



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Traitement de surface : Revêtement métallique par voie électrolytique

Présenté par :

◆ M. Melchisedeck UWUMWAMI

Encadré par :

◆ Pr. Khalid MISBAHI (FST)

◆ M. Khammar CHNOUNI (SADF)

Soutenu Le 15 Juin 2015 devant le jury composé de:

◆ Pr. Khalid MISBAHI

◆ Pr. Safia SABIR

◆ Pr. Abdeslam BENTAMA

◆ M. Khammar CHNOUNI

Stage effectué à la SADF

Année Universitaire 2014 / 2015

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES – SAISS

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – 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

Premièrement, je remercie **Dieu** le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon projet de fin d'études.

Mes vifs remerciements vont à mon encadrant **Pr. MISBAHI Khalid** de l'FST pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce projet de fin d'études, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques. En plus, je lui remercie pour faire partie des membres de jury afin de juger mon travail.

Je tiens à remercier vivement mon encadrant **Mr. CHNOUNI Khammar** de la SADF pour son guide et son aide précieuse au cours du déroulement de stage sans oublier sa présence parmi des membres de jury.

Ma profonde et vive reconnaissance s'adresse aux membres de jury: **Pr. SABIR Safia** et **Pr. BENTAMA Abdeslam** d'avoir bien voulu accepter sans réserve de juger ce travail.

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

Enfin je tiens à exprimer mes reconnaissances à ma famille, tous mes amis et collègues pour le soutien moral et matériel

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
PRESENTATION DE L'ENTREPRISE.....	2
I. Historique	2
II. Organigramme du SADF	3
III. Identification de la société.....	3
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE EXHAUSTIVE	4
I. Procédé de fabrication	4
I.1. La matière première.....	4
I.2. Principales activités de SADF	4
I.3. Etapes du procédé de fabrication.	5
II. Traitement de surface : revêtement métallique par voie électrolytique.....	8
II.1. Généralités	8
II.2. Types de traitements de surfaces.....	8
II.3. Traitement de surface par voie électrolytique.....	9
II.3.1. Electrolyse.....	9
II.3.2. Dépôt électrolytique.....	11
II.3.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique	12
II.3.4. Loi de Faraday.....	13
III. Procédés et techniques appliquées	14
III.1 Description générale	14
III.2 Dégraissage	14
III.3 Rinçage	16
III.4 Cuivrage	16
III.5 Nickelage.....	18
III.6 Argenture.....	20
IV. Les additifs	22
MATERIELS ET METHODES.....	23
I. Equipement du bain électrolytique	23
II. Les matériels de mesure utilisés	24
III. Constituants des bains électrolytiques au cours du recouvrement de la surface métallique	24

III.1 Bain de dégraissage	24
III.2 Bain de Cuivrage alcalin	24
III.3 Bain de Cuivrage acide	25
III.4 Bain de Nickelage	26
III.5 Bain de pré-argenture	26
III.6 Bain d'argenture	27
RESULTATS ET DISCUSSION	28
I. Rendement électrolytique	28
II. Interprétations des résultats	28
CONCLUSION GENERALE	30
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	31

Liste des figures

Figure 1: L'organigramme de SADF	3
Figure 2: Tour à repoussage	5
Figure 3: Quelques images de la chaîne de production	7
Figure 4: Mécanismes des traitements surface	8
Figure 5: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	10
Figure 6: Schéma général du bain d'un dépôt électrolytique	11
Figure 7: Schéma simplifié de la chaîne de traitement.....	14
Figure 8: Schéma simplifié des mécanismes d'action d'un savon pendant dégraissage chimique	15
Figure 9: Bain de traitement et bain de rinçage.....	16
Figure 10: Réduction de flux de pollution.....	16
Figure 11: Schéma général du bain électrolytique	23
Figure 12: Rendement du dépôt électrolytique	29

Liste des tableaux

Tableau 1: Les clients de SADF.....	2
Tableau 2: Identification de SADF	3
Tableau 3: Propriétés physique et aptitude à la transformation du laiton	4
Tableau 4: Familles de traitement de surface.....	9
Tableau 5: Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cuivre.....	17
Tableau 6: Principales caractéristiques physiques et mécaniques du Nickel	19
Tableau 7: Les propriétés physico-chimiques d'argent.....	20
Tableau 8: Vitesse de déposition de l'argent	21
Tableau 9: Mode opératoire du dégraissage.....	24
Tableau 10: Mode opératoire du cuivrage alcalin.....	25
Tableau 11: Mode opératoire du bain de cuivrage acide	25
Tableau 12: Mode opératoire du bain de nickelage	26
Tableau 13: Mode opératoire du bain de pré-argenture	27
Tableau 14: Mode opératoire du bain d'argenture	27
Tableau 15: Rendement électrolytique sur une plaque de laiton de 0.5dm ²	28

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. 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 [1].

En effet le traitement de surface est une opération chimique intermédiaire dans le processus de production. Cette opération est, généralement, effectuée entre les opérations d'usinage et les opérations de montage. Le traitement de surface consiste à appliquer un dépôt 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, dorure, 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, comprend des bains ainsi qu'une installation de traitement de surface bien équipée de matériels et de produits nécessaire 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 SADF et d'avoir un bon rendement du dépôt électrolytique. Dans un premier temps, je vais présenter l'entreprise SADF, 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 vais présenter 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.

