



Licence Sciences et Techniques (LST)

Techniques d'Analyse et Contrôle Qualité

TACQ

PROJET DE FIN D'ETUDES

Revêtement métallique par voie électrolytique

Présenté par :

◆ **AOUNZOU Mohammed**

Encadré par :

- ◆ **Pr . EL ASRI Mohammed (FST)**
- ◆ **Mr . CHNOUNI Khammar (SADF)**

Soutenu Le 15 Juin 2015 devant le jury composé de:

- **Pr. Mohammed EL ASRI**
- **Pr. Fouad OUAZZANI CHAHDI**
- **Pr. Ahmed BOULAHNA**
- **Mr. Khammar CHNOUNI**

Stage effectué à la société des artisans dinandiers de Fès

Année Universitaire 2014 / 2015



Remerciements

Au terme de ce travail de fin d'étude, Je remercie dans un premier temps toute l'équipe pédagogique de la faculté des sciences et techniques de Fès (**FST**) et spécialement les professeurs et les responsables de la formation Techniques d'analyses et contrôle de qualité.

Mes remerciements vont à **Mr Abderafie TAHIRI** directeur de la société des artisans dinandiers de Fès, très particulièrement pour son accueil chaleureux, ainsi que tout le personnel de la société pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt dont ils m'ont fait part durant la période de stage.

Je tiens à remercier **Mr khammar CHNOUNI** mon maitre et tuteur de stage auprès duquel depuis ma première journée à la société j'ai toujours trouvé un accueil bienveillant.

J'aimerais témoigner et remercier particulièrement **Pr EL ASRI Mohammed** d'avoir m'encadrer dans ce projet de fin d'étude, et me guider tout au long du déroulement de ce stage. Je le remercie pour tous les efforts et les orientations qu'il a mis à ma disposition pour l'encadrement, la rédaction, la présentation et la mise au point du présent travail.

Je remercie également les membres de jury **Pr Mohammed EL ASRI, Pr Fouad OUAZZANI CHAHDI, Pr Ahmed BOULAHNA** et **Mr khammar CHNOUNI** d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements à tous ceux et celles qui m'ont aidés à titres divers, à achever ce rapport de stage.

SOMMAIRE

Partie 1: présentation de la société

Introduction.....	5
1 Historique.....	6
2 Identification de la société	6
3 Organigramme	7
4 La matière première.....	7
4.1 Propriétés et caractéristique du laiton	8
4.2 Normes d'alliage du laiton	8
5 Processus de fabrication des produits.....	9
5.1 Conception.....	10
5.2 Découpage.....	10
5.3 Gravure.....	10
5.4 Repoussage	10
5.5 Fonderies.....	11
5.6 Limage	11
5.7 Soudure.....	11
5.8 Décapage.....	11
5.9 Polissage.....	12
5.10 Contrôle de qualité.....	12
5.11 Traitement de surface.....	12
5.12 Emballage.....	12

Partie 2: revêtement métallique par électrolyse

1. Généralité.....	13
1.1. La classification des différents types de traitement de surface.....	13
1.2. Dépôt électrolytique	13
1.3. Paramètres qui structurent la morphologie du dépôt.....	15
2. Equipements et instruments	16

2.1.	Equipements du bain	16
2.2.	Instruments utilisés par la société	17
3.	Procédé de traitement apporté par la société SADP	18
3.1.	Dégraissage électrolytique.....	18
a)	Mécanisme du dégraissage électrolytique.....	19
b)	Saponification	19
c)	Action des tensioactifs.....	19
3.2.	Rinçage	20
3.3.	Cuivrage.....	20
a)	Cuivre alcalin.....	21
b)	Cuivre acide	21
3.4.	Nickelage	22
3.5.	Pré argentage	24
3.6.	Argenture.....	24

Partie 3: partie expérimentale

1.	Estimation de la masse déposée sur les plaques du laiton	27
1.1	Plaque Cu acide	28
1.2	Plaque Cu alcalin	28
1.3	Plaque Ni	29
1.4	Plaque d'Ag.....	29
1.5	Tableau de résultats	29
2.	Interprétation des résultats.	30
	Conclusion	32
	Bibliographie.....	33

