

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



*Domaine :* **Science de la matière**  
*Filière :* **Chimie**  
*Spécialité :* **Chimie Physique**

## Mémoire de Master

*Thème*

**Élaboration électrochimique des couches minces Cu-Ni  
sur une matière plastique**

*Présenté par :*

**KESSIR Ahmed**

**SAIS Fatima**

*Évalué le 14 / 10 / 2021,*

*devant le Jury composé de :*

<i>Mme MELLIL Baya</i>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Présidente</b>
<i>Mr BOUDINAR Salem</i>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examineur</b>
<i>Mr KADRI Abdelaziz</i>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Promoteur</b>
<i>Mme MEZINE Zaina</i>	<b>Docteure</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Co-promotrice</b>

Session 2020 / 2021



# REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord le bon Dieu le tout puissant pour le courage et la volonté qu'il nous a accordé tout au long de notre travail; Nous remercions nos familles d'avoir assuré avec loyauté nos cursus et d'avoir toujours fait de nos réussites leur priorité; Un grand merci à notre encadreur, **Mr KADRI Abedelaziz**, professeur à l'université **MOULOUD MAMMERI** de Tizi-Ouzou, pour sa cofinance, ses orientations, ses motivations, sa présence, et son écoute tout au long de ce travail de recherche. Nous lui présente tout notre gratitude et notre reconnaissance; Aussi, un grand merci à notre Co-promotrice **MEZINE Zaina** qui je témoigne toute ma gratitude de m'avoir donné la possibilité de faire ce travail ainsi que pour sa disponibilité à toute épreuve, pour toute sa gentillesse et sa patience et qui n'a jamais cessé de nous prêter son soutien scientifique et moral.

Nos vifs remerciements s'adressent à tout le personnel de **laboratoire physique et chimie des matériaux (LPCM)** d'avoir mis à notre disposition les informations et les documents nécessaires à la réalisation de ce mémoire et leurs disponibilités durant la période de stage; On tient à remercier aussi toutes les personnes qui ont apporté leur aide de près ou de loin.

Nous tenons également à remercier les membres de jury Madame **MELLIL Baya** et Monsieur **BOUDINAR Salem** qui nous feront l'honneur d'évaluer notre travail.

En fin, nos vifs remerciements à tous les enseignants qui ont assurés notre formation durant les cinq années d'étude

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*A ma mère pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.*

*A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.*

*A mes chère sœur : Katia, Souhila, Nadia, KENZA, Ouiza,  
Lynda.*

*A mes beaux frères : Ali, Ismail, Smail.*

*A la mémoire de ma chère grand-mère*

*A tous mes amis et tous ceux qui m'aiment.....*

*Ahmed*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail ....*

*A tout mon entourage en particulier mes **chers parents** qui m'ont aidé et soutenu tout au long de mes études. Quisse Dieu vous accorde santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive*

*A mon très cher frère **Smail** et mes chères sœurs adorées **Ghania, Farid, et Amel***

*A mes chers oncles et tantes et toute ma famille de loin ou de près*

*Aussi je dédie à tous mes amis en particulier, une personne, qui essaye toujours de me remonter le morale et me soutien dans tout ce que j'entreprends.*

*Et toutes les personnes que je connais et que j'aime.*

*Fatima*

## Liste des figures

### Chapitre I : synthèse bibliographiques

Figure I.1: Procèdes de dépôt sur une surface plastique .....	04
Figure I.2: Procèdes de galvanoplastie sur ABS .....	06
Figure I.3 : Métallisation de l'ABS .....	06
Figure I.4 : Revêtement de ppy sur l'ABS .....	06
Figure I.3 : Procédés de cuivrage électrolytique de l'ABS .....	09
Figure I.4: Images MEB de la surface de l'ABS : a) sans gravure ; b) avec gravure.....	11
Figure I.5: Images de la surface de l'ABS après traitement dans $\text{NaBH}_4$ : a) 10s ; b) 30s...	12
Figure I.6 : Images de la surface de l'ABS après dépôt chimique de Cu ; a) 10s ; b) 60s ..	12
Figure I.9 : protocole expérimental réalisé .....	15
Figure I.10 : Protocole de la métallisation directe de l'ABS .....	17

### Chapitre II

#### Technique d'élaboration et de Caractérisation

Figure II.1 Configuration d'une cellule électrochimique à trois électrodes.....	24
Figure II.2 : Dispositif de mesure pour le dépôt électrochimique (Cu, Ni,...) .....	26
Figure II.3 Étapes du mécanisme qui interviennent lors du processus d'un dépôt électrochimique .....	27
Figure II.4 : Dispositif de mesures électrochimiques.....	27
Figure II.5 : Présentation schématique entre un faisceau d'électrons du MEB et la surface du matériau à analyser.....	29

Figure II.6 Schéma de fonctionnement d'un MEB .....	29
---	----

## Chapitre III

### Elaboration de couches minces de cuivre –nickel (Cu-Ni) sur l'ABS

Figure III.1 : Étapes du dépôt chimique de nickel et de cuivre (Cu, Ni) sur la plaque d'ABS.....	35
--	----

Figure III.2: a) plaque d' <b>ABS</b> pure, b) plaque d' <b>ABS</b> traitée avec l'acétone pendant <b>15sec</b> , c) plaque d' <b>ABS</b> traitée avec l'acétone pendant <b>1min 20sec</b> , d) plaque d' <b>ABS</b> activée avec le <b>Pt</b> .....	36
--	----

Figure III.3: a) dépôt électroless de Ni sur la plaque d' <b>ABS</b> , b) dépôt électroless de Cu sur l' <b>ABS</b> .....	37
---	----

Figure III.4: Voltammogramme cyclique de l'oxydoréduction des ions $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ dans un bain sulfate de chlorure.....	38
--	----

Figure III.5 : Transitoires de courants de dépôt de Cu et Ni à -0.45V et -1 V respectivement.	39
---	----

Figure III.6 : Images MEB des films de Cu et Ni ; a,b) : dépôt de cuivre pendant 1heure, c) dépôt de cuivre pendant 2heures,d) dépôt de Nickel sur Cu.....	40
--	----

### Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés générales de l'ABS. ....	05
--	----

# SOMMAIRE

**Remerciements**

**Liste figures**

**Liste tableaux**

**Introduction générale..... 01**

## **Chapitre I : synthèse bibliographique**

Introduction ..... 02

I.1 Prétraitement de surface ..... 03

I.2 Métallisation des polymères ..... 03

I.3 L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) ..... 04

I.4 États de l'art ..... 05

I.5 Procédés de métallisation de l'ABS ..... 07

I.5.1 Procédé expérimental ..... 07

I.5.2 Dépôt chimique de cuivre sur l'ABS..... 07

I.5.3Influence de la température ..... 12

I.5.4 Mécanisme suivie ..... 13

I.5.5 Les inconvénients..... 17

I.6 Galvanisation de l'ABS ..... 19

I.7 Conclusion ..... 20

Références bibliographiques ..... 21

## **Chapitre II**

### **Techniques d'élaboration et de Caractérisation**

II.1 Cellule électrochimique .....	23
II.1.1 Les électrodes .....	23
II.1.2 Grandeurs caractéristiques.....	24
II.1.3 Electrodéposition .....	26
II.2 Dispositif de mesures électrochimiques .....	27
II.3 Techniques électrochimiques.....	28
II.3.1 Voltammétrie à balayage linéaire .....	28
II.3.2 Voltammétrie cyclique.....	28
II.3.3 Chronoampérométrie :.....	28
II.4 La microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	28
Références Bibliographiques :.....	30

## **Chapitre III**

### **Elaboration de couches minces de cuivre –nickel (Cu-Ni) sur l'ABS**

III.1 Choix du bain électrolytique .....	31
III.2 Traitement de la surface .....	32
III.2.1 La gravure.....	32

III.2.2 Neutralisation .....	33
III.2.3 Activation .....	33
III.2.4 Accélération.....	33
III.2.5 Dépôt chimique .....	33
III.2.5.1 Dépôt Electroless de nickel et de cuivre (Cu, Ni) sur la plaque d'ABS.....	33
III. 3Résultats et Discussions .....	35
III. 3.1 Traitement de la surface .....	35
III. 3.1.1 Caractérisation morphologique .....	35
III.3.2 Dépôt chimique .....	36
III.3.3 Dépôt électrolytique de cuivre – nickel (Cu-Ni).....	36
III.3.3.1 Analyse électrochimique .....	36
III.3.4 Caractérisation morphologique .....	38
III.3.5Conclusion.....	39
Références bibliographiques .....	40
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>41</b>

### INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, la matière plastique est devenue le matériau le plus utilisé dans le domaine industriel vue ses propriétés (légèreté, souplesse, faible coût de fabrication ...). Cependant, il existe de nombreux domaines dans lesquels, pour des raisons décoratives ou technologiques, des propriétés métalliques sont requises ou exigées telles que la réflectivité, la luminosité ou la conductivité électrique. Aujourd'hui, avec la nouvelle technologie la métallisation des polymères est réalisée par élaboration de couches conductrices sur la surface des plastiques.

Parmi les plastiques utilisés, on trouve l'acrylonitrile-butadiène-styrène ou bien ABS qui est le choix le plus évident en raison de l'unicité de ce thermoplastique qui présente une répartition uniforme de la partie butadiène sur la matrice acrylonitrile- styrène. Ce qui le qualifie pour la meilleure adhésion entre le métal et les substrats.

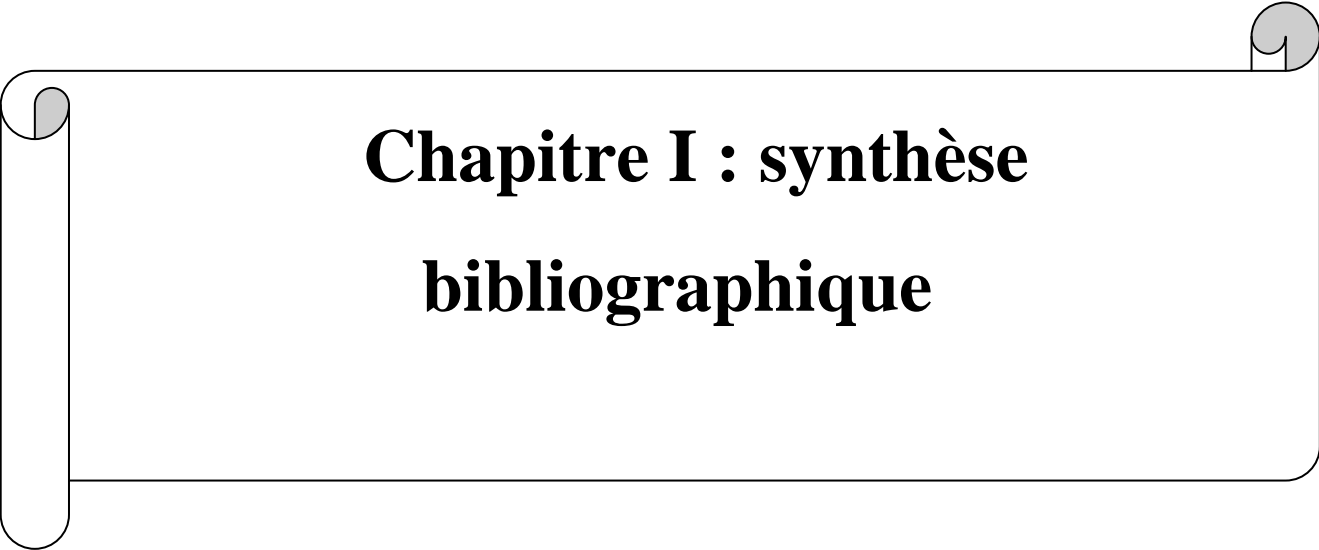
Le travail que nous avons développé dans le cadre de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte. Nous nous sommes intéressés, en effet, à l'élaboration des couches mince cuivre /nickel (Cu/Ni) sur une plaque d'ABS par voies électroless et électrochimique.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres dont le premier donne un état des connaissances assez exhaustif autour des matériaux entrant dans la composition de la structure étudiée. Après nous présentons un aperçu sur les principales propriétés de la matière plastique (ABS) et le dépôt cuivre-nickel par voie chimique et électrochimique sur cette plaque.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes et techniques d'études expérimentales utilisées dans le cadre de ce mémoire. Nous donnons aussi un aperçu sur les techniques de caractérisation des matériaux élaborés.

Le chapitre trois, décrit l'étude expérimentale et la caractérisation des couches mince de Cu/Ni élaborées par voie chimique et électrochimique à partir de bains différents.

Enfin, une conclusion générale reviendra sur les différents acquis de ce travail avec une confrontation entre les résultats expérimentaux.



**Chapitre I : synthèse  
bibliographique**

**Introduction**

Les matières plastiques peuvent, sous des formes diverses, assurer des fonctions variées dans tous les domaines industriels. Elles ont plusieurs avantages grâce à leur structure moléculaire amorphe qui leur confère un pouvoir d'isolation électrique très grand. Les matières plastiques peuvent être utilisées comme un isolant ; l'avantage le plus important réside dans leur très grande facilité de mise en œuvre par moulage ou lissage.

Ces matériaux présentent des inconvénients, notamment leur fragilité morphologique qui se manifeste en particulier par une température de fusion relativement très basse (220°C, typiquement). Ce qui limite leur utilisation et les rend largement incompatibles avec d'autres matériaux d'usage courant (métaux et céramiques). De ce fait, pour augmenter leur capacité de résistance et leur utilisation dans le domaine industriel, on procède à différentes manipulations et parmi ces dernières, il y a la métallisation.

Le revêtement métallique sur un plastique peut se faire par sérigraphie et par évaporation. Ainsi, l'adhérence du film métallique (épaisseur inférieure à 1 micromètre par évaporation, pouvant atteindre 200 micromètres par sérigraphie) ainsi déposé sur le substrat plastique est insuffisante. Pour améliorer cette adhérence, on agit au préalable, sur la texture ou sur la composition chimique de la surface du plastique qui peut être réalisée :

- Par le moyen mécanique qui augmente la rugosité mais généralement les produits sont imparfaits.
- Par voie chimique: c'est une technique qui utilise les substances organométalliques, une substance colloïdale qui contient des ions de palladium.
- Par procédés qui consistent à irradier avec un rayonnement laser la surface du plastique

Les matières plastiques sont généralement traitées (métallisées) afin d'apporter les avantages des métaux au substrat polymère. En effet, la métallisation du matériau plastique présentent des avantages tels que: une réflectivité, une résistance à l'abrasion, une conductivité électrique, une variété de caractéristiques décoratives, une résistance élevée à la corrosion, un blindage électromagnétique, une flexibilité dans la conception des pièces. Les matériaux plastiques métallisés présentent aussi l'avantage d'avoir un poids réduit par rapport

à ses homologues métalliques. Les plastiques métallisés deviennent utiles dans l'industrie électronique, l'industrie pétrolière, la défense nationale, la fabrication de jouets, .... [1]

### **I.1 Prétraitement de surface**

Il existe trois types de prétraitements pour effectuer la métallisation des substances plastiques:

- **Prétraitement mécanique :** à l'aide de papier abrasif ou bien le sable mais le procédé est onéreux. De plus, il produit beaucoup de déchets en plus de ne pas être pratique pour des substrats ayant des formes géométriques complexes. De ce fait, ce procédé est de moins en moins utilisé sur le plan industriel.
- **Prétraitement chimique:** la meilleure méthode est basée sur un traitement à l'acide chromique, qui oxyde la surface du polymère. L'étape de prétraitement chimique est toujours suivie d'un rinçage et une étape de neutralisation qui permettent de retirer tous les déchets et impuretés (dérivés du chrome) de la surface.
- **Prétraitement physique:** de nombreuses techniques sèches, tels que le traitement assisté par ions laser, la modification de surface par plasma, ...

