

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 83401550.5

(51) Int. Cl.³: **C 23 C 3/02**

(22) Date de dépôt: 27.07.83

(30) Priorité: 30.07.82 FR 8213431

(43) Date de publication de la demande:
14.03.84 Bulletin 84/11

(84) Etats contractants désignés:
DE GB IT

(71) Demandeur: Office National d'Etudes et de Recherches
Aérospatiales (O.N.E.R.A.)
29 Avenue de la Division Leclerc
F-92320 Chatillon sous Bagneux(FR)

(72) Inventeur: Josso, Pierre
44, rue de l'Erevan
F-92130 Issy les Moulineaux(FR)

(72) Inventeur: Lepetit, Pierre
6, Clos St. Caprais
F-91770 Saint Vrain(FR)

(72) Inventeur: Massard, Marcel
Décédé(FR)

(72) Inventeur: Mazars, Pierre
34, rue du Château d'Eau
F-75010 Paris(FR)

(74) Mandataire: Netter, André et al,
Cabinet NETTER 40, rue Vignon
F-75009 Paris(FR)

(54) Bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt utilisant un réducteur à base de bore ou de phosphore.

(57) L'invention concerne un bain pour dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, comprenant un sel du métal (ou des métaux) à déposer, un ou plusieurs complexants de ce métal (ou de ces métaux), un réducteur à base de bore ou de phosphore et un stabilisant.

Selon l'invention, le stabilisant est un composé soluble dans l'eau ne comprenant ni soufre ni métal lourd et possédant un doublet électronique facilement accessible, de préférence choisi parmi les hétérocycles à caractère aromatique comprenant un ou plusieurs hétéroatoms d'azote et/ou d'oxygène.

De tels bains peuvent être utilisés pour le revêtement de pièces travaillant à haute température et dans l'industrie alimentaire.

Bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt
utilisant un réducteur à base de bore ou de phosphore.

L'invention concerne un bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt utilisant un réducteur à base de bore ou de phosphore.

5 La technique de dépôt chimique de nickel, de cobalt, ou de nickel-cobalt est largement utilisée par l'industrie depuis de nombreuses années en raison de la régularité du dépôt qui peut être obtenu quelle que soit la forme de la pièce, et ce qu'il s'agisse de pièces métalliques ou de pièces
10 en matière plastique.

Tous les bains actuellement utilisés pour le dépôt par voie chimique, c'est-à-dire par voie auto-catalytique, de nickel et/ou de cobalt, qu'il s'agisse de bains acides ou de bains
15 alcalins, utilisent un réducteur à base de bore ou de phosphore sous forme d'hypophosphite alcalin ou de dérivé hydrogéné du bore. En plus de ce réducteur, ils contiennent un ou des sels du ou des métaux à déposer, un ou plusieurs complexants de ce métal (ou de ces métaux) et un stabilisant.

20

Le rôle du complexant est de conserver le métal en solution et de le libérer au fur et à mesure de la réaction de dépôt.

Le stabilisant est indispensable pour une réaction auto-catalysée comme celle intervenant ici, afin de ralentir la vitesse de la réaction de dépôt et donc de permettre l'obtention du dépôt régulier souhaité sur la pièce.

5

Les stabilisants utilisés industriellement sont, pour les bains acides, des dérivés minéraux ou organiques du soufre et, pour les bains alcalins, des composés de métaux ou métalloïdes des groupes IIIa, IVa et Va de la Classification
10 périodique des éléments, et notamment du thallium.

Bien que les bains ainsi constitués donnent toute satisfaction pour les applications usuelles, le Demandeur a éprouvé des difficultés lors de leur utilisation pour des applica-
15 tions particulières.

Il se préoccupe en effet, entre autres, de l'élaboration de pièces métalliques, par exemple d'aubes de turbines, destinées à fonctionner à des températures très élevées et
20 dans des gaz fortement corrosifs, notamment des gaz soufrés, et a mis au point un procédé de traitement surfacique de protection de tels alliages par chromaluminisation (Brevet français N° 74 24694), lequel traitement thermochimique doit être effectué sur des pièces préalablement revêtues d'un
25 dépôt de nickel avantageusement réalisé par voie chimique.

Or, il s'est avéré que l'utilisation, pour ce dépôt chimique, de bains comprenant des stabilisants soufrés entraînait la formation d'un dépôt contenant, en plus du métal, du soufre, le-
30 quel, à une concentration de l'ordre de 3 à 5% en poids du dépôt, peut provoquer de graves phénomènes de corrosion du dépôt et/ou du substrat revêtu. De même, l'utilisation d'un bain comprenant comme stabilisant un composé de métal lourd tel que le thallium entraîne, dans le dépôt, la
35 présence de métal lourd qui, pour une concentration de l'ordre de 5% en poids du dépôt, provoque, par diffusion ou par coalescence dans le dépôt et/ou dans le substrat, un

abaissement considérable des caractéristiques mécaniques de l'alliage recouvert.

- Par ailleurs, ces techniques de dépôt de métal par voie chimique sont utilisées pour le revêtement de moules pour la fabrication de récipients en verre destinés à recevoir des produits alimentaires. Or, les stabilisants actuellement utilisés entraînent la présence sur le récipient d'éléments toxiques qui peuvent diffuser dans le verre et entrer en contact avec le produit alimentaire. Il a donc paru souhaitable au Demandeur de pouvoir fournir un bain de dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt qui n'entraîne pas la formation d'un dépôt comprenant de tels éléments toxiques.
- 15 La demande de Brevet français 2 329 762 propose un type de stabilisant différent de ceux habituellement utilisés, constitué par un composé organique iodé. Ces composés ne suppriment pas les inconvénients des stabilisants usuels car la présence d'iode entraîne des effets comparables à la présence de soufre. On peut d'ailleurs en dire autant des autres halogènes.

Le Demandeur a donc cherché à mettre au point un bain de dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt comprenant un stabilisant ne conduisant pas aux inconvénients, rappelés ci-dessus, des stabilisants antérieurement connus.

Le bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt selon l'invention, comprenant un sel du métal à déposer, un ou plusieurs complexants de ce métal, un réducteur à base de bore ou de phosphore et un stabilisant, est caractérisé en ce que le stabilisant est un composé soluble dans l'eau ne comprenant ni soufre, aucun métal ou métalloïde des groupes IIIa (bore et aluminium exceptés), IVa (carbone excepté), Va (azote et phosphore exceptés), VIa (oxygène excepté) et VIIa (fluor et chlore exceptés) et possédant un doublet électronique facilement accessible.

Le bore, l'aluminium, le carbone, l'azote, le phosphore, l'oxygène, le fluor et le chlore sont des constituants acceptables du stabilisant, soit parce qu'ils ne sont pas inclus dans le dépôt, soit parce qu'ils peuvent en être
5 éliminés, soit parce qu'ils n'entraînent pas d'effet corrosif ou toxique.

En particulier, le fluor et le chlore peuvent être éliminés. Si on veut éviter cette opération, il faut choisir un stabilisant ne comprenant aucun métalloïde du groupe VIIa.
10

C'est en étudiant de façon appropriée le phénomène d'autocatalyse que les inventeurs ont pu déterminer la propriété que devaient présenter les stabilisants pour l'obtention
15 des buts souhaités.

Leur attention s'est d'abord portée sur la structure électronique du métal déposé. Le nickel, par exemple, présente une couche 3d qui, au lieu d'avoir 10 électrons, en possède
20 8, et une couche 4s qui présente deux électrons et est donc saturée. Pour trouver une certaine stabilité électronique, le nickel a tendance à perdre les deux électrons de sa couche 4s (par attaques oxydantes conduisant donc au cation Ni^{2+}) ou à capter deux électrons pour saturer sa couche 3d
25 (chimisorption). Lors d'un dépôt par voie chimique, le réducteur a tendance à s'oxyder au contact du nickel qui, lui, a tendance à se réduire. Les électrons libérés par l'oxydation du réducteur viennent alors saturer la couche 3d du nickel, mais comme l'existence d'un anion du nickel est
30 physiquement impossible, le métal cède alors ses électrons en excès au cation qui lui est le plus proche, lequel s'empresse de prendre ces électrons supplémentaires pour s'inclure dans le dépôt. Il s'agit ainsi d'une réaction électrochimique catalysée par le dépôt lui-même.