❖ Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
Tableau 1	propriétés et caractéristique du laiton	8
Tableau 2	les principaux alliages du laiton et leur utilisation selon (AFNOR)	8
Tableau 3	Caractéristiques mécanique des principaux alliages du laiton	9
Tableau 4	Conditions opératoires de dégraissage	18
Tableau 5	conditions opératoires du bain de cuivre alcalin	21
Tableau 6	Conditions opératoires du cuivre acide	21
Tableau 7	conditions opératoires du bain de nickel	23
Tableau 8	compositions et conditions opératoires du bain de pré-argent	24
Tableau 9	compositions et conditions opératoires du bain d'Ag	25
Tableau 10	le temps de dépôt et l'épaisseur déposée en fonction de l'intensité du courant	26
Tableau 11	tableau des résultats des rendements.	30

❖ Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1	Carte d'identification de la Société SADF	7
Figure 2	Organigramme de la société SADF	7
Figure 3	Processus de fabrication	9
Figure 4	Classification des différents types des traitements de surface	13
Figure 5	principe de l'électrolyse	14
Figure 6	rinçage des pièces	20

❖ Liste des images

Image	Titre	Page
Image 1	processus de fondre les chutes du laiton	11
Image 2	équipements du bain de traitement	17
Image 3	Bain de dégraissage	18
Image 4	Bain de nickel	22
Image 5	plaques des laitons revêtus chacune par l'une des métaux (cuivre, nickel et argent)	27



INTRODUCTION

Les traitements de surface des alliages métalliques ont pour effet de modifier l'apparence d'une surface (décoration, amélioration de l'aspect) ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données telles que la résistance à la corrosion et l'oxydation et bien d'autres propriétés physiques et chimiques.

Ce rapport présentera les objectifs scientifiques et techniques, méthodes opérationnelles et économiques du stage réalisé à la société des artisans et dinandiers de Fès (SADF), la société SADF intègre dans son processus de fabrication des procédés de traitement de surface semi-modernes par électrolyse qui restent une étape primordiale dans le processus de fabrication des articles. La maîtrise de ce processus est un point clé pour SADF afin de garantir des produits de qualité, sûrs et sains destinés à tous ces marchés nationaux et internationaux.

Vu sous cet angle, ma réflexion a été orientée dans le cadre de ce stage vers cette étude « revêtement métallique par électrolyse ». Il s'agit d'un processus capital pour la SADF qui conduit à de nombreux projets dans le domaine de l'artisanat.

Partie 1: Présentation de la société

1 Historique :

La création de SADF remonte en 1982, en effet, un groupe de maître artisans avait mis en place une unité de production renfermant tout le processus de fabrication. Cela leur permettrait de préserver le produit artisanal, de le développer et de lui donner l'aspect qui réunit à la fois la beauté, le goût et la qualité sans oublier la prise en considération du coût pour qu'il soit abordable par la plupart des clients. Par ailleurs, depuis sa mise en place la société SADF n'a pas cessé de déployer ses efforts pour apposer son empreinte sur les articles en métal luminaire, tables tabourets miroirs ou autres types. Aujourd'hui la société SADF continue dans la voie qu'elle s'est tracée à savoir la voie de la recherche et de l'innovation continue avec comme une mission de développement de l'artisanat marocain en terme de qualité et d'image de marque. [1]

Produits et clients :

La stratégie adaptée par la société SADF offre une large gamme de produits artisanales en utilisant comme matière première soit du bois, laiton ou assemblé de plusieurs matières pour satisfaire tous les goûts en évitant toute standardisation excessive. En effet, tout article produit par SADF est un chef-d'œuvre unique dédié aux clients parce que tout client est considéré comme unique pour la société.

➤ Les clients de la société sont aussi bien des marocains que des étrangers :

- Au niveau national : Etablissement étatiques, Hôtels, palais royaux, associations ...
- Au niveau international : Emirat Arabes Unies (foires de Dubaï et d'Abu Dhabi), Arabie Saoudite (foires de Riad), Tunisie (Foires de Sfax, de Nabeul, Tunis, Sousa) Bahreïn, Oman, France (foire Bressuire), Allemagne (foire de Hanover), Italie (foire internationale de milan), Japon, Inde...

2 Identification de la société:

La Société d'Artisans Et Dinandiers De Fès est spécialisée dans la fabrication des produits artisanaux et le traitement de leur surface. Elle essaye de trouver des solutions efficaces technologique et économique. Cette société occupe une place très importante dans ce

domaine. Elle a acquis une renommée nationale et internationale grâce à sa qualité et diversité.