PRESENTATION DE L'ENTREPRISE

I. 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. D'où, elle a donc participé 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 :

Tableau 1: Les clients de SADF

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
	-Japon

II. Organigramme du SADF

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

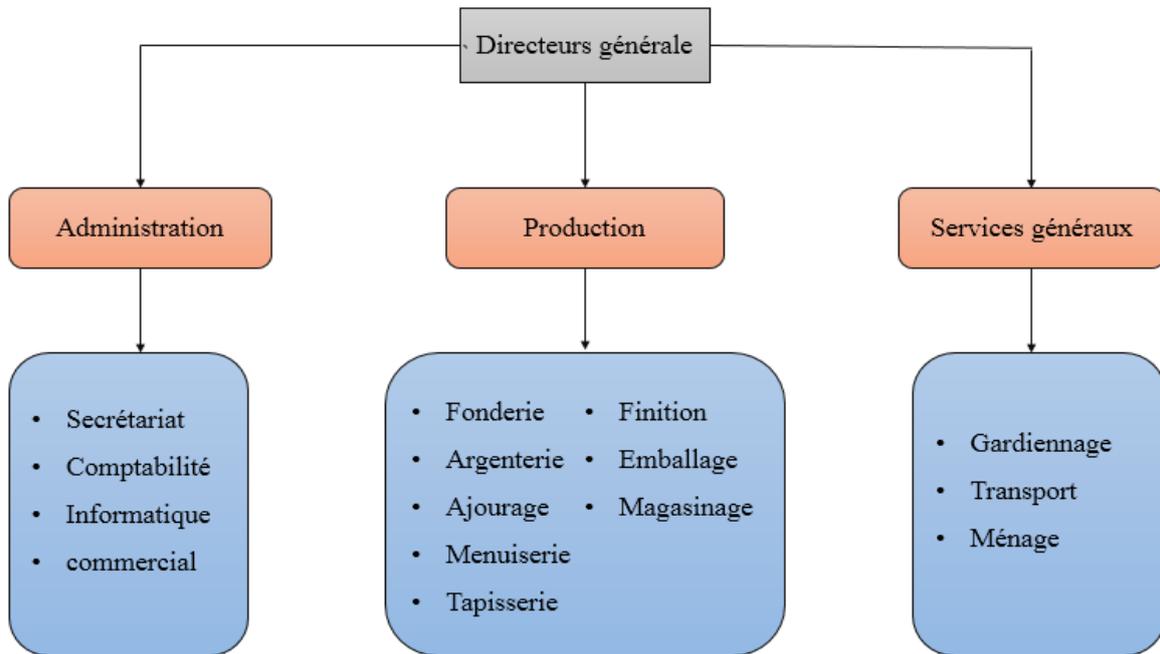


Figure 1: L'organigramme de SADF

III. Identification de la société

La carte d'identification vis à vis au secteur d'activité, la date du lancement du projet, l'état juridique, le directeur de la fabrication, la superficie et l'adresse de SADF sont regroupés ensemble dans un tableau qui suit.

Tableau 2: Identification de SADF

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
Superficie	2 Ha
Adresse	47, lot industriel BENSOUDA Fès Maroc

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE EXHAUSTIVE

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, etc.

Suivant leurs teneur 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.

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

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

I.2. Principales activités de SADF

Comme les autres sociétés artisanales, les 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, Brûles parfum, Marmites, Boites, etc.

Pour produire ce type d'articles, la SADP suit certaines étapes de fabrication :

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 SADP sont les suivantes :

1. Modélisation

La modélisation se fait par un groupe de modélistes spécialisés qui élaborent des modèles des pièces d'un article sous forme d'exemplaires. Elle consiste à faire un modèle sur un papier à 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 maîtres artisans qui exécutent des motifs décoratifs dessinés sur les surfaces de plaque de laiton. Ces motifs présentent la beauté et l'originalité des produits artisanaux marocains. Les dessins peuvent être traditionnels ou modernes.

4. Repoussage

Le repoussage est une technique permettant de réaliser des surfaces de révolution (dômes, cônes et vases de toutes formes) à partir de métal en feuille. On utilise un tour à repoussage pour réaliser ce processus. Le repoussage peut être réalisé soit manuellement soit automatiquement.

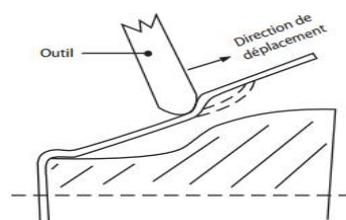


Figure 2: Tour à repoussage

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 fabriqués. 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 citons par exemple, HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄. Un mélange d'acides peut être aussi utilisé.

Exemple d'élimination d'oxyde de fer 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.

Le premier contrôle consiste à éliminer les parties mal soudées, les lignes ou les bandes plus ou moins large et les trous se trouvant dans la pièce. Ensuite le deuxième contrôle a pour but d'éliminer toutes les traces de soudure et les bordures mal finies.

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 SADF 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. Cette opération est destinée à déterminer, avec des moyens appropriés, si le produit contrôlé est conforme ou non à ses spécifications ou exigences préétablies incluant une décision d'acceptation ou de retouche.

14. Emballage

Le SADF 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...).

Exemples de quelques images de la chaîne de production.



Figure 3: Quelques images de la chaîne de production : a. Gravure avec burin

b. Soudure de deux pièces

c. Polissage avec une pâte à poli

II. Traitement de surface : revêtement métallique par voie électrolytique

II.1. Généralités

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux. Le traitement de surface réalisé par voie électrolytique (voie humide) représente aujourd'hui, et pendant longtemps encore sans doute, l'essentiel du marché des traitements et revêtements de surfaces des matériaux métalliques.

La notion de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle 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 : ce sont les traitements électrolytiques, représentant le fruit de réactions chimiques : ce sont les traitements chimiques.

II.2. Types de traitements de surfaces

Il existe différentes possibilités des traitements de surfaces. En se basant sur le mécanisme mis en jeu pour modifier la surface, on peut répartir les traitements de surfaces en quatre ensembles :

- ❖ **Les revêtements** : le matériau d'apport ne réagit pas ou peu avec le substrat.
- ❖ **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.
- ❖ **Les traitements superficiels avec transformation structurale** : la structure métallurgique du substrat est modifiée.

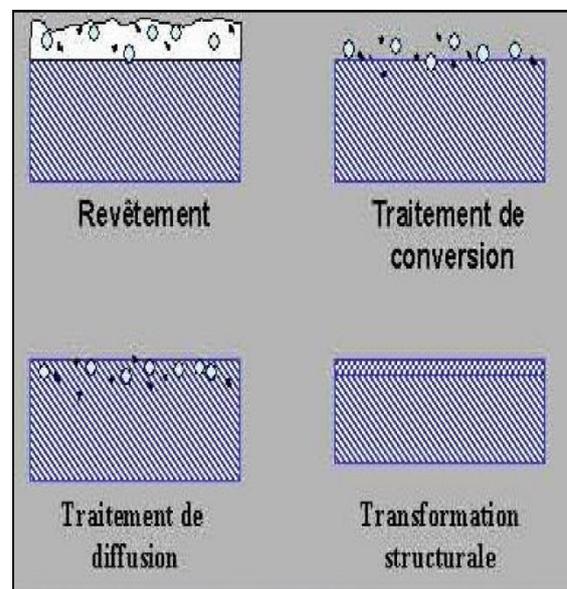


Figure 4: Mécanismes des traitements surface

Au sein de ces derniers ensembles, on trouve différentes familles de traitement de surface présentées dans le tableau suivant :

Tableau 4: Familles de traitement de surface

Revêtement métallique	Dépôt par voie humide	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Dépôt électrolytique ✓ Dépôt chimique ✓ Immersion en métal fondu
	Dépôt par voie sèche	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Projection thermique ✓ Phase vapeur ✓ Faisceau énergétique ✓ Rechargement métallique
Traitement de conversion	Electrolytique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Anodisation ✓ Sulfuration
	Chimique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Phosphatation ✓ Chromatation
Traitement thermochimique de diffusion	Diffusion d'éléments non métalliques.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Cémentation ✓ Nitration ✓ Carbonituration
	Diffusion d'éléments métalliques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chromisation ✓ Aluminisation
Traitement par transformation structurale	Voie thermique	✓ Fusion et trempe superficielle
	Voie mécanique	✓ Grenailage, galetage

II.3. Traitement de surface par voie électrolytique

II.3.1. Electrolyse

En électrochimie on étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants [2] :

- 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) [2].

On peut généraliser l'électrolyse dans le schéma suivant :

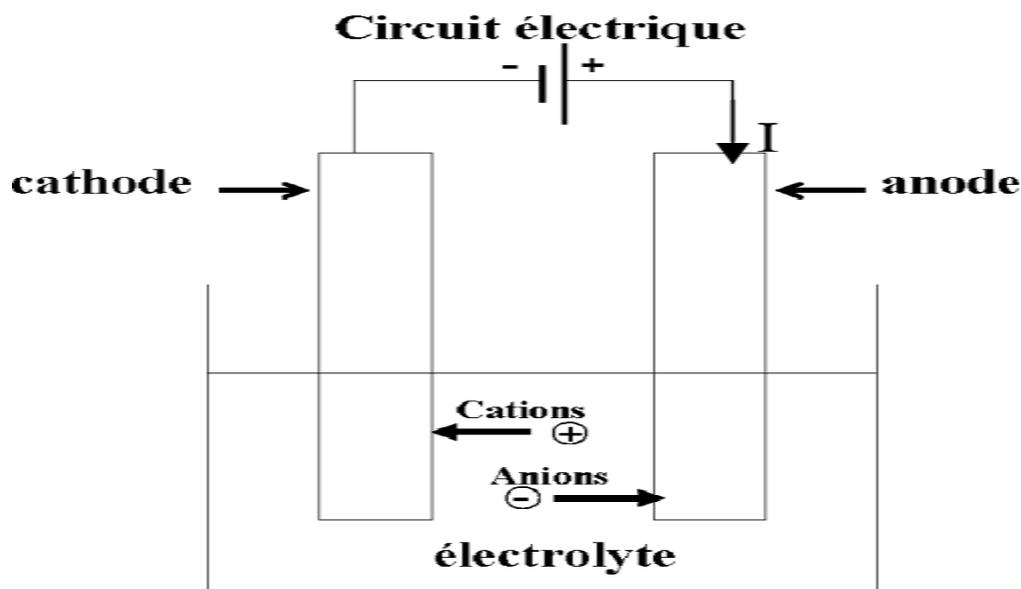
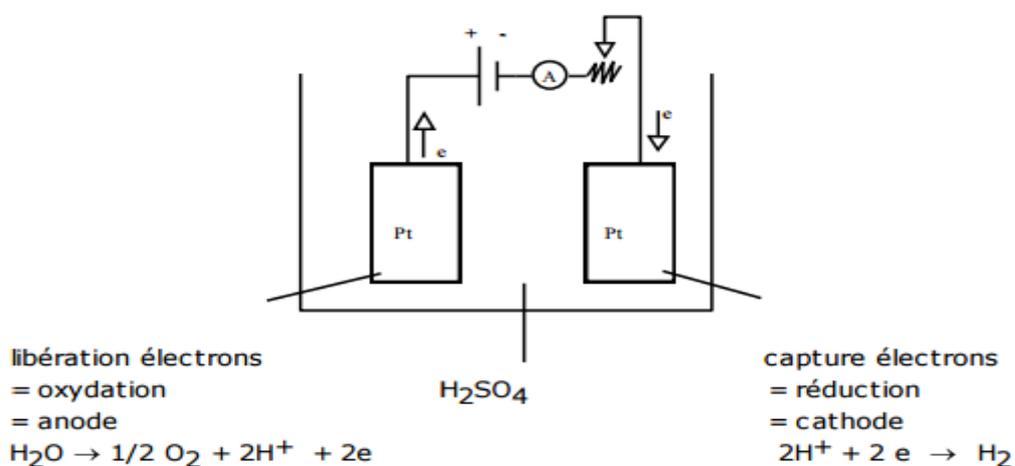


Figure 5: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [3]

On utilise un générateur extérieur (redresseur, batterie) 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 (-). [2]

Prenons l'exemple de l'électrolyse de l'eau entre deux électrodes nobles de platine dans une solution d'acide sulfurique.

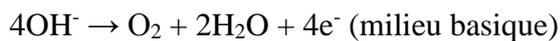
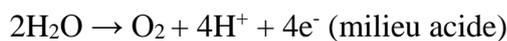


N.B : La différence entre système de pile et système d'électrolyse c'est que l'anode n'a pas le même signe dans le fonctionnement en électrolyseur que dans le fonctionnement en pile. Mais on a toujours : oxydation à l'anode et réduction à la cathode [2].

II.3.2. Dépôt électrolytique

Ce sont des dépôts métalliques qui sont basés sur le principe d'électrolyse, se réalisant à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des additifs visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. 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. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. Le dépôt électrolytique est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à être déposés (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...) [4].

Les réactions possibles à l'anode (oxydation) :



Les réactions possibles à la cathode (réduction):

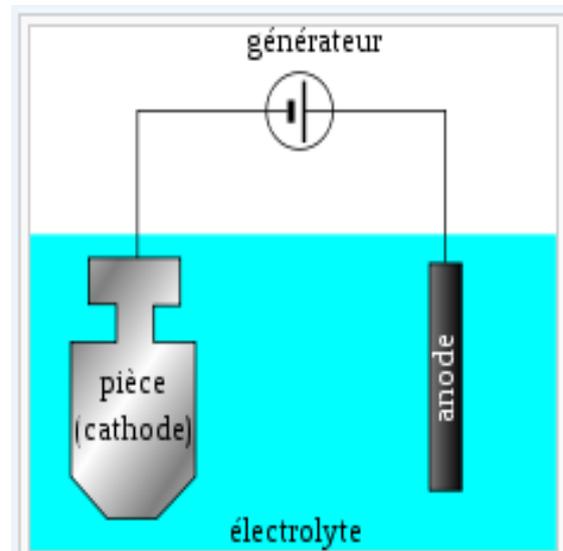
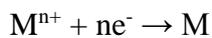


Figure 6: Schéma général du bain d'un dépôt électrolytique

Lorsqu'on allume le circuit du générateur, dans la cellule de dépôt électrolytique, les cations (dans l'exemple, 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 (exemple OH^{-}) se déplacent vers anode(+).

On note que dans l'exemple ci-dessus, M est un métal au cours de dépôt électrolytique.

Deux types d'anodes peuvent être utilisés :

- **Les anodes soluble:** ils donnent les ions métalliques dans le bain électrolytique et repoussent les ions positifs vers le substrat (pièce à la cathode) pour être déposés. Ce type d'anode est consommée au cours du traitement donc il doit être remplacé régulièrement.

- **Les anodes insolubles (inerte)** : ces anodes ne fournissent pas d'ions métalliques, mais elles ont une seule fonction : repousser les ions positifs vers la cathode. Elles sont fabriquées dans les matériaux conducteurs qui ne participent pas à la réaction de la solution.

Cette opération de dépôt électrolytique a pour but de donner au métal certaines propriétés de surface [5,6] dont:

La résistance à la corrosion, l'aspect (semi-brillant, brillant...), les propriétés optiques, la soudabilité, la conductibilité, la résistance de contact, la dureté, la ductilité, la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement.

II.3.3 Facteurs d'un dépôt électrolytique

i. Température

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 [6].

ii. Agitation

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. D'un autre côté, cela facilite la diffusion des ions [7].

iii. pH du bain

Par exemple dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat (qui ne brille pas). Pour éviter ces inconvénients, 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 [8,9].

iv. La densité du courant

La densité du courant à appliquer dépend du métal à déposer et du type d'application recherché. Si la densité du courant augmente, un effet favorable peut être constaté au début : en augmentant la densité du courant, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions et donc une accélération de l'électrolyse [10].

Cependant, si la densité du courant est trop grande, la croissance de revêtement devient irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent se réduisant facilement en poudre qui ne tarde pas à se désagréger.

v. Nature de l'électrolyte

Un électrolyte c'est un composé qui produit une solution ionique quand il est dissous dans une solution aqueuse. En effet, on désigne par le terme électrolytique toute substance qui augmente la conductivité de la solution lorsqu'elle est dissoute dans cette dernière.

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent est réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3). [11]

vi. Concentration de l'électrolyte

Si la concentration de l'électrolyte augmente, le nombre des ions devient plus grand et la vitesse de leur décharge croît. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent [12].

II.3.4 Loi de Faraday

Lors du dépôt électrolytique, La quantité de matière qui se forme ou qui disparaît aux électrodes est proportionnelle à l'intensité du courant (I) et à la durée de l'électrolyse (t). La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

Avec : **m** : masse théorique du métal déposé (g)

F : constante de Faraday (96500 C/mole)

n : valence du métal.

I : courant d'électrolyse (A).

t : temps d'électrolyse (s).

M : masse molaire (g/mole)

On peut utiliser la loi de faraday pour calculer le rendement électrolytique. Ce rendement permet de déterminer l'efficacité du dépôt électrolytique et de déterminer les conditions opératoires permettant d'optimiser le rendement pour avoir un meilleur revêtement métallique.

Le rendement est calculé par :

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

Avec : **m_{exp}** : la masse expérimentale (g)

R : le rendement (%)

m : masse théorique (g)

III. Procédés et techniques appliquées

III.1 Description générale

Les procédés de traitements de surface des métaux par voie électrolytique, sont réalisés dans les bains électrolytiques d'une manière séquentielle. Les installations de la chaîne de traitement, sont composées d'une série d'étapes à suivre dès le nettoyage de la surface du métal (dégraissage) jusqu' au séchage au four à la fin du processus. On peut résumer la chaîne de traitement par le schéma suivant :

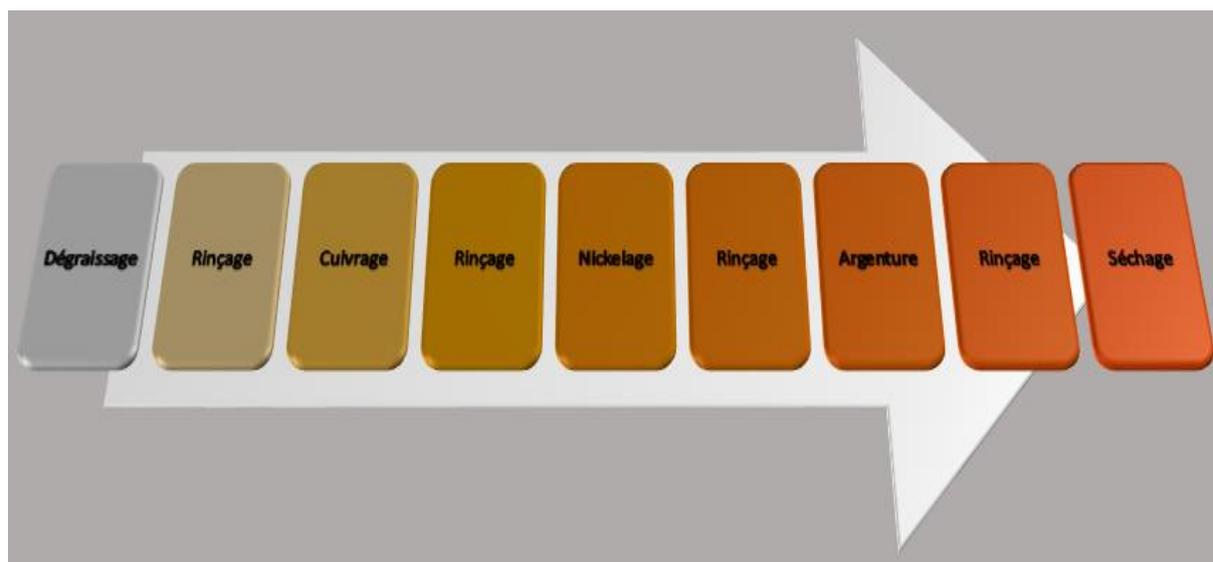


Figure 7: Schéma simplifié de la chaîne de traitement

III.2 Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non gras souillant la surface. Très souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement. Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique :

III.2.1 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, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables, les solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe de l'action du savon (figure 8). Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. [13]



Figure 8 : Schéma simplifié des mécanismes d'action d'un savon pendant dégraissage chimique

III.2.2 Dégraissage électrolytique

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser sont placées soit en position d'anode, soit en position de cathode. Au niveau de ces électrodes, il se produit un dégagement gazeux, oxygène à l'anode, hydrogène à la cathode. Ces dégagements, générateurs d'une agitation locale, associés aux propriétés dégraissantes du bain, assurent un excellent nettoyage de la surface.

Cette technique donne généralement de très bons résultats, et certains effets secondaires sont parfois négligeables (formation d'oxydes à l'anode, attaque du métal par la solution basique à la cathode, fragilisation du substrat par l'hydrogène, redéposition d'impuretés à partir de bain pollué)

Les principaux produits alcalins utilisés pour la formule de base moyenne sont : la soude caustique (50-60g/l), les phosphates trisodiques $12.H_2O$ (10-20g/l) et gluconate de soude (10-30g/l). Le choix du bain, est lié à la nature du substrat à nettoyer.

Les conditions de travail les plus fréquentes sont : pH (12-14), température ambiante, et la densité du courant de $50A/dm^2$.

III.3 Rinçage

L'opération de **rinçage** permet d'éviter d'amener les traces de matières provenant du bain précédent afin de limiter la pollution du bain suivant. Elle est particulièrement nécessaire dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide. Ces derniers comportent généralement plusieurs étapes successives d'immersion dans des bains différents. 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. [14].

Pour bien rincer, 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. L'association de plusieurs rinçages économique en série (dit rinçage éco) permet de réduire la concentration de trace de matière sur la pièce. La figure 9 illustre le procédé de rinçage et la figure 10 montre que la différence entre l'insertion de un ou quatre rinçages permet de réduire respectivement les flux de pollution de 50 à plus de 80% [15].

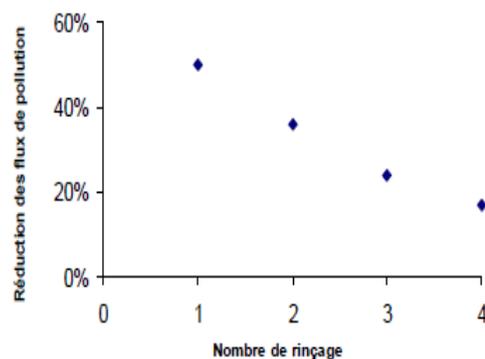
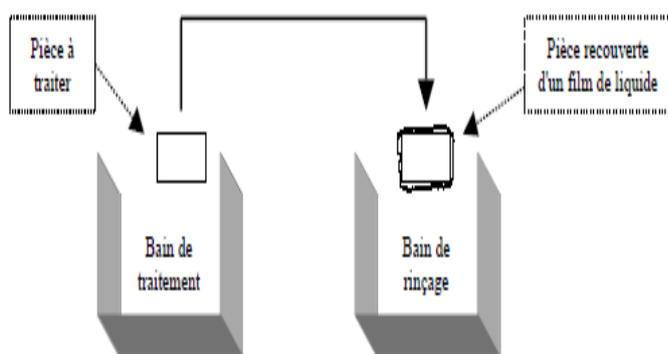


Figure 9: Bain de traitement et bain de rinçage **Figure 10:** Réduction de flux de pollution en fonction du nombre de rinçage

III.4 Cuivrage

Les dépôts électrolytiques de cuivre, qu'ils soient brillants ou mats, ont des utilisations décoratives ou techniques. En raison de sa couleur (métal rouge), de la facilité de son polissage et des patines possibles, le cuivre devient un revêtement attirant. Pour des applications fonctionnelles, il est déposé pour tout seul ou comme sous-couche sur alliages cuivreux destinés à être étamés ou sur alliages de zinc avant dépôt de nickel, or, argent, etc.; le nivellement de la surface par le dépôt de cuivre réduit ainsi le coût de polissage.

❖ Les propriétés physiques et mécaniques du cuivre :

Les principales caractéristiques physiques et mécaniques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 5: Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cuivre

Masse atomique.....(u)	63,54
Masse volumique.....(g/cm ³)	8,9 à 8,95
Température de fusion.....(°C)	1 083
Coefficient de dilatation.....(K ⁻¹)	16,5 × 10 ⁻⁶
Conductivité thermique à 273,2 K.....(W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	403 (428 pour Ag)
Résistivité électrique à 20 °C.....(μΩ · cm)	1,72 (1,6 pour Ag)
Résistance à la rupture.....(MPa)	220
Limite d'élasticité.....(MPa)	50
Allongement.....(%)	40
Dureté Vickers (Cu recuit).....(HV)	50
1 kgf/mm ² = 9,81 N/mm ² = 9,81 MPa.	
(1) Cette grandeur dépend beaucoup de la pureté du cuivre.	

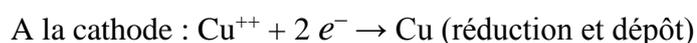
❖ **Les propriétés électrolytiques du cuivre :**

Le cuivre, métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possibles Cu (+ I) et Cu (+ II). Sa couleur fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration. L'air sec et l'eau pure sont sans action sur le cuivre. Tout cela confirme le caractère relativement noble de ce métal. Le potentiel standard du couple Cu/Cu⁺⁺ (Cu/Cu⁺ : + 0,52 V) est supérieur à celui de l'hydrogène : + 0,337 V/EHN. Le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants. Par contre, les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage (sulfochromique, sulfonitrique).

En présence de sels ammoniacaux ou de cyanures formant avec les ions Cu⁺ des complexes très stables, on observe une très forte corrosion du cuivre, même en l'absence d'oxydants. Le cuivre peut être déposé avec une large gamme d'électrolytes: les principaux étant les sulfates l'acide, le cyanure, le pyrophosphate et le fluoroborate. Ces dépôts mats ou brillants sont aussi nivelant en présence de certains additifs brevetés [16].

❖ **Cuivrage en solutions de sels simples (solutions acides) :**

La plus simple des solutions de cuivrage électrolytique est formulée à partir de sulfate de cuivre CuSO₄, 5H₂O (150 à 250 g/litre) et d'acide sulfurique H₂SO₄ (15 à 100 g/litre). 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. Anode et cathode donnent, en effet, lieu aux réactions suivantes :



Ces réactions sont réglées quantitativement par la loi de Faraday qui donne une équivalence de 1,185 g de cuivre par A/h ou 0,221 µm/min par A/dm² et pour 100 % de rendement.

❖ **Cuivrage en solutions de sels complexes :**

Dans les bains de cuivrage cyanurés (complexe), le cuivre se trouve sous forme monovalente Cu (+I) alors que, dans les électrolytes acides, le cuivre est à l'état divalent Cu (+II). 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, soit 2,37 g de cuivre par A/h ou 0,44µm/min par A/dm² à 100 % de rendement. Ces électrolytes utilisent le cyanure pour former un complexe très stable : cupro-cyanure d'un métal alcalin ; par exemple :



(Rapport massique 2 NaCN/1 CuCN = 1,095).

La densité du courant anodique ne doit pas être inférieure à 1 A/dm² afin d'éviter une corrosion inter-granulaire, avec un risque de rugosités sur le dépôt de cuivre. Une bonne circulation de l'électrolyte optimisera les performances anodiques et cathodiques et réduira les possibilités de piqûres, particulièrement à craindre lors de cuivrage épais. Des variations périodiques diverses du courant ont été étudiées pour accroître le nivellement, la répartition et la brillance du dépôt conjointement avec des additifs spécifiques.

III.5 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, et à des températures de l'ordre de 50 à 75 °C, avec des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm². Les anodes sont en nickel et leur dissolution assure un apport constant en cations [10].

• **Caractéristiques physico-chimiques du Nickel :**

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse etc., par contre, par voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer) [11]. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 6: Principales caractéristiques physiques et mécaniques du Nickel

Symbole	Ni
Masse volumique	8.9 g/cm ³
Température de fusion	1445°C
Coefficient de dilatation	13.6x10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20°C
Conductivité thermique	74 à 95 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Résistivité électrique	6.85 μΩ.cm
Résistance à la rupture	>350 MPa
Limite d'élasticité	150 MPa

- **Propriétés électrochimiques :**

Le degré d'oxydation de Nickel est variable. Il se trouve essentiellement au degré d'oxydation + 2. Il peut se présenter aussi au degré + 3 et très exceptionnellement au degré + 4. Au degré d'oxydation 2, le nickel donne de manière générale des composés verts, avec des degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700°C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400°C) [11]. Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel. L'hydroxyde Ni(OH)₂ (vert clair) présente un produit de solubilité (K_s) 2.8x10⁻¹⁶ à 25°C : il se dissout facilement dans les acides et il s'associe à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe Ni(NH₃)₆(OH)₂.