**Conclusion:** la gravure à l'acide chromique est encore la méthode la plus efficace pour préparer la surface pour le dépôt du métal à l'échelle industrielle. [2]

### **I.2 Métallisation des polymères**

Parmi les plastiques tels que le polypropylène, le polysulfone, le polyéthersulfone, le polyétherimide, le téflon, le polyaryléther, le polycarbonate, l'oxyde de polyphénylène (modifié), le polyacétal, le formaldéhyde, le phtalate de diallyle, nylon renforcé de minéraux (MRN) et phénolique qui sont disponibles aujourd'hui, L'ABS (acrylonitrile butadiène styrène) est un matériau de choix évident pour la galvanoplastie.

L'ABS est un plastique de synthèse dont le butadiène est uniformément réparti sur la matrice acrylonitrile-styrène. Il possède une excellente ténacité, une bonne stabilité dimensionnelle, une capacité de traitement facile, une résistance chimique et une résistance à la corrosion. [1]. La Figure 1 présente les différents procédés utilisés pour le dépôt métallique.

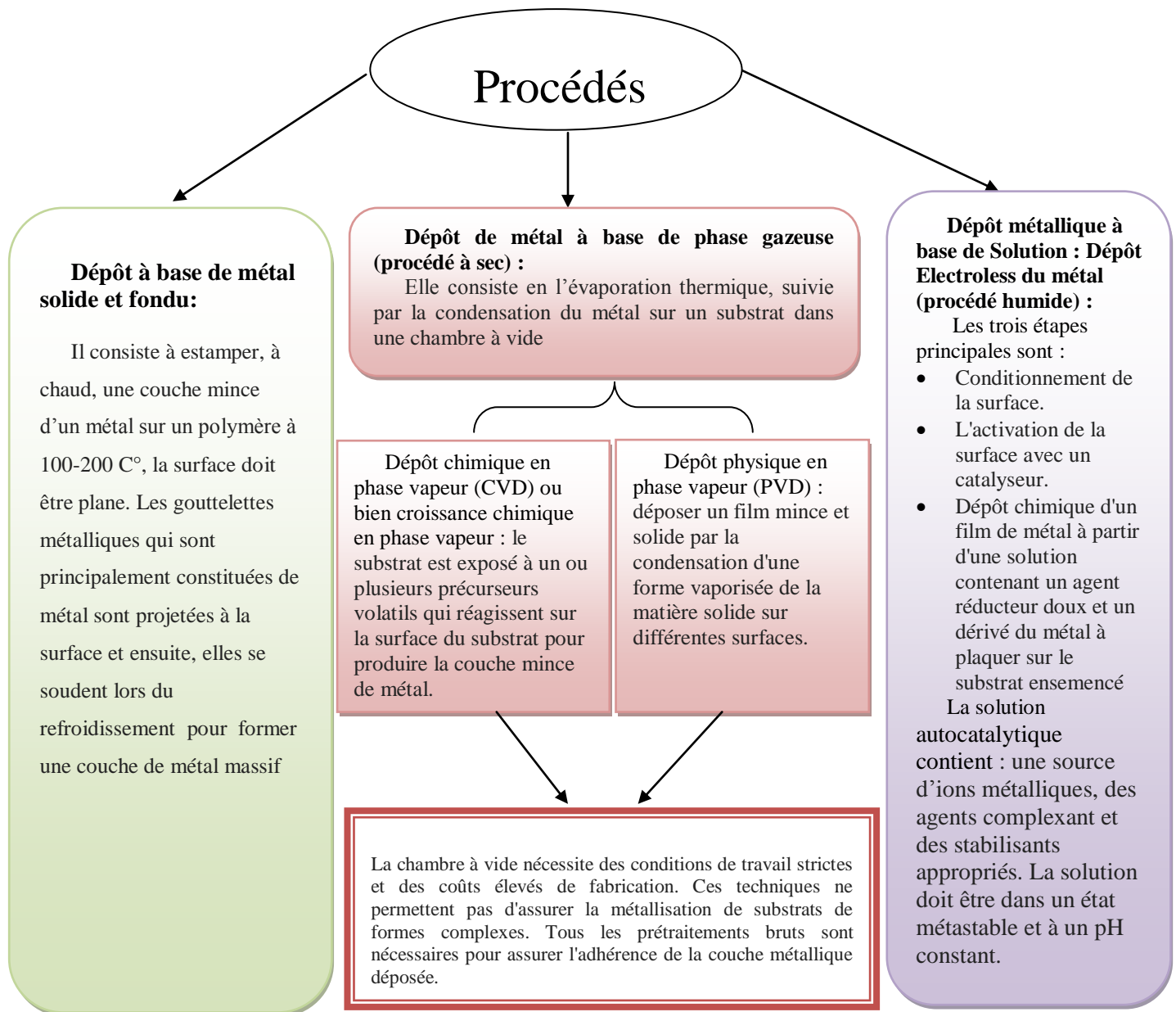


Figure I.1: procédés de dépôt sur une surface plastique

### I.3 L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS)

L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) est un polymère amorphe, fabriqué par émulsion ou polymérisation en masse de trois monomères: l'acrylonitrile, le styrène et le polybutadiène.

Les propriétés les plus importantes de l'ABS sont sa résistance aux chocs, sa dureté, sa fluidité et sa résistance thermique. Le monomère styrène donne à l'ABS une bonne transformabilité, l'acrylonitrile assure la raideur ainsi que la résistance thermique et chimique tandis que le butadiène rend le matériau plus dur et plus élastique même à basse température. Le fait de modifier les proportions des composants de l'ABS et d'ajouter des adjuvants spécifiques permet de produire différents grades dotés de propriétés spécifiques. L'ABS présente une faible résistance aux intempéries, de ce fait, il est recommandé uniquement pour les applications à l'intérieur [2]. Il possède des défauts inhérents en termes de résistance mécanique et de vulnérabilité aux conditions environnementales. En outre, il n'est pas conducteur et se frotte facilement [1]. Le tableau 1 donne un aperçu des propriétés de l'ABS.

Propriétés physiques	
Densité	1.04 g/cc
Écoulement de la masse fondue	18–23 g/10 min
Température maximale	88–89°C
Propriétés mécaniques	
résistance à la traction,	42.5–44.8 MPa
élongation à la rupture	23–25 %

Tableau I.1: Propriétés générales de l'ABS.

#### I.4 États de l'art

E. Yfantis *et al.* [3] ont déposé du cuivre sur le plastique (ABS et FR4 (résine époxy renforcée de verre)) à l'aide de film de polypyrrole. Ce dernier a été synthétisé à partir de la solution aqueuse de monomère de pyrrole par oxydation chimique en utilisant du persulfate d'ammonium  $(NH_4)_2S_2O_8$  comme oxydant et dopé avec du PTS (acide Para-Toluène-Sulfonique). La conductivité spécifique du Ppy obtenue est de l'ordre de  $10^2 S.cm^{-1}$ . Une monocouche de Ppy est préalablement déposée sur les substrats non-conducteurs. La surface passe ainsi d'un état isolant à un état conducteur et le cuivre est ensuite déposé par électrolyse. On obtient ainsi des électrodes ABS/Ppy/Cu et FR4/Ppy/Cu.

M. Bazzaoui *et al.* [4] ont développé un procédé respectueux à l'environnement pour le dépôt électrolytique du nickel sur l'ABS. Ils ont rapporté (Figure 2) un processus de galvanoplastie directe des métaux sur l'ABS. L'expérience a été réalisée dans une cellule à trois électrodes ; l'électrode auxiliaire est une plaque d'acier inoxydable et tous les potentiels

sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. Le dépôt des couches s'effectue selon la forme présentée sur la figure 3.

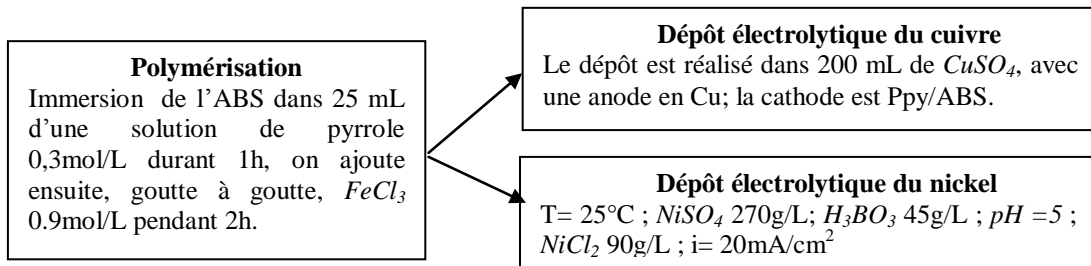


Figure I.2: procédés de galvanoplastie sur ABS

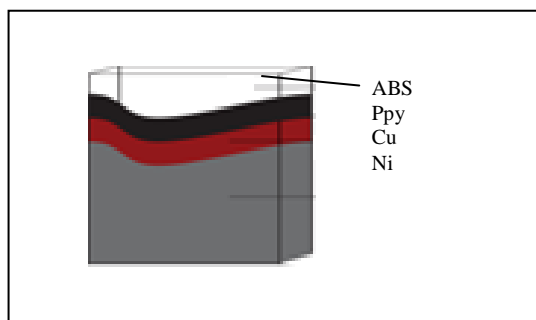


Figure I.3 : Métallisation de l'ABS

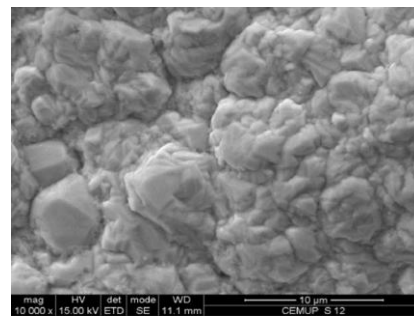


Figure I.4: Revêtement de ppy sur l'ABS

Après le prétraitement de l'ABS avec le Ppy, on note (Figure I.4) un gonflement et une fusion de la surface. Autrement dit, l'ABS est recouvert d'un film de polypyrrole engendrant ainsi une rugosité de la surface qui permettra une bonne adhérence du revêtement. L'image MEB présentée sur la Figure I.3 révèle que le film de Ppy est sous une structure globulaire avec des grains de  $0,3$  à  $0,5 \mu m$  de diamètre. Le même résultat est observé pour le revêtement de Cu et de Ni; la structure est aussi globulaire avec des grains de  $4 \mu m$  de diamètre pour Cu et pour Ni la taille des globules augmente avec le temps. L'adhérence est estimée à 100%. La caractérisation par MEB des films déposés révèle que pour des temps de dépôt de 30 à 45 min, on note une forme compacte sans fissure tandis que pour 15 min, le film obtenu est très fin avec une morphologie globulaire et le diamètre du grain est de  $4 \mu m$ . De plus, le test d'adhérence appliqué au revêtement à différents temps de dépôt n'a pas été estimé à 100 %, ce qui correspond à un test normal de ruban adhésif résultat de la liaison du cuivre avec le noyau Ppy/ABS.

La galvanoplastie sur les plastiques peut être effectuée par deux méthodes, la première appelée méthode autocatalytique, où la surface du plastique est préalablement traitée de

manière à la rendre rugueuse, ce qui permettra l'adhérence du métal lors du processus d'électrolyse. Ce processus est également connu sous le nom de méthode de placage autocatalytique ou chimique. La deuxième méthode consiste en l'application d'une peinture conductrice sur le plastique avant le processus de métallisation.

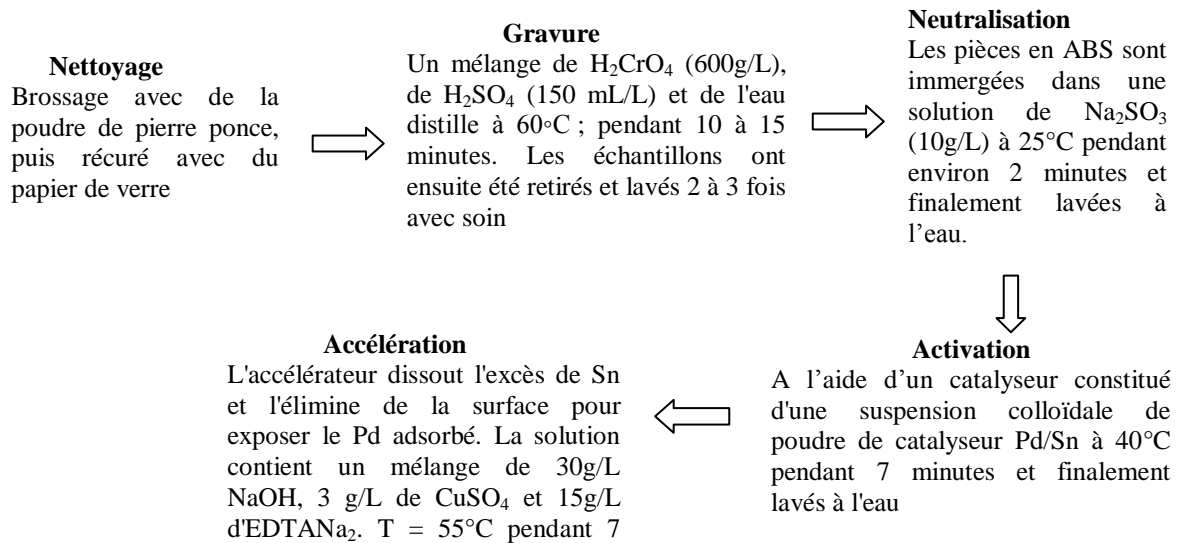
Par ailleurs, **A. Equbal et A. K. Sood [5]** démontrent la faisabilité de la métallisation de l'ABS avec des métaux tels que Ag, Au, Cu, Ni avec une excellente conductivité électrique. L'ABS subit, au préalable, un traitement de surface de manière à privilégier l'adhérence du métal sur le substrat plastique. De nombreux chercheurs ont contribué à l'amélioration du procédé existant. Ainsi, **Gui-xiang et al. [6]** ont étudié le processus de cuivrage direct sur des substrats plastiques. Ils ont attaqué le substrat avec une solution de  $CrO_3/H_2SO_4$  contenant des ions palladium ( $Pd^{2+}$ ), en présence d'une solution colloïdale de Pd/Sn comme catalyseur et accélérée dans une solution alcaline contenant des ions  $Cu^{2+}$ . Les résultats obtenus mettent en évidence que la solution colloïdale présente une bonne dispersivité et une distribution uniforme des particules. Ce qui entraîne une meilleure catalyse et une bonne activation; de ce fait, la conductivité de la surface augmente. **Teixeira et al. [7]** ont préparé un dépôt chimique de cuivre sur du plastique en utilisant des solutions de gravure d'acide sulfurique avec du peroxyde d'hydrogène et/ou de l'acide nitrique. Ils ont conclu que les feuilles de plastique peuvent être conditionnées avec des solutions non polluantes de  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  et  $H_2SO_4$  comme une alternative aux solutions de  $Cr(VI)/H_2SO_4$  conventionnellement utilisées dans l'industrie. **Shu et al. [8]** ont étudié les techniques d'activation de surface sans palladium respectueuses de l'environnement. Ils ont observé que la solution colloïdale d'acide sulfurique et d'oxyde de magnésium peut être utilisée pour le décapage. Ils ont également suggéré que l'utilisation du sulfate de cuivre ( $CuSO_4$ ) en présence de *DMAB* (diméthylamineborane,  $(CH_3)_2NHBH_3$ ) comme réducteur, entraîne l'adsorption de particules de Cu sur le substrat plastique. Ce qui constitue une bonne alternative pour une substitution du palladium qui est un matériau coûteux dans l'étape d'activation et rendre le processus sans courant rentable. **Fritz et al. [9]** ont effectué un dépôt chimique de cuivre sur des substrats organiques et inorganiques en utilisant un catalyseur *Sn/Ag*. Ils ont étudié le dépôt chimique de cuivre et d'argent sur des substrats à base d'époxy et de dioxyde de silicium.