Dénomination Sociale :	SADF
Secteur d'activité	Artisanat
Date du lancement du projet	1982
Etat juridique	société Anonyme à responsabilité Limitée(SARL)
Directeur de la fabrique	Mr TAHIRI JOUTI Abderafie
Superficie	2 Hectares
Adresse	47, lot industriel BENSOUDA Fès MAROC

Figure 1 : Carte d'identification de la Société SADF

3 Organigramme :

Le personnel de la société SADF comprend actuellement 166 personnes. La moyenne d'âge est environ 43 ans, avec 16% de femmes et 84% d'hommes.

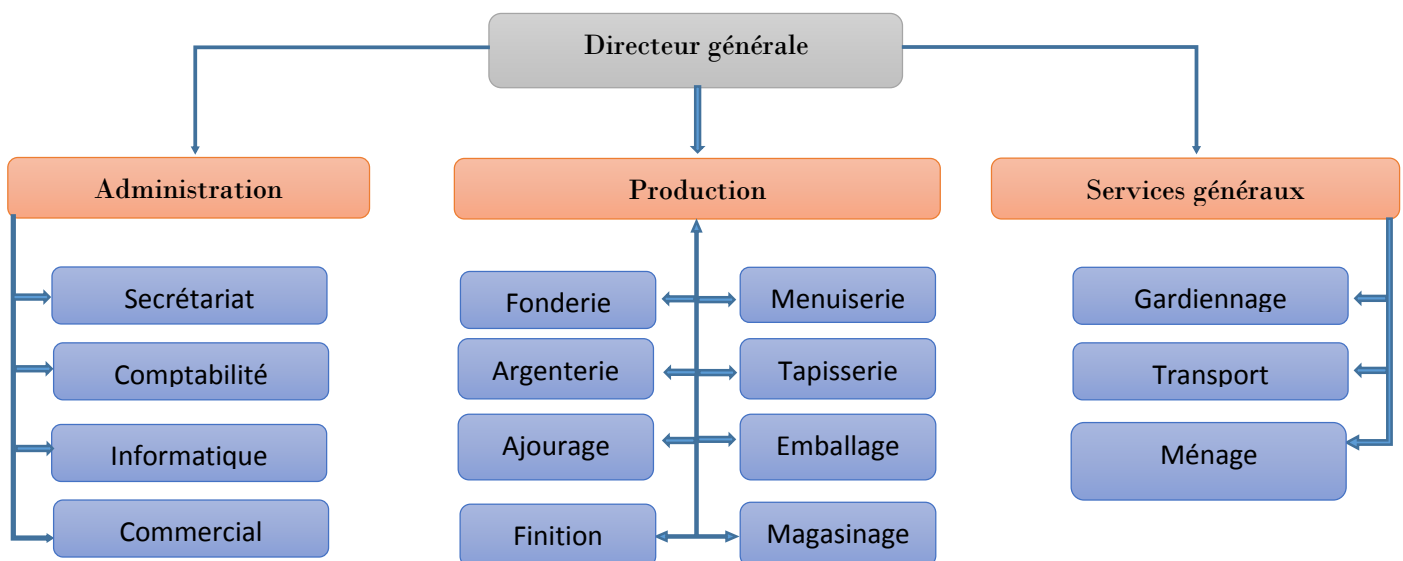


Figure 2 : Organigramme de la société SADF

4 La matière première:

La matière première utilisée par SADF est le laiton.

Ce dernier est un alliage composé essentiellement de cuivre et de zinc aux proportions variables, et éventuellement d'autres éléments tel que : le plomb, l'aluminium, le nickel ..., qui sont ajoutés en faibles proportions afin d'améliorer certaines propriétés du laiton (résistance à l'oxydation, travail à chaud...). [2]

4.1 Propriétés et caractéristique du laiton :

Nous avons regroupé les différents propriétés et caractéristiques du laiton dans le tableau ci-dessous :

Famille	Alliage de métaux non ferreux
Aspect	Couleur allant du rose au jaune
Propriétés	Très bonne résistance à la corrosion. Le laiton est un alliage relativement malléable qui peut être travaillé à chaud comme à froid. Sa résistance à la corrosion ainsi que sa ductilité lui donne un aspect de surface agréable.
Oxydation	Pas ou peu d'oxydation, couche protectrice.
Température de fusion	900°C
Déclinaisons par alliages	Alliage de laiton avec du nickel pour augmenter la résistance à l'oxydation et à la corrosion. Alliage du laiton et d'aluminium pour augmenter la tenue du métal lors d'un travail à chaud.

Tableau 1 : propriétés et caractéristique du laiton

4.2 Normes d'alliage du laiton :

Le tableau suivant regroupe les principaux alliages du laiton normalisés par l'association française de normalisation (AFNOR) : [3]

AFNOR	EN	DIN	PRINCIPALES UTILISATIONS
Cu Zn15		CuZn15	Cet alliage est utilisé pour les unités de refroidissement des condensateurs, les jauges et les tubes instrumentaires
CuZn33		CuZn33	Emboutissage profond, électronique
CuZn36		CuZn37	Découpage, emboutissage, repoussage, frappe à froid, industriel du luminaire, décoration, électronique
CuZn38Pb2 51105		CuZn38Pb2	Décolletage, fraisage, brochage, serrurerie, décoration ... Bonne usinabilité, ductilité suffisante pour un certain travail à froid.
CuZn39Pb2			Laiton de matriçage destiné à la déformation à chaud. Alliage optimum pour réaliser des opérations d'usinage sur pièces préalablement ébauchées : horlogerie, décoration, gravure.
CuZn40Pb3		2-0401	Laiton de décolletage par excellence. Il autorise des usinages de grandes séries à des vitesses de coup élevées. Réduit au minimum l'affûtage des outils et permet l'usinage tel que : chariotage, fraisage, perçage dans les meilleures conditions de productivité.
Cuzn40Pb2Al			Bel éclat jaune brillant pour les profilés architecturaux. Plus la teneur en zinc est élevée, plus les profilés réalisables peuvent être complexes.

Tableau 2 : les principaux alliages du laiton et leur utilisation selon (AFNOR)

Le laiton utilisé pour fabriquer les produits artisanaux nécessite certaines propriétés et caractéristique mécanique telle que la facilité de déformation à froid, la soudabilité...

Le tableau suivant regroupe certains alliages et leurs caractéristiques d'usinage, soudabilité et déformation à froid selon AFNOR. [3]

ALLIAGES	USINAGE	SOUDABILITE	DEFORMATION A FROID
CuZn15	••	•••	•••
CuZn33	••	•••	•••
CuZn36	••	•••	•••
CuZn39Pb2	••••	•	••
CuZn40Pb3	••••	•	••

•••• Bon

••• Acceptable

•• Possible

• Déconseillé

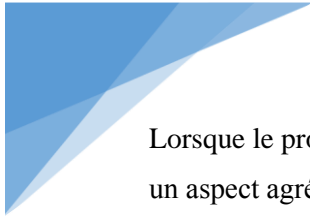
Tableau 3 : Caractéristiques mécanique des principaux alliages du laiton

5 Processus de fabrication des produits :

Les différentes étapes du procédé de fabrication sont regroupées dans le schéma suivant :



Figure 3 : Processus de fabrication



Lorsque le produit est élaboré, un revêtement métallique s'effectue sur le produit pour lui conférer un aspect agréable tout en augmentant sa résistance à la corrosion et à l'oxydation.

Les différentes étapes de processus de fabrication et de traitement de surface sont les suivantes :

5.1 Conception

Dans la SADF, des modélistes spécialisés élaborent un prototype qui sera examiné par des maîtres artisans qui peuvent exiger des modifications, si nécessaire, afin que le modèle prenne l'aspect souhaité. Le dessin de ce prototype se fait sur des feuilles qui seront collées sur des plaques en laiton brutes à traitées. Cet échantillon représente le modèle à suivre dans la chaîne de fabrication.

5.2 Découpage

Les différents types de prototypes sont tracés sur les plaques de laiton, en tenant compte de leurs caractéristiques. Ensuite ces plaques sont découpées soit manuellement ou mécaniquement.

5.3 Gravure

S'effectue avec un appareil appelé le burin, il s'agit d'une tige d'acier trempé affûté et fixée dans un manche qui découpe nettement le métal et l'enlève sous forme de copeaux.

Il est important de remarquer que ce procédé repose sur l'habileté des maîtres artisans qui exécutent des motifs décoratifs.

- Dessin traditionnel : les motifs décoratifs sont achevés par les maîtres artisans en se basant sur leurs innovations.
- Dessin moderne : les dessins sont effectués par des machines avec un style moderne dans une courte durée.
- Dessin voulu par les clients

5.4 Repoussage :

Le procédé de mise en forme de pièces produites à partir d'un disque de tôle. Ceci a pour but de fabriquer les articles des formes géométriques voulues et désirées.

On distingue deux types:

- repoussage Manuel : ceci est réalisé à l'aide de moules pour que chaque pièce découpée prenne sa forme souhaitée.

- Automatique : nécessite des moules particuliers pour les articles plats. Il est réalisé à l'aide d'une machine à presse.

5.5 Fonderies

Les chutes de laiton provenant de différentes étapes précédentes sont conduites à la fonderie pour reproduire d'autres articles.

Cette fabrication se déroule en trois étapes:

- a) Fabrication d'une moule appropriée à partir d'un sable particulier.
- b) Fendage des chutes de laiton avec quelques grammes d'aluminium.
- c) Moulage qui consiste à couler l'alliage fondu dans les moules fabriqués précédemment. Après refroidissement on obtient la forme souhaitée.



Image 1 : processus de fondre les chutes de laiton

5.6 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.

5.7 Soudure

Elle consiste à assembler les différentes pièces provenant du limage et de la fonderie par des soudures en étain.

5.8 Décapage

C'est l'élimination chimique de toutes les traces d'impuretés et des couches d'oxydes formées à la surface des objets, par les acides forts et concentrés HNO_3 et HCl .

5.9 Polissage

Il sert à rendre lisses et brillants les articles par différents matériaux tournant à grande vitesse avec une pâte à polir qui permet de retirer les traces légères et d'obtenir une finition de polissage de qualité élevée.

5.10 Contrôle de qualité

Une inspection visuelle s'effectue sur chaque produit, avant de le remettre à l'atelier de traitement des surfaces.

5.11 Traitement de surface

Le procédé de traitement de surface utilisé par le SADF, c'est basé sur le principe de l'électrolyse, il consiste à déposer une couche d'un métal sur un article artisanal et de lui conférer un aspect visuel agréable tout en augmentant sa résistance à la corrosion et à l'usure.

Les pièces fabriquées par la SADF passant dans plusieurs bains:

- ❖ Bain de dégraissage
- ❖ Bain de cuivrage alcalin
- ❖ Bain de cuivrage acide
- ❖ Bain de nickelage
- ❖ Bain de pré argenture
- ❖ Bain d'argenture
- ❖ Bain d'orage
- ❖ Bain de rinçage

5.12 Emballage

Il est réalisé par trois équipes :

- Equipe de contrôle de la qualité des articles avant son emballage. Dans le cas d'un défaut, la pièce est retournée au service de production
- Equipe de fabrication des emballages : chargée de la fabrication des différents types d'emballages en respectant la forme de l'article.
- Equipe d'emballage, chargée d'assurer un emballage adéquat pour chaque pièce. Pour protéger ces articles contre les chocs et poussière lors du transport, on utilise des emballages spécifiques, exemple : papier blanc fin, sac en plastique, carton...

Partie2 : Revêtement métallique par Dépôt électrolytique

1. Généralité

1.1. La classification des différents types de traitement de surface [4]

Le schéma suivant regroupe les différents types de traitement de surface



Figure 4 : Classification des différents types des traitements de surface

La figure 4 regroupe les différents traitements applicables en cas des pièces métallique mais on choisit un traitement qui nous intéresse dans cet étude, c'est celui du dépôt électrolytique qui est adopté par la société SADF.

1.2. Dépôt électrolytique :

C'est le principe de l'électrolyse utilisé pour appliquer au moyen d'un courant électrique continu, un dépôt métallique, à la surface d'un objet, le métal étant initialement sous forme de cations en solution dans un solvant (en général l'eau). Cette technique est utilisée soit pour préserver l'objet de l'oxydation, soit pour l'embellir. [5].

L'électrolyse est une décomposition chimique sous l'effet d'un courant électrique continu composé par un générateur.

Dans toutes les cellules électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation à l'autre. Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est toujours appelée ANODE et l'électrode où se produit la réduction sera toujours appelée CATHODE. Ainsi, on parlera d'oxydation anodique et de réduction cathodique.

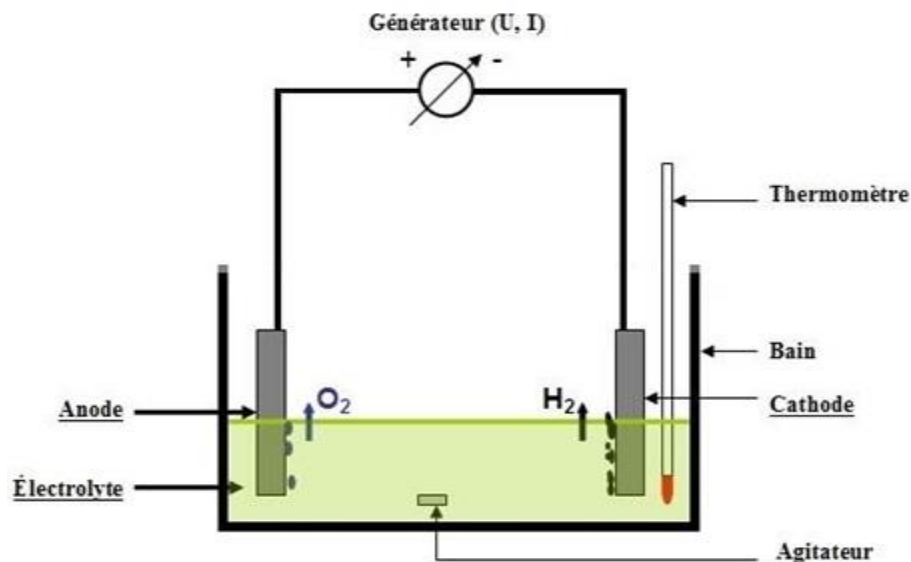
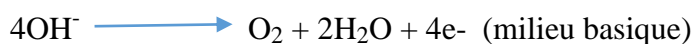
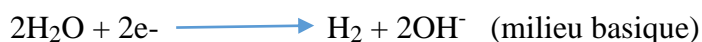


Figure 5: principe de l'électrolyse

Les réactions possibles à l'anode :



Les réactions possibles à la cathode :



Le pôle négatif du générateur est toujours relié à la cathode de l'électrolyseur et son pôle positif à l'anode (voir schéma d'électrolyse).

1.3. Paramètres qui structurent la morphologie du dépôt : [5]

a) Nature de la surface de la cathode (substrat)

- Nature du matériau substrat :

Plus les matériaux (celui déposé et la cathode) sont différents, moins est bonne l'adhérence.

- Si on dépose du métal sur du métal de même nature, on a donc 2 réseaux identiques. A l'interface on a des liaisons métalliques et une bonne adhérence car nous avons une continuation du réseau.
- Deux métaux différents ayant la même structure (se sont des bonnes conditions) :
- Deux métaux avec des structures différentes : la distorsion est encore plus grande donc l'adhérence est moins bonne.

- Etat physico-chimique du matériau

Il faut une surface propre : si on a un oxyde qui passive, la liaison métal-métal ne va pas se réaliser, le film va s'interposer. Il faut faire des traitements préalables : dégraissage, décapage...

- Il faut éviter les tensions internes pour éviter la fissuration : si un bain d'électrolyte n'est pas tout à fait pur, on va avoir l'électrodéposition du métal avec d'autres métaux qui s'ajoutent au réseau, ce qui provoque des tensions.

b) Conditions d'électrolyse :

- Densité de courant : Facteur limitatif : à partir d'une certaine densité de courant, les dépôts deviennent fins ou gros. Si la densité de courant est trop faible, le dépôt obtenu est mat (gros cristaux).
 - Agitation du bain : Elle permet d'augmenter l'intensité limite anodique ou cathodique car elle permet d'amener le plus rapidement les espèces aux électrodes et facilite la diffusion.
 - Température : Elle a pour conséquence d'augmenter la vitesse de diffusion et d'augmenter le flux de matière se présentant à la cathode
 - Nature du métal : Des métaux ont tendance à donner des dépôts grossiers et d'autre des dépôts à grains fins, à conditions d'électrolyse égales.
- Ag, Pb, Sn donnent des dépôts grossiers en général : cristallisation arborescente (filaments dans toutes les directions). Le dépôt est non intéressant.
 - Co, Ni, Fe ont tendance à donner des dépôts fins.

On met des agents brillanters pour favoriser la finesse du grain. Ils sont très nombreux.

c) Loi de faraday :

$$I.t = n .F. e. S. \rho / M$$

I : intensité de courant en (A).

t : temps d'immersion en seconde.

