

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 531 103**

②1 N° d'enregistrement national :

**82 13431**

⑤1 Int Cl<sup>3</sup> : C 23 C 3/02.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 juillet 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 3 février 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE  
RECHERCHES AEROSPATIALES (O.N.E.R.A.) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Pierre Josso, Pierre Lepetit, Marcel Jules  
Henri Massard et Pierre Jacques Mazars.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Netter.

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 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 compre-  
nant un ou plusieurs hétéroatomes 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 ali-  
mentaire.

FR 2 531 103 - A1

D

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 en matière  
10 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 ou des métaux à déposer, un ou plusieurs complexants de ce métal (ou de ces métaux) et un stabilisant.

20

Le complexant, dont le rôle est de conserver le métal en solution, présente en outre l'avantage, comme connu, de libérer le métal à déposer 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

Actuellement, on utilise comme stabilisant, pour les bains acides, un dérivé minéral ou organique du soufre et, pour les bains alcalins, un composé d'un métal ou métalloïde des groupes IIIa, IVa et Va de la Classification périodique des  
10 éléments.

Les pièces revêtues de cette façon donnent toute satisfaction pour les applications qui en sont faites et le besoin ne s'est jamais fait sentir de stabilisants autres que ceux utilisés  
15 du type dérivé soufré et/ou composé de métal ou métalloïde.

C'est précisément ce problème qu'a été amené à se poser le Demandeur.

20 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 dans des gaz fortement corrosifs, notamment des gaz soufrés, et a mis au point un procédé de traitement surfacique de protec-  
25 tion de tels alliages par chromaluminisation (Brevet français N° 74 24694), lequel traitement thermochimique doit être effectué sur des pièces préalablement revêtues d'un dépôt de nickel avantageusement réalisé par voie chimique.

30 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, lequel, à une concentration de l'ordre de 3 à 5% en poids du  
35 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 entraîne, dans le dépôt, la 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.

5

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  
10 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  
15 d'un dépôt comprenant de tels éléments toxiques.

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-  
20 dessus, des stabilisants antérieurement utilisés.

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  
25 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 ni métal lourd et possédant un doublet électronique facilement accessible.

30 Plus précisément, le stabilisant selon l'invention est un tel composé ne contenant aucun métal ou métalloïde des groupes IIIa (bore et aluminium exceptés), IVa (carbone excepté), Va (azote et phosphore exceptés) et VIa (oxygène excepté).

35 C'est en étudiant de façon appropriée le phénomène d'auto-catalyse que les inventeurs ont pu déterminer la propriété que devaient présenter les stabilisants pour l'obtention

des buts souhaités.

Parmi la pluralité d'hypothèses qui se présentaient, les inventeurs ont retenu celle s'appuyant sur la structure électronique du métal déposé. Le nickel, par exemple, présente une couche 3d qui, au lieu d'avoir 10 électrons, en possède 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 (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 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.

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.

Les essais réalisés par le Demandeur, avec des bains pour dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt utilisant comme stabilisant un tel composé présentant un doublet électronique facilement accessible mais ne comprenant ni soufre ni métal lourd, ont été tout à fait concluants.

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.

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.

5

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.

10

Ces hétérocycles peuvent être substitués sur un ou plusieurs de leurs atomes de carbone, le substituant pouvant être un radical hydrocarboné, un radical à fonction alcool, acide carboxylique, éther, ester ou amine, un dérivé aliphatique ou aromatique, un atome d'halogène, ou tout autre substituant de type nitro ou nitroso.

20

Le substituant peut être également constitué par un hétérocycle azoté N-substitué, par exemple de type halogénure de N-alkylpyridinium.

25

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 aromatique.

30

Comme exemples d'hétérocycles azotés substitués on peut citer l'acide nicotinique ( $\alpha$ -pyridinecarboxylique, l'acide cinnolique ( $\alpha$ ,  $\beta$ -pyridinedicarboxylique), la 2-aminoquinoléine, la riboflavine, l'acridine.

35

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 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.

Enfin, un troisième type de composés utilisables comme stabilisants, conformément à l'invention, est constitué par  
5 les éthers lourds du type R-O-R', solubles dans l'eau, dans lesquels R et R' sont des radicaux aliphatiques.

Les stabilisants selon l'invention, qui ne présentent ni soufre, ni métal lourd ou métalloïde indésirable, donnent  
10 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.

15 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  
20  $\text{NaBH}_4$  ou  $\text{KBH}_4$  ou un aminoborane tel que  $\text{BH}_3$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$  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  
25 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  
30 obtenus.

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

35 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 décom-

position spontanée du bain et si, par contre, il contient un excès de stabilisant, la vitesse du dépôt est alors pratiquement nulle.

- 5 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.
- 10 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  
15 bains qui ne sont nullement à considérer comme limitatifs. Les concentrations indiquées sont exprimées en mole/litre (concentration molaire).

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

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

25. Exemple 1

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

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

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

5

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  
10 de diéthylaminoborane.

On a obtenu une vitesse de dépôt de l'ordre de  $10 \mu m/h$  pour  
une concentration en diéthylaminoborane de 2,5 g/l à une  
température du bain de 72°C.

15

Exemple 2.

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

20

. sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté 0,21 M  
. complexants : acide glycolique  $3 \cdot 10^{-4} M$   
                  acide lactique  $1,6 \cdot 10^{-4} M$   
                  acide succinique  $5,5 \cdot 10^{-2} M$

25

. stabilisants :  
- primaire : pyridine  $6,3 \cdot 10^{-3} M$   
- secondaire : chlorure de chrome hexahydraté  $9 \cdot 10^{-3} M$   
                  acide citrique  $1,4 \cdot 10^{-2} M$

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

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

Il a été essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse

de diméthylaminoborane.

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

Exemple 3.

On prépare un bain identique à celui de l'Exemple 2, à l'ex-  
10 ception du fait qu'on utilise du chlorure de cobalt hexahy-  
draté dans une concentration de 0,2 M à la place du chlorure  
de nickel hexahydraté.

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

Ce bain a été essayé en utilisant comme réducteur une solu-  
tion aqueuse de diméthylaminoborane.

20 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.

Exemple 4.

25 On prépare un bain identique à celui de l'Exemple 2, à l'ex-  
ception du fait qu'on utilise du chlorure de nickel hexahy-  
draté dans une concentration de 0,17 M et du chlorure de cobalt hexahy-  
draté dans une concentration de 0,042M à la place du chlorure de nickel  
30 hexahydraté.

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

En utilisant comme réducteur une solution aqueuse de dimé-  
35 thylaminoborane et en opérant à une température du bain com-  
prise 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:

- 5 . sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté : 0,12M  
 . complexant : acide glycolique : 0,5M  
 . stabilisant : imidazole :  $6.8.10^{-3}M$

10 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.

- 15 Il a été essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse 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.

B. BAINS FAIBLEMENT ALCALINS :  $7,0 \leq pH \leq 9,0$

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

Exemple 6.

- . sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté 0,21 M  
 30 . complexants : acide succinique 0,3 M  
                   citrate d'ammonium  
                   diammonique  $8,8.10^{-2}M$   
 . stabilisants :  
 - primaire : pyridine  $6,3.10^{-3}M$   
 35 - secondaire : chlorure de chrome hexahydraté  $1.10^{-3}M$   
                   acide citrique  $1,4.10^{-2}M$

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.

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

10 Pour une température d'utilisation du bain comprise entre 50 et 70°C, et pour une concentration en réducteur de 4 g/l, on obtient une vitesse de dépôt comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m/h}$ .

Exemple 7.

- 15 . sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté : 0,12M  
 . complexants : citrate de sodium trisodique : 0,35M  
                   chlorure d'ammonium : 1M  
 . stabilisant : Imidazole :  $6,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$

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

On utilise ce bain entre 85 et 90°C.

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

30 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.

Exemple 8.

- 35 . sel métallique : chlorure de cobalt hexahydraté : 0,12M  
 . complexants : citrate de sodium trisodique : 0,35M  
                   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  
5 d'ammoniaque concentrée.

On utilise ce bain entre 90 et 95°C.

Il a été essayé avec, comme réducteur, une solution aqueuse  
10 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.

15

C. BAINS FORTEMENT ALCALINS : pH >9

Exemple 9.

20 . sel métallique : chlorure de nickel hexahydraté : 0,13 M  
 . complexant : éthylène diamine : 1 M  
 . stabilisants :  
 - primaire : imidazole :  $2,9.10^{-4}M$   
 - secondaire : acide arsenique :  $4,4.10^{-3}M$

25

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

Le pH est alors compris entre 13 et 14.

30

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.

35

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  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

Exemple 10.

- 5 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  $2,9 \cdot 10^{-4} \text{M}$  à la place de l'imidazole.

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

Sa température est maintenue entre 92 et 95°C.

- 15 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  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

## Revendications.

1. Bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, comprenant un sel du métal (ou des métaux) à déposer, un ou  
5 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 métal lourd et possédant un doublet électronique facilement accessible.  
10
2. Bain pour le 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,  
15 caractérisé en ce que le stabilisant est un composé organique soluble dans l'eau ne comprenant ni soufre ni aucun métal ou métalloïde des groupes IIIa (bore et aluminium exceptés), IVa (carbone excepté), Va (azote et phosphore exceptés) et VIa (oxygène excepté) et possédant un doublet électronique  
20 facilement accessible.
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  
25 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 dont le cycle compte un ou plusieurs atomes d'azote, et  
30 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, l'imidazole, le pyrazole, le triazole, le tétrazole et ana-  
35 logues.
6. Bain selon la revendication 3, caractérisé en ce que le

stabilisant est choisi parmi les hétérocycles à six atomes dont le cycle compte un ou plusieurs atomes d'azote, et parmi leurs dérivés N- ou C-substitués.

- 5 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.
8. Bain selon la revendication 3, caractérisé en ce que le  
10 stabilisant est choisi parmi les hétérocycles oxygénés à cinq atomes, par exemple le furane et similaires, et leurs dérivés substitués.
9. Bain selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que  
15 le stabilisant est choisi parmi les éthers lourds solubles dans l'eau.
10. Bain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de plusieurs  
20 composés stabilisants.
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  
25 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  $6,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .
12. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le (ou les) composé(s) stabilisant(s)  
30 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  $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .