

Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Traitement de surface : Revêtement métallique par voie électrolytique

Présenté par :

◆ Mourad Hannaj

Encadré par :

◆ M. Khammar CHNOUNI (SADF)

◆ Pr Ouazzani Chahdi Fouad (FST)

Soutenu Le 7 Juin 2018 devant le jury composé de :

- Pr. Ouazzani Chahdi Fouad

- Pr. EL Asri Mohamed

- Pr. Chakroune Said

Stage effectué à la SADF

Année Universitaire 2017 / 2018

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES – SAISS

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzer – FES

☎ Ligne Directe : 212 (0)5 35 61 16 86 – Standard : 212 (0)5 35 60 82 14

Site web : <http://www.fst-usmba.ac.ma>

Remerciements

Tout d'abord, je remercie la Société des Artisans Dinandiers de Fès Pour le rôle qu'elle joue dans l'intégration des stagiaires.

Mes remerciements iront à l'endroit de :

Monsieur le Directeur **Tahiri Jouti Abderrafie** pour son accueil Chaleureux, sa confiance.

Monsieur **Chnoui Lkhammar** mon maître du stage, pour son Intérêt aux activités des stagiaires ainsi pour ses encouragements et ses conseils fructueux depuis ma première journée à la société.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mon encadrant de FST **Pr.Ouazzani Chahdi Fouad** pour son aide précieuse, ses remarquables efforts d'orientation, je le remercie profondément.

J'ai aussi le plaisir de remercier tous Les Membres de jury :

Pr.EL Asri Mohamed et **Pr.Chakroune Said** d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je voudrai rendre hommage à toutes les personnes qui ont contribué à la Réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de la filière de Génie Chimique qui ont attribué à ma formation

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Présentation de la société.....	2
I. Présentation de la société.....	3
I.1 Historique.....	3
I.2 Organigramme du SADF.....	4
I.3 Identification de la société.....	4
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE EXHAUSTIVE DE PROCEDE DE FABRICATION.....	5
I. Procédé de fabrication.....	6
I.1. La matière première.....	6
I.2. Principales activités de SADF.....	7
I.3. Etapes du procédé de fabrication.....	7
Chapitre II : Traitement de surface.....	9
I. Traitement de surface : revêtement métallique par voie électrolytique.....	10
I.1. Généralités.....	10
I.2. Types de traitements de surfaces.....	10
I.3. Electrolyse.....	11
I.4. Dépôt électrolytique.....	12
I.5. Les paramètres influençant sur l'électrolyse.....	13

Chapitre III : Procédés et techniques appliquées	14
I. Procédés et techniques appliquées.....	15
I.1 Généralité.....	15
1. Dégraissage.....	15
2. Rinçage.....	17
3. Cuivrage.....	17
4. Nickelage.....	19
5. Argenture.....	20
6. Séchage.....	22
I.2. Equipement du bain électrolytique.....	22
I.3. Les matériels de mesure utilisés.....	24
I.4. les additives.....	24
Chapitre IV :Partie pratique.....	25
I. Partie pratique : Application.....	25
I.1.Rendement théorique.....	25
I.2. Interprétations des résultats.....	25
CONCLUSION.....	27
Liste des figure et liste des tableaux.....	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	29

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, l'homme était toujours à la recherche de matériaux de qualité, d'un aspect décoratif (aspect présentable vis à vis de la touche, visuel,...) et résistants à la corrosion ; d'où le traitement de surface métallique est important. Les traitements et revêtements de surface constituent actuellement un des moyens essentiels pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux, notamment la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la tenue à la fatigue sous toutes ses formes (fatigue mécanique, fatigue thermique, fatigue de surface), la résistance au frottement et à l'usure, sans oublier la couleur et l'aspect esthétique.

En effet le traitement de surface est une opération chimique intermédiaire dans le processus de production des pièces. Le traitement de surface consiste à appliquer un dépôt métallique sur les pièces à traiter. Ce procédé permet de modifier sur une surface et avec une faible variation de poids, soit les caractéristiques mécaniques d'un produit (conductibilité, anticorrosion, protection inoxydable,...), soit ses propriétés esthétiques (dépôt d'argent, chromage, nickelage, cuivrage,...).

Le traitement se fait en immergeant successivement et sans attente, les pièces dans les bains contenant des solutions chimiques ou neutres. En effet, la Société Dinandiers de Fès où j'ai effectué mon projet de fin d'étude, possède des bains ainsi qu'une installation de traitement de surface bien équipée de matériels et de produits nécessaires pour la réalisation de ce procédé.

Le but de ce stage est de décrire les méthodes ainsi que les différentes étapes du traitement de surface métallique par voie électrolytique effectué par la SADP et d'avoir un bon rendement du dépôt électrolytique. Dans un premier temps, je présente l'entreprise SADP, ensuite dans la partie bibliographique, je vais commenter le procédé de fabrication des pièces. Enfin je vais aborder la partie qui décrit l'électrolyse et son application au traitement de surface métallique. Dans la dernière partie je présenterai le matériel et les méthodes utilisées durant le dépôt électrolytique, et je finirai par les résultats des expériences et leurs interprétations qui nous amèneront à la conclusion générale.

Chapitre I

Présentation de la société

I. Présentation de la société SADF

I-1 Historique

La société des artisans dinandiers de Fès SADF a été créée en 1982 par un groupe de maîtres Artisans qui ont eu l'idée de créer une unité industrielle avec l'objectif de fabrication des articles de décoration à partir d'un métal, en particulier, le laiton, l'argent, le cuivre et le Nickel. La SADF est spécialisée dans l'art de la table, l'aménagement des résidences et hôtels en créant des luminaires, des plateaux, théières, coffrets, etc. Après sa création la SADF s'est confrontée à de nombreuses difficultés qui ont fortement entaché ses objectifs de relance de rentabilité et d'affirmations sur les marchés. Pour résoudre ces derniers problèmes, la société a essayé de développer des secteurs touchant plusieurs activités, en particulier la recherche et l'innovation. De nos jours, la SADF a pour principale occupation la rénovation et la création, en préservant un cachet traditionnel marocain et en le mariant avec un style contemporain. Aujourd'hui SADF a réussi de gagner la confiance de ses clients et d'imposer sa marque sur tous les marchés. En effet, elle occupe une place très importante parmi les meilleures sociétés du Maroc qui représentent et qui honorent les produits artisanaux marocain. Ce qui l'a conduit à participer à plusieurs manifestations et foires. Ces participations ont permis de remporter plusieurs titres à Fès, Casablanca, rabat, Marrakech, Agadir, ...

Les clients de cette société sont des marocains et des étrangers au niveau national ainsi qu'au niveau international comme présenté dans le tableau suivant :

Clients nationaux	Clients internationaux
✓ Palais royaux	✓ Emirats arabes unies
✓ Garde royale	✓ Bahreïn
✓ Divers ministères	✓ Arabie saoudite
✓ Les hôtels	✓ Tunisie
✓ Les associations	✓ Sultanat Oman
✓ Les clients particuliers	✓ France
	✓ Allemagne
	✓ Italie

Tableau 1: Les clients de SADF

I-2 Organigramme du SADF

La SADF comprend actuellement 166 personnes avec 84% d'hommes et 16% de femmes.

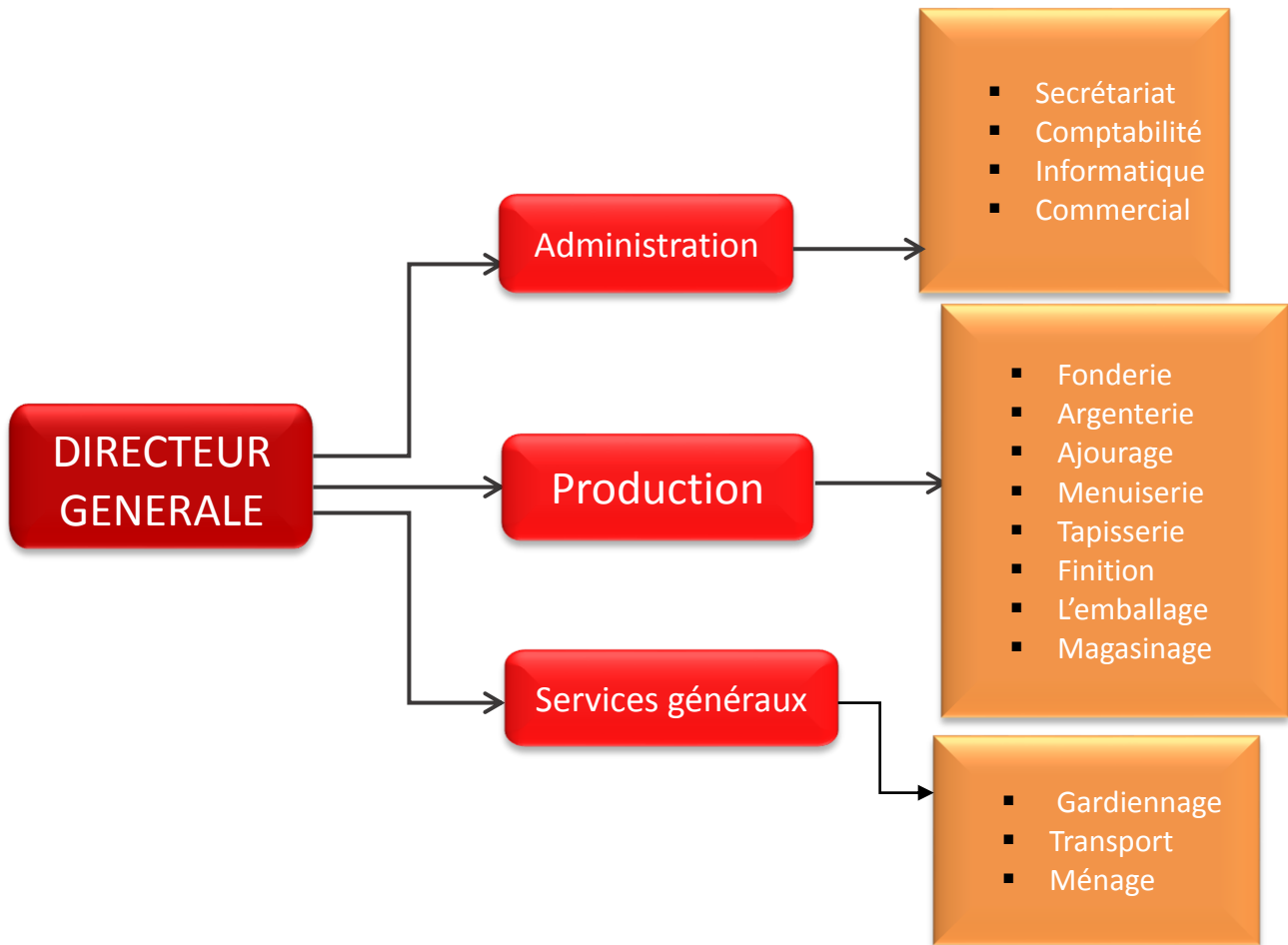


Figure 1: L'organigramme de SADF

I-3 Identification de la société

Dénomination de la société	SADF SARL
Secteur d'activité	Artisanat
Date du lancement du projet	1982
Etat juridique	Société Anonyme à la Responsabilité Limitée (SARL)
Directeur de la fabrication	TAHIRI JOUTI Abderafie
Adresse	47, lot industriel BENSOUDA Fès Maroc

Tableau 2: Identification de SADF

I. Procédé de fabrication

I-1 La matière première

Les matières premières que la SADF utilise sont des laitons. Les laitons sont des alliages de cuivre et zinc, ils contiennent environ 60 à 70% en poids de cuivre et 30 à 40% en poids de zinc. Les éléments tels le plomb, l'étain, le manganèse, l'aluminium, le fer, le silicium, le nickel, l'arsenic sont ajoutés en faibles proportions pour améliorer certaines propriétés comme la résistance à la corrosion, ductilité, malléabilité...

Suivant leurs teneurs en zinc et la présence d'éléments d'addition, les laitons peuvent être moulés à chaud ou à froid. Ils présentent une excellente aptitude à la mise en œuvre, supérieure à la plupart des autres alliages industriels. Ils sont utilisés sous forme de tôles, bandes, barres, profilés, tubes, fils et pièces moulés selon les pièces à fabriquer.

Propriétés physique	Mesures	Aptitude à la transformation	Caractéristiques
Conductivité électrique	14,5 MS/m	Façonnage à froid	très bon
Conductivité thermique	120 W/(m·K)	Usinabilité	satisfaisante
Coefficient de dilatation thermique	20,2 10 ⁻⁶ /K	Galvanisation	très bonne
Masse volumique	8,4 g/cm ³	Étamage par immersion	très bon
Module d'élasticité	110 GPa	Brasage	très bon
Température de fusion	900°C	Soudage par résistance	bon
		Soudage laser	passable

Tableau 3: Propriétés physique et aptitude à la transformation du laiton

I-2 Principales activités de SADF

Comme les autres sociétés artisanales, l'activités principales de la SADF est de produire des articles artisanaux. C'est dans ce contexte que les employés de SADF collaborent ensemble pour avoir des articles de très bonne valeurs ajoutées, tels que :Luminaires, Tables, Tabourets, Miroirs, Coffrets, Plateaux, ,Marmites, Boîtes, etc.

I-3 Etapes du procédé de fabrication

Le procédé de fabrication est l'ensemble des opérations de fabrication nécessaires, à la réalisation d'un produit manufacturé, des matières premières jusqu'à la mise sur le marché. Les opérations de fabrication de la SADF sont les suivantes :

1. Modélisation :

La modélisation se fait par un groupe de modélistes spécialisés qui élaborent des modèles de d'un article sous forme d'exemplaires. Elle consiste à faire un modèle sur un papier et à le suivre pendant la production des articles.

2. Découpage :

Des modèles requis de différentes pièces de l'article sont tracés sur des plaques de laiton de différentes épaisseurs en tenant compte des dimensions mentionnées sur l'exemplaire. Ensuite ces plaques sont découpées par deux méthodes : soit par découpage manuel ou découpage électrique (ciseau électrique).

3. Gravure :

C'est une technique qui désigne l'ensemble des procédés qui permettent la réalisation de dessins à partir d'une matrice gravée en creux (pour les plaques des métaux) ou en relief (pour les plaques de bois). Elle s'effectue par un appareil appelé burin. La gravure repose sur la compétence des maitres artisans qui exécutent des motifs décoratifs dessinés sur les surfaces de plaque de laiton. Les dessins peuvent être traditionnels ou modernes.

4. Repoussage :

On utilise un tour à repoussage pour réaliser ce processus. Le repoussage peut être réalisé soit manuellement soit automatiquement.

5. Fonderie :

La fonderie est l'un des procédés de formage des métaux qui consiste à couler un métal ou un alliage liquide dans un moule pour produire et reproduire un article désiré. On fond les chutes des alliages du laiton provenant de différentes étapes de fabrication avec quelques grammes d'aluminium, ensuite l'alliage fondu est coulé dans les moules déjà fabriqué, après refroidissement, on aboutit à la formation des pièces désirées.

6. Limage :

Les pièces provenant de la fonderie contiennent des irrégularités qui nécessitent des corrections à l'aide d'une machine pour donner aux bords de la pièce la forme demandée.

7. Soudure :

Elle consiste à souder les différentes pièces provenant du limage et de la fonderie. Cette fixation est réalisée par des soudures en étain.

8. Décapage :

Le décapage est l'élimination de toutes traces d'impureté ainsi que les couches d'oxyde superficielles, les hydroxydes, les particules métalliques incrustées et toutes sortes d'impuretés à la surface du métal. Pour décaper une pièce, on utilise les acides forts et concentrés comme, acide chlorhydrique (HCl), acide sulfurique (H₂SO₄), acide nitrique (HNO₃), acide phosphorique (H₃PO₄). Un mélange d'acides peut être aussi utilisé.

Exemple : d'élimination d'oxyde de(fer , cuivre) à la surface du métal ;



9. Polissage :

Opération qui consiste à rendre une surface lisse et brillante par des mouvements relatifs et par une pression entre la pièce et l'outil avec ou sans abrasifs et sans enlèvement significatif de matière. Cette opération est effectuée à la SADF par une pâte à polir

10. Finition :

Pendant la finition, une série de contrôle est effectuée pour garantir une bonne qualité de la pièce et préparer l'article à l'étape de traitement de surface.

11. Ravivage :

C'est un polissage secondaire utilisant une pâte rouge et des machines équipées de papier abrasif de différents diamètres, afin de donner un éclat pour l'article et rend sa surface plus vive.

12. Traitement de surface :

Le traitement de surface effectué à la SADP est basé sur le procédé de l'électrolyse. Il a pour but de modifier et transformer la surface de la pièce métallique afin de lui conférer de nouvelles propriétés (la résistance à la corrosion, à l'usure ou modification de l'aspect apparent).

13. Contrôle de qualité :

Avant d'emballer les articles, la qualité doit être contrôlée (contrôle visuelle)

14. Emballage :

Le SADP emballe ses articles pour faciliter le stockage et le transport. On remarque aussi qu'au cours du stockage et du transport, les pièces métalliques peuvent être exposées au phénomène d'oxydation, aux chocs, aux poussières, corrosion, etc. Donc pour protéger les articles, on utilise des emballages spécifiques (papier blanc fin, sacs en plastique, cartons...).

Chapitre II

Traitement de surface

I. Traitement de surface : revêtement métallique par voie électrolytique

I.1. Généralités

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour but de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux. Ce traitement consiste à améliorer les propriétés à la surface par un dépôt d'un film. Cette couche appelée revêtement, peut être utilisée afin d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion, d'améliorer les propriétés physiques particulières ou, encore à usage décoratif. Les procédés de dépôts par voie humide sont tous des procédés nécessitant le trempage de la pièce à traiter dans un bain contenant le matériau à déposer. Ils peuvent requérir le passage d'un courant électrique pour entraîner une réaction d'oxydoréduction

I.2. Types de traitements de surfaces

- ❖ **Les revêtements** : le matériau d'apport ne réagit pas ou peu avec le substrat (la pièces).
- ❖ **Les traitements par conversion chimique** : le matériau d'apport réagit superficiellement avec le substrat.
- ❖ **Les traitements thermochimiques avec diffusion** : le matériau d'apport diffuse dans le substrat (la pièces).
- ❖ **Les traitements superficiels avec transformation structurale** : la structure métallurgique du substrat (la pièces). est modifiée.

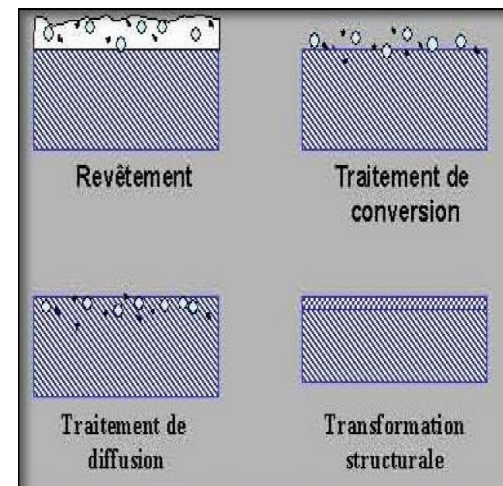


Figure 2 : Mécanismes des traitements surface

I.3. Electrolyse

En électrochimie on étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

- **Les piles ou cellules galvaniques** : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.
- **L'électrolyse** : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

Un système électrochimique (pile ou électrolyse) est composé de deux électrodes (milieu à conduction électronique) plongées dans un milieu électrolytique (milieu à conduction ionique)

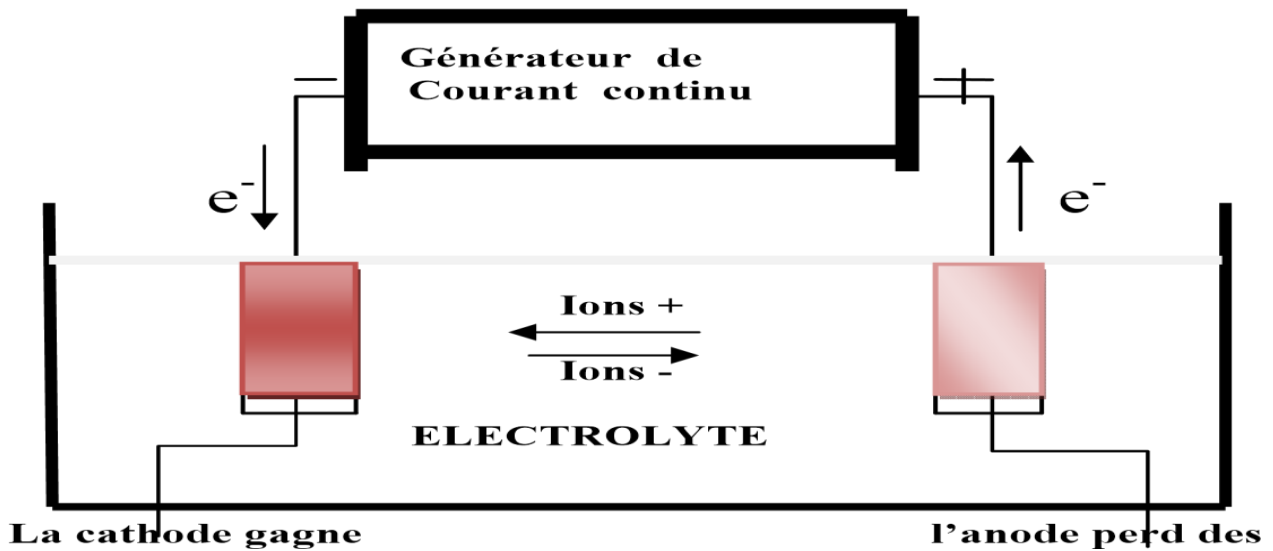


Figure 3: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [1]

On utilise un générateur extérieur (redresseur) pour produire les réactions électrochimiques dans la cellule. Ce générateur oblige le courant à passer de la borne positive à la borne négative en traversant le circuit électrolytique et dans ce cas, l'électrode positive est le siège d'une oxydation, c'est donc l'anode (+) et l'électrode négative est le siège d'une réduction, c'est donc la cathode (-). [1]

N.B : Système de pile l'anode (-)

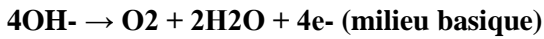
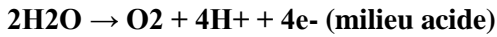
Système d'électrolyse l'anode (+)

Dans les deux cas l'anode est le siège d'oxydation. [1]

1.4. Dépôt Electrolytique

Le dépôt électrolytique est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à être déposés (Cu, Ni, Cr, Zn, Au, Ag, Pt..) La vitesse de dépôt est directement liée à la densité du courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. [2]

-Les réactions possibles à l'anode :



-Les réactions possibles à la cathode :

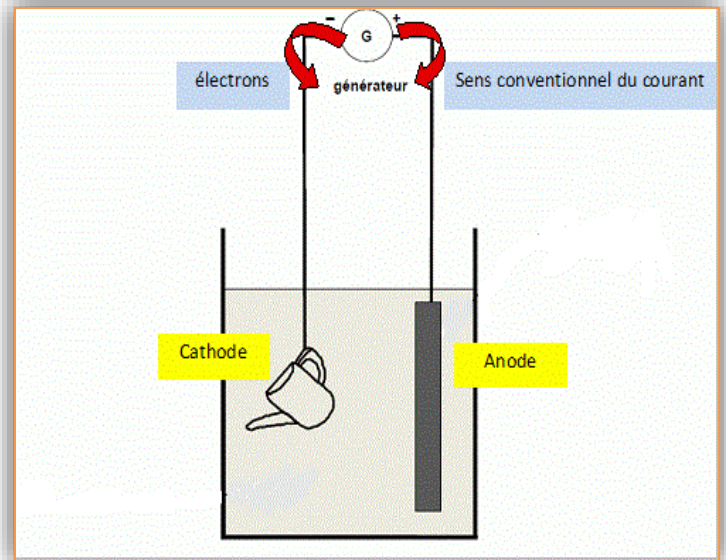


Figure 4: Schéma général du bain d'un dépôt électrolytique

Lorsqu'on démarre le circuit du générateur, dans la cellule de dépôt électrolytique, les cations (M^{n+} et H^{+}) se déplacent vers cathode (-) où on a placé la pièce. Le métal se dépose, tandis que l'hydrogène est régénéré en tant que réaction cathodique secondaire. Les anions (OH^{-}) se déplacent vers anode (+).

N.B : il y'a deux types des anodes peuvent être utilisés :

- **Les anodes solubles :** fournissent les ions métalliques dans les bains électrolytiques et repoussent les ions positive vers le substrats (pièce à la cathode) pour être déposés.
- **Les anodes insolubles (inerte) :** ne fournissent pas d'ions métalliques, mais elles ont une seule fonction : repousser les ions positifs vers la cathode. [Constitué par des matériaux conducteurs qui ne participe pas à la réaction de la solution]

1.5. Les paramètres influençant sur l'électrolyse

1-Densité de courant :

La densité du courant à appliquer dépend du métal à déposer et du type d'application recherché. Si la densité du courant augmente, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions et donc une accélération de l'électrolyse. si la densité du courant est trop grande, le dépôt devient pulvérulent.

2-Nature de l'électrolyte :

Un électrolyte c'est un composé qui produit une solution ionique quand il est dissous dans une solution aqueuse (augmente la conductivité de la solution). L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. [3]

3- Concentration de l'électrolyte :

Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain augmentent aussi, cela accélère le processus du dépôt électrolytique.

4- pH du bain :

les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampon. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité. [4]

5-Température :

les proportions des composants doit être sur les normes pour donner une bonne forme de dépôt [5]

6-Agitation :

Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. [6]

Chapitre III

Procédé et technique appliquées

I. Procédés et techniques appliquées

I.1. Généralité

Les procédés de traitements de surface des métaux par voie électrolytique, sont réalisés dans les bains électrolytiques d'une manière séquentielle. On peut résumer la chaîne de traitement par le schéma suivant :

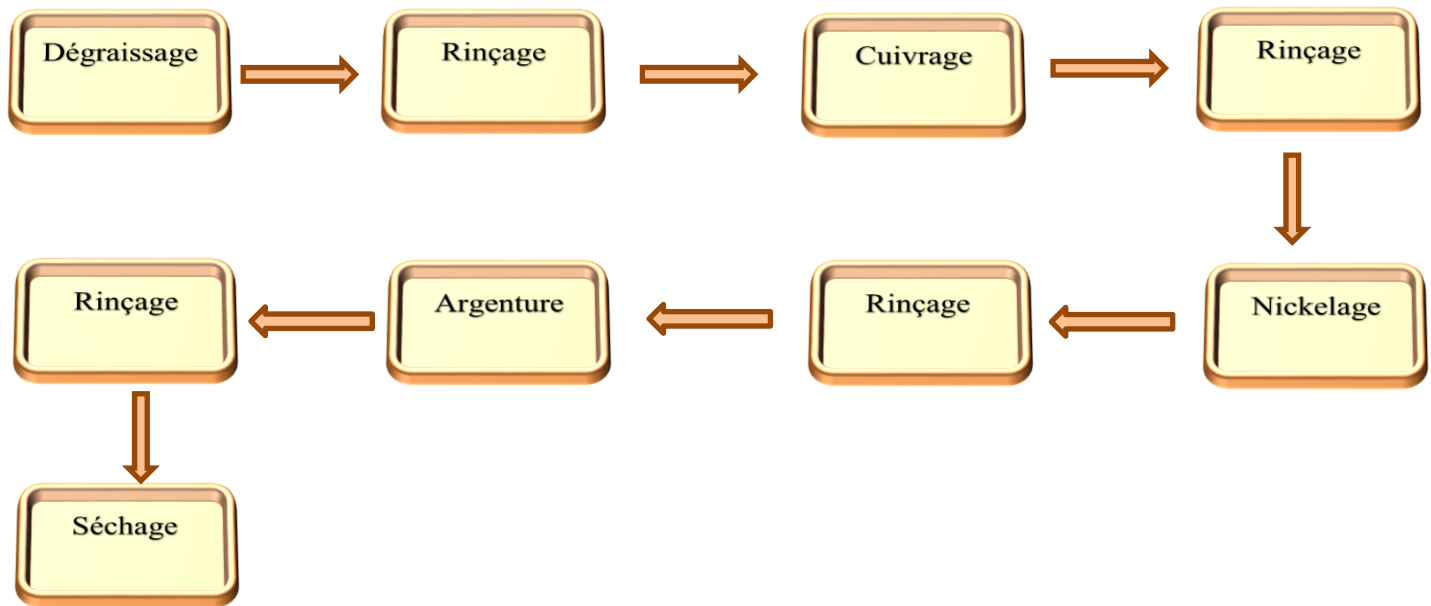


Figure 5 : Schéma simplifié de la chaîne de traitement

1-Dégraissage :

C'est une technique utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non gras présentes sur la surface des pièces.

- **Dégraissage chimique** : Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories : les dégraissants à base de solvants organiques (trichloroéthylène, perchloroéthylène, benzène,) qui assurent un pré-dégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, et les solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) [7]
- **Dégraissage électrolytique** : la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule, la pièce joue le rôle soit d'anode, soit de cathode. Elle est placée, avec une électrode de polarité opposée. L'application d'un courant continu provoque la formation d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode. Le gaz forme de petites bulles directement à la surface du métal, sous la couche de salissures. Ces bulles montent vers la surface, ce qui a pour effet de

détacher de la surface des pièces les salissures qui sont ensuite dissoutes ou émulsifiées dans la solution de dégraissage. [8]

Bain de dégraissage :

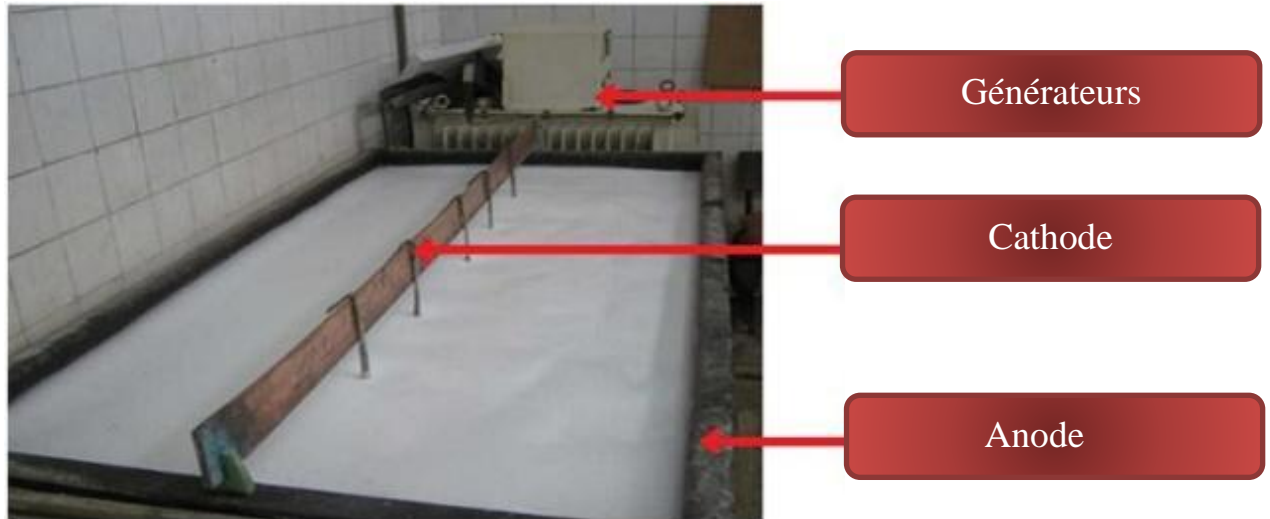


Figure 6 : Bain de dégraissage

- Les constituants et les conditions du bain de dégraissage utilisé par SADF sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : composition et conditions de bain de dégraissage

Composition	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure de sodium (NaCN) • Soude caustique (NaOH) • Carbonate de sodium (Na₂CO₃) • Phosphate trisodique (Na₃PO₄) • AB40 • Des tensioactifs Dex ou presol 	<ul style="list-style-type: none"> • Température : ambiante • Temps de traitement : 5-10 min • La densité du courant : 3-10 A/dm² • pH : 12 • degré baumé : 15-17 °

- Les réactions qui se passent aux électrodes sont :
 - Anode (oxydation) : $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
 - Cathode (réduction) : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

2-Rincage :

Entre chaque étape, le rinçage doit être effectué avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain et d'augmenter les quantités de sels ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et par la suite à la qualité du traitement. L'installation est composée de trois bains de rinçage successifs. On immerge la pièce à traiter dans chaque bain avant de passer au processus suivant.



3-Cuivrage :

Le cuivre, métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possibles $\text{Cu} (+ I)$ et $\text{Cu} (+ II)$. Le potentiel standard du couple Cu/Cu^{++} ($\text{Cu}/\text{Cu}^+ : + 0,52 \text{ V}$) est supérieur à celui de l'hydrogène : $+ 0,337 \text{ V/EHN}$. Le cuivre peut être déposé avec une large gamme d'électrolytes : les principaux étant les sulfates l'acide, le cyanure, le pyrophosphate ..

➤ Cuivre alcalin (sels complexes) :

Dans le bain de cuivre alcalin (complexe), le cuivre se trouve sous forme monovalente $\text{Cu} (+I)$. Par conséquent, pour des conditions identiques, le cuivre se dépose deux fois plus rapidement à partir d'un bain de cuivrage cyanuré que d'un cuivrage acide. Ces électrolytes utilisent le cyanure pour former un complexe très stable.

+ Bain de Cuivrage alcalin:



Figure 8 : Bain de cuivre alcalin

Composition	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure de cuivre (CuCN) • Cyanure de sodium (NaCN) • Soude caustique (NaOH) • Sel N°11 et sel N°12 • Additifs : <ul style="list-style-type: none"> ✓ Ultinal brillanteur ✓ Ultinal base ✓ Epurateur 	<ul style="list-style-type: none"> • Température : 35-40°C • Temps de traitement : 5-10 min • La densité du courant : 0.5-3A/dm² • pH : 11 • Degré baumé : 13°

Tableau 5 : composition et conditions du bain de cuivre alcalin

Les réactions ayant lieu au niveau des électrodes sont :

- Anode (oxydation) : $\text{Cu} + \text{CN}^- \rightarrow \text{CuCN} + 1\text{e}^-$
 $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- Réaction intermédiaire : $\text{CuCN} + 2 \text{NaCN} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ (**stable**)
- Cathode (réduction) : $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 3\text{CN}^- + 2\text{Na}^+$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

➤ **Cuivre acide (sels simples) :**

La plus simple des solutions de cuivrage électrolytique est formulée à partir de sulfate de cuivre CuSO_4 , et d'acide sulfurique H_2SO_4 . Le cuivre (II) est entièrement ionisé : Cu^{++} . L'acide sulfurique est indispensable pour la qualité du dépôt : il accroît la conductivité de l'électrolyte et réduit les polarisations d'électrodes.

+ Bain de cuivrage acide :



Figure 9 : bain de cuivre acide

Composition	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> Sulfate de cuivre (CuSO₄) Acide sulfurique (H₂SO₄) Anodes en plaque de cuivre contenant une portion de phosphore Additifs : <ul style="list-style-type: none"> ✓ Cubrac nivelant ✓ Cubrac brillant ✓ Epurateur 	<ul style="list-style-type: none"> Température : ambiante Temps de traitement : 15 min Densité du courant : 0.5-2A/dm² pH : <4,5 Degré baumé : 19-25°

Tableau 6 : composition et conditions du bain de cuivre acide

Les réactions effectuées au niveau des électrodes sont :

- Anode (oxydation) : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Cathode (réduction) : $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

4-Nickelage

Les dépôts de Nickel sont effectués par électrolyse des solutions de sels de nickel (sulfate, chlorure, etc.) à pH acide de 2 à 5. Les anodes sont en nickel et leur dissolution assure un apport constant en cations. En présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à former un oxyde de nickel noirâtre qui a tendance à gêner la dissolution du nickel. Il est donc nécessaire d'ajouter au bain des ions chlorures (NiCl₂, NH₄Cl, et NaCl.) qui favorisent l'attaque anodique. Le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5. Pour éviter ce phénomène nuisible pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition de l'acide borique (H₃BO₃) (agent tampons) qui permet de compenser la perte en protons.

Les réactions au niveau des électrodes sont :

- Anode (oxydation) : $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{++} + 2\text{e}^-$
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Cathode (réduction) : $\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Bain de nickelage :



Figure 10 : bain de nickelage

Tableau 7 : composition et conditions du bain de nickelage

Composition	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • Sulfate de nickel (NiSO_4) • Chlorure de nickel (NiCl_2) • Acide borique (H_3BO_3) • Anodes en plaque de Nickel <p>Additifs :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Fixateur ✓ Epurateur ✓ Brillanteur ✓ Nivelant ✓ Mouillant 	<ul style="list-style-type: none"> • Température : 60-70°C • Temps de traitement : 10-15 min • La densité du courant : 3-5A/dm² • pH : 3.8-4.5 • Degré baumé : 26-30°

5-Argenture

L'argent est déposé sur les pièces généralement sous forme d'argent pur. Les ions argent peuvent avoir Ag(I), Ag(II) et Ag(III) comme forme d'oxydation mais les deux dernières sont extrêmement rares dans des conditions normales. L'ion Ag(I) est classé comme métal mou acide. Ce type de métal montre une résistance à la réduction ou à la polarisation ainsi qu'une forte électronégativité, ce qui lui permet d'occuper une grande place dans le domaine des revêtements métalliques. Les principaux bains

électrolytiques utilisés sont très alcalins, à base de cyanure doublé d'argent et de potassium $KAg(CN)_2$. Dans la majorité des cas, on utilise des anodes solubles en argent et des bains contenant du cyanure libre. La présence de cyanure libre favorise la dissolution des anodes et améliore la qualité des dépôts. La concentration en argent est normalement maintenue par la dissolution des anodes lors de l'électrolyse.

N.B. : Pour éviter toute sorte de contamination dans le bain d'argent, où les anodes sont d'argent purs et très cher, l'argenture commence par une **pré-argenture**. Cette dernière se fait dans quelques secondes avec un courant fort.

✚ Bain de pré-argenture :



Anode (plaque en inox)

Cathode

Figure 11 : bain de pré argenture

Tableau 8 : composition et conditions du bain de pré argenture

Composition	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure d'argent ($AgCN$) • Cyanure de potassium (KCN) • Eau déminéralisée • Anodes d'inox 	<ul style="list-style-type: none"> • Température : ambiante • Temps de traitement : 10-15 secondes • Le courant fort : 100A • pH : 11 • Degré baumé : 14°

Les réactions au niveau des électrodes sont :

- Anode (oxydation) : $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- Cathode (réduction) : $\text{AgCN} + \text{CN}^- \rightarrow (\text{Ag}(\text{CN})_2)^-$
 $(\text{Ag}(\text{CN})_2)^- + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Bain d'argenture :



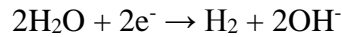
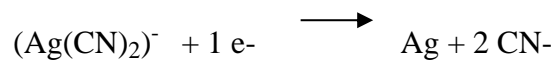
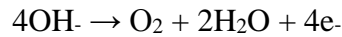
Figure 12 : bain d'argenture

Tableau 9: composition et conditions du bain d'argenture

Composition	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure d'argent (AgCN) • Cyanure de potassium (KCN) • Eau déminéralisé • Anodes d'argent pur et inox □ Additifs : <ul style="list-style-type: none"> ✓ Silverlium brillanteur ✓ Silverlum base ✓ Epurateur 	<ul style="list-style-type: none"> • Température : ambiante • Temps de traitement : 10-15 min • La densité du courant : 0.3-0.5A/dm² • pH : 12 • Degré baumé : 35°

Les réactions réalisées au niveau des électrodes sont :

- Anode (oxydation) : $\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightarrow (\text{Ag}(\text{CN})_2)^- + 1\text{e}^-$



6-Séchage

Le séchage est la dernière étape qui consiste à introduire la pièce dans un four après avoir été rincée. La température du four peut aller même jusqu'à 130°C. Le séchage permet d'éviter la rouille de la pièce.

1.2. Equipement du bain électrolytique

Le bain est généralement composé par la cuve, les électrodes, le générateur, le système de filtration, l'agitateur, et thermoplongeurs pour les bains qui fonctionnent à haute température comme le montre le schéma général suivant :



Figure 13 : Schéma général du bain électrolytique

Cuve : les cuves sont revêtues par PVC étanche et résistant à la température d'emploi du bain pour être protégées contre les attaques d'électrolytes.

Electrodes : les anodes dépendent du type du bain d'électrolyse (en cuivre pour le dégraissage et cuivrage, en nickel pour le nickelage, en argent et/ou inox pour l'argenture), mais les cathodes sont en cuivre pour tous les bains.

Générateur : c'est la source d'énergie électrique nécessaire pour effectuer l'électrolyse. Dans la société SADF, on utilise les générateurs qui permettent d'avoir un courant continu.

Agitation : l'agitation permet une mobilité des ions en solution et assure une meilleure dispersion de la couche à déposer sur la surface de l'article. L'agitation peut être soit mécanique, soit à l'air.

Filtration : l'installation du bain électrolytique doit être munie d'un système de filtration continue sur charbon actif afin d'obtenir une couche du métal propre et lisse déposée sur l'article.

Thermoplongeurs : le chauffage est nécessaire pour les bains de nickelage et cuivre alcalin pour augmenter la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain.

1.3. Les matériels de mesure utilisés

Pour contrôler la solution électrolytique, on mesure instantanément la concentration et le pH dans le bain d'électrolyse. Pour cela, on utilise l'aréomètre baumé et le papier pH.

Aréomètre baumé : c'est un instrument permettant de mesurer la concentration d'un liquide ou la densité d'une solution. Cet appareil est gradué en degré baumé.

Papier pH : permet de contrôler l'acidité ou l'alcalinité des bains d'électrolyse car quelques bains fonctionnent en milieu acide et les autres en milieu basique.

1.4. Les additives

Les additifs sont des substances additionnées dans les bains électrolyse ou dans des matériaux en petite quantité pour améliorer certaines propriétés du revêtement métallique ou du matériau lui-même durant sa fabrication, son stockage ou ses applications.

➤ **Les rôles de quelques additifs :**

- ✓ **Agent mouillant** : l'agent mouillant diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode ; facilite l'évacuation du gaz hydrogène.
- ✓ **Brillanteur** : il permet d'obtention d'un dépôt brillant dans une gamme d'épaisseurs allant de flash au dépôt très épais.
- ✓ **Nivelant** : l'action du nivelant donne à la pièce un aspect extrêmement décoratif.
- ✓ **Purificateur** : pour purifier les bains électrolytiques, on associe l'action du charbon actif à un épurateur.

Chapitre IV

Partie pratique

I. Partie Pratique : Application

I.1. Rendement théorique :

On a déposé une couche de métal (Cu, Ni, Ag) sur 0.5 dm² de surface de deux faces de plaque en laiton. D'après la loi de Faraday on peut calculer la masse théorique et en déduire le rendement électrolytique

$$R = \frac{m_{exp}}{m} \times 100$$

de chaque dépôt :

Application numérique pour le cuivrage alcalin :

- Masse du laiton avant le dépôt : 8.436g
- Masse du laiton après dépôt : 8.6932g
- Masse expérimentale (m_{exp}) : 8.6932-8.436=0.2573g
- La densité du courant : 2A/dm²=1A/0.5dm²
- Masse théorique (m) : (10*60*1*63.5)/1*96500= 0.3948 g
- Rendement électrolytique (R) : 0.2573*100/0.3948= 65.17%

Tous les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Rendement électrolytique sur une plaque de laiton de 0.5dm²

Traitement	Cuivrage alcalin	Cuivrage acide	Nickelage	Argenture
Densité du courant (A/dm ²)	2	1.5	5	0.5
Temps de traitement (min)	10	15	15	15
Masse de plaque avant dépôt (g)	8.4359	8.3984	8.3787	8.4230
Masse de plaque après dépôt (g)	8.6932	8.6116	8.6458	8.5360
Masse expérimentale (g)	0.2573	0.2132	0.2671	0.1130
Masse théorique (g)	0.3948	0.2220	0.6843	0.2515
Rendement électrolytique	65.17%	96.04%	39.03%	44.93%

I.2. interprétations des résultats

D'après le tableau (10), le cuivrage acide donne un meilleur rendement que le cuivrage alcalin ainsi que les autres traitements présentent des rendements faibles. En effet, ce rendement plus grand de cuivrage acide est dû à la forte acidité de l'électrolyte suite à l'addition de l'acide sulfurique qui favorise à la fois la dissolution anodique et le transfert des cations en présence de la portion de phosphore (catalyse) à l'anode.

➤ Quelques méthodes pour améliorer le rendement de dépôts :

Pour avoir un bon rendement électrolytique, on propose de remplacer le matériel archaïque avec un autre moderne et de réaliser des mesures plus précises des différents paramètres physicochimiques qui pourront faciliter le contrôle des conditions du dépôt électrolytique. En plus, un traitement complet régulier de tous les bains électrolytiques est recommandé. Ceci peut être réalisé par :

- ✓ Une filtration en continu au charbon actif.
- ✓ Une oxydation des impuretés par KMnO_4 et H_2O_2 .
- ✓ Un bon dégraissage des pièces avant le traitement.

Conclusion

Un bon dépôt électrolytique dépend de plusieurs facteurs comme la concentration, la propreté de la surface du métal, le pH de l'électrolyte, la température, la densité du courant, et l'ajout des additifs (tensioactifs, des brillanters...)

Dans ce travail une étude des revêtements métallique par voie électrolytique a fait l'objet principal de notre travail. A la SADF, les revêtements de la surface métalliques présentent beaucoup de problèmes surtout au niveau de rendement du dépôt électrolytique qui reste non satisfaisant.

Ceci peut être expliqué par un manque d'instrument et de méthodes de travail modernes et d'une technologie avancée. Ces choses montrent que la galvanoplastie utilisée par la SADF reste une méthode non précise, mais utilisable. Un matériel de précisions, et un laboratoire de contrôle et de mesure donneront sûrement des résultats satisfaisants.

Enfin, ce stage qui a duré un mois et demi, a été très important pour moi dans la mesure où il m'a permis de toucher de près dans le monde industriel et d'avoir un esprit ouvert à la recherche scientifique. Le sujet, très pertinent, m'a permis d'acquérir une compétence dans le domaine de l'électrochimie et plus précisément dans le cas du revêtement des surfaces métalliques.

Liste des figures

- Figure 1 :** L'organigramme de SADP
- Figure 2 :** Mécanismes des traitements surface
- Figure 3 :** Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse
- Figure 4 :** Schéma général du bain d'un dépôt électrolytique
- Figure 5 :** Schéma simplifié de la chaîne de traitement
- Figure 6 :** Bain de dégraissage
- Figure 7 :** Les bains du rinçage
- Figure 8 :** Bain de cuivre alcalin
- Figure 9 :** Bain de cuivre acide
- Figure 10 :** Bain de nickelage
- Figure 11 :** Bain de Pré argenture
- Figure 12 :** Bain d'argenture
- Figure 13 :** Schéma général du bain électrolytique

Liste des tableaux

- Tableau 1 :** Les clients de SADP
- Tableau 2 :** Identification de SADP
- Tableau 3 :** Propriétés physique et aptitude à la transformation du laiton
- Tableau 4 :** composition et conditions de bain de dégraissage
- Tableau 5 :** composition et conditions du bain de cuivre alcalin
- Tableau 6 :** composition et conditions du bain de cuivre acide
- Tableau 7 :** composition et conditions du bain de nickelage
- Tableau 8 :** composition et conditions du bain de pré argenture
- Tableau 9 :** composition et conditions du bain d'argenture
- Tableau 10 :** Rendement électrolytique sur une plaque de laiton de 0.5dm²

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M-G. Olivier, Electrochimie et application Edition 2009, p.3-12
- [2] A. Godon « Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », thèse Doctorat de l'Université de La Rochelle, 03 décembre 2010.
- [3] J. Bernard, A.Michel, J. Philibert, J.Talbot, Métallurgie générale, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [4] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [5] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur 4-1989, p591.
- [6] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [7] Y. Bade, Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage technique de l'ingénieur, 4-1989, P.610.
- [8] C. Boust et D. le Roy, Dégraissage des métaux, Fiche pratique de sécurité , 2014, p1-5