## I.5 Procédés de métallisation de l'ABS

Deux voies différentes ont été mises en œuvre pour préparer la surface de l'ABS pour le dépôt de cuivre autocatalytique.

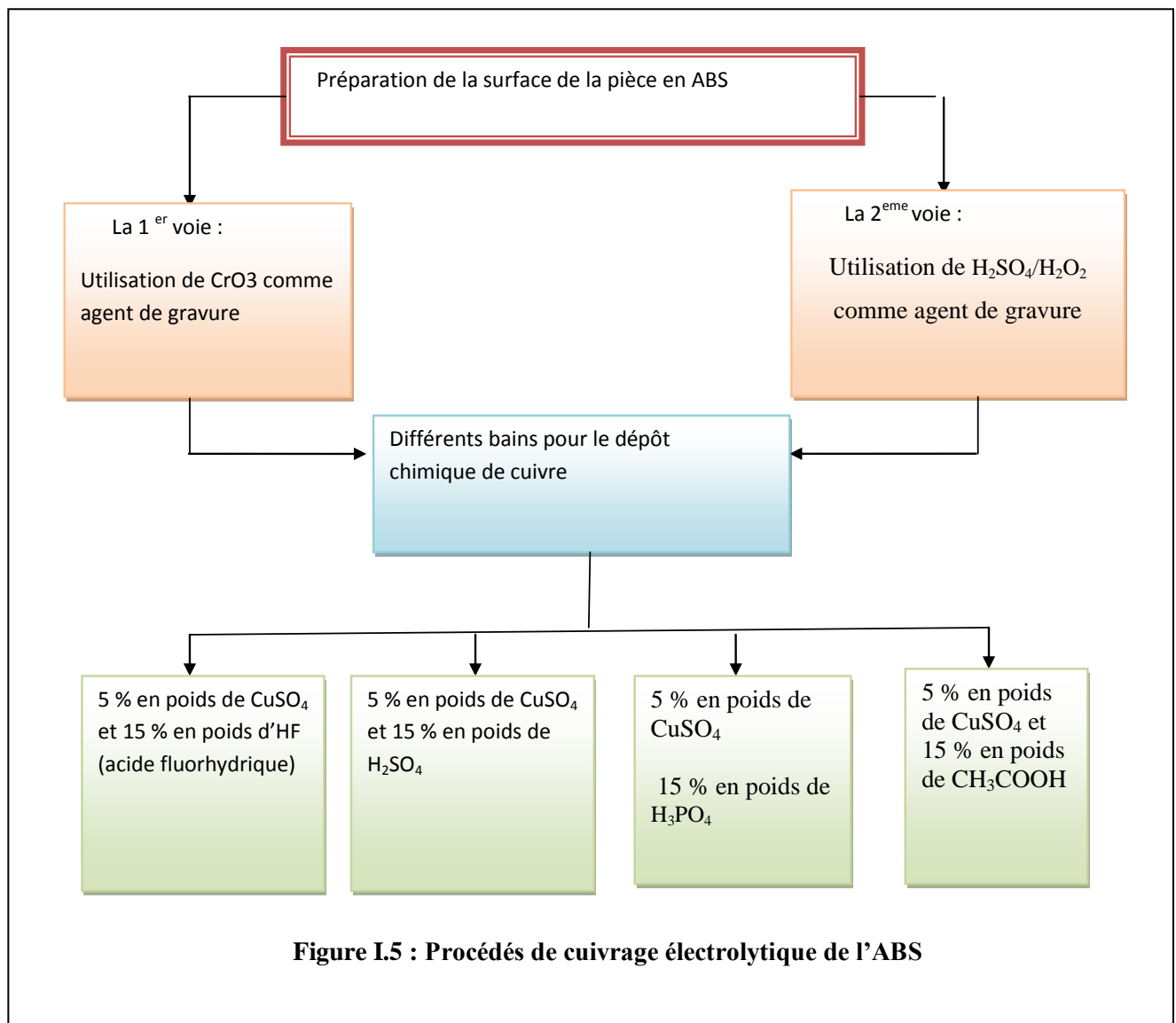
- Le traitement chimique qui consiste en des opérations en plusieurs étapes. Le décapage chimique par l'acide chromique.

Le schéma suivant décrit les différentes étapes:



- La seconde voie ne diffère de la première que par l'étape de la gravure. Toutes les autres étapes utilisées sont les mêmes et avec les mêmes composants et compositions. Pour l'étape de la gravure,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  est remplacé par une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les pièces en ABS sont immergées dans la solution de gravure composée de 192 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 160 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 448 mL  $\text{H}_2\text{O}$  maintenue à température ambiante pendant environ 10 minutes. Les pièces sont ensuite lavées à l'eau.

Après le traitement de la surface, ces échantillons sont plongés dans quatre bains acides différents. Les détails des différentes voies adoptées pour réussir le dépôt d'un film de cuivre sur des pièces en ABS sont présentés sur la Figure I.5.



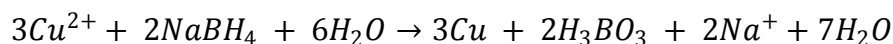
A la lumière des différentes études expérimentales effectuées et la caractérisation des surfaces, les chercheurs ont constaté une différence dans les conductivités mesurées sur les surfaces selon la voie utilisée. La variation de conductivité constatée a pour origine la taille et la distribution non uniforme des particules de cuivre à la surface. Les résultats rapportés montrent aussi que la conductivité s'améliore avec le temps de dépôt pour l'ensemble du bain acide. Par ailleurs, la métallisation du plastique ABS donne de meilleurs résultats dans le bain  $H_2SO_4$  en termes de dépôt uniforme, de meilleure conductivité et de temps de dépôt plus court. Ce phénomène est expliqué par la forte solubilité du sulfate de cuivre dans la solution d'acide sulfurique par rapport aux autres bains utilisés dans l'expérience. De plus, les ions  $Cu^{2+}$  sont très stables dans l'acide sulfurique en raison de la grande disponibilité de l'hydrogène [5].

En 2016 Wang Xu et al. [10] ont étudié une métallisation de l'ABS avec une démarche respectueuse de l'environnement. A cet effet, le bain conventionnel à l'acide chromique, est substitué par une métallisation au cuivre ; la résistance au détachement et la force d'adhésion s'améliorent jusqu'à sa valeur maximale à 50°C.

Théoriquement, il n'y a pas de différence entre les catalyseurs "Cu et Pd" sur la cristallisation du film de cuivre plaqué sans électrolyte.

### I.5.1 Procédé expérimental

Les chercheurs ont utilisé des plaque d'ABS d'une épaisseur de 1,0 mm et une surface de 40 mm × 25 mm. Avant la gravure, les substrats ont été prétraités par les processus de dégraissage et de gonflement. Ensuite, les surfaces sont immergées dans un bain de  $MnO_2$  (30g/L) et  $H_2SO_4$  (12,3 mol/L) à 70°C pendant environ 20 minutes pour l'attaque de la surface. Dans une seconde étape, les substrats d'ABS sont maintenus dans une solution neutralisante ( $H_2C_2O_4, H_2O$ ) à 0.20 mol.L<sup>-1</sup> et  $H_2SO_4$  (1.84 mol/L) à 50°C pendant 3min pour éliminer les résidus de  $MnO_2$ . Après quoi, les éprouvettes ainsi préparées sont maintenues dans la solution de  $CuSO_4$  à 25°C pendant 10min, ce qui a permis l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur la surface de l'ABS qui en présence de  $NaBH_4$  (agent réducteur puissant) à 50°C pendant 3 min permet le dépôt du cuivre selon la réaction suivante :



Les particules de cuivre ainsi déposée sur la surface de l'ABS sont été utilisées comme sites d'activation catalytique pour le dépôt de cuivre par voie chimique.

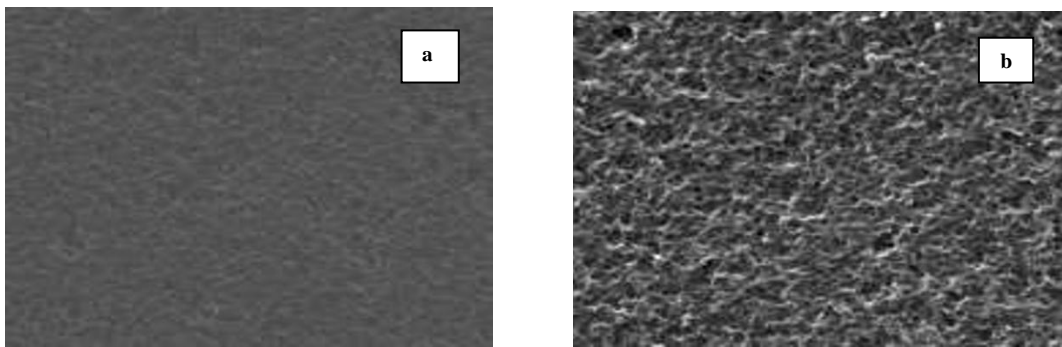
La composition de la solution de dépôt chimique de cuivre était composée de :

- ✓ sulfate de cuivre ( $CuSO_4.5H_2O$ , 10g/L) comme source d'ion de cuivre,
- ✓ sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ( $EDTA.2Na$ , 30 g/L) comme agent complexant,
- ✓ l'acide glyoxylique ( $CHOCOOH$ , 10g/L) comme agent réducteur,
- ✓ poly (éthylène glycol) ( $PEG$ , 4000 MW, 0,5g/L) comme activateur de surface.

Le pH de la solution a été ajusté à 12,5 en utilisant du  $NaOH$  (3 mol/L) et la température du bain est maintenue à 60°C .Après le dépôt chimique, l'électrodéposition du cuivre est réalisée à température ambiante avec une densité de courant de 0,03 A/cm<sup>2</sup> pendant

60 min. Ce qui permet d'obtenir une épaisseur de cuivre de  $20\mu\text{m}$ . Après un recuit de 2h à  $110^\circ\text{C}$ , la résistance au décollement est mesurée par un test de décollement à  $90^\circ$  à une vitesse de décollement de  $25\text{ mm/min}$ .

Avec un traitement de gravure respectueux de l'environnement, un processus d'activation de surface sans Pd analysé par MEB et par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Les images de la Figure I.6 illustrent les morphologies de la surface des substrats ABS gravés par  $12,3\text{ mol/L}$  de la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MnO}_2$  à  $70^\circ\text{C}$  ( $\text{MnO}_2 : 30\text{ g/L}$ ) pendant 20 min avant immersion dans la solution de  $\text{CuSO}_4$ .



**Figure I.6: Images MEB de la surface de l'ABS : a) sans gravure ; b) avec gravure**

Les résultats révèlent que les phases de butadiène à la surface de l'ABS sont oxydées. De plus, de nombreuses cavités apparaissent sur la surface (Figure I.7). Par ailleurs, l'analyse XPS indique que de nombreux groupes  $-\text{COOH}$  et  $-\text{OH}$  se forment à la surface après le traitement de gravure. Ce qui a pour effet de réduire le contact avec la surface de  $94^\circ$  à  $36^\circ$ . En raison de la formation de groupes sus cités à la surface de l'ABS, les ions de cuivre sont capables d'être adsorbés sur la surface lorsque les substrats sont gravés.

La Figure I.7 présente la morphologie des surfaces de l'ABS après traitement en présence de  $\text{NaBH}_4$ . Avant la réduction de  $\text{NaBH}_4$  seule la surface rugueuse est observée (Figure I.7a). Lorsque le substrat est immergé dans une solution de  $\text{NaBH}_4$  pendant 10s, quelques particules de cuivre sont formées à la surface. Après 30s, de nombreuses particules de cuivre sont déposées à la surface de l'ABS et les particules de cuivre n'augmentent pas avec le temps de réduction, ce qui indique que les ions de cuivre sont complètement réduits par l'immersion dans  $\text{NaBH}_4$  (Figure I.7b).

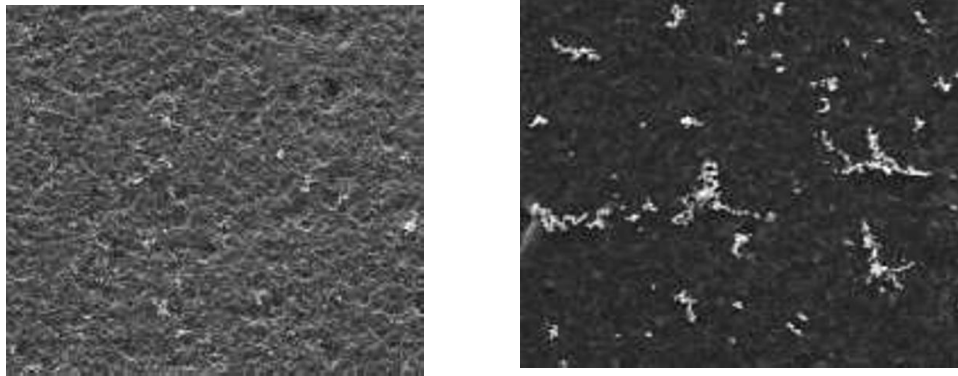


Figure I.7: Images de la surface de l'ABS à près traitement dans  $\text{NaBH}_4$  : a) 10s ; b) 30s

### I.5.2 Dépôt chimique de cuivre sur l'ABS

Lorsque les ions cuivre absorbés sont réduits par une solution de  $\text{NaBH}_4$ , ces particules se déposent à la surface de l'ABS. La Figure 8 présente les morphologies de surface de l'ABS avec différents temps de dépôt. On note que la surface est presque totalement recouverte par des dépôts de cuivre plaqué. Ce qui démontre que la technique d'activation sans Pd est réalisable pour la métallisation de l'ABS.

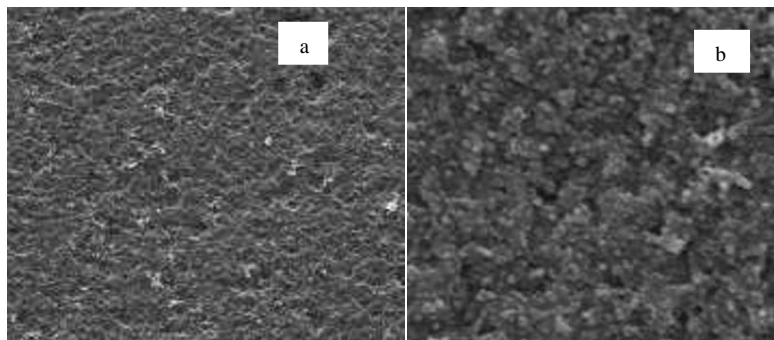


Figure I.8 : images de la surface de l'ABS après dépôt chimique de Cu ; a) 10s ; b) 60s

### I.5.3 Influence de la température

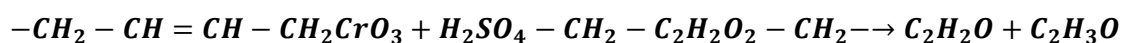
Lorsque la température est de  $20^\circ\text{C}$ , la force de décollement est de  $0.44 \text{ kN/m}$ , elle augmente rapidement pour atteindre  $0,87 \text{ KN/m}$  à  $50^\circ\text{C}$ . L'adhérence diminue lorsque la température de réduction du  $\text{NaBH}_4$  augmente. Ce résultat est attribué à la théorie selon laquelle la réaction de réduction du  $\text{NaBH}_4$  est accélérée et les particules de cuivre se déposent uniformément sur la surface de l'ABS.

**Olivera et al.** [1] se sont intéressés à l'amélioration de la solidité, l'intégrité structurelle ainsi que la durabilité et la résistance thermique de manière à donner les propriétés métalliques au matériau ABS. Pour se faire, ces auteurs ont étudié le dépôt selon une démarche à deux étapes qui consiste en la préparation de la surface et le dépôt métallique.

L'étape de traitement de surface implique des étapes de processus chimiques comme la gravure, la neutralisation, l'activation et l'accélération. La gravure s'effectue avec des solutions oxydantes fortes telles que le trioxyde de chrome et le mélange d'acide sulfurique, trioxyde de chrome et d'acide sulfurique à des températures élevées (65-75°C) rend la surface rugueuse pour une bonne adhérence mécanique. Les agents d'activation sont constitués de métaux précieux tels que le palladium, le platine, et une solution de chlorure stanneux/acide chlorhydrique. L'étape d'activation sert à produire la surface catalytique requise pour un dépôt efficace. Pour la formation ultérieure d'une fine couche métallique par voie chimique, le palladium colloïdal est déposé dans la surface poreuse (sans courant). Le rôle de l'accélérateur est d'éliminer l'excès d'hydroxyde stanneux qui entoure le palladium métallique et de maintenir les sites de palladium intacts pour le dépôt. Lorsque la pièce activée au palladium est placée dans le bain, le métal est réduit sur le palladium et la réaction autocatalytique se poursuit jusqu'à ce que la pièce soit retirée de la solution. Des couches métalliques continues sont déposées au cours de cette étape. Après le dépôt chimique, un dépôt électrolytique de cuivre acide est effectué afin d'augmenter l'épaisseur de la couche et donner une surface conductrice brillante. Le revêtement de nickel électrolytique est effectué après l'étape de cuivrage par électrodéposition. La finition de la pièce revêtue peut se faire en utilisant du chrome.

#### I.5.4 MECANISME SUIVI

Lorsque la surface de l'ABS est traitée dans une solution d'acide chromique de concentration 4 mol/ et 4 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une température de 70° C pendant 10 minutes, la partie butadiène de l'ABS est dissoute et des cavités de nano ou micro dimensions se forment. En raison de la forte oxydation du polymère, la surface devient hydrophile et rugueuse. La réaction qui a lieu est la suivante:



Le résultat de l'étape de traitement est dû à la réaction redox entre le butadiène et le chrome hexavalent. L'étape suivante consiste à placer le matériau, après un rinçage complet,

dans une solution neutralisante comme le bisulfite de sodium qui peut éliminer l'excès d'agent de gravure par réduction chimique. Ce qui permet d'éviter la formation de "plaques sautées" au cours de l'opération de gravure. Cela est dans le but de réduire le chrome hexavalent contaminant et nuisible en chrome trivalent. Ensuite, l'étape d'activation qui servira à produire une surface catalytique requise pour un dépôt efficace à l'aide des agents d'activation (le palladium, le platine ou l'or) en présence d'une solution de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique.

Le palladium colloïdal est déposé sur le substrat poreux préparant ainsi une surface pour la formation ultérieure d'une fine couche métallique par voie chimique (étape sans courant). La fixation du palladium assure la pénétration du métal en profondeur dans les pores. Ce qui permet la création d'une liaison plus forte entre la base de l'ABS et la couche métallique. La force d'adhésion entre la surface du substrat et le métal déposé dépend de l'efficacité de l'étape de traitement chimique.

La présence de l'accélérateur permet d'éliminer l'excès d'hydroxyde stanneux qui entoure le palladium métallique et de maintenir les sites de palladium intacts pour le dépôt chimique. La composition du bain de dépôt sans courant comprend une solution semi-stable contenant un sel métallique, un réducteur, un agent complexant pour le métal, un stabilisateur et un système tampon. Lorsque la pièce activée au palladium est placée dans le bain, le métal est réduit sur le palladium et la réaction autocatalytique se poursuit jusqu'à ce que la pièce soit retirée de la solution.

Des couches métalliques continues sont déposées au cours de cette étape. Les réactions de base qui ont lieu dans les étapes de dépôt chimique de cuivre et de nickel sont respectivement :



Après le dépôt chimique, le dépôt électrolytique de cuivre en milieu acide est effectué pour augmenter l'épaisseur de la couche et donner une surface conductrice brillante. Ce revêtement de cuivre agit comme une couche tampon entre le matériau de base et la plaque métallique finale. Il contribue également à la stabilité de la plaque finale. Le revêtement de nickel

électrolytique est effectué après l'étape de dépôt de cuivre par électrodéposition afin de répondre aux exigences de résistance à la corrosion et à l'abrasion. Il établit une barrière entre le dépôt de cuivre et l'environnement corrosif. La finition de la pièce revêtue peut se faire en utilisant du chrome flash, du laiton, de l'or, de l'argent, ....

Le protocole expérimental adopté pour réaliser les dépôts de Cu et Ni est illustré dans la figure I.9

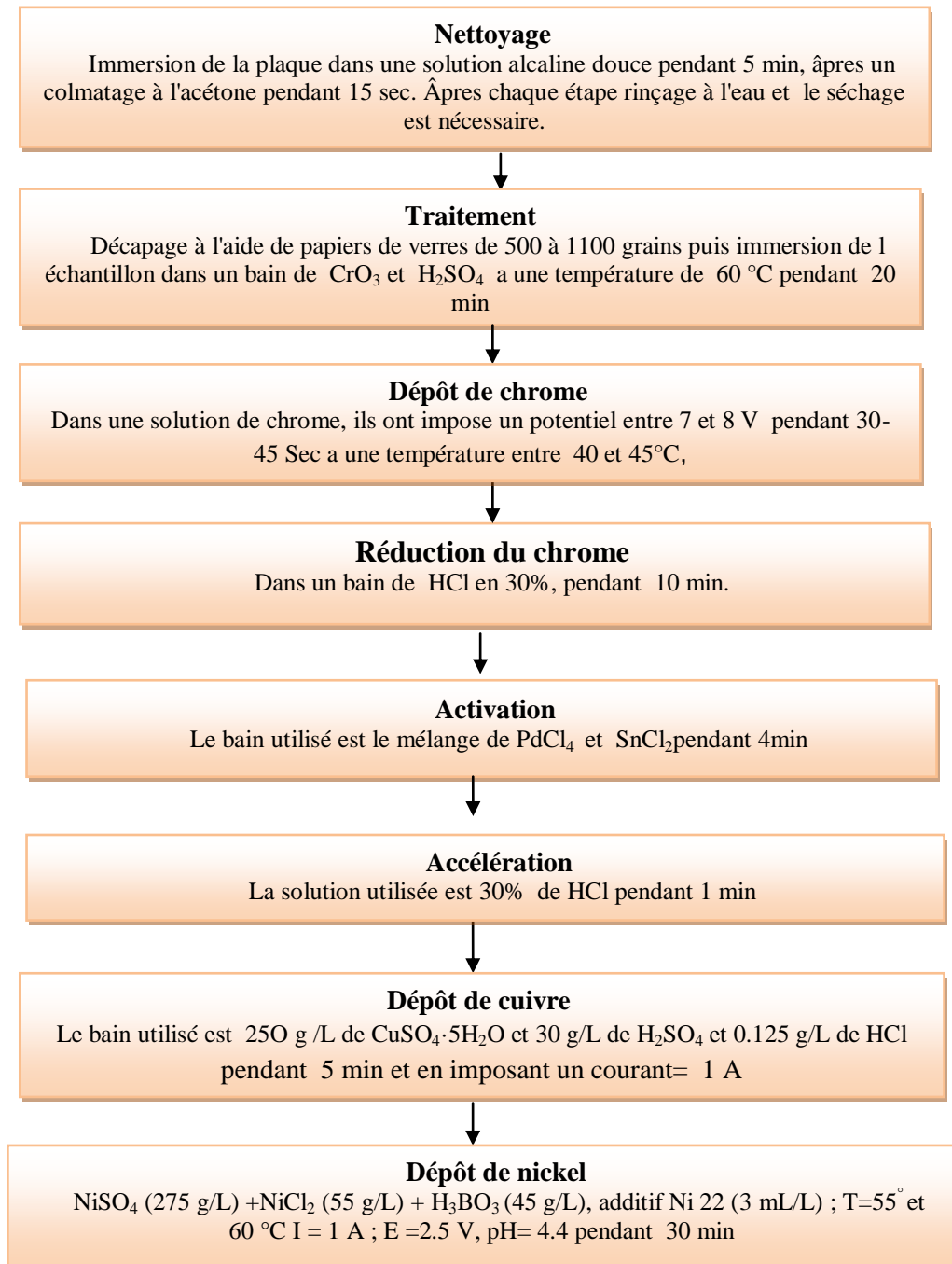


Figure I.9 : protocole expérimental réalisé

Il existe aussi des méthodes respectueuses de l'environnement pour le placage sur ABS par exemple la méthode inventé par Tang et *al.* [11] Ils ont mis en œuvre un processus rentable et respectueux de l'environnement pour activer la surface d'ABS. Dans un premier stade, ils effectuent la gravure des feuilles d'ABS avec une solution de mélange de  $\frac{1}{4}$  de  $H_2O_2$  et  $H_2SO_4$ . Ils fixent ensuite, le palladium à l'aide d'un film de biopolymère de chitosan sur le substrat en tant que sites catalytiques par un procédé chimique, contrairement à la méthode de l'activation de surface. Une couche de placage de Ni-P serrée, dense et continue se forme lors du dépôt de nickel chimique. Les caractérisations ont confirmé l'amélioration de l'adhérence de la couche de dépôt et du substrat ABS. Le même groupe de chercheurs ont évité l'utilisation du palladium dans la suite de leurs travaux. Ils ont immobilisé des nanoparticules de nickel à la place du palladium comme catalyseur sur la surface de l'ABS faiblement gravée et traitée avec du chitosan. Une couche brillante et lisse de Ni-P est obtenue par un revêtement de nickel sans courant.

Un dépôt chimique de nickel et de cuivre est également élaboré sur l'ABS greffé de poly (acide acrylique) (PAA). Le film PAA greffé est responsable d'une excellente immobilisation d'ions  $Cu^{2+}$ . Tous ces ions de cuivre complexés sont réduits à l'intérieur du film après immersion dans une solution alcaline de borohydrure de sodium ( $NaBH_4$ ). Ceci est suivi par le dépôt chimique de cuivre ou de nickel. Des couches métalliques adhérentes sont obtenues. Ce qui est attribué à la présence des particules de cuivre à l'intérieur de la couche de PAA. Ces dernières exercent un effet d'ancrage et provoquent des valeurs élevées de force d'adhérence entre l'ABS et le métal chimique. La figure I.10 présente le schéma de la métallisation directe.

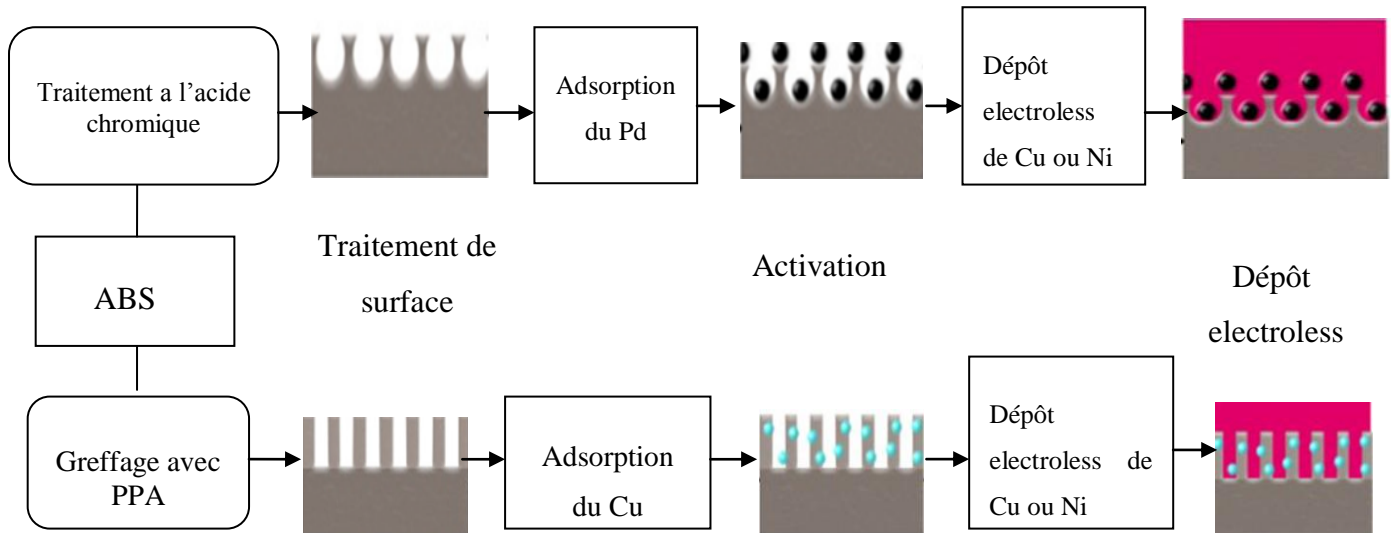


Figure I.10: protocole de la métallisation directe de l'ABS

La voie de traitement du placage doit être choisie en tenant compte des propriétés mécaniques, le coût des matériaux, le coût du placage, l'électroplacage (galvanisation), la facilité, la précision dimensionnelle et d'autres facteurs. Le placage sur l'ABS permet d'augmenter l'adhérence mécanique, confère une apparence esthétique et fournit une résistance à l'échantillon. La percée majeure dans le processus de placage est le remplacement des méthodes conventionnelles de conditionnement de surface par des méthodes respectueuses de l'environnement.

Les différents procédés de métallisation comprennent le dépôt chimique, le brossage d'une peinture métallique, le trempage dans une peinture métallique, la pulvérisation et la métallisation sous vide. Parmi ces procédés, la métallisation sans courant, en raison de sa simplicité et de son faible coût est le procédé le plus répandu. Ainsi, une fine couche métallique peut être développée sur la surface du plastique activé par des réactions d'oxydoréduction sans l'aide d'un potentiel électrique [5].

### I.5.5 Les inconvénients

L'acide chromique est identifié comme un polluant atmosphérique dangereux. C'est un agent cancérigène connu. Il peut causer des dommages aux organes respiratoires, l'estomac et l'intestin lorsqu'il est inhalé ou absorbé. De plus, il y a des problèmes liés à la manipulation de l'acide chromique chaud. Il est hautement corrosif pendant le processus de dépôt.

Il y a une perte rapide de l'efficacité du bain nécessitant un remplacement par des bains de gravure coûteux. La neutralisation du chrome est un grand défi. Si le chrome n'est pas éliminé complètement, il empoisonnera le catalyseur qui doit être déposé ultérieurement dans l'étape d'activation. En conséquence, des " plaques de saut " apparaissent lors de la métallisation.

Les réglementations strictes imposées par les gouvernements en vue d'une éventuelle interdiction future de l'utilisation de l'acide chromique en limitent son utilisation. Le palladium a été employé comme "catalyseur universel" pendant l'étape d'activation du procédé sans courant.

Le prix élevé du catalyseur, le problème de gaspillage des métaux nobles et la toxicité de l'étain font que la demande de chrome demeure toujours croissante.

D'une manière générale, la méthode de dépôt chimique exposée ci-dessus présente de sérieux inconvénients car elle nécessite une opération en plusieurs étapes, un dépôt plus long et un traitement plus rapide, un catalyseur coûteux et un procédé complexe et dangereux pour l'environnement. De plus, il n'est pas possible d'obtenir un contrôle équitable de l'épaisseur et de l'uniformité du film. Il est donc nécessaire de développer d'autres procédures alternatives pour la préparation de surface

La première tentative de galvanoplastie directe a été faite dans un travail breveté publié en 1972. Elle a été lancée avec l'objectif d'éliminer les bains de chrome toxiques et de réduire les étapes de prétraitement de la surface.

Le pré requis avant le revêtement est l'ensemencement de la surface avec un catalyseur pour la rendre électriquement conductrice.

La métallisation complète est obtenue par une électrodéposition ultérieure, mais ce procédé à des inconvénients qui sont: les étapes inévitables d'attaque et de neutralisation dans la plupart des cas et la nécessité d'un catalyseur coûteux [1].

## I.6 Galvanisation de l'ABS

En 2019, *AC Prapul Chandra et al.* [12] ont étudié la métallisation de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) par la méthode de galvanoplastie en prétraitant la surface par l'ajout de la wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ). Le processus est réalisé grâce à un procédé de moulage par injection. A cet effet, trois échantillons pour différents pourcentages (3, 5 et 7) de wollastonite sont préparés. Les échantillons sont revêtus de nickel, de cuivre et de chrome d'une épaisseur de  $0,8\mu\text{m}$  chacun par électrolyse. La dispersion des charges est étudiée par MEB. Les propriétés de traction avec les échantillons de l'ABS renforcé par la wollastonite sont plus grandes que les résultats obtenus avec l'ABS pur.

L'incorporation d'un matériau de remplissage, comme la fibre de verre, au polymère ABS contribue à améliorer les propriétés du matériau thermoplastique en utilisant des techniques de mélange direct et en utilisant le processus de moulage par injection. Initialement, le mélange de  $\text{CaSiO}_3$  et des granulés d'ABS ont été préparés en utilisant une extrudeuse. Les granulés sont utilisés comme matières premières pour les machines de moulage par injection. Les échantillons ont été préparés en considérant les paramètres de procédé à une température du canon  $180\text{C}^0 - 200\text{C}^0$  et une pression d'injection de  $65\text{ kg/cm}^2$  maintenue pour tous les échantillons. Alors que pour les éprouvettes en ABS pur directement préparées par moulage par injection (sans extrusion). ABS et  $\text{CaSiO}_3$  sont utilisés pour produire des échantillons composites où l'ABS agit comme matrice et le wollastonite comme renfort. La proportion de  $\text{CaSiO}_3$  varie de 3% à 7%.

Le processus de galvanoplastie est réalisé sur la surface des échantillons composites ABS et ABS / wollastonite. Comme le matériau n'est pas conducteur, la surface doit, au préalable, être rendue conductrice pour aider l'adsorption des ions la surface en l'immergeant dans un bain de nickel.

**I.7 Conclusion**

La métallisation du plastique est l'une des technologies modernes de traitement des nouveaux matériaux. Par rapport aux pièces métalliques les matériaux plastiques traités par voie électrolytique permettent non seulement d'obtenir une bonne texture métallique, mais aussi de réduire le poids du produit et d'améliorer efficacement l'apparence et la décoration ainsi que la résistance mécanique de la surface. De plus, on obtient une meilleure performance dans les applications relatives à l'environnement, l'électricité, la chaleur, la corrosion, etc.

Cependant, la voie de traitement du placage doit être choisie en tenant compte des propriétés mécaniques, le coût des matériaux, le coût du placage, de l'électrodéposition, et d'autres facteurs. Avec le développement rapide de l'industrie, le dépôt sur le plastique a trouvé des applications très diverses. Ainsi, l'ABS est le plastique le plus couramment utilisé pour la galvanoplastie. Le dépôt sur ABS permet d'augmenter l'adhérence mécanique, confère une apparence esthétique et fournit une résistance à l'échantillon. La percée majeure dans le processus de dépôt est le remplacement des méthodes conventionnelles de conditionnement de surface par des méthodes respectueuses de l'environnement.

Un procédé de dépôt électrolytique direct sur plastique a été décrit. Le prétraitement de l'ABS par le Ppy permet de rendre les échantillons conducteurs. Un dépôt de cuivre est directement réalisé sur Ppy/ABS et aucune étape préalable de gravure acide ou de dépôt chimique n'est nécessaire. Ensuite, le nickel est déposé par électrolyse comme couche supérieure de l'échantillon. Ce procédé est avantageux par rapport à une méthode de dépôt électrolytique conventionnelle car plusieurs étapes sont nécessaires, notamment la gravure du chrome et l'autocatalyse du palladium.

**Références bibliographiques**

[1] Sharon Olivera, Handanahally Basavarajaiah Muralidhara, Krishna Venkatesh, Keshavanarayana Gopalakrishna, Chinnaganahalli Suryaprakash Vive. Platin on nacrilonitrile butadiene styrene (ABS) plastic: a review. *J Mater Sci* (2016)

[2] L. MEKHICHE, Elaboration des conditions de métallisation de matériau polymérique , Université Setif1 ,mémoire de magister ,2014

[3] D.K.Yfantis, S.I.Kakos, S.Lamprako poulos, S.Depountis, C.D.Y Fantis ; copper electrodeposition on isolators (plastics) using Highly conductive poly pyrole films, proceeding of the 5th WSEAS international conference on enveronment, Ecosystem and development, venice, Italy, november 20-22, 2006.

[4]: M. Bazzaoui, J.I. Martins, E.A. Bazzaoui, A. Albourine, R. Wang, Po-Da. Hong A simple method for acrylonitrile butadiene styrene metallization ; *Surface & Coatings Technology*;258(2012)7968-7975

[5]Azhar Equbal, Anoop Kumar Sood, Investigations on metallization in FDM build ABS part using electroless deposition method

[6] Gui-xiang W, Ning L, Hui-li H, Yuan-chun Y. Process of direct copper plating on ABS plastics. *J Appl Surf Sci* 2006; 253:480–4.

[7]: Teixeira LAC, Santini MC. Surface conditioning of ABS for metallization withoutthe use chromium baths. *J Mater Process Technol* 2005; 170:37–41.

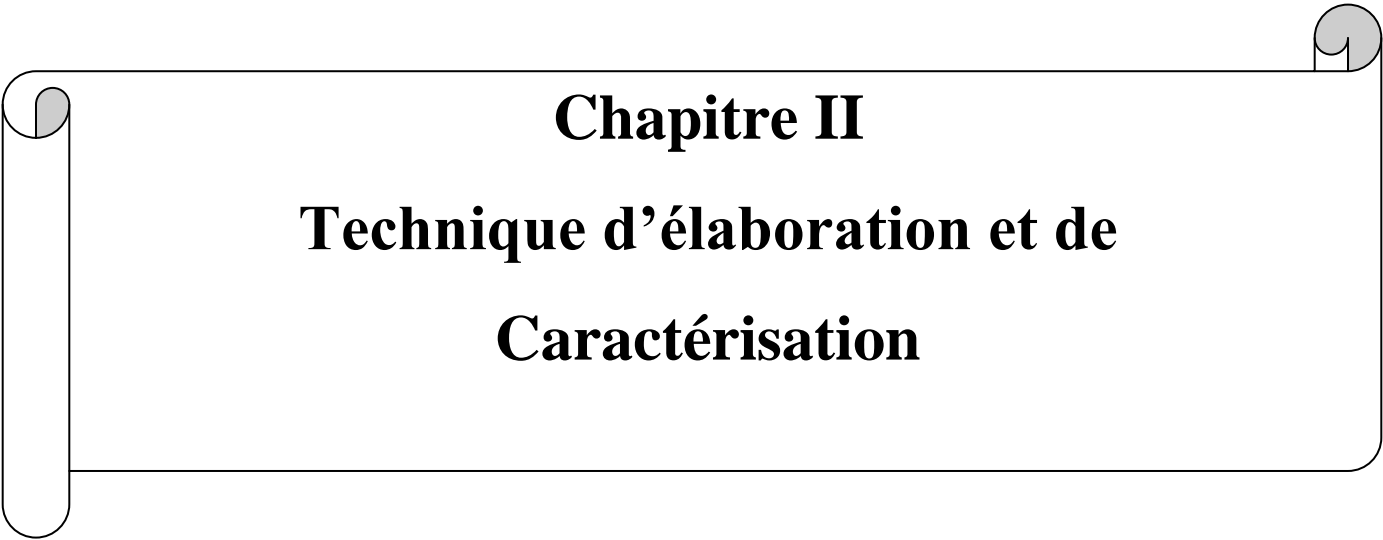
[8] Shu Z, Wang X. Environment-friendly palladium free surface activation techniques for ABS surface. *J Appl Surf Sci* 2012; 258:5328–31.

[9] Fritz N, Koo H, Wilson Z, Uzunlar E, Wen Z, Yeow X, et al. Electroless deposition of copper on organic and inorganic substrates using a Sn/Ag catalyst. *JE lectrochem Soc* 2012; 159:386–92

[10]: Wang Xu, Miao Zhuang, Zhang Cheng; Environmentally Friendly Copper Metallization of ABS by Cu-Catalysed Electroless Process; *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(7): 1709-1713.

[11] Uejiao Tang, Meng Cao, Chengliang Bi, Lijuan Yan, Baogui Zhang, Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic, *Materials Letters*, 2008, 62, 1089-1091, ISSN 0167-577X,

[12] Prapul Chandra<sup>1</sup>, H V Byregowda<sup>2</sup>, T G Gangadhar<sup>3</sup>, Gangadhar Angadi<sup>1</sup> and M Krishna. Investigation the effect of electroplating and filler material on the tensile properties of wollastonite reinforced ABS composites. *Journal\_of\_Physics :\_Conference Series* .2019

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the chapter title.

**Chapitre II**  
**Technique d'élaboration et de**  
**Caractérisation**

Le but de ce travail est de métalliser une plaque d'ABS en y déposant une couche de cuivre et de nickel. La couche doit être de bonne qualité et adhérente. Nous décrivons, dans les paragraphes suivants les différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées dans le cadre de notre étude. Nous donnons, au préalable, quelques aspects théoriques sur l'électrochimie.

D'une manière générale, lorsqu'un conducteur électronique (électrode) est en contact avec un conducteur ionique (électrolyte), un transfert de charge électrique se produit à l'interface électrode électrolyte. L'ensemble des phénomènes associés à la production de transfert de charge est dite processus électrochimiques [8].

## **II.1 Cellule électrochimique**

### **II.1.1 Les électrodes**

Lorsqu'une réaction électrochimique se produit, il y a forcément au moins deux électrodes qui sont les sièges de deux demi-réactions redox. Une réaction d'oxydation se produit sur l'électrode anode et une réaction de réduction se produit sur l'électrode cathode. En électrochimie analytique, une électrode peut être le siège d'une réaction d'oxydation (anode) comme elle peut être le siège d'une réaction de réduction (cathode). De ce fait, on parle plus de l'électrode où les espèces chimiques qui nous intéressent réagissent nommément dite électrode de travail. Par ailleurs, pour mesurer le potentiel d'électrode, il est indispensable d'utiliser une seconde électrode (électrode de référence), on mesure ainsi la tension entre l'électrode de travail et cette électrode.

L'électrode de référence est une demi-cellule d'un système dont le potentiel doit être connu et constant. Si on considère, par exemple, l'électrode standard à hydrogène (ESH) ; elle est assignée arbitrairement à une valeur de zéro volt à toutes températures. Cependant, son utilisation en laboratoire n'est pas pratique. Deux autres électrodes de références sont couramment utilisées en électrochimie analytique, en l'occurrence, l'électrode au calomel saturé ( $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ ,  $E^0 = 0.242 V/ESH$ ) (ECS) et l'électrode d'argent/chlorure d'argent ( $Ag/AgCl/KCl$ ,  $E^0 = 0.22 V/ESH$ ). Ces deux électrodes utilisent des solides et des solutions ioniques saturées.

L'évolution du courant d'électrolyse influe sur le potentiel, selon la loi d'Ohm ( $E = R \times i$ ). Ainsi, les techniques pour lesquelles il y a une variation de courant nécessitent une configuration à trois électrodes: l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre

électrode (électrode auxiliaire). La Figure II.1 présente une configuration d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

La demi-réaction électrochimique étudiée s'effectue à la surface de l'électrode de travail (électrode indicatrice). L'électrode de référence permet d'appliquer un potentiel, préalablement défini, à l'électrode de travail. La seconde demi-réaction se produit à la surface de la contre électrode. Le courant résultant de la réaction globale est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Notons que la réaction qui se produit à la surface de la contre électrode ne doit pas être déterminante, elle ne doit pas régir le courant global. De ce fait, cette électrode doit avoir une surface au moins 1.5 fois celle de l'électrode de travail. Ainsi, les lignes de courant sont uniformes sur toute la surface de l'électrode de travail. De plus la configuration de la cellule doit être de sorte que la réaction à la contre-électrode n'interfère pas avec la réaction se produisant à l'électrode de travail. Habituellement, un fil de platine est utilisé en tant que contre-électrode.

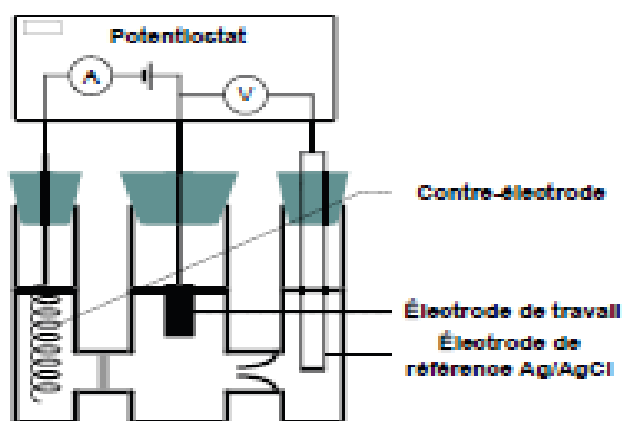


Figure II.1 Configuration d'une cellule électrochimique à trois électrodes

## II.1.2 Grandeurs caractéristiques

- **Le Potentiel**

Lors des mesures électrochimiques, le potentiel indique la force à laquelle les électrons se déplacent entre les électrodes. Il est lié à l'énergie libre de la réaction globale. Cette grandeur électrique dépend ; pour une réaction caractéristique, des concentrations des espèces ou plus exactement des activités) et de la température selon l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Ou

$E$  : potentiel expérimental mesuré (V)

$E^0$  : Potentiel standard du couple rédox mis en jeux (V)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.31 J mol^{-1} K^{-1}$ )

$T$  : température ( $^{\circ}K$ )

$n$  : nombre d'électrons transféré lors de la réaction (sans unité)

$F$  : constante de Faraday ( $96485 C mol^{-1}$ )

$a_{Ox}$  : Activité de l'espèce oxydée (sans unité)

$a_{Red}$  : Activité de l'espèce réduite (sans unité)

Il faut noter que dans le cas où d'autres espèces participent à la réaction, les activités de ces dernières doivent être incluses dans le calcul du potentiel d'électrode. On peut citer par exemple les ions  $H^+$ .

La modification du potentiel peut forcer des réactions non spontanées à se produire et augmenter ainsi la vitesse d'une réaction. De ce fait, une augmentation du potentiel engendre un processus d'oxydation alors qu'une diminution du potentiel traduit un processus de réduction.

- **La charge**

La charge correspond à une mesure du nombre d'électrons. La constante de Faraday ( $C mol^{-1}$ ), représente la charge électrique par mole d'électrons ( $F = 96485 C mol^{-1}$ ).

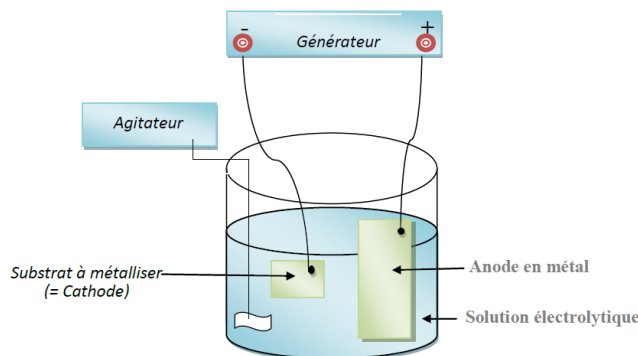
- **Le Courant**

Le courant ( $I$ ) caractérise la vitesse à laquelle se déplacent les charges (en Ampères (A) ou en coulombs par seconde ( $C s^{-1}$ )).  $I$  est proportionnel à la vitesse instantanée de la réaction électrochimique. De nombreux facteurs peuvent intervenir dans la vitesse de la réaction telle que la surface active de l'électrode, la concentration des espèces électroactives, le potentiel appliqué à l'électrode, .... Lors d'un test électrochimique, cette grandeur électrique ( $I$ ) qu'on enregistre peut avoir pour origine la réaction d'oxydoréduction qui a lieu à l'interface : c'est le courant faradique en plus d'un courant résiduel dû aux impuretés, le solvant, et au courant capacitif. Il faut signaler que l'électrolyse du solvant et l'électrolyse de l'électrode peuvent être éliminées en travaillant dans un domaine de potentiel défini. Autrement dit, une fenêtre de polarisation située à l'intérieur du domaine d'électroactivité du solvant. Le courant capacitif est en revanche dû à l'interface électrode-solution qui se comporte comme un

condensateur électrique en stockant une charge. De ce fait, le choix de la solution d'électrolyse est important dans les mesures électrochimiques.

### II.1.3 Electrodéposition

Dans son principe, l'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode: potentiostatique, intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer (Figure II.2), et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ...etc. sont ajoutés. Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre. Alors, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte selon la réaction :



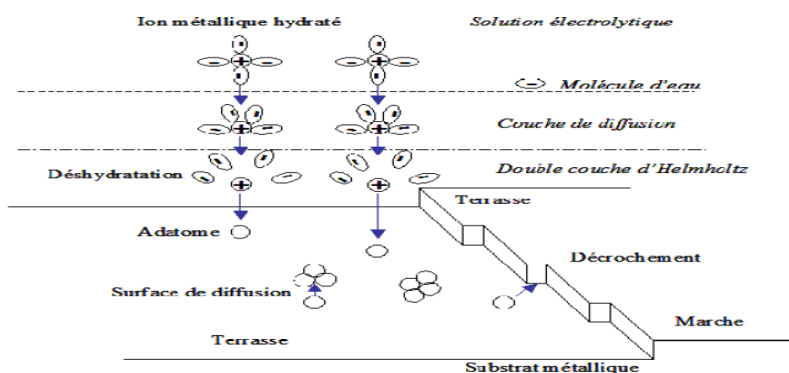
**Figure II.2 : Dispositif de mesure pour le dépôt électrochimique (Cu, Ni,...)**

Lors d'un processus d'électrodéposition en milieu aqueux, les espèces électroactives présentes dans l'électrolyte sont transférées vers la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [10, 11].

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté de la solution vers la cathode.
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.

- Transfert de charge avec la formation d'adatoms (ou adions) à la surface de la cathode
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

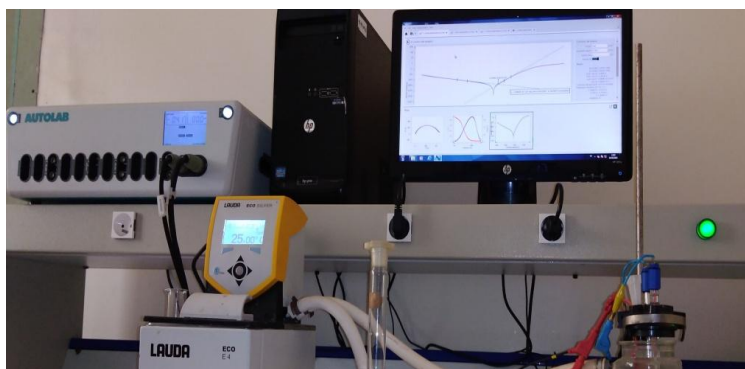
Les différentes étapes du mécanisme qui interviennent lors de ce processus sont illustrées sur la Figure II. 3 dans le cas d'une surface idéale [8]



**Figure II.3** Étapes du mécanisme qui interviennent lors du processus d'un dépôt électrochimique

## II.2 Dispositif de mesures électrochimiques

Le dispositif de mesure utilisé dans le cadre de cette étude est présenté sur la Figure II.4. Il est constitué d'un potentiostat/galvanostat type Autolab 30 avec une cellule électrochimique classique (trois électrodes). Le montage comprend également un PC qui permet l'enregistrement et le traitement des résultats obtenus. Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule, en verre à double parois permettant la régulation de la température de l'électrolyte à l'aide d'un bain thermostaté.



**Figure II.4** : Dispositif de mesures électrochimiques

## II.3 Techniques électrochimiques

### II.3.1 Voltammétrie à balayage linéaire

La voltammétrie ou voltampérométrie est un ensemble de techniques pour lesquelles on mesure un courant avec le contrôle du potentiel. Lors d'une voltammétrie à balayage linéaire de potentiel avec une vitesse constante (vitesse de balayage du potentiel), le courant est enregistré. La vitesse de balayage ( $v$ ) du potentiel est généralement comprise entre  $1 \text{ mV s}^{-1}$  et  $1 \text{ V s}^{-1}$ . La caractéristique courant-tension ou la courbe intensité potentiel ainsi enregistrée est aussi appelée voltammogramme.

### II.3.2 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique reste la technique la plus couramment utilisée en électrochimie analytique. Dans son principe, elle est identique à la voltammétrie à balayage linéaire de potentiel avec plusieurs cycles de mesure. En effet, on effectue tout d'abord un premier balayage de potentiel (aller). Pour cela, il y a tout d'abord un premier balayage de potentiel ensuite la direction du balayage de potentiel est inversée (retour). Les produits formés lors du balayage aller peuvent réagir lors du balayage retour. Un cycle est donc représenté par un aller-retour de balayage de potentiel. Un voltammogramme cyclique peut être constitué de plusieurs cycles.

### II.3.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie, appelée également ampérométrie transitoire à potentiel constant, consiste à étudier la réponse en courant d'une électrode en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel. Cette méthode est couramment utilisée pour réaliser des dépôts métalliques car elle permet de contrôler finement la composition chimique et la morphologie des dépôts. Elle est aussi performante pour l'étude et la mise en évidence des phénomènes de nucléation, puis de croissance cristalline des dépôts métalliques. [4]

## II.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation largement utilisée pour observer la morphologie des surfaces (couches minces, nanoparticules) et étudier leur rugosité. Dans son principe, un faisceau d'électrons balaye la surface du matériau à analyser. L'interaction entre le faisceau et la surface du matériau génère des rayons X et arrache des électrons de différents types dont des électrons secondaires. La figure II.1 illustre les interactions entre le faisceau d'électrons primaires et la surface à analyser. Ainsi, les

électrons secondaires de basse énergie sont accélérés vers un détecteur d'électrons qui mesure un signal électrique.

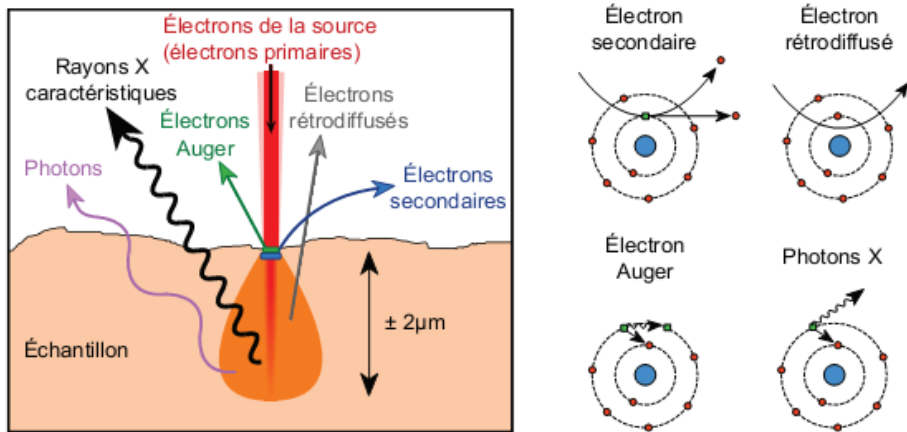


Figure II.5 : Interaction faisceau d'électrons matière

L'intensité de ce signal dépend de plusieurs facteurs tels que la topographie de l'échantillon au point d'impact ainsi que sa nature qui détermine le rendement en électrons secondaires. Une cartographie de la surface étudiée peut alors être déduite en faisant un balayage de la surface avec le faisceau.

La Figure II.2 présente les éléments qui constituent un MEB. Pour notre part, les analyses MEB ont été réalisées à l'aide (Filips ESEM XL30).

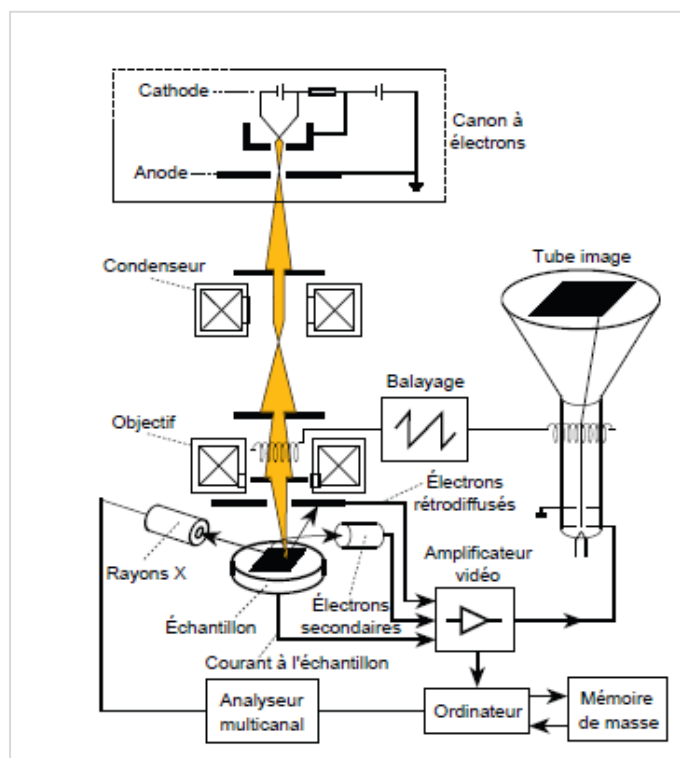


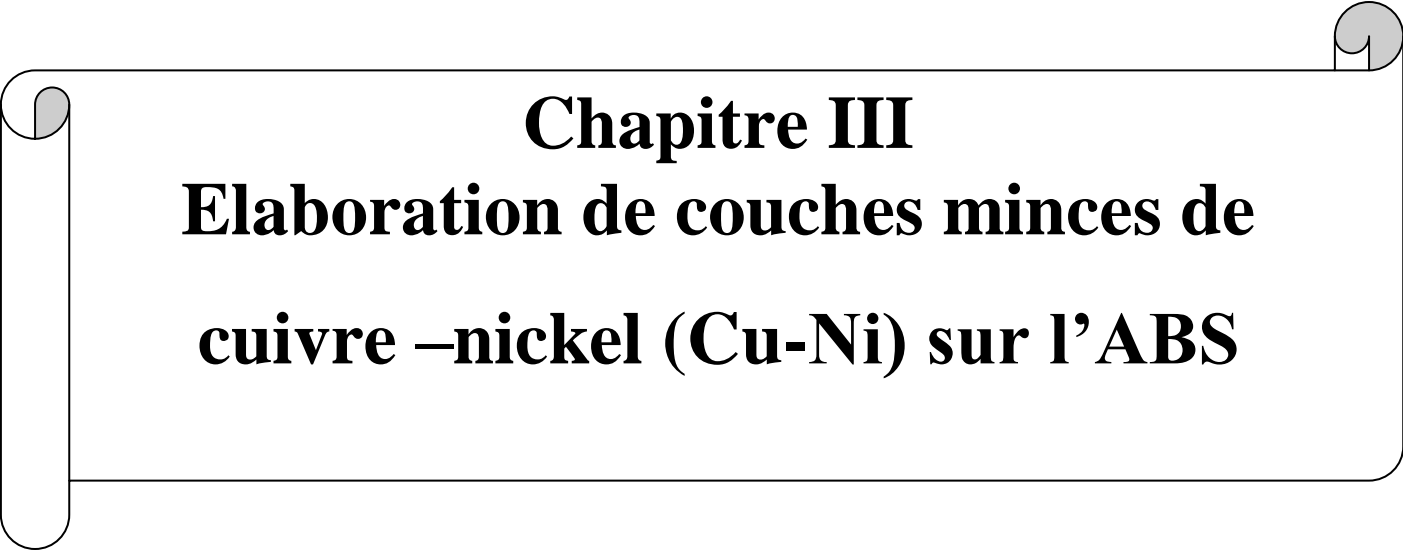
Figure II.6 Schéma de fonctionnement d'un MEB

**Références Bibliographiques**

[1] N.MANSOURI ; cinétique d'électrodéposition du système Fe-Ni dans un bain sulfate, mémoire de master, université tizi-ouzou (2013).

[2] L .MEKHICHE ; Elaboration des conditions de métallisation de matériau polymérique, mémoire de magister, université setif (2014).

[3] T. Watanabe; Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004).p697.



**Chapitre III**  
**Elaboration de couches minces de**  
**cuivre –nickel (Cu-Ni) sur l'ABS**

### III.1 Introduction

Il s'agit pour nous, dans ce chapitre, de décrire et discuter les résultats de l'élaboration de couches minces de cuivre-nickel sur une plaque d'ABS par voie chimique (électroless) et électrochimique.

Le dépôt par voie chimique s'effectue sans courant. C'est une étape préliminaire où une couche métallique est déposée sur un substrat d'ABS pour ensuite déposer, par voie électrochimique, un revêtement adhérent supplémentaire. L'étape de l'électrodépôt, permet de déposer une épaisseur supplémentaire de métaux tels que le cuivre, le nickel ou le chrome, selon les besoins de la pièce et/ou des finitions souhaitées.

Dans ses applications les plus courantes, la métallisation chimique consiste en une réaction d'oxydoréduction entre les ions  $Ni(II)$  ou  $Cu(II)$  en présence d'un réducteur fort comme l'hypophosphite de sodium  $NaH_2PO_2$  pour  $Ni(II)$  et le formaldéhyde  $HCHO$  pour  $Cu(II)$ . La métallisation sans courant de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) est généralement considérée comme possible si un catalyseur permettant l'initiation de la réaction (à titre d'exemple on peut citer le palladium) dans l'état d'oxydation  $Pd(0)$  est présent sur la surface à revêtir.

L'ABS métallisé, présent ainsi à la fois les propriétés exceptionnelles du plastique et du métal, est largement utilisé dans l'industrie électronique, pétrolière et la défense nationale. Avant le dépôt chimique du cuivre, un prétraitement d'activation doit être effectué sur la surface de l'ABS. Le processus conventionnel d'activation de surface utilise une solution contenant du  $SnCl_2$  et du  $PdCl_2$  pour la sensibilisation et l'activation [1]. En raison du prix élevé de  $PdCl_2$ , le coût de l'activation de la surface occupait une part importante de l'économie d'où la nécessité de substituer les sels de palladium pour l'activation de l'ABS.

### III. 2 Choix du bain électrolytique

L'activation de surface de l'ABS sans  $Pd$  joue un rôle important dans le processus d'élaboration sur cette dernière. En effet, à la lumière de l'état des connaissances présenté dans le premier chapitre, plusieurs bains ont été utilisés pour activer et élaborer des couches minces de cuivre et de nickel sur l'ABS tels que : les bains de sulfates de chlorures. Le processus de dépôt sur une plaque d'ABS s'effectue en deux étapes importantes : la préparation de la surface et le dépôt métallique.



Plusieurs auteurs [3-7] ont démontré que l'oxydation de la phase élastomère du butadiène entraîne un changement physique de la surface et que cette texture rugueuse gravée est elle-même responsable de la liaison du métal au plastique. D'autres travaux [8-11] affirment qu'en plus de l'effet physique, une modification chimique à la surface de l'ABS se produit, la rendant hydrophile par la génération de groupes polaires de surface, tels que les groupes carbonyle, les groupes carboxyle et sulfate. L'adhésion se produit par l'association de la liaison chimique avec le métal et des mécanismes d'emboîtement réels dans les pores de la surface rugueuse.

Une idée simpliste des réactions chimiques complexes d'oxydoréduction pouvant avoir lieu au cours de l'étape de la gravure est donnée par l'équation ci-dessous, où  $C_{15}H_{17}N$  est la formule d'un polymère ABS (composition 1:1:1) [12] :



### III.3.2 Neutralisation

Dans cette étape, la quantité résiduelle de  $Cr(VI)$  qui reste à la surface de l'ABS est éliminée par le sulfite de sodium pendant 10min. ( $H_2C_2O_4$  0.22 mol/L +  $H_2SO_4$  1.84 mol/L) à  $50^{\circ}C$  pendant 3 min pour empêcher l'inhibition du  $Cr(VI)$  par le catalyseur (dans l'étape suivante), étant donné que même des traces de  $Cr(VI)$  peuvent complètement inhiber le catalyseur et inhiber le dépôt chimique de nickel.

### III.3.3 Activation

Dans cette étape, la plaque d'ABS est mise en contact avec une suspension colloïdale de poudre de catalyseur  $Pt/Sn$ . Les particules de catalyseur s'ancrent dans les microcavités de la surface de l'ABS formées lors et pendant la gravure, fournissant ce qui deviendra une distribution de sites catalytiques de réaction redox pour l'initiation ultérieure de la métallisation autocatalytique du processus de placage métallique auto catalytique sans courant. (Schéma 1)

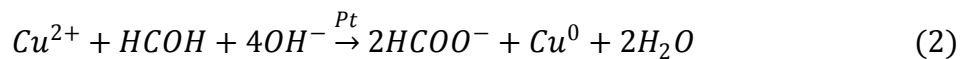
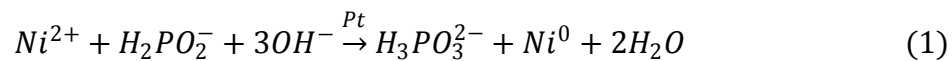
### III.3.4 Accélération

Dans cette étape, les particules de catalyseur adsorbées sont "activées" en augmentant leur activité. L'accélérateur ici est l'acide chlorhydrique ( $HCl$  30%) pendant 1min, il dissout l'excès de  $Sn$  l'éliminant ainsi de la surface pour exposer le  $Pt$  adsorbé. Une fois que la plaque d'ABS est activée, on passera au dépôt chimique de nickel et de cuivre.

### III.3.5 Dépôt chimique

#### III.3.5.1 Dépôt Electroless de nickel et de cuivre (Cu, Ni) sur la plaque d'ABS

Le dépôt électroless de nickel a été effectué à partir d'un bain chlorure ( $NiCl_2, m = 0.0024g$ ) en présence de  $H_3PO_4$  et  $HBO_3$  ( $v = 5.6mL, m = 3g$ ) à  $pH = 9$  durant  $30min$ . Par la suite, le dépôt électroless de cuivre s'effectue sur la couche de Nickel à partir d'un bain sulfate ( $CuSO_4 13g/L$ ) en présence de ( $KNaC_4HO_6 66g/L$ ),  $NaOH$  ( $19g/L$ ) et le formaldéhyde  $HCOOH 37\%$  ( $V = 38mL$ ) comme agent réducteur à  $T = 25^0C$ . (figure III.1)



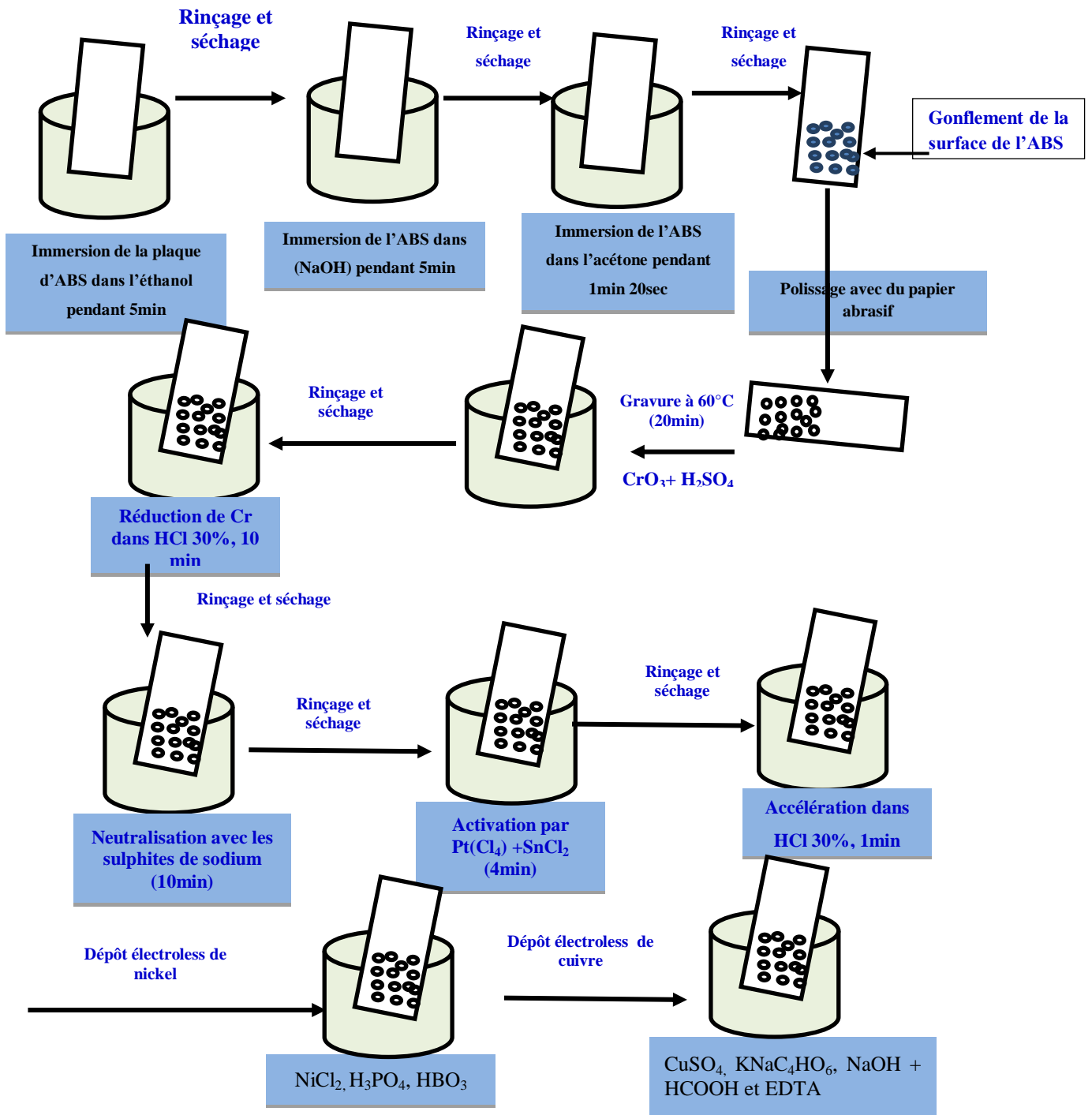


Figure III.1 : Étapes du dépôt chimique de nickel et de cuivre (Cu, Ni) sur la plaque d'ABS

### III. 4 Résultats et Discussions

#### III. 4.1 Traitement de la surface

##### III. 4.1.1 Caractérisation morphologique

La Figure III.2 présente les images MEB de la plaque d'ABS, traité avec l'acétone pendant 15 sec et 1min 20sec et une plaque d'ABS activée par le platine. On note la figure III.2a la plaque d'ABS avant l'attaque. La figure III.2b présente le début de l'attaque de la plaque d'ABS traité avec l'acétone pendant 15 sec et sur la Figure III.2c ,on note la formation des pores sur la surface de l'ABS traité pendant 1min 20sec. La Figure. III.2d présente une plaque d'ABS attaquée et activée par des particules de platine et qui a subi une attaque dans le bain chromique ( $CrO_3$ ;  $H_2SO_4$ ) pendant 20min.

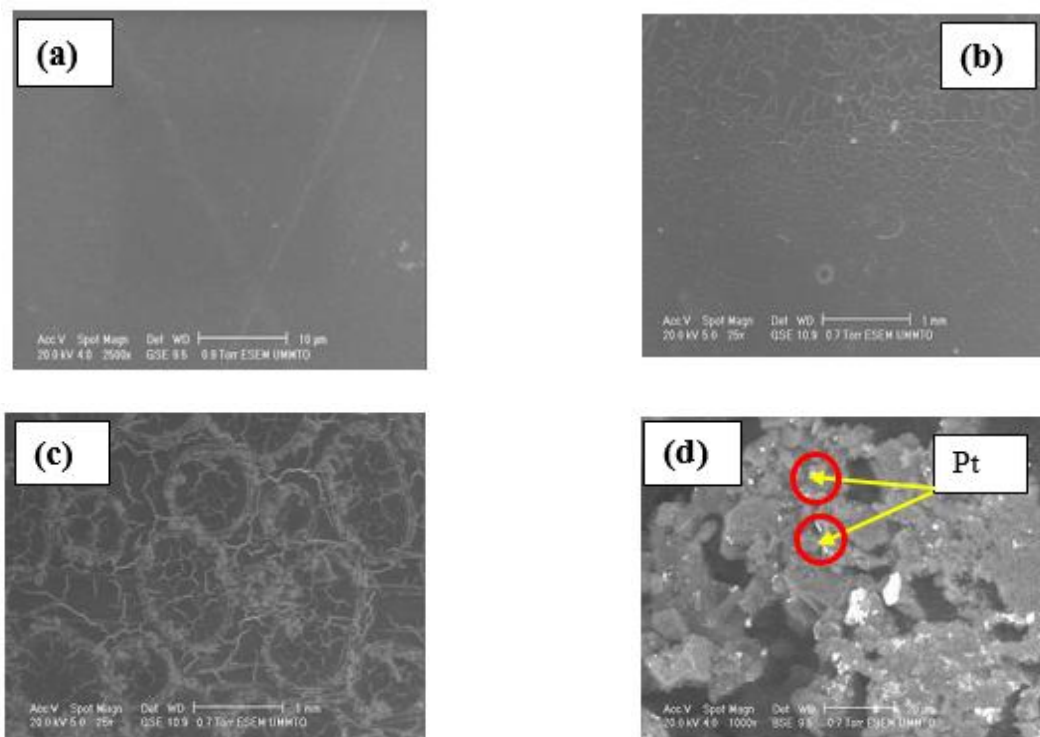
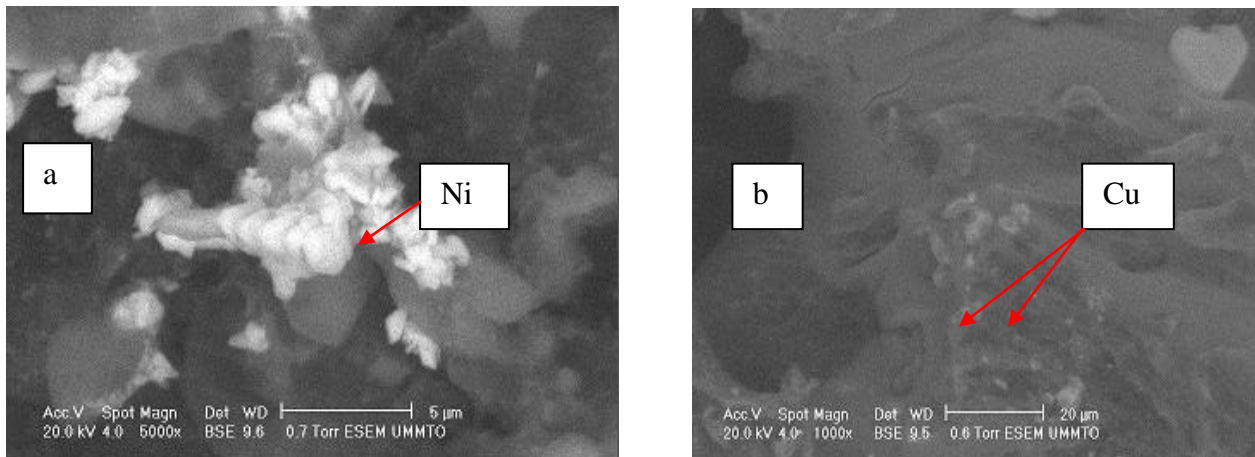


Figure III.2: a) plaque d'ABS pure, b) plaque d'ABS traitée avec l'acétone pendant 15sec, c) plaque d'ABS traitée avec l'acétone pendant 1min 20sec, d) plaque d'ABS activée avec le Pt

#### III.4.2 Dépôt chimique

La Figure III.3 présente les images *MEB* du dépôt de nickel, cuivre sur la plaque d'*ABS*. On note (Figure III.3(a) le dépôt de Ni sur une surface poreuse de la plaque d'*ABS* activée et l'image (b) de la Figure III.3 présente le dépôt de Cu sur la surface poreuse de l'*ABS*.



**Figure III.3: a) dépôt électroless de Ni sur la plaque d'*ABS*, b) dépôt électroless de Cu sur l'*ABS***

Après avoir déposé le nickel- cuivre par voie électroless on peut alors déposer par voie électrochimique le film Cu-Ni.

### III.4.3 Dépôt électrolytique de cuivre – nickel (Cu-Ni)

#### III.4.3.1 Analyse électrochimique

##### ➤ Voltammétrie cyclique

La Figure III.4 (a) présente un voltammogramme cyclique enregistré lorsque le substrat d'*ABS* activé est en contact d'un bain sulfates ( $10g$  de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) en présence de  $1.2mL$  de  $H_2SO_4$  et  $0.05mL$  de  $HCl$  à température ambiante. Le voltammogramme est enregistré avec une vitesse de balayage de  $1mv/sec$ . On observe l'apparition d'un courant cathodique à partir de  $-0.03V$  *Ag/AgCl* et un pic de réduction apparaît à  $-0.45V/Ag/AgCl$  qui est associé à la réduction des ions  $Cu^{2+}$  en  $Cu^0$ . Au balayage retour, en direction anodiques, un large épaulement apparaît entre à  $+0.3V/Ag/AgCl$  et  $+0.5V/Ag/AgCl$  qui correspond à l'oxydation de  $Cu^0$  en  $Cu^{2+}$ . La Figure 3b présente un voltammogramme cyclique d'oxydoréduction de nickel à partir d'un bain mixte sulfate et chlorure de nickel ( $11g$  de  $NiSO_4$  et  $2.2g$  de  $NiCl_2$  en présence de  $H_3BO_3(1.8g)$  à température ambiante et un

$pH = 4.5$ . On note sur ce voltammogramme l'apparition d'un courant cathodique à partir de  $-0.3V/Ag/AgCl$  lors du balayage aller, en direction cathodique. Lors du balayage retour, on observe l'apparition d'un épaulement à partir de  $+0.1$  à  $+0.3V/Ag/AgCl$  qui est dû à l'oxydation de  $Ni$  en  $Ni^{2+}$ .

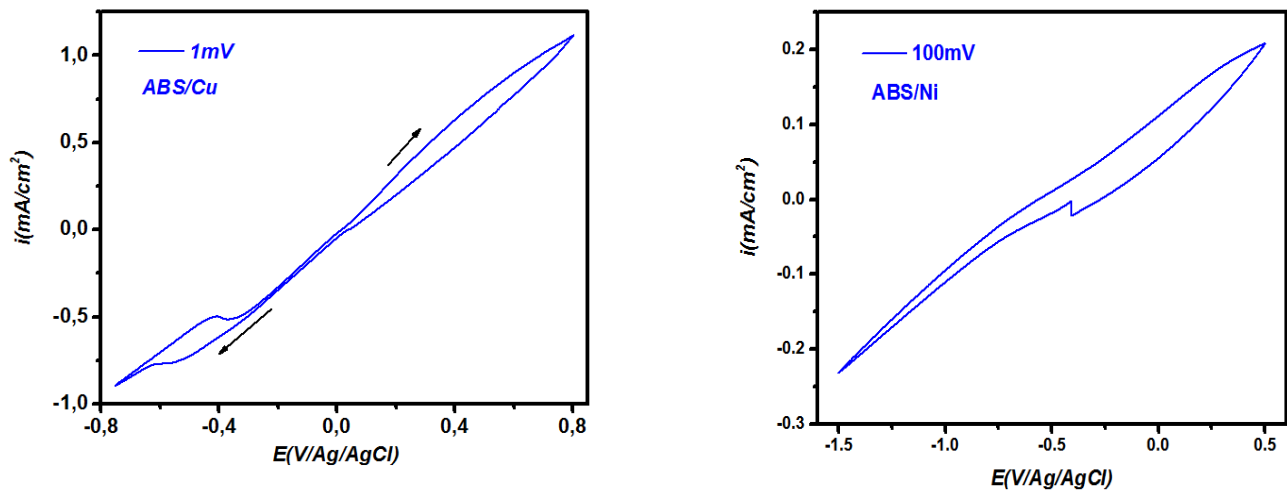


Figure III.4: Voltammogramme cyclique de l'oxydoréduction des ions  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  dans un bain chlorure sulfate

### ➤ Etude Chronoampérométrie

La Figure III.5 présente les transitoires de courant enregistrées pour le dépôt de cuivre et le nickel sur la couche Ni-Cu déposée par voie chimique.

Le dépôt de cuivre s'effectue couche par couche (layer by layer) la première couche est déposée pendant 1 heure (Figure III.5a) et la deuxième couche déposée pendant 2 heures (insert Figure III.5 a). On peut noter sur les transitoires de courant, une première zone qui caractérise la charge et la décharge de la double couche électrochimique ainsi que la formation des premiers germes de cuivre (Cu) et au-delà de  $t_{max}$  on note la croissance des germes de Cu jusqu'à ce que le processus soit limité par la diffusion (palier de courant).

La figure III.5b présente la transitoire de courant du dépôt de Ni sur le dépôt de Ni-Cu préalablement déposé par voie électroless. On note sur la première zone de la transitoire la charge et la décharge de la double couche électrochimique et la formation des premiers

germes de *Ni*. Au-delà, de  $t_{max}$ , on note la croissance des germes de *Ni* jusqu'à ce que le processus soit aussi limité par la diffusion (palier de courant).

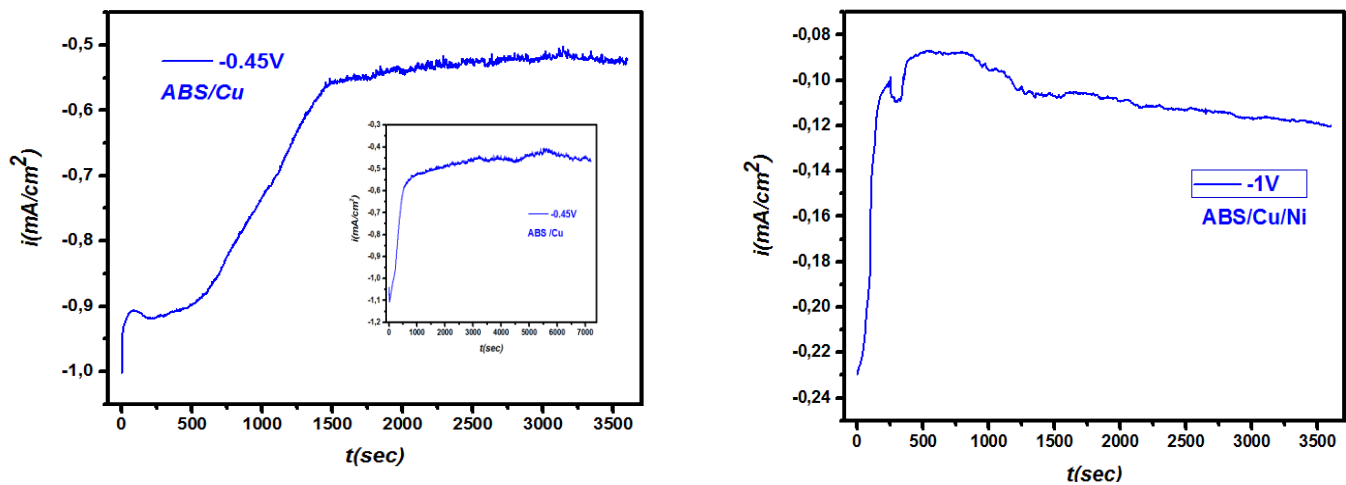
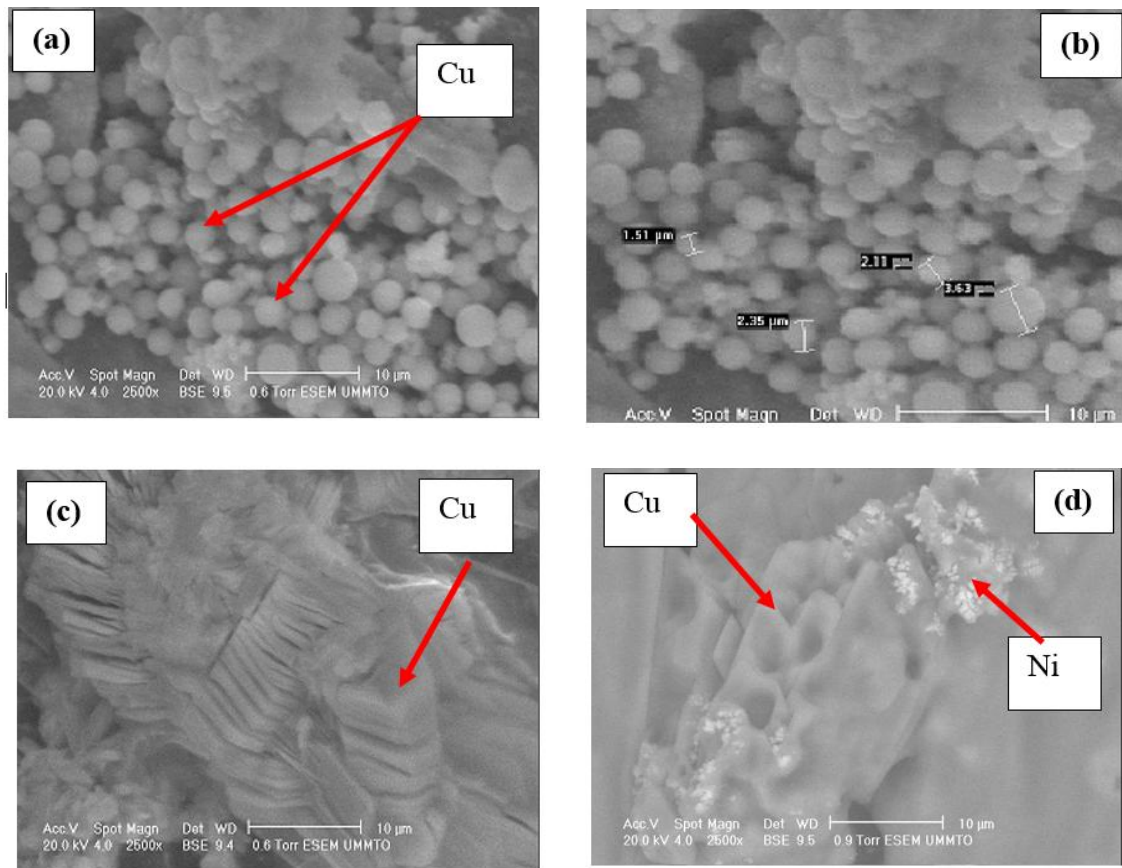


Figure III.5 : Transitoires de courants de dépôt de Cu et Ni à  $-0.45V$  et  $-1V$  respectivement.

### III.3.4 Caractérisation morphologique

La figure III.6 présente les images MEB de cuivre nickel déposé à des potentiels  $-0.45V$  et  $-1V/Ag/AgCl$  respectivement. Sur la Figure III.6.a on note les particules de cuivre avec une forme sphérique dont la taille des particules est entre  $(1\mu m \text{ et } 3.5\mu m)$  (figure III.6b). La figure III.6c présente le dépôt de cuivre (deuxième couche) pendant 2 heures on note que le dépôt de cuivre est opaque sur la première couche de Cu déposé pendant 1 heure à un potentiel de  $-0.45V$ . La figure III.6d présente le dépôt des particules de nickel sur deux couches de cuivre à un potentiel de  $-1V/Ag/AgCl$  pendant 1 heure. Notons que ce dépôt n'est pas uniforme sur toute la surface



**Figure III.6 : Images MEB des films de Cu et Ni ; a,b) : dépôt de cuivre pendant 1heure, c) dépôt de cuivre pendant 2heures,d) dépôt de Nickel sur Cu**

### III.3.5 Conclusion

Il ressort des résultats présentés que l'activation de la plaque d'ABS est une étape importante pour le dépôt sur la matière plastique. De plus, nous avons montré que le dépôt chimique de couches minces de Ni-Cu est incontournable pour assurer une bonne conductivité du substrat d'ABS activé.

Nous avons démontré, à travers des résultats exposés ci-dessus, la faisabilité de dépôt électrochimique sur l'ABS activé. En conséquence, cela augure de bonnes perspectives pour l'élaboration électrochimique de métaux sur des substrats en plastique tel que l'ABS.

**Références bibliographiques**

- [1] Z. Shu, X. Wang ; environment –friendly Pd free surface activation technics for ABS surface ; applied surface science 258 (2012) 5328-5331
- [2] S.Olivera, H. Muralidhava, K.V.K. Gopalakrishna, C.S.Vivek ; plating on acrylonitrile – butadiene-styrene (ABS) plastic : a review ; J.Mater sci (2016) 3657-3674.
- [3] C.I. Courduvelis, Plating on Plastics, Plastics Products Design Handbook, Part B, (1983), pp. 212–227.
- [4] K. Kato, ABS mouldings for electroplating—an electron microscope study, Polymer 8 (1967) 33–38.
- [5] C.B. Bucknall, I.C. Drinkwater, W.E. Keast, An etch method for microscopy of rubber-toughened plastics, Polymer 13 (1972) 115–118.
- [6] R.R. Smith, Developments in the electroplating of plastics, in: S.H. Pinner, W.G. Simpson (Eds.), Plastics: Surface and Finish, Butterwork & Co. (publishers) Ltd., 1971, pp. 172–186
- [7] P.J. Norris, Electroless Plating of Plastic Surfaces, UK Patent GB2, 013,722 (1979).
- [8] C.A. Villamizar, J. Rojas, P. Frias, Chemical etching versus plasma etching in electroplating ABS resin surfaces, Met. Finish. (March) (1981) 27–33.
- [9] P. Yen, Improved ABS plastic activating treatment for electroless copper plating, Polymer 36 (17) (1995) 3399–3400
- [10] M. Sano et al., Metal Coated Porous Resin Membrane, UK Patent GB2, 254,340 (1992)
- [11] N.V. Mandich, G.A. Krulik, on the mechanisms of plating on plastics, Plat. Surf. Finish. (December) (1993) 68–73.
- [12] G.A. Krulik, Kirk, Othmer (Eds.), Electroless Plating, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 9, John Wiley & Sons, New York, NY, 1993, pp. 206–218

### Conclusion générale

L'objectif initialement fixé lors du démarrage de ce mémoire a été réalisé. Il s'agissait pour nous d'élaborer des couches minces de cuivre-nickel (Cu-Ni) sur un substrat d'ABS activé par voie électrochimique à partir d'un bain mixte (chlorure sulfate).

L'activation de la plaque d'ABS par le platine nous a permis de faire un dépôt par voie chimique de nickel – cuivre sur la couche d'ABS activée.

Le dépôt électrochimique de cuivre sur la couche déposée par voie chimique s'effectue couche par couche (layer by layer) pendant 3 heures.

Le dépôt électrochimique du nickel sur les couches de cuivre n'est pas uniforme sur toute la surface.

La caractérisation morphologique montre une forme sphérique pour les particules de cuivre déposées pendant 1 heure et des couches opaques de films déposés pendant 2 heures. Le dépôt de nickel s'effectue d'une manière non homogène sur la couche de cuivre poreuse.

## **Résumé**

L'objectif essentiel de ce travail était d'élaborer des dépôts métalliques sur une surface en plastique (ABS). Il fallait dans un premier temps définir les conditions expérimentales pour déposer un cation métallique sur un matériau polymérique non conducteur en l'occurrence l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

Ainsi, nous avons mis au point les conditions de prétraitement de la surface du substrat (ABS). Ensuite, nous avons choisi le bain de dépôt en définissant la composition ainsi que les paramètres de l'attaque chimique. Les différentes étapes du procédé électroless de nickel/cuivre, la composition du bain utilisé et ses paramètres ont été optimisés et fixés expérimentalement.

Le dépôt électrochimique de cuivre sur la couche déposée par voie électroless s'effectue d'une manière couche par couche (layer by layer) pendant 3 heures. Nous avons constaté que le dépôt électrochimique du nickel sur les couches de cuivre n'est pas uniforme sur toute la surface.

La caractérisation morphologique montre une forme sphérique pour les particules de cuivre déposées pendant 1 heure et des couches opaques des films déposés pendant 2 heures. Aussi, le dépôt de nickel s'effectue d'une manière non homogène sur la couche de cuivre poreuse.

**Mots clés :** ABS, Métallisation, électroless, électrodéposition, Cu/Ni.

## **Abstract**

The main purpose of this work is to establish the conditions of elaboration on a non-conductive polymeric material, namely acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). The conditions of pretreatment of the substrate surface (ABS) were developed as well as the composition of the bath and the parameters of the chemical attack.

The different steps of the Nickel/Copper electroless process, the composition of the bath used and its parameters have been optimized and experimentally fixed.

The electrochemical deposition of Copper on the electroless layer is carried out in a layer by layer manner for 3 hours and the electrochemical deposition of Nickel on the Copper layers is not uniform over the whole surface.

The morphological characterization shows a spherical shape for the copper particles deposited during 1 hour and opaque layer of the films deposited during 2 hours and the deposition of nickel is carried out in a non homogeneous way on the porous copper layer.

**Key words:** ABS, Metallization, electroless, electrodeposition, Cu/Ni.