- **Nickelage en solution du sel sulfate (bain de watts) :**

L'apport en ions de nickel se fait par hydrosulfate de nickel (NiSO₄ .6H₂O) dont la solubilité dans l'eau est élevée (570 g/L à 50°C). La concentration dans les bains est comprise entre 150 et 400 g/L. L'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité de courant, ceci permet de travailler à des vitesses de déposition plus élevées.

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. Cette introduction de chlorure a aussi pour effet d'augmenter la conductibilité dans les bains et le pouvoir de répartition des ions.

Le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5. Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition de l'acide borique (H_3BO_3) qui permet de compenser la perte en protons. L'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon quand on veut maintenir le pH entre 3 et 5 [11].

III.6 Argenture

L'argent est un élément rare qui se trouve naturellement dans la croûte terrestre. Il est déposé sur les pièces généralement sous forme d'argent pur. Le dépôt électrolytique de l'argent sur les pièces, a conduit à une augmentation du prix de l'argent depuis 1981[17]. L'argent a également fait l'objet de la première demande de brevet pour le dépôt électrolytique en 1838.

❖ caractéristiques physico-chimiques de l'argent :

Tableau 7: Les propriétés physico-chimiques d'argent

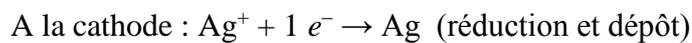
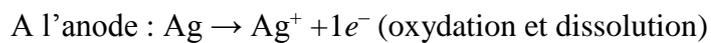
• Masse volumique	10,5 kg/dm ³
• Température de fusion	961,9°C
• Conductivité thermique	420W/mK
• Résistivité électrique	1,59 $\mu\Omega$.cm
• Coefficient de dilatation	18,9x10 ⁻⁶ K ⁻¹
• Cristallisation	Cubique à faces centrées
• Dureté de revêtement électrolytique	65 à 130 HV
• Soudabilité	Bonne
• Aspect	Blanc brillant

❖ Propriétés électrolytiques :

L'argent fait partie du groupe IB du tableau périodique comprenant aussi les métaux cuivre et or. Ces métaux ont la capacité de résister à l'oxydation et restent relativement stables. 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. Ainsi, un tel métal préfère s'associer à des composés basiques mous. On le retrouvera surtout lié à des groupes cyanures (CN^-) et sulfure (S^{2-}) [18].

❖ **Argenture électrolytique :**

Les principaux bains électrolytiques utilisés sont très alcalins, à base de cyanure doublé d'argent et de potassium $KAg(CN)_2$. Les sels de potassium apportent une meilleure conductivité électrique et permettent donc d'utiliser des densités de courant plus élevées sans bruler le dépôt. 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 en affinant le grain et en donnant une meilleure répartition. La concentration en argent est normalement maintenue par la dissolution des anodes lors de l'électrolyse. Le bain avec électrolytes cyanuré, à température ambiante, donne un excellent dépôt bien brillant. En effet, à l'anode et à la cathode, sont effectuées les réactions suivantes :



Le rendement est voisin de 100%, il faut environ 1A/h pour déposer 4 grammes d'argent. L'épaisseur du dépôt d'argent sur la pièce, est directement proportionnelle à l'intensité du courant et la durée de l'électrolyse comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau 8: Vitesse de déposition de l'argent

Epaisseur Déposée En microns	Densité de courant en A/dm^2			
	0.5	1	1.4	2
1	3min 5s	1min 34s	68s	47s
2.5	8min	4min	3min	2min
5	15min 45s	8min	5min 45s	4min
10	31min45s	16min	11min15s	8min
15	47min 15s	23min45s	17min	11min45s
20	63min	31min30s	22min30s	15min45s

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.

IV. Les additifs

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.

En effet la présence des additifs dans les bains d'électrolyse, a pour effet de changer les propriétés chimiques (exemple : la composition de l'alliage), les propriétés physiques (exemple : la structure, l'aptitude à recouvrir le substrat, les propriétés réfléchissantes), et les propriétés mécaniques (exemple : la dureté, l'état de contrainte, la fragilité, ..). Les additifs peuvent avoir des effets sur la réaction de réduction des espèces métalliques, cependant ils permettent l'évacuation concurrentielle de l'hydrogène et augmentent la résistance à la corrosion de la pièce.

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 en diminuant la taille des bulles et par la suite diminue le risque de piqûration.
- ✓ **Brillanteur** : il permet d'obtenir d'un dépôt brillant dans une gamme d'épaisseurs allant de flash au dépôt très épais. Elles sont ni toxiques ni dangereux.
- ✓ **Nivelant** : l'action du nivelant donne à la pièce un aspect extrêmement décoratif. Il compense les micro-inégalités du dépôt sur la surface de la pièce. Le nivellement électrochimique permet ainsi la répartition à l'échelle macroscopique du métal à déposer sur la surface métallique.
- ✓ **Purificateur** : pour purifier les bains électrolytiques, on associe l'action du charbon actif à un épurateur. Dans le cas d'une forte pollution par impuretés minérales, on pourra continuer à travailler, tout en obtenant des dépôts saints, grâce à l'utilisation d'un purifiant directement dans le bain.

MATERIELS ET METHODES

I. 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 (l'image prise à la SADF) :



Figure 11: 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'argenteure), 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.

II. 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.

III. Constituants des bains électrolytiques au cours du recouvrement de la surface métallique

III.1 Bain de dégraissage

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

Tableau 9: Mode opératoire du 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) : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

III.2 Bain de Cuivrage alcalin

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

Tableau 10: Mode opératoire du cuivrage 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°

Les réactions ayant lieu au niveau des électrodes sont:

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

III.3 Bain de Cuivrage acide

Les constituants et les conditions du bain de cuivrage acide utilisé par SADP sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 11: Mode opératoire du bain de cuivrage 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°

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) : $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

III.4 Bain de Nickelage

Les constituants et les conditions du bain de nickelage utilisé par SADF sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 12: Mode opératoire 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 • Additifs : <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°

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) : $\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

III.5 Bain de pré-argenture

Les constituants et les conditions du bain de pré-argenture utilisé par SADF sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 13: Mode opératoire du bain de pré-argenteure

Composition	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure d'argent (AgCN) • Cyanure de potassium (KCN) • Eau déminéralisé • 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) : $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{e}^-$
 $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- Cathode (réduction) : $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

III.6 Bain d'argenteure

Les constituants et les conditions du bain d'argenteure utilisé par SADF regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 14: Mode opératoire du bain d'argenteure

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

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Rendement électrolytique

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 de chaque dépôt : $R = \frac{m_{exp}}{m} \times 100$

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 15: 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%

II. Interprétations des résultats

D'après l'histogramme ci-dessous (figure 12), 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.

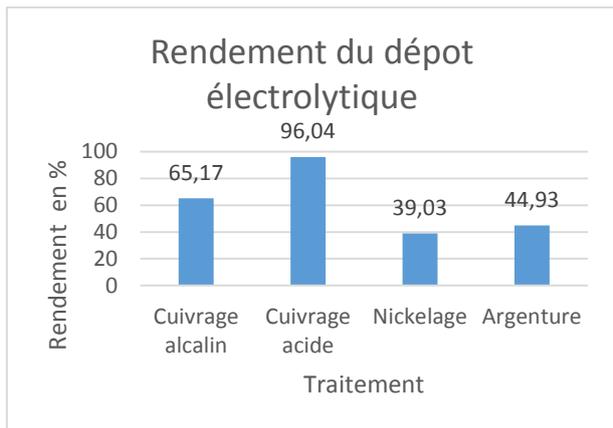


Figure 12: Rendement du dépôt électrolytique

Dans les normes d'un bon dépôt électrolytique, le rendement doit être 100%, ce qui n'est pas notre cas à la SADF. Ceci peut être expliqué par plusieurs facteurs :

- ✓ Utilisation d'un matériel ancien et archaïque.
- ✓ Les générateurs (redresseurs) ne donnent pas de densité du courant précis.
- ✓ Pertes des ions métalliques qui se déposent au niveau des crochés liant les articles à la cathode.
- ✓ La concentration de la solution qui diminue pendant l'électrolyse et qui n'est pas toujours contrôlée.
- ✓ Utilisation des instruments de mesure (l'aréomètre baumé et le papier pH) qui ne donnent pas de valeurs précises.
- ✓ La température, le pH, l'agitation, la filtration variant au cours du processus du dépôt ne sont pas toujours bien contrôlés.
- ✓ Les impuretés et la pollution dans les bains électrolytiques.

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 physico-chimiques 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.

Suite à ces mesures correctives, la qualité du revêtement sera très satisfaisante d'un point de vue brillance, couleur, résistance à la corrosion et pourra présenter un meilleur aspect décoratif.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail une étude des revêtements métallique par voie électrolytique a fait l'objet principal. 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. En effet, différentes mesures correctives pour résoudre ces problèmes ont été proposés pour contrôler le processus de revêtement et avoir des mesures plus exactes et précises.

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 satisfaisante dans le domaine de l'électrochimie et plus précisément dans le cas du revêtement des surfaces métalliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Robert Lévêque, traitement et revêtements de surface des métaux, 2013
- [2] Prof. M-G. Olivier, Electrochimie et application Edition 2009, p.3-12
- [3] 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.
- [4] J. Bernard, A.Michel, J. Philibert, J.Talbot, Métallurgie générale, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [5] R. Roberle, M.Rscanlon, R.C Camarata and P.C Searson, Processing and Hardness Of Electrodeposited Ni/Al₂O₃ Nanocomposition, Appl. Phy1.66 (1), 2 January 1995.
- [6] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [7] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1591.
- [8] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [9] P. Piessen, Chromatation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M1555.
- [10] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [11] Y. Bade, Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage », technique de l'ingénieur, 4-1989, M 1610.
- [12] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [13] C. Boust et D. le Roy, Dégraissage des métaux, Fiche pratique de sécurité ED48, 2014, p1-5
- [14] A. B. Vannes et C. Langlade-bomba, Peut-on choisir un traitement superficiel à partir de considérations tribologiques, p.147-166.
- [15] minimisation de des rejets en eau dans les ateliers de traitement de surface, laforest 98 et laforest 99, p.76-83
- [16] Pouchy (C.) et Gobin (F.), métallurgie structurale .colin, 1971
- [17] L.D Jones (P.Geo), D.V Lefebure (P.Geo), G.O wsiacki (P.Geo) and T.G Schroeter (P.Eng), major silver deposits of British Columbia, 1998.
- [18] Rachel Benoit, spéciation des nanoparticules d'argent dans les sols, 2012, p.12



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Traitement de surface : Revêtement métallique par voie électrolytique

RESUME :

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements métalliques. Ces revêtements ont été réalisés par un dépôt électrolytique à partir du cuivre, nickel et l'argent sur des substrats en laitons préalablement traités. Tous ces dépôts ont été réalisés dans des bains contenant des compositions spécifiques. Le processus du revêtement se fait par le dégraissage suivi par le cuivrage alcalin, le cuivrage acide, le nickelage, ou l'argenture. Le rinçage après chaque traitement permet d'éviter le transport de matière entre les bains et la pollution du bain suivant. Grâce à cette étude, plusieurs résultats, ont été obtenus. Par contre, les rendements du dépôt électrolytique obtenus ne sont pas généralement satisfaisants. Dans le but d'avoir un travail productif, on a proposé des mesures correctives pour avoir une excellente qualité du revêtement de surface métallique d'un point de vue brillance, esthétique et résistance à l'abrasion, à l'oxydation, au frottement ainsi qu'à la corrosion.

Année Universitaire 2014 / 2015

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES – SAISS

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES