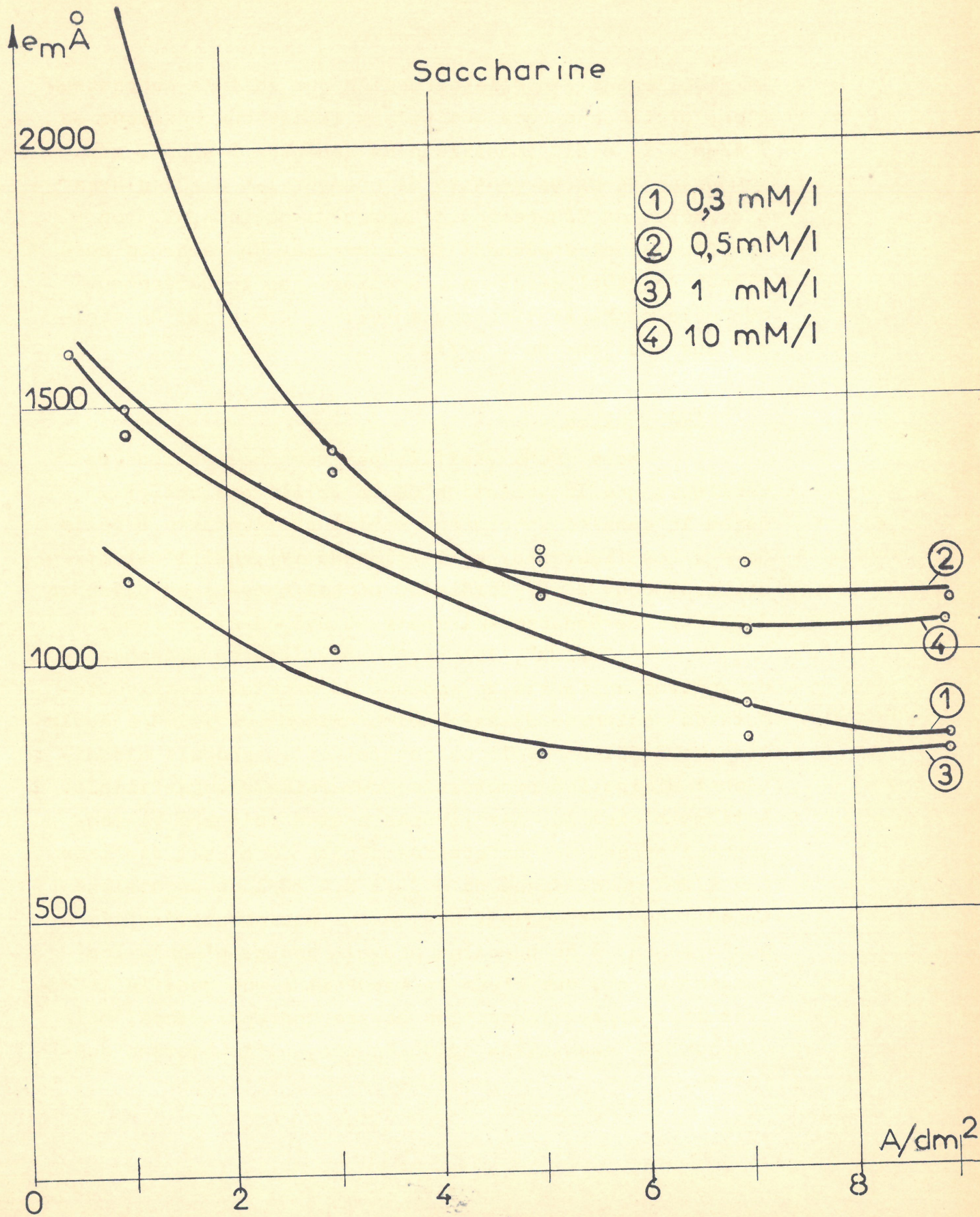
le nivellement s'améliore, quelle que soit la concentration, et il tend vers une valeur limite aux environs de 7 A/dm^2 . Il était impossible de dépasser 9 A/dm^2 , car au-dessus de cette densité de courant les piqûres dues à un début de dégagement d'hydrogène deviennent trop nombreuses, et empêchent toute mesure. On remarque aussi que le nivellement ne s'améliore pas régulièrement quand la concentration augmente : e_m passe par un minimum aux environs de 1 mM/l .

Topographie

Nous avons vérifié, par des observations de répliques que la variation de la taille des reliefs, quand la densité de courant varie, est conforme à celle de e_m . Les figures d, e, f (planche IV), qui l'illustrent, correspondent à des dépôts de nickel obtenus en présence de 3 mM/l de benzène sulfonate, à $0,5$, 3 et 9 A/dm^2 .

A 3 A/dm^2 , les dépôts réalisés en présence de benzène sulfonate de sodium, de naphthalène trisulfonate de sodium ou de saccharine présentent la même évolution en fonction de la concentration en produit d'addition : diminution progressive des reliefs superficiels. A titre d'exemple, les figures a et d (planche V) montrent l'aspect de surfaces de dépôts de nickel réalisés à 3 A/dm^2 en présence de $0,2$ et $0,4 \text{ mM/l}$ de naphthalène trisulfonate de sodium. Nous avons également vérifié, conformément à ce que l'on pouvait penser d'après les mesures de e_m , que c'est la saccharine qui modifie le microrelief à partir des plus basses concentrations, puis viennent le naphthalène trisulfonate, et le benzène sulfonate.

Fig: 8



Mais l'examen de ces répliques met en évidence un fait nouveau que les mesures de nivellement ne pouvaient laisser prévoir : les trois composés étudiés modifient le microrelief des dépôts d'une façon essentiellement différente de celle des alcools non saturés. Les figures a et b (planche V) correspondent, la première à un dépôt obtenu à partir d'une solution additionnée de 0,2 mM/l de naphthalène trisulfonate à 3 A/dm², et la seconde à celui obtenu avec 0,07 mM/l de saccharine à la même densité de courant. Il est manifeste que le nivellement ne s'effectue pas seulement par une diminution de la taille des grains, mais aussi par un vallonnement à plus ou moins grande amplitude. Les grains sont arrondis ; les pyramides à deux faces, visibles à la surface des dépôts mats et conservées en présence d'alcools non saturés, disparaissent ici. De plus, on constate l'analogie frappante de l'action des trois composés sur la structure superficielle. Celle-ci n'a jamais été mise en défaut au cours de tous les examens de répliques que nous avons faits ; quelle que soit la concentration ou la densité de courant, ces mêmes caractères se retrouvaient.

Lames minces

L'examen de quelques lames minces provenant des mêmes dépôts amène à des conclusions identiques : l'effet de ces composés sur la structure du dépôt est radicalement différent de celui des alcools non saturés. La figure c (planche V), à titre d'exemple, montre l'aspect d'une lame mince provenant d'un dépôt obtenu à partir d'une solution contenant 0,07 mM/l de saccharine, à 3 A/dm². La densité de dislocations du dépôt semble res-

ter constante, par rapport à celle du dépôt mat, mais il apparaît de nombreuses macles ou des défauts d'empilement. Ces composés ont un effet notable à partir de très faibles concentrations. Par exemple, pour la saccharine, il est sensible à une concentration dix fois plus faible que celle nécessaire pour obtenir un nivellement microscopique mesurable. [46].

PLANCHE V - LEGENDE

Dépôts provenant de la solution de Watts après addition d'un composé de la famille des sulfonates :

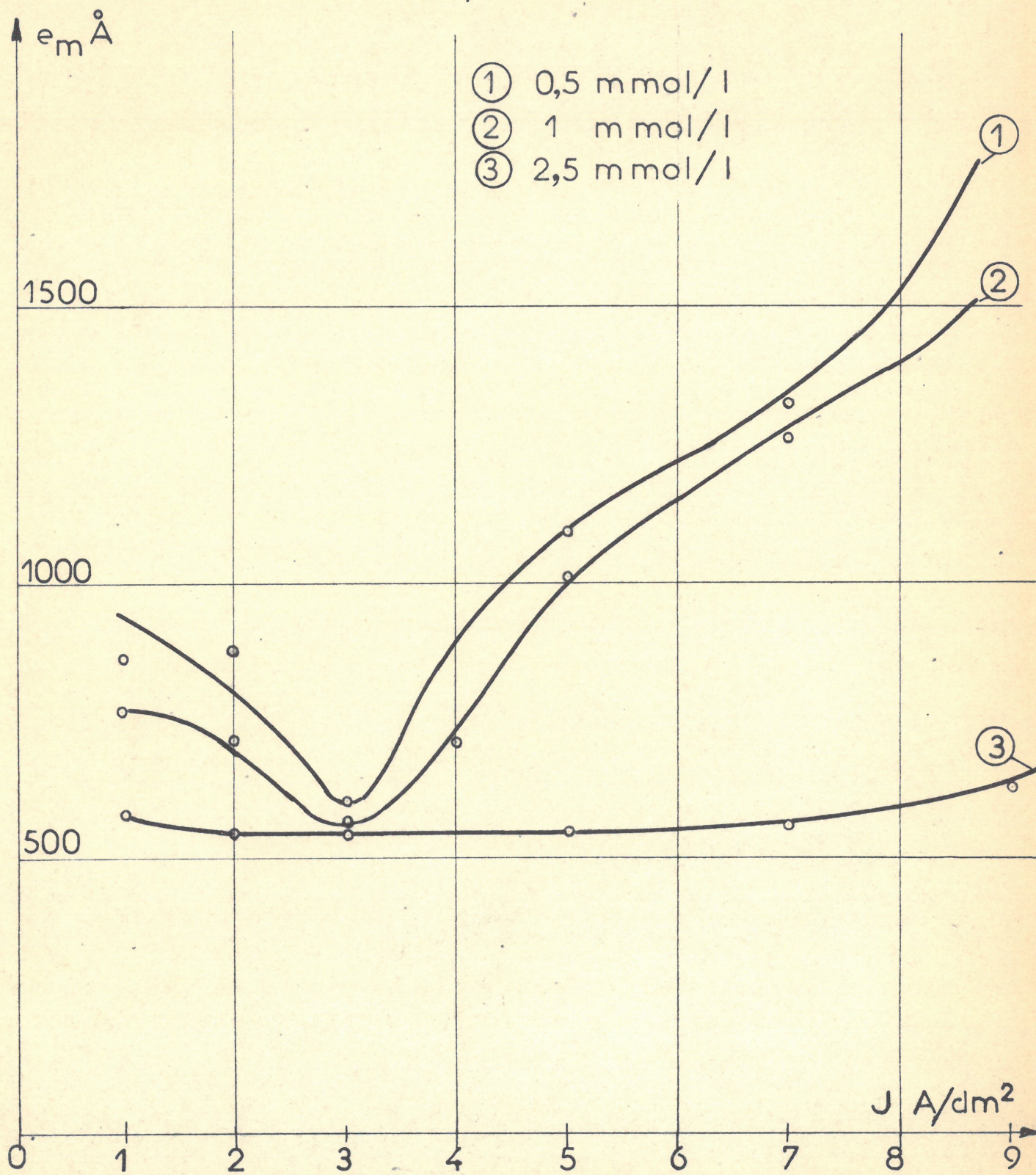
- a) Naphtalène trisulfonate de Na :
C = 0,2 mM/l J = 3 A/dm² Réplique de carbone
- b) Saccharine
C = 0,07 mM/l " "
- c) Saccharine
C = 0,07 mM/l J = 3 A/dm² Lamé mince
- d) Naphtalène trisulfonate de Na
C = 0,4 mM/l J = 3 A/dm² Réplique de carbone

Dépôts provenant de la solution de Watts après addition d'un composé de chaque type :

- e) Saccharine C = 0,07 mM/l
- + Butyne-2 diol-1.4 C = 0,1 mM/l
J = 3 A/dm² Réplique de carbone
- f) Saccharine C = 0,07 mM/l
- + Butyne-2 diol-1.4 C = 0,1 mM/l
J = 3 A/dm² Lamé mince

Fig: 5

Butyne 2 ol 1



2°) Interprétation

Il est remarquable que nous trouvions par l'étude en microscopie électronique une différence très nette entre les composés contenant l'enchaînement $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{SO}_2$ et les alcools non saturés, dans leur comportement vis à vis du dépôt électrolytique du nickel. Ils produisent un nivellement par arrondissement des grains de la surface, en même temps que la taille de ces derniers diminue. Mais surtout, ils confèrent au dépôt d'autres propriétés qui justifient l'usage qui en a été fait malgré leur pouvoir nivelant assez médiocre. En effet, ils favorisent la formation de macles et de défauts d'empilement. Ils maintiennent une densité de dislocations voisine de celle de dépôts obtenus à partir d'une solution de Watts, ce qui confirme que les composés comportant l'enchaînement $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{SO}_2$ ont une action sur les tensions internes des revêtements. Il nous a donc paru intéressant d'examiner le comportement de ces substances, introduites dans des solutions contenant déjà un alcool acétylénique.

4- ADDITION SIMULTANEE DE DEUX
TYPES DE COMPOSES ORGANIQUES

Pour cette étude nous avons choisi le butyne-2 diol-1.4 comme alcool acétylénique. Nous avons étudié son action conjuguée avec celle du naphthalène trisulfonate de sodium (plus actif que le benzène) d'une part, et de la saccharine d'autre part.

1°) Résultats.

Nivellement microscopique

Une étude systématique réalisée par J.P. BERNI [24] montre que l'addition de sulfonates et de saccharine à une solution contenant déjà un alcool acétylénique n'entraîne qu'une légère amélioration du nivellement du dépôt par rapport à celui obtenu en présence de l'alcool acétylénique seul. Mais ce ne sont évidemment pas ces mesures qui peuvent nous permettre de discerner la part de chacun des deux adjuvants dans les modifications superficielles ou structurales du dépôt puisque pour chacun d'eux pris séparément, cette méthode est incapable de distinguer leur mode d'action propre.

Topographie

L'examen des répliques de ces dépôts montre que quelles que soient les concentrations des deux adjuvants, la surface du dépôt est toujours analogue à celle de dépôts réalisés seulement en présence de l'alcool. A titre d'exemple, nous avons choisi deux micrographies : la figure b (planche V) correspond à un dépôt obtenu à partir de la solution de Watts contenant 0,07 mM/l de saccharine, et la

figure e (planche V) correspond à un dépôt réalisé en ajoutant seulement 0,1 mM/l de butyne-2 diol-1.4 à la solution précédente. La répartition des facettes cristallines due à la présence du butyne-2 diol-1.4 est frappante. Il en va de même en présence de butyne-2 diol-1.4 et de naphthalène trisulfonate de sodium. L'état de surface est donc imposé par l'alcool acétylénique.

Lames minces.

L'examen des lames minces provenant de ces dépôts conduit à une conclusion opposée, à propos de leur structure interne : en effet l'introduction d'un sulfonate alcalin, ou de la saccharine dans une solution contenant déjà un alcool acétylénique provoque dans le dépôt une diminution de la densité de dislocations. La figure f (planche V) correspond à un dépôt de nickel obtenu après addition à la solution de Watts de 0,07 mM/l de saccharine et de 0,1 mM/l de butyne-2 diol-1.4. Il suffit de la comparer à la figure f (planche III) pour constater la diminution très sensible de la densité de dislocations, par rapport au dépôt réalisé en présence de 0,1 mM/l de butyne-2 diol-1.4 seulement [46]!

2°) Interprétation.

Cette diminution de la densité de dislocations entraîne celle des tensions internes du dépôt. On explique ainsi l'utilisation de la saccharine ou des sulfonates aromatiques, en synergie avec un alcool acétyléniques, pour améliorer les propriétés mécaniques des dépôts de nickel. Des mesures effectuées au laboratoire montrent que le nivellement microscopique dû à l'alcool acétylénique est responsable de l'augmentation du facteur de réflexion spéculaire

du dépôt dans le visible [26]. D'autre part, la présence dans la solution d'un composé contenant l'enchaînement $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{—}\overset{|}{\text{SO}}_2$ provoque la diminution de la densité de dislocations du dépôt, et donc de ses tensions internes, ce qui améliore considérablement les propriétés mécaniques du revêtement.

C H A P I T R E I V

APPLICATION DU DISPOSITIF DE L'ELECTRODE A DISQUE TOURNANT A L'ETUDE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE DU NICKEL.

L'emploi de la microscopie électronique a permis de caractériser les effets de l'introduction de certains composés organiques, dans la solution électrolytique, sur la morphologie du dépôt de nickel. Il nous a paru intéressant de chercher à préciser le mécanisme de nivellement du dépôt que ces composés provoquent.

Il est généralement admis que le nivellement est dû à une différence de concentration de l'adjuvant sur les pics et dans les creux de la surface cathodique. D'après certains auteurs elle serait due à une adsorption préférentielle sur les pics [16] [17], et d'autres supposent un flux de diffusion de l'adjuvant plus élevé sur les pics que dans les creux [33] [34] [48]. L'électrode à disque tournant permet d'étudier le mode de transport des molécules à mesure qu'elles sont consommées à la cathode. En effet, on peut envisager d'appliquer la théorie hydrodynamique de la diffusion convective établie par LEVICH [56] au transport des molécules d'adjuvant au cours du dépôt sur l'électrode à disque tournant. LEVICH a montré que si ce transport s'effectue par diffusion, en régime laminaire, le flux limite des molécules varie linéairement en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation et que l'épaisseur de la couche de diffusion des molécules considérées est inversement proportionnelle à $\omega^{1/2}$. Nous allons tout d'abord résumer les

résultats obtenus jusqu'à présent au cours des recherches entreprises dans cette voie.

1 - ANALYSE DES RESULTATS CONCERNANT L'APPLICATION DE L'ELECTRODE A DISQUE TOURNANT A L'ETUDE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES.

Les principaux résultats publiés se rapportent à l'effet de la rotation de l'électrode sur le déplacement des courbes courant-tension et sur les modifications du nivellement et de la structure des dépôts.

BEACOM et HOLLYER [55] ont tracé les courbes courant-tension au cours du dépôt de cuivre sur une électrode à disque tournant au plus à une vitesse de 1200 t/mn ; les solutions utilisées étaient très diluées, et exemptes d'adjuvant. Ils ont observé qu'à potentiel constant le courant varie linéairement en $\omega^{1/2}$, pour les solutions les plus diluées, mais que lorsque la concentration en ions cuivre est augmentée les droites $I = f(\omega^{1/2})$ s'incurvent et tendent à dessiner un palier. Le transport des ions métalliques n'est alors plus régi par la diffusion et le courant tend à devenir indépendant de la vitesse de rotation. Dans le cas des électrolytes très concentrés, comme la solution de Watts, le courant est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode en l'absence d'adjuvant [48] [50] !

Par ailleurs, KRUGLIKOV et ses collaborateurs ont constaté qu'en présence de coumarine et de thiourée, la courbe courant-tension se trouve décalée par rapport à celle obtenue lors du dépôt sur l'électrode fixe. Cependant, on ne peut en tirer de conclusion sur les variations de I en fonction de ω car leurs tracés n'ont été faits qu'à une

ou deux vitesses de rotation pour chaque concentration en adjuvant. Ils peuvent seulement conclure qu'en présence d'un inhibiteur et à potentiel constant, la rotation de l'électrode entraîne une diminution du courant d'électrolyse. Au laboratoire R. WIART et M. DAGUENET ont étudié les courbes courant-tension au cours de dépôts réalisés en présence de butyne-2 diol-1.4. Dans un domaine de concentration entre 0,5 et 5 mM/l, ils ont constaté que le courant d'électrolyse mesuré à potentiel constant diminue linéairement en fonction de $\omega^{1/2}$ dans un certain domaine de vitesses.

Toutes les mesures de nivellement données dans la littérature proviennent d'observations de coupes des dépôts obtenus sur une électrode à disque tournant dont la surface en contact avec l'électrolyte est creusée de sillons. L'évaluation du nivellement revient alors à comparer l'épaisseur du dépôt sur les bosses à celle qu'il a dans les creux. Ces mesures sont **longues**, c'est pourquoi les résultats sont peu nombreux. En l'absence d'adjuvant, la rotation de l'électrode peut provoquer un nivellement, d'après une expérience réalisée à 1200 t/mn à propos d'un dépôt de cuivre [51]. RAUB a montré que le nivellement de dépôts de nickel, provenant d'une solution de Watts qui contient du butyne-2 diol-1.4, est amélioré par la rotation de l'électrode, mais il n'a opéré qu'à une seule vitesse, d'ailleurs non précisée [52]. KRUGLIKOV et ses collaborateurs ont étudié le nivellement de dépôts réalisés à trois vitesses de rotation : 150.-360 et 900 t/mn. Ils trouvent que le nivellement est d'abord amélioré par la rotation de l'électrode, puis il passe par un maximum, même lorsque la concentration en adjuvant est faible. Au

contraire, certains chercheurs ont affirmé que la rotation de l'électrode provoque un moindre nivellement du dépôt, pour une concentration donnée de coumarine dans la solution. Remarquons qu'ils déduisent le nivellement de relations faisant intervenir des données très différentes en particulier la consommation de coumarine au cours du dépôt, et ne font aucune mesure directe [50] !

Enfin LING et YANG [53] ont comparé, en diffraction électronique, l'orientation des dépôts électrolytiques de différents métaux sur une électrode fixe, et, toutes choses égales d'ailleurs, sur une électrode à disque tournant à une vitesse de 3000 t/mn. Le nickel déposé sur l'électrode fixe a une orientation préférentielle (110) ou (100); il se trouve orienté complètement au hasard sur l'électrode à disque tournant. Ces auteurs ont vérifié l'uniformité de l'orientation sur toute la surface de l'électrode, ce qui exclut toute influence de la force centrifuge.

Dans l'ensemble les données de la littérature sont souvent incomplètes, parfois contradictoires. Il nous a semblé intéressant de reprendre le procédé de l'électrode à disque tournant pour étudier, par nos deux méthodes (chapitre II), plus systématiquement, l'influence de la rotation de l'électrode sur le microrelief de dépôts réalisés à partir de la solution de Watts, et en présence de quelques uns des composés étudiés à propos des dépôts de nickel sur l'électrode fixe.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A) Préliminaires

Avant d'étudier les dépôts de nickel réalisés sur l'électrode à disque tournant après addition d'un

adjuvant dans la solution de Watts, nous avons observé des dépôts provenant de la solution de Watts elle-même. Nous avons alors constaté que ces dépôts n'étaient pas identiques à ceux obtenus sur l'électrode fixe. Dès 500 t/mn, tout se passe comme si la rotation correspondait à l'addition d'un adjuvant du type acétylénique : diminution de la taille des grains et nivellement microscopique de la surface. Nous avons alors attribué ce phénomène à l'action des impuretés. Celle-ci, pratiquement insensible quand l'électrode est fixe se manifeste lorsque le renouvellement des impuretés à la cathode est facilité par la rotation de l'électrode. En particulier le chlorure et le sulfate de nickel que nous avons utilisés contiennent un peu de cobalt, or il est connu depuis longtemps que le cobalt peut être employé comme agent nivelant. En effet, des chercheurs l'ont employé comme adjuvant minéral, en petites quantités, au même titre que les autres composés dont nous avons parlé [30]. On sait d'autre part que les dépôts d'alliage nickel-cobalt, où le cobalt entre en plus grande proportion, sont en général brillants.

C'est pourquoi nous avons essayé de préparer des dépôts, sur électrode fixe ou tournante, à partir d'une solution de Watts ne contenant que des produits très purs, en particulier exempts de cobalt: produits d'origine Pro-labo pour analyse, contenant moins de 0,1 pour mille de cobalt. Nous avons alors constaté que la microgéométrie de la surface du dépôt sur l'électrode à disque tournant était identique à celle du dépôt réalisé sur l'électrode fixe. Des essais nous ont montré que l'état de surface se conservait jusqu'à des vitesses de rotation d'environ 30 000 tours par minute. La figure a (planche VI) montre à titre d'exemple l'aspect de la surface d'un dépôt prove-

nant de cette solution, et réalisé à une vitesse de rotation de 35 000 t/mn. Nous avons ainsi, en utilisant cette solution préparée à partir de produits très purs, défini des conditions ramenant au même état de référence qu'avant (figure b, planche II). D'autre part remarquons que le dépôt réalisé à partir de la solution de Watts très pure sur l'électrode fixe est identique à celui obtenu à partir de la solution ordinaire employée auparavant. Ceci justifie, a posteriori son utilisation pour les expériences décrites dans les parties précédentes.

B) Butyne-2 diol-1.4

Nous avons commencé par préparer quelques dépôts de nickel à différentes vitesses, en présence de 0,3 mM/l de butyne-2 diol-1.4. Ces essais ont pour but le choix d'une vitesse de rotation en vue d'une étude en fonction de la concentration de l'adjuvant. Les mesures du nivellement microscopique de ces dépôts réalisés sur l'électrode à disque tournant jusqu'à 4000 tours par minutes sont représentées sur la figure 9. Les caractères de la topographie d'un dépôt sont plus nettement visibles, lors de l'examen au microscope électronique, si le nivellement n'a pas encore atteint sa valeur maximale, c'est pourquoi nous avons choisi la vitesse de 1800 t/mn.

Nivellement microscopique

Nous avons d'abord étudié les variations de e_m à densité de courant constante - 3 A/dm² - et à 1800 t/mn en fonction de la concentration en butyne-2 diol-1.4. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 10 : la courbe en trait plein correspond aux valeurs de e_m pour les dépôts

Fig: 9
0.3mM/l Bütýrne 2 diol 1-4
3 A/dm²

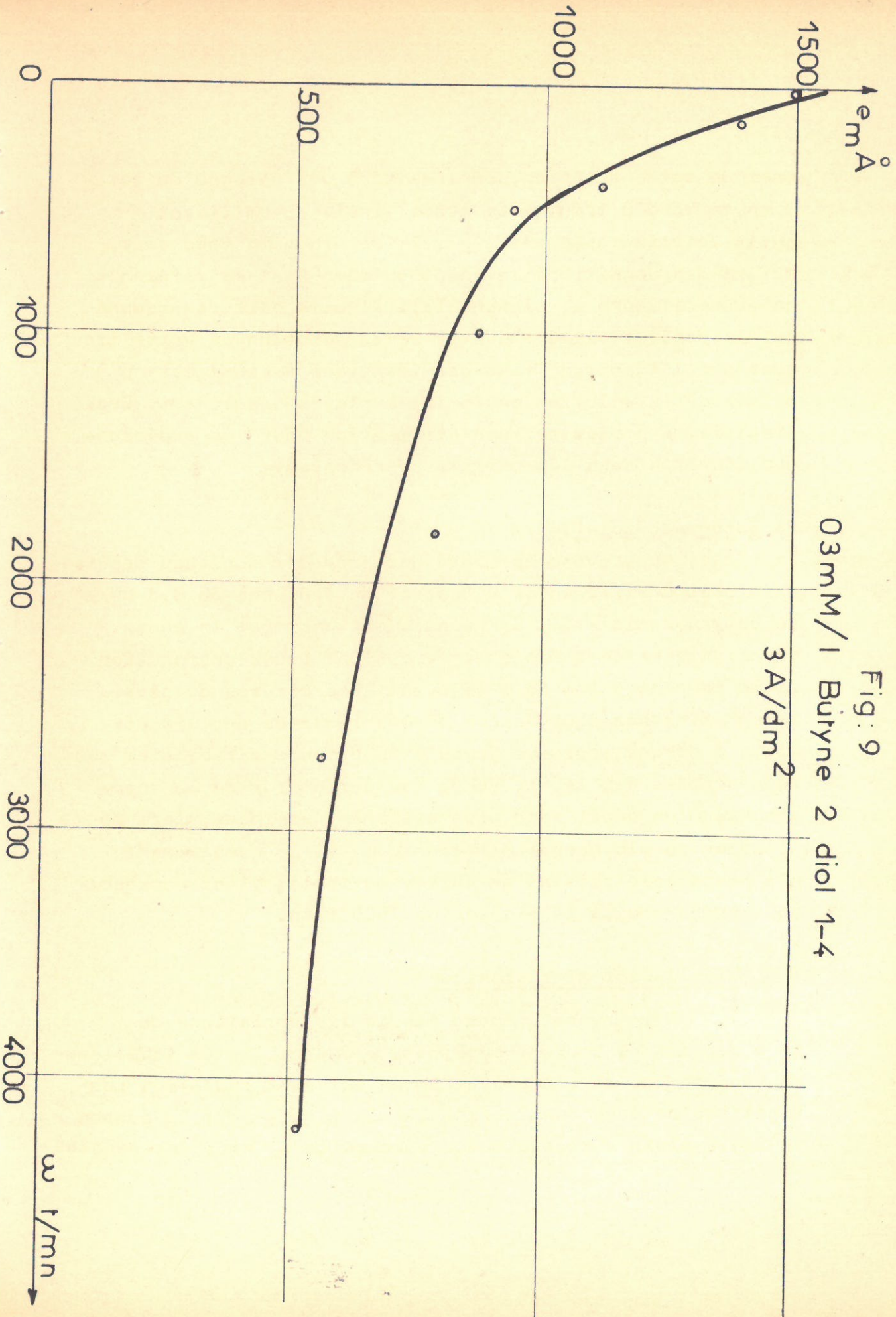


Fig: 10

Butyne 2 diol 1-4

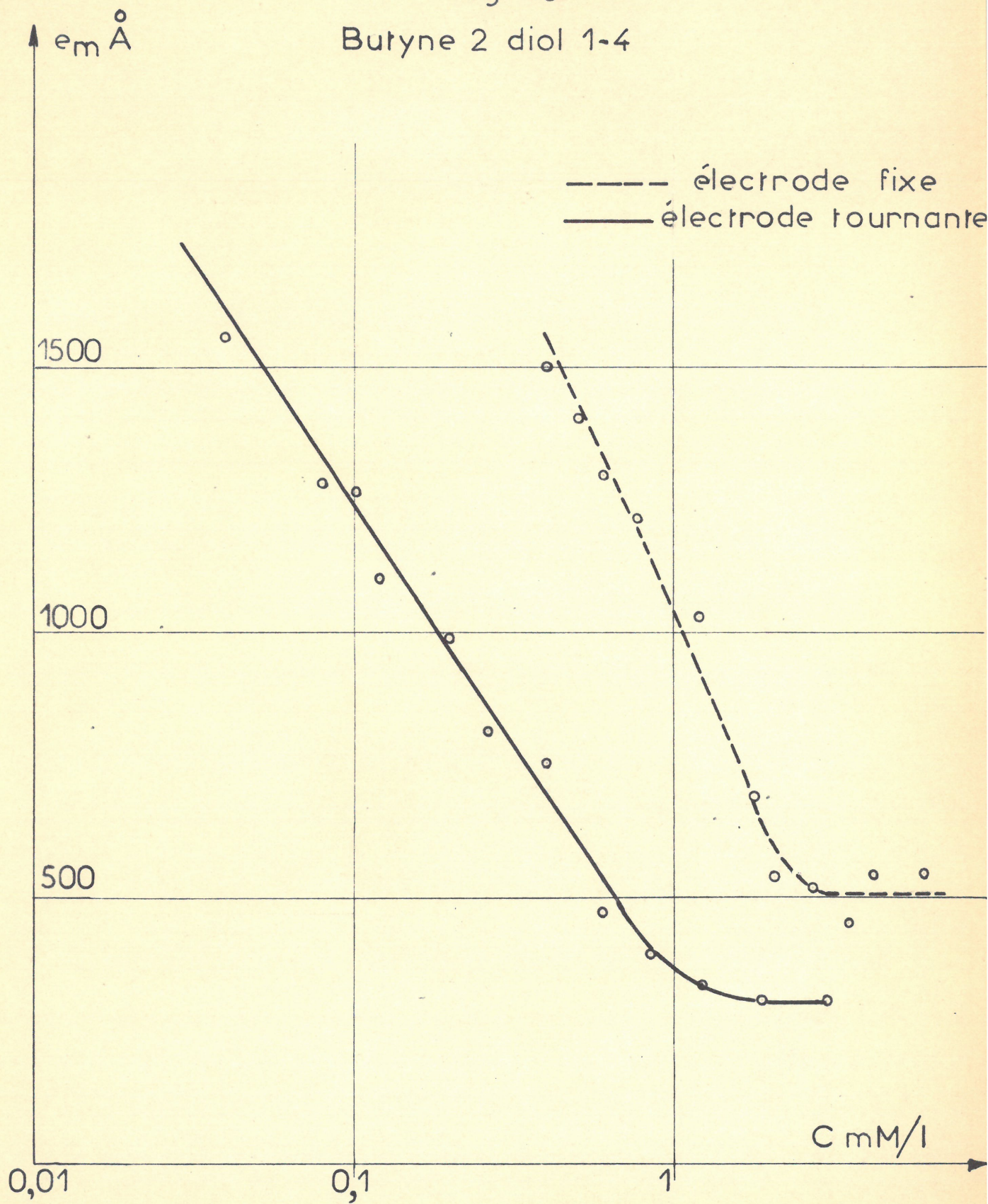
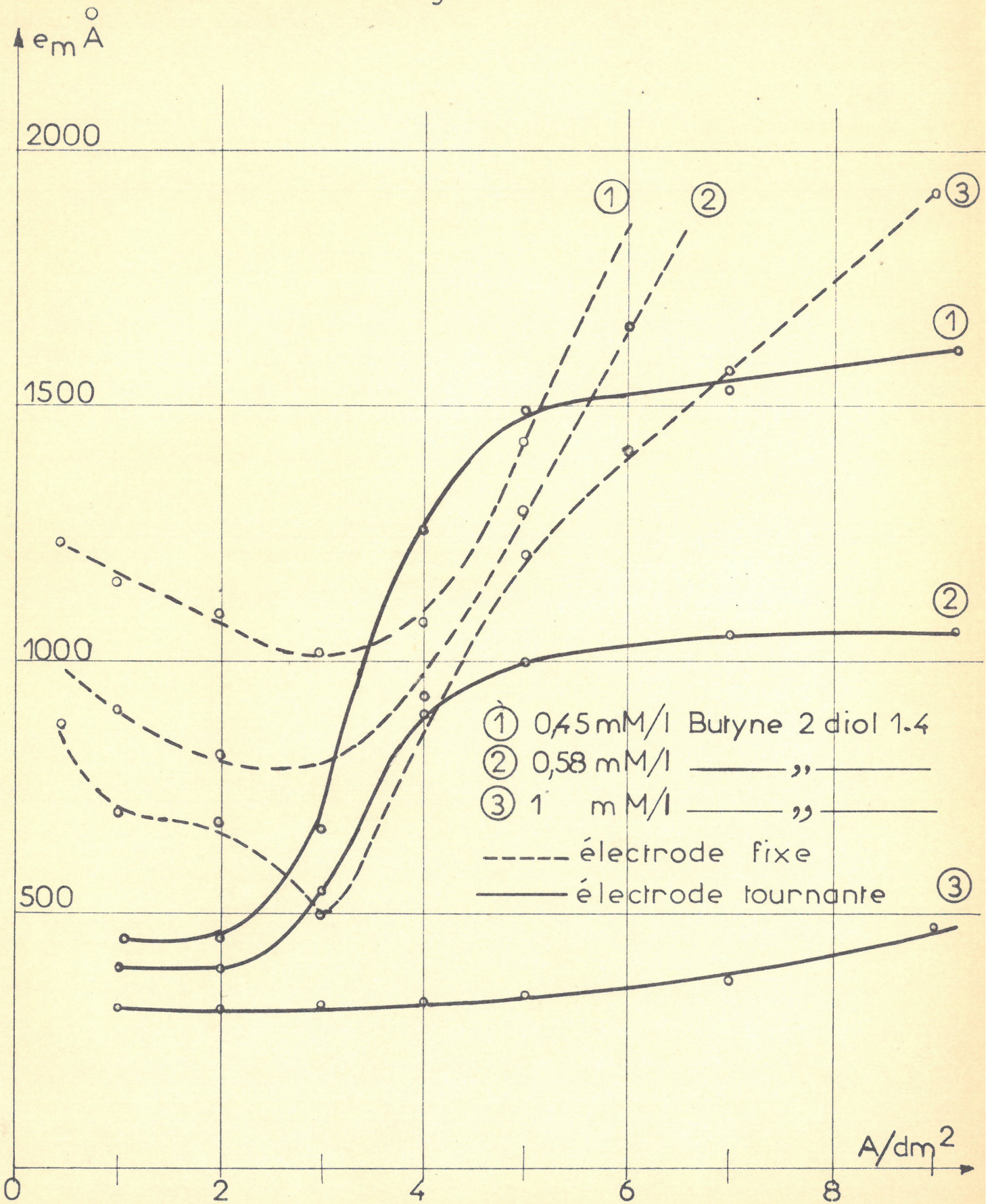


Fig: 11



obtenus dans les conditions que nous venons de définir ; la courbe en pointillés rappelle les résultats obtenus avec l'électrode fixe, toutes choses égales d'ailleurs !

On constate :

- que l'action du butyne-2 diol-1.4 se manifeste à des concentrations dix fois plus petites que lorsque l'électrode est immobile : 0,025 mM/l au lieu de 0,25.
- que le nivellement maximal est légèrement amélioré : 300 Å au lieu de 350
- enfin que dans le cas de l'électrode tournante, aucune mesure n'a été effectuée au-delà d'une concentration de 3 mM/l. En effet, le dépôt ne peut plus alors donner lieu à des mesures de nivellement : il noircit, et s'écaille, se décolle du support !

Pour compléter ce travail, nous avons comparé le nivellement du dépôt à différentes densités de courant dans le cas où l'électrode tourne et dans celui où elle est fixe. Sur la figure 11 nous avons porté les variations de e_m en fonction de la densité de courant pour trois concentrations en butyne-2 diol-1.4 : 0,45 - 0,58 et 1 mM/l. Les courbes en trait plein correspondent aux valeurs de e_m obtenues sur l'électrode à disque tournant à 1800 t/mn, celles tracées en pointillés rappellent les valeurs de e_m correspondantes pour des dépôts réalisés sur l'électrode fixe (à titre de comparaison seulement car ce sont les mesures faites sur les dépôts obtenus avec la première solution de Watts utilisée dans ce travail).

On vérifie, comme le montraient les résultats précédents, et conformément à la plupart des résultats relevés dans la littérature, que le nivellement est toujours amélioré par la rotation de l'électrode, quelles que soient la concentration en butyne-2 diol-1.4 ou la densité de courant.

Topographie

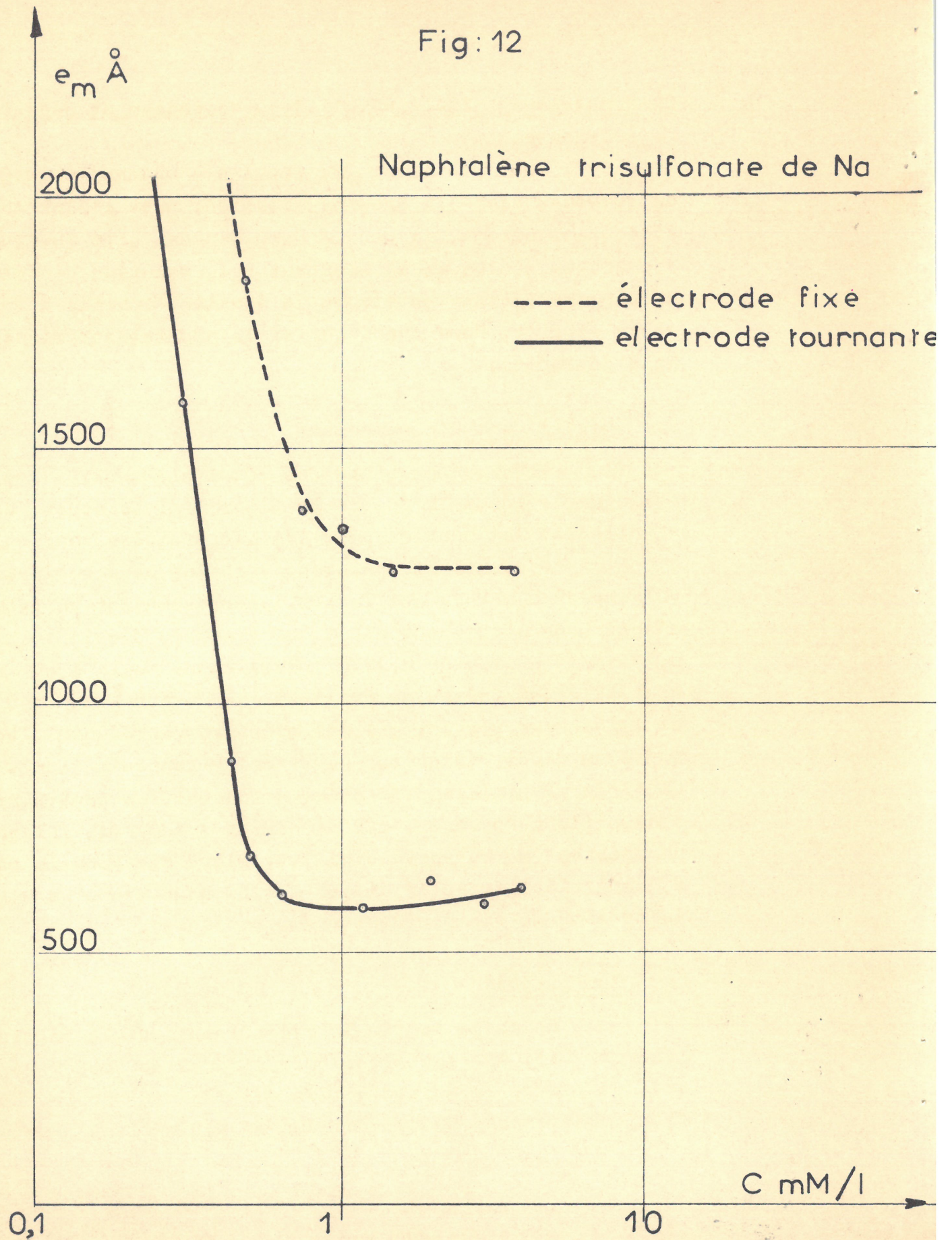
L'examen de quelques répliques de ces dépôts permet de conclure que le mode d'action du butyne-2 diol-1.4 sur la microgéométrie du dépôt de nickel conserve ses caractères particuliers lorsque l'électrode tourne. Les figures d, e, et f (planche VI) illustrent clairement ce résultat. Elles correspondent à des additions croissantes -0,02 -0,06 et 0,46 mM/l de butyne-2 diol-1.4 dans la solution électrolytique, la densité de courant restant fixée à 3 A/dm², et la vitesse de rotation maintenue, comme auparavant, à 1800 t/minute. On note toutefois un allongement des facettes cristallines légèrement plus marqué que lors du dépôt sur l'électrode fixe, mais il n'y a toujours aucune direction déterminée d'allongement.

PLANCHE VI

Dépôts provenant de la solution de Watts très pure,
réalisés sur une électrode à disque tournant ; J = 3 A/dm²

- a) Solution exempte d'adjuvant
 $\omega = 35\ 000$ t/mn Réplique de carbone
- b) Benzène sulfonate de Na
C = 3 mM/l $\omega = 1800$ t/mn Réplique de carbone
- c) Naphtalène trisulfonate de Na
C = 0,5 mM/l $\omega = 1800$ t/mn Réplique de carbone
- d) Butyne-2 diol-1.4
C = 0,02 mM/l $\omega = 1800$ t/mn Réplique de carbone
- e) Butyne-2 diol-1.4
C = 0,06 mM/l $\omega = 1800$ t/mn Réplique de carbone
- f) Butyne-2 diol-1.4
C = 0,46 mM/l $\omega = 1800$ t/mn Réplique de carbone

Fig: 12



C) Naphtalène trisulfonate 1.3.6. de sodium et benzène sulfonate.

Pour confirmer les résultats obtenus en présence de butyne-2 diol-1.4 dans la solution, avec l'électrode à disque tournant, il nous a paru bon de faire quelques recherches analogues en ajoutant à la solution de Watts un composé faisant partie de la deuxième famille d'adjuvants étudiés. Nous avons choisi le naphtalène trisulfonate de sodium.

Nivellement microscopique

Nous avons obtenu des résultats qualitativement analogues : comme le montre la figure 12, la courbe de nivellement est décalée vers les plus faibles concentrations en adjuvant, et également vers les plus petites valeurs de e_m . Mais ici le seuil correspondant au début d'action de l'adjuvant n'est que très peu décalé : 0,28 mM/l au lieu de 0,4. Le nivellement maximal au contraire est fortement amélioré : $e_m = 600 \text{ \AA}$ au lieu de 1200. Nous n'avons pas été gênés par le manque d'adhérence du dépôt, jusqu'aux plus fortes concentrations. Ceci n'a rien d'étonnant puisque ce sont les nombreuses dislocations du réseau qui amènent des tensions internes en présence de butyne-2 diol-1.4, alors que dans le cas du naphtalène trisulfonate de sodium nous avons vu que la densité de dislocations reste constante.

Topographie

Comme le montre la micrographie de la figure c (planche VI), le naphtalène trisulfonate de sodium conserve, lui aussi, le mode d'action qui lui est propre. Cette figure correspond à une addition de 0,5 mM/l de naphtalène

trisulfonate. Nous avons réalisé quelques essais en présence de benzène sulfonate de sodium. La figure b (planche VI), à titre d'exemple, correspond à une addition de 3 mM/l. Elle témoigne encore de l'identité des caractères des modifications causées par un composé déterminé, que l'électrode soit fixe ou tournante.

3 - INTERPRETATION

On sait que le nivellement des dépôts obtenus sur une électrode fixe varie dans le même sens que la concentration globale de la solution jusqu'à une certaine concentration à partir de laquelle il reste constant. Or, les expériences que nous venons de décrire montrent que pour une même concentration globale C_s de la solution la rotation de l'électrode provoque un meilleur nivellement, et que le nivellement maximal obtenu est plus marqué. Puisque l'adjuvant s'inclut dans le dépôt ([13] [14] [31] [32]), c'est la concentration C_o en adjuvant au voisinage immédiat de la cathode qui intervient dans le processus de croissance du dépôt, et l'effet de nivellement. On peut déduire de ces considérations que la rotation de l'électrode provoque une augmentation de C_o .

L'observation des répliques de surface des dépôts obtenus sur l'électrode à disque tournant en présence d'adjuvants a montré qu'ils conservent tous - alcools non saturés et sulfonates alcalins ou saccharine - leur spécificité dans la façon dont ils modifient la microgéométrie de la surface du dépôt. De plus, nous avons remarqué que la topographie du dépôt de nickel mat, obtenu à partir de la solution de Watts très pure, est exactement la même sur l'électrode à disque tournant jusqu'à de très grandes vitesses de rotation que sur l'électrode fixe.

Ces deux constatations ont une conséquence importante : elles permettent d'affirmer que la rotation de l'électrode n'affecte pas directement l'électrocristallisation, mais qu'elle agit seulement sur le transport des molécules de l'adjuvant vers la surface cathodique. L'examen de la bibliographie a montré que l'on admet souvent que ce transport est régi par la diffusion, mais, à notre connaissance, ceci n'a jamais été précisé clairement. La théorie établie par LEVICH [56] permet, s'il y a diffusion, d'obtenir une relation entre C_0 et la vitesse de rotation de l'électrode.

Théorie de LEVICH sur la diffusion convective à la surface d'un disque tournant : cas où la concentration de la substance à la surface du disque n'est pas nulle.

Soit C la concentration de la substance en un point situé à une distance y du disque, perpendiculairement à sa surface ; en supposant que l'on considère des points suffisamment proches du disque, relativement à son diamètre, pour négliger les effets de bords LEVICH montre que l'équation de la diffusion convective peut s'écrire sous la forme :

$$V \frac{dC}{dy} = D \frac{d^2C}{dy^2} \quad (1) \quad \text{où l'on considère alors}$$

C comme fonction seulement de y . V est la vitesse du fluide, et D le coefficient de diffusion de la substance qui est supposé constant.

On peut résoudre cette équation compte tenu des conditions aux limites :

$$\begin{cases} y = \infty & C = C_s \\ y = 0 & C = C_0 \end{cases} \quad (2)$$

Rappelons que C_s est la concentration globale de la solution en substance et C_0 la concentration au voisinage du disque.

C_0 est déterminée par la relation :

$$D \left(\frac{dC}{dy} \right)_{y=0} = K C_0^m \quad (3)$$

qui exprime que le flux de matière arrivant sur la cathode est égal à la quantité de matière consommée par la réaction.

m est l'ordre de la réaction, K la constante de vitesse de la réaction. Par une première intégration de (1) on trouve :

$$\text{Log} \frac{\frac{dC}{dy}}{a_1} = \frac{1}{D} \int_0^y V dy \quad \text{soit} \quad \frac{dC}{dy} = a_1 e^{\frac{1}{D} \int_0^y V dy}$$

puis une deuxième intégration donne :

$$C(y) = a_1 \int_0^y \left(e^{\frac{1}{D} \int_0^y V dy} \right) dy + a_2 \quad (4)$$

Les conditions aux limites permettent de déterminer les constantes, compte tenu de la relation (3) :

- pour $y = 0$ $C = C_0$ d'où $a_2 = C_0$ (5)

or $\left(\frac{dC}{dy} \right)_{y=0} = a_1$ (3) prend alors la forme :

$$D a_1 = K a_2^m$$

- pour $y = \infty$ $C = C_s$! L'équation (4) s'écrit alors :

$$C_s = a_1 \int_0^{\infty} \left(e^{\frac{1}{D} \int_0^y V dy} \right) dy + a_2$$

LEVICH a calculé l'intégrale numérique, appelée δ (δ correspond à l'épaisseur de la couche de diffusion)

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$
 où ν est la viscosité cinématique du fluide.

On a donc : $C_s = a_1 \delta + a_2$ $a_1 = C_s - \frac{a_2}{\delta}$

$$a_1 = C_s - \frac{C_o}{\delta} \quad (6)$$

De plus $Da_1 = Ka_2^m$ donne $a_1 = \frac{Ka_2^m}{D} = K \frac{C_o^m}{D}$ (7)

en égalant les deux valeurs de a_1 trouvées, on obtient une équation qui permet de calculer C_o :

$$C_o^m + \frac{D}{K\delta} C_o - \frac{DC_s}{K\delta} = 0 \quad (8)$$

Cette équation peut être résolue graphiquement, dans le cas général. Si $m = 1$

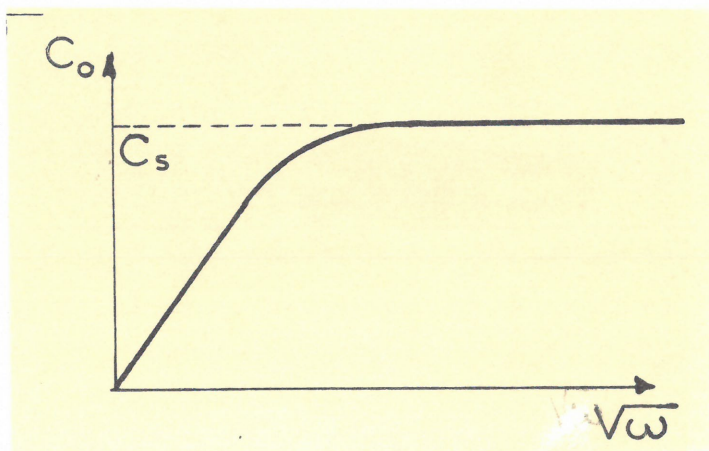
$$C_o = \frac{DC_s}{K\delta + D} \quad \text{d'où}$$

$$C_o = \frac{C_s}{\frac{K\delta}{D} + 1} = \frac{C_s}{K \cdot 1,61 \cdot D^{-2/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} + 1}$$

On peut donc exprimer C_o sous la forme $C_o = \frac{C_s}{A \omega^{-1/2} + 1}$

où A est une constante.

Il s'ensuit que la variation de C_o quand la vitesse de rotation du disque varie, si on la représente en fonction de $\omega^{+1/2}$ aura l'allure suivante :



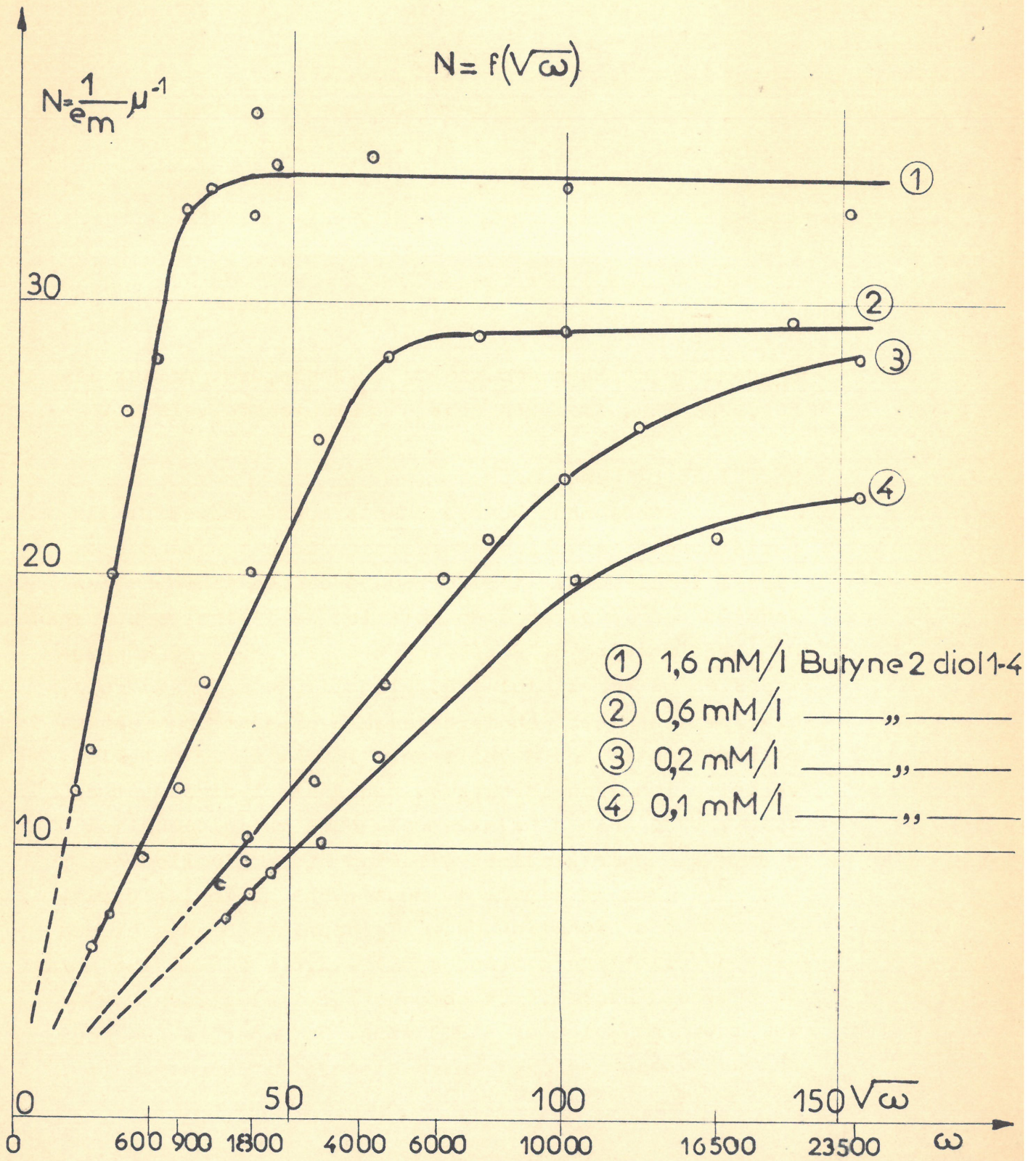
C_0 , dans un certain domaine de vitesses, doit varier linéairement en fonction de $\omega^{1/2}$ puis tendre vers C_s .

RESULTATS ET CONCLUSION

Nous nous sommes donc proposé d'étudier les variations du nivellement microscopique des dépôts de nickel réalisés sur l'électrode à disque tournant, en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, dans un large domaine de vitesses et à plusieurs concentrations en butyne-2 diol-1.4. L'amplitude maximale du microprofil e_m a été choisie jusqu'à présent comme mesure quantitative du nivellement. Il est clair qu'elle varie en fonction inverse du degré d'aplanissement du dépôt, donc de son nivellement. Nous choisissons ici $N = \frac{1}{e_m} \mu^{-1}$ pour exprimer directement ce nivellement!

Sur la figure 13 nous avons porté les variations de N en fonction de $\omega^{1/2}$, pour des dépôts provenant de solutions contenant 0,1 - 0,2 - 0,6 et 1,6 mM/l de butyne-2 diol-1.4 et obtenus sur l'électrode à disque tournant jusqu'à 23 500 t/mn. On constate que pour chaque concentration, N varie d'abord linéairement en

Fig: 13



fonction de $\omega^{1/2}$ puis tend vers une valeur limite. La vitesse à partir de laquelle N est constante et la valeur limite elle-même dépendent de C_s .

Compte tenu du lien qui existe entre C_o et C_s , et de l'analogie des courbes de la figure 13 avec la courbe théorique $C_o = f(\omega^{1/2})$, on peut dire que le processus de transport des molécules du butyne-2 diol-1.4, dans un certain domaine de concentrations, est essentiellement déterminé par la diffusion.

De plus ces résultats suggèrent une relation de proportionnalité entre N et C_o . Mais dans ces conditions, d'après la théorie de LEVICH (formule (9)), la pente des droites $N = f(\omega^{1/2})$ d'une part, et la valeur limite de N d'autre part, devraient être proportionnelles à C_s . Or les valeurs des pentes des droites trouvées ne satisfont pas exactement à cette règle de proportionnalité ; en outre, la précision de nos mesures expérimentales n'est pas suffisante pour vérifier la proportionnalité des valeurs limites de N aux valeurs de C_s correspondantes. En conséquence, on ne peut pas dire que la relation qui existe entre C_o et N soit une relation de proportionnalité. Mais nous avons pu établir expérimentalement que le nivellement du dépôt est partiellement déterminé par la diffusion convective du butyne-2 diol-1.4 vers la surface cathodique.

- C O N C L U S I O N -

D'après l'analyse bibliographique que nous avons faite au début de ce travail, la microscopie électronique n'a pas été appliquée d'une façon systématique à l'étude de l'électrocristallisation du nickel. En particulier, cette méthode n'a été que très peu employée pour connaître les modifications structurales des dépôts de nickel obtenus après introduction de composés organiques dans une solution électrolytique de type WATTS.

Nous avons montré que le simple examen au microscope électronique de répliques de carbone fournit de nombreuses informations sur la microgranulation des dépôts électrolytiques de nickel.

Nous avons étudié les relations d'épitaxie entre le support et le dépôt de nickel ; ceci nous a permis de déterminer les conditions expérimentales telles que l'on puisse étudier la structure propre du dépôt de nickel.

Nous avons alors examiné l'influence de l'addition de quelques représentants de deux familles de composés organiques dans une solution de Watts. Nous avons ainsi différencié les rôles des alcools non saturés et des sulfonates alcalins aromatiques par leur action sur le nivellement microscopique, et la structure des dépôts. Nous avons d'autre part confirmé que l'action des alcools dépend essentiellement du degré de non-saturation de la molécule, et que celle des sulfonates alcalins est due à un enchaînement présent dans leur molécule, comme dans celle de la saccharine.

L'utilisation d'une électrode à disque tournant s'est révélée très fructueuse. En effet, la rotation de l'électrode ne modifie pas le rôle spécifique des adjuvants organiques, mais agit seulement sur le transport des molécules organiques du sein de la solution vers la surface cathodique. Appliqué au butyne-2 diol-1.4 ce dispositif nous a permis de montrer que ce transport s'effectue essentiellement par diffusion.

Nous avons vérifié que le nivellement N , tel que nous l'avons défini, directement déduit de caractéristiques microgéométriques du dépôt est étroitement lié à la concentration de la solution électrolytique en adjuvant.

Enfin, tous nos essais en microscopie électronique ont été comparés aux mesures de l'amplitude maximale du microprofil, obtenues par l'interférométrie différentielle. Nous avons toujours constaté un excellent accord entre ces deux méthodes, dans le large domaine où toutes deux peuvent être appliquées. Ce lien entre la microscopie électronique et la microscopie optique renforce l'intérêt des conclusions auxquelles chacune peut conduire, même en dehors de leur domaine commun d'application.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] DUPBERNELL (G) Plating (1959) - 47 - p. 599-616
- [2] GORBUNOVA (T.V), IVANOVSKAYA (N.A), SHISHAKOV
Zhur. Fiz. Khim. (1951)- 7 - 25 - p. 981
- [3] WEIL (R), READ (H.J) - J. Applied Physics (1950)
21 - p. 1068
- [4] REIMER (L) - Z. Metal (1956) - 47 - 9 - p. 631
- [5] FISCHER (R.B) - RING (L.E) - Plating U.S.A. (1956)
43 - p. 1338
- [6] PICK (H) - STOREY (C.G) - VAUGHAN - Electrochimica
Acta - (1960) - 2 - 13 - p. 165
- [7] FINCH (G.I) - WILLIAMS (A.L) - Transaction Faraday
Soc. (1937) - 33 - 564
- [8] HENRY-PLATEAU (J) - Revue du Nickel - (1963) - 3 - p. 29
- [9] HUBER (W) - Technische Rundschau (1962) - 47 - p. 27-29
- [10] DENISE LEIDHEISER (H) - J. Electrochem. Soc. - (1953)- 11
- [11] FISHER (R.D) - J. of Electrochem. Soc. (1962) - 109 -
6 - p. 479
- [12] RAUB (E) - LOEBICH (O) - Metalloberfläche-(1962)-
1 - p. 16
- [13] BANERJEE (B.C) - GOSWAMI (A) - J. Electrochem. Soc.
(1959) - 106 - 20
- [14] WEIL (R) - COOK (H.C) - J. Electrochem. Soc. (1962)
4 - p. 295
- [15] WEINER (R) - RURH (E) - HESSE (F) - Metallwiss (1964)
18 - 2 - p. 105-7
- [16] BEACOM (S.E) - RILEY (B.J) - J. Electrochem. Soc. (1960)
107 - 9 - p. 785
- [17] BEACOM (S.E) - RILEY (B.J) - J. Electrochem. Soc. (1959)
106 - p. 309
- [18] WEIL (R) - PAQUIN - J. Electrochem. Soc. (1960) - 107
2 - p. 87
- [19] CLARK (G.L) - SIMONSEN (S.H) - J. Electrochem. Soc. (1951)
98 - 3 - p. 110

- [20] ZENTNER (V) - JENNINGS (C) - BRENNER (A) - Plating (1952) - 39 - 8 - p. 865
- [21] KENDRICK (RJ) - Plating (1961) - 48 - p. 1099-1103
- [22] SMITH (WH) - KEELER (JH) - READ (HJ) - Plating (1949) - 36 - p. 355-61
- [23] FROMENT (M) - WIART (R) - Electrochimica Acta (1963) 8 - p. 481-488
- [24] BERNI (J.P) - Diplôme d'Etudes Supérieures (1963)
- [25] GEORGOULIS (C) - FROMENT (M) - EPELBOIN (I) - (1963) C.R. Acad. Sci. t. 256 - p. 5555-7
- [26] EPELBOIN (I) - FROMENT (M) - LESTRADE (J.C) - C.R. Acad. Sci. (1964)
- [27] REDDY (AKN) - RAJAGOPALAN (S.R) - J. Electroanal. Chem. (Amsterdam) - (1963) - 2 - p. 141
- [28] WATTSON (SA) - EDWARDS (I) - Trans. Inst. Metal. Finish. (1961) - 14 - 126
- [29] WACHI (Y) - J. Applied Physik Japan (1957) - 26 4 - p. 147
- [30] HOTHERSALL (AW) - GARDAM (GE) - Proc. Amer. Electroplating Soc. (1939) - 15 - p. 127-40
- [31] HENRICKS (J.A) - Trans. Electrochem. Soc. (1942) 82 - 20
- [32] EPELBOIN (I) - FROMENT (M) - WIART (R) - C.R. Acad. Sci. (1962) - 254 - p. 402
- [33] WATSON (SA) - EDWARDS (J) - Trans. Inst. Metal. Finish. (1957) - 34 - p. 167
- [34] FOULKES (R) - KARDOS (O) - Proc. Amer. Electroplating Soc. (1956) - 43 - p. 172
- [35] DOKTORINA (SV) - Zh. Prihl. Khim. S.S.S.R. (1963) 36 - 9 - p. 1955-58
- [36] TRILLAT (JJ) - BRITTON (SC) - MIHAMA (K) - BARBEZAT (S) Metaux Corros. Ind. (1957) - 32 - 377 - p. 1
- [37] WEIL (R) - Plating (1961) - 48 - p. 163
- [38] WEIL (R) - TSOURMAS - Plating (1962) - 49 - p. 624
- [39] STOREY (CG) - BARNES (SC) - J. of the Institute of Metals (1962) - 90 - p. 336-40
- [40] VOLK (O) - FISCHER (H) - Electrochimica Acta-(1961) 12 - p. 140-4

- [41] JACQUET (P.A) - C.R. Acad. Sci. (1963) - 256 -
p. 4209-22
- [42] BRADLEY (D.E) - J. Applied Physics - (1956) - 27
12 - p. 1395
- [43] BANEJEE (B.C) - WALKER J; of Electrochem. Soc.
(1962) - 109 - 5 - p. 437
- [44] NOMARSKI (G) - WEILL (A.R) Rev. Met! (1955) -
52 - 121
- [45] EPELBOIN (I) - FROMENT (M) - Electrochimica Acta
(1962) - 6 - 59
- [46] FROMENT (M) - J. de Microscopie-(1964) - 3 - 1 - p.61
- [47] POSEY (F.A) - MOROZUMI (T) - KELLY (E.J) - J. Elec-
trochem. Soc. U.S!A! - (1963) - 110 - 12 - p.1183-90
- [48] KRUGLIKOV (SS) - KUDRIATSEV (NT) - VORDBIOVA (GF)
Communication à la réunion du C.I.T.C.E. - Moscou
(1963)
- [49] SCHLÖTTERER (H) - Metalloberfläche (1964) - 18 - 2
p. 34-37
- [50] ROGERS (GT) - TAYLOR (KJ) - Electrochimica Acta
(1963) - 128 - p. 887
- [51] SUNDARAJAN (K) - RAJAGOPALAN (SR) - REDDY (A.K.N) -
Electrochemica Acta - (1963) - 11 - 8 - p. 831
- [52] RAUB (E) - STALZER (H) - Metalloberfläche - (1963)
17 - 5
- [53] LING - YANG - J. Electrochem. Soc. (1954) - 101 -
9 - p. 456-60
- [54] MAGNAN (C) - Traité de Microscopie Electronique -
Hermann (1961)
- [55] BEACOM - HOLLYER - J.Electrochem!Soc. - (1962)-109
6 - p. 495-7
- [56] LEWICH (G.) - Physicochemical Hydrodynamics -
Prentice Hall - N.Y. (1962)
- [57] FROMENT (M) - Inédit.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur J. WYART, Membre de l'Institut, et à Monsieur le Professeur H. CURIEN qui ont bien voulu m'accueillir dans le troisième cycle de Minéralogie.

Ce travail a été effectué dans le groupe de Recherche de Monsieur I. EPELBOIN, Directeur Scientifique au C.N.R.S. Il m'a dirigée et éclairée de ses conseils, je lui adresse mes plus vifs remerciements. Je tiens à remercier Monsieur M. FROMENT, Maître de Recherche au C.N.R.S. qui m'a mise au courant des méthodes de recherche et m'a constamment guidée avec bienveillance.

Je suis reconnaissante à Monsieur C. GEORGOULIS, Maître de Recherche au C.N.R.S. dont l'aide m'a été précieuse, particulièrement par la préparation des composés organiques effectuée au Laboratoire de Chimie Organique I.

Je remercie tous les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire de Physique des Liquides et d'Electrochimie pour la sympathie dont ils m'ont entourée, et particulièrement Messieurs M. DAGUENET et R. WIART qui m'ont aidée dans la dernière partie de mon travail.