35

Les inventeurs ont alors constaté qu'il pouvait être intéressant d'utiliser cette propriété pour réduire l'activité

du dépôt et, qu'à cet effet, il convenait de mettre en présence un produit présentant un doublet électronique facilement accessible, pour saturer la couche 3d de l'atome de nickel, lui permettant ainsi de s'adsorber sur le métal.

5

Les essais réalisés par le Demandeur, avec des bains pour dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt conformes à l'invention ont été tout à fait concluants.

- 10 Comme composés répondant à cette condition, on peut citer les hétérocycles à caractère aromatique comprenant un ou plusieurs hétéroatomes d'azote et/ou d'oxygène.

- 15 Le stabilisant peut ainsi être choisi parmi les hétérocycles azotés à 5 atomes comprenant un ou plusieurs atomes d'azote, par exemple pyrrole, indole, purine, imidazole, pyrazole, triazole, tétrazole et composés similaires.

20 Ils peuvent également être choisis parmi les hétérocycles azotés à 6 atomes comprenant un ou plusieurs atomes d'azote dans le cycle, par exemple pyridine, cinnoline, pyridazine, pyrimidine, pyrazine et similaires.

25 Bien que les hétérocycles non substitués donnent en général les meilleurs résultats, ces hétérocycles peuvent être substitués sur un ou plusieurs de leurs atomes de carbone, le substituant pouvant être notamment un radical hydrocarboné, un radical à fonction alcool, acide carboxylique, éther, ester ou amine, un dérivé aliphatique ou aromatique, un
30 atome d'halogène, ou un substituant de type nitro ou nitroso.

Dans le cas d'un hétérocycle à plusieurs atomes d'azote, des substituants peuvent être présents sur l'un au moins d'entre eux, à condition qu'il subsiste au moins un atome
35 d'azote non substitué, faute de quoi le doublet électronique facilement accessible disparaîtrait.

En effet, les inventeurs ont constaté que le chlorure de N-méthylpyridinium ne présente pas de propriétés stabilisantes et qu'un bain de dépôt chimique contenant ce composé se décompose très rapidement, ce qui s'explique par le mas-
5 quage du doublet électronique par le substituant.

Comme dérivés substitués, on peut également utiliser les hétérocycles dont au moins deux atomes adjacents (carbone ou azote) portent des substituants formant ensemble un cycle
10 aromatique, sous réserve qu'il reste au moins un atome d'azote non substitué.

Comme exemples d'hétérocycles azotés substitués, on peut citer l'acide nicotinique (α -pyridinecarboxylique), l'acide
15 cinnolique (α,β -pyridinedicarboxylique), la 2-aminoquinoléine, la riboflavine, l'acridine.

Un autre type de composés utilisables comme substituants de bain de dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt selon l'invention est constitué par les
20 hétérocycles oxygénés à caractère aromatique et leurs dérivés de substitution. On peut citer les hétérocycles à 5 atomes, par exemple le furane, non substitués ou substitués sur un ou plusieurs atomes de carbone du cycle par des substituants analogues à ceux définis ci-dessus pour les hétérocycles azotés.

25 Enfin, un troisième type de composés utilisables comme stabilisants, conformément à l'invention, est constitué par les éthers lourds du type R-O-R', solubles dans l'eau, dans lesquels R et R' sont des radicaux aliphatiques. Peuvent être considérés comme éthers lourds ceux ayant une masse moléculaire
30 suffisante pour ne pas abaisser le point d'ébullition du bain au-dessous de 70°C, température minimale d'utilisation industrielle de la plupart des bains. Conviennent notamment les éthers dans lesquels les radicaux R et R' comportent chacun au moins 3 atomes de carbone.

35 Les stabilisants selon l'invention, qui ne présentent ni soufre, ni métal lourd ou métalloïde indésirable, donnent toute satisfaction, notamment pour le revêtement de pièces d'alliages destinées à fonctionner à très hautes températures ou pour la fabrication de pièces destinées à entrer en contact avec des produits alimentaires.

Par ailleurs, on peut remarquer que le type de stabilisant selon l'invention agit directement sur le métal du dépôt et est donc utilisable quel que soit le réducteur employé. Cependant, dans le cas où on utilise un réducteur à base d'hydrure de bore, par exemple un borohydrure alcalin, tel que NaBH_4 ou KBH_4 ou un aminoborane tel que BH_3 , R_2NH où R est un radical aliphatique, l'adjonction d'un stabilisant secondaire est rendue nécessaire afin de ralentir l'activité du réducteur, comme usuel dans les bains de dépôt chimique utilisés jusqu'ici employant des stabilisants primaires soufrés ou à métal lourd. A cet effet, on utilise avantageusement un composé de chrome pour des bains faiblement acides ou moyennement alcalins et un composé d'arsenic pour des bains fortement alcalins. Ces stabilisants secondaires n'entraînent d'ailleurs jamais la présence de résidus dans les dépôts obtenus.

Les bains selon l'invention peuvent comprendre un seul composé ou un mélange de composés stabilisants.

La teneur en stabilisant est située entre des limites variant suivant les conditions opératoires. Si le bain contient une quantité trop faible de stabilisant, il se produit une décomposition spontanée du bain et si, par contre, il contient un excès de stabilisant, la vitesse est alors pratiquement nulle.

On peut indiquer que, pour des bains acides, il est préférable que la concentration du bain en stabilisant soit comprise entre environ $5,7 \cdot 10^{-3}$ et $6,9 \cdot 10^{-3}$ M et qu'elle soit, de préférence, de l'ordre de $6,3 \cdot 10^{-3}$ M.

Pour des bains alcalins, la concentration en stabilisant est avantageusement comprise entre environ $2,5 \cdot 10^{-4}$ et $3,5 \cdot 10^{-4}$ M, et elle est de préférence de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ M.

L'invention est illustrée ci-après par quelques exemples de

bains qui ne sont nullement à considérer comme limitatifs. Les concentrations indiquées sont exprimées en mole/litre (concentration molaire).

- 5 Des exemples sont donnés de bains faiblement acides, de bains faiblement alcalins et de bains alcalins, utilisant des réducteurs à base de bore ou à base de phosphore.

A. BAINS FAIBLEMENT ACIDES : $4,0 < \text{pH} < 7,0$

10

Exemple 1

- . sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté 0,13M
- . complexants : citrate de sodium $4,3 \cdot 10^{-2} \text{M}$
- 15 succinate de sodium $4,4 \cdot 10^{-2} \text{M}$
- acétate de sodium $2,4 \cdot 10^{-1} \text{M}$
- . stabilisants :
- primaire : pyridine $6,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$
- secondaire : 20 ml d'une solution de 0,5 m en chlorure de
- 20 chrome hexahydraté et 0,7 m en acide citrique,
- le tout amené à $\text{pH} = 6$ par l'ammoniaque, ce
- qui fournit dans le bain du chlorure de chrome
- hexahydraté ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $9 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et de l'aci-
- de citrique $1,4 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

25

Le pH, dont la valeur est déterminée par mesure électrométrique, est réglé entre 5,0 et 5,5 à l'aide d'ammoniaque diluée.

- 30 La température d'utilisation d'un tel bain est comprise entre 50 et 80°C.

Il a été essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse de diéthylaminoborane.

35

On a obtenu une vitesse de dépôt de l'ordre de $10 \mu \text{m/h}$ pour une concentration en diéthylaminoborane de 2,5 g/l à une

température du bain de 72°C.

Exemple 2.

5 Le bain selon cet exemple diffère du bain précédent notamment par la nature des complexants. Sa composition est la suivante:

- . sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté 0,21M
- . complexants : acide glycolique $3.10^{-4}M$
- 10 acide lactique $1,6.10^{-4}M$
- acide succinique $5,5.10^{-2}M$
- . stabilisants :
- primaire : pyridine $6,3.10^{-3}M$
- secondaire : chlorure de chrome hexahydraté $9.10^{-3}M$
- 15 acide citrique $1,4.10^{-2}M$

Le pH du bain, dont la valeur est déterminée par mesure électrométrique, est réglé entre 6,0 et 6,5 à l'aide d'ammoniaque diluée.

20

La température d'utilisation d'un tel bain est comprise entre 70 et 80°C.

Il a été essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse
25 de diméthylaminoborane.

Pour une telle température comprise entre 70 et 80°C, et pour une concentration en réducteur de 4 g/l, on obtient une vitesse de dépôt comprise entre 10 et 15 $\mu m/h$.

30

Exemple 3.

On prépare un bain identique à celui de l'Exemple 2, à l'exception du fait qu'on utilise du chlorure de cobalt hexahydraté dans une concentration de 0,2 M à la place du chlorure
35 de nickel hexahydraté.

La température d'utilisation d'un tel bain est comprise entre 70 et 80°C.

Ce bain a été essayé en utilisant comme réducteur une solution aqueuse de diméthylaminoborane.

Pour une concentration en réducteur de 4 g/l, et pour une température comprise entre 70 et 80°C, on obtient une vitesse de dépôt comprise entre 10 et 15 $\mu\text{m/h}$ respectivement.

10

Exemple 4.

On prépare un bain identique à celui de l'Exemple 2, à l'exception du fait qu'on utilise du chlorure de nickel hexahydraté dans une concentration de 0,17M et du chlorure de cobalt hexahydraté dans une concentration de 0,042 M à la place du seul chlorure de nickel hexahydraté.

La température d'utilisation de ce bain est comprise entre 70 et 80°C.

En utilisant comme réducteur une solution aqueuse de diméthylaminoborane et en opérant à une température du bain comprise entre 70 et 80°C, on obtient respectivement une vitesse de dépôt comprise entre 10 et 15 $\mu\text{m/h}$.

Exemple 5.

Ce bain utilise un type de complexant identique à l'Exemple 2 :

30

. sel métallique	: chlorure de nickel hexahydraté	: 0,12M
. complexant	: acide glycolique	: 0,5M
. stabilisant	: imidazole	: $6,8 \cdot 10^{-3}\text{M}$

Le pH du bain, dont la valeur est déterminée par mesure électrométrique, est réglé entre 5,8 et 6,2 à l'aide d'ammoniaque diluée.

On utilise ce bain entre 85 et 90°C.

Il a été essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse d'hypophosphite de sodium.

5

On a obtenu une vitesse de dépôt de l'ordre de 15 $\mu\text{m/h}$ pour une concentration en hypophosphite de sodium de 10 g/l à une température de bain de 88°C.

10 B. BAINS FAIBLEMENT ALCALINS : 7,0 < ph < 9,0

Pour ces bains, de bons complexants sont constitués par des sels d'ammonium.

15 Exemple 6.

. sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté 0,21M

. complexants : acide succinique 0,3 M

citrate d'ammonium

20 diammonique $8,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$

. stabilisants :

- primaire : pyridine $6,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$

- secondaire : chlorure de ch me hexahydraté $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$

acide citrique $1,4 \cdot 10^{-2} \text{M}$

25

Le pH du bain, dont la valeur est déterminée par mesure électrométrique, est réglé entre 7,0 et 8,0 à l'aide d'ammoniaque diluée.

30 Le bain est essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse de diméthylaminoborane.

Pour une température d'utilisation du bain comprise entre 50 et 70°C, et pour une concentration en réducteur de

35 4 g/l, on obtient une vitesse de dépôt comprise entre 5 et 10 $\mu\text{m/h}$.

Exemple 7.

- . sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté : 0,12M
- . complexants : citrate de sodium trisodique : 0,35M
- 5 chlorure d'ammonium : 1M
- . stabilisant : imidazole : $6,8.10^{-3}M$

Le pH du bain, dont la valeur est déterminée par mesure électrométrique, est réglé entre 8,9 et 9,5 à l'aide
10 d'ammoniaque concentrée.

On utilise ce bain entre 85 et 90°C.

Il a été essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse
15 d'hypophosphite de sodium.

On a obtenu une vitesse de dépôt de l'ordre de 15 $\mu m/h$ pour une concentration en hypophosphite de sodium de 10 g/l à une température de bain de 88°C.

20

Exemple 8.

- . sel métallique : chlorure de cobalt hexahydraté : 0,12M
- . complexants : citrate de sodium trisodique : 0,35M
- 25 chlorure d'ammonium : 1M
- . stabilisant : imidazole : $6,8.10^{-3}M$

Le pH du bain, dont la valeur est déterminée par mesure électrométrique, est réglé entre 8,9 et 9,5 à l'aide
30 d'ammoniaque concentrée.

On utilise ce bain entre 90 et 95°C.

Il a été essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse
35 d'hypophosphite de sodium.

On a obtenu une vitesse de dépôt de l'ordre de 15 $\mu m/h$ pour

une concentration en hypophosphite de sodium de 10 g/l
à une température de bain de 93°C.

C. BAINS FORTEMENT ALCALINS : pH > 9

5 .

Exemple 9.

- . sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté : 0,13 M
- . complexant : éthylène diamine : 1M
- 10 . stabilisants :
 - primaire : imidazole : $2,9 \cdot 10^{-4} M$
 - secondaire : acide arsenique : $4,4 \cdot 10^{-3} M$

15 Pour porter le pH à la valeur appropriée, on utilise de la soude caustique 1M.

Le pH est alors compris entre 13 et 14.

20 Ce bain a été utilisé avec, comme réducteur, une solution aqueuse de borohydrure de sodium.

La température d'utilisation est maintenue entre 92 et 95°C.

25 Pour cette plage de températures et pour une concentration en réducteur de 0,5 g/l, on obtient une vitesse de dépôt comprise entre 15 et 20 $\mu m/h$.

Exemple 10.

30 On prépare un bain identique à celui de l'Exemple 9, à l'exception du fait qu'on utilise comme stabilisant primaire de l'alcool furfurylique $2,9 \cdot 10^{-4} M$ à la place de l'imidazole.

35 Ce bain est essayé avec, comme réducteur, également une solution aqueuse de borohydrure de sodium.

Sa température est maintenue entre 92 et 95°C.

Pour cette plage de températures, et pour une concentration en réducteur de 0,5 g/l, on obtient une vitesse de dépôt comprise entre 5 et 10 $\mu\text{m/h}$.

Revendications.

1. Bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, comprenant un sel du métal (ou des métaux) à déposer, un
5 ou plusieurs complexants de ce métal (ou de ces métaux), un réducteur à base de bore ou de phosphore et un stabilisant, caractérisé en ce que le stabilisant est un composé organique soluble dans l'eau ne comprenant ni soufre ni aucun
10 métal ou métalloïde des groupes IIIa (bore et aluminium exceptés), IVa (carbone excepté), Va (azote et phosphore exceptés), VIa (oxygène excepté) et VIIa (fluor et chlore exceptés, et possédant un doublet électronique facilement accessible.
- 15 2. Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce que le stabilisant ne comprend aucun métalloïde du groupe VIIa.
3. Bain selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les hétérocycles à caractère aromatique comprenant un ou plusieurs hétéroatomes
20 d'azote et/ou d'oxygène.
4. Bain selon la revendication 3, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les hétérocycles à cinq atomes
25 dont le cycle compte un ou plusieurs atomes d'azote, et parmi leurs dérivés N- ou C-substitués.
5. Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi le pyrrole, l'indole, la purine,
30 l'imidazole, le pyrazole, le triazole, le tétrazole et analogues.
6. Bain selon la revendication 3, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les hétérocycles à six atomes
35 dont le cycle compte un ou plusieurs atomes d'azote, et parmi leurs dérivés N- ou C-substitués.

7. Bain selon la revendication 6, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi la pyridine, la cinnoline, la pyridazine, la pyrimidine, la pyrazine et similaires.
- 5 8. Bain selon la revendication 3, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les hétérocycles oxygénés à cinq atomes, par exemple le furane et similaires, et leurs dérivés substitués.
- 10 9. Bain selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les éthers lourds solubles dans l'eau.
- 15 10. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de plusieurs composés stabilisants.
- 20 11. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le (ou les) composé(s) stabilisant(s), pour un bain acide, est(sont) présent(s) dans une concentration molaire comprise entre environ $5,7 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et $6,9 \cdot 10^{-3} \text{M}$, de préférence de l'ordre de $6,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$.
- 25 12. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le (ou les) composé(s) stabilisant(s) pour un bain alcalin, est(sont) présent(s) dans une concentration molaire comprise entre environ $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et $3,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, de préférence de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