Mth : mass théorique en (g).

n : nombre d'électrons.

F : constante de Faraday 96500 c/mol.

M : mass molaire du métal en solution g/mol.

2. Equipements et instruments

2.1. Equipements du bain :

Les bains de traitements utilisés par SADF sont constitués par les équipements suivants :

- ♦ **Bains** : les bains doivent être revêtus intérieurement de caoutchouc, d'ébonite, de PVC ...
- ♦ **Chauffage** : les cuves doivent être équipées d'un système de chauffage, avec régulation thermostatique.
- ♦ **Générateur** : le redresseur d'alimentation doit être muni d'un inverseur périodique de courant. Cette inversion périodique permet d'obtenir un dépôt à grain fin et régulier depuis le forte jusqu'à la faible densité de courant. Elle permet également d'appliquer la densité de courant la plus élevée possible en fonction de la concentration et de la répartition des pièces sur les montages.
- ♦ **Les électrodes** : on utilise des électrodes métalliques de première espèce « c'est le cas où une électrode métallique en contact avec son ion en solution ». Le choix des électrodes est réparti selon les bains dont aussi l'objectif de l'électrolyse doit prendre en compte. Dans certains cas on peut utiliser des électrodes d'inox et de fer.
- ♦ **Système d'Agitation** : une agitation verticale ou horizontale de la barre cathode peut suffire. L'agitation à l'air de l'électrolyte est de loin préférable et vivement conseillée.
- ♦ **Système de Filtration** : une filtration en continu de l'électrolyte sur charbon actif est préconisée (le charbon actif doit être renouvelé fréquemment).

Nous avons regroupé les différents équipements dans l'image suivante :



Image 2 : équipements du bain de traitement

2.2. Instruments utilisés par la société :

- L'aréomètre Baumé : est un appareil dont la graduation, en degrés Baumé, est arbitraire, mais permet de mesurer la concentration de n'importe quelle solution avec le même appareil et la même unité. Ces appareils sont gradués à une température déterminée. S'ils sont employés à une autre température, il est nécessaire de faire une correction, Des tables de correction de température accompagnent ces appareils.
- Le papier pH

3. Procédé de traitement apporté par la société SADP

Le procédé de traitement de surface par électrolyse utilisé par SADP comporte les différentes étapes suivantes :

3.1. Dégraissage électrolytique

Étape du nettoyage avant la galvanisation, Le traitement par voie électrolytique nécessite des surfaces propres de toute pollution (les graisses, les huiles et les oxydes métalliques...) qui peuvent influencer la qualité finale de l'article.



Image 3 : Bain de dégraissage

Les constitutions du bain de dégraissage et les conditions opératoires son regroupées dans le tableau suivant:

Composition du bain de dégraissage	Conditions opératoire
Phosphate trisodique	pH=12
NaCN	200-300 (A)
NaOH	5 à 10 minutes
Na ₂ CO ₃	Degré de baumé=17
Eau déminéralisée	Température ambiante
AB 40 (savon) : 0,55 g/l	

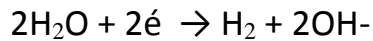
Tableau 4: Conditions opératoire de dégraissage

Le passage du courant électrique provoque deux réactions sur les deux électrodes du bain:

À l'anode : $2\text{OH}^- \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$

À la cathode :

Les articles à dégraisser liés à la cathode subissent une réaction de réduction. La forte Alcalinité (-OH) exerce un effet saponifiant et émulsifiant, ainsi l'hydrogène dégagé réduit les oxydes présents à la surface des articles.



Réaction globale $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$

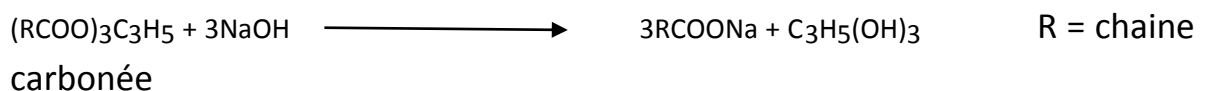
a) Mécanisme du dégraissage électrolytique:

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 les salissures de la surface des pièces.

Après avoir libérer tous les salissures dans la solution du bain, Le dégraissage chimique met en jeu les réactions de saponification et les phénomènes tensioactifs pour parfaire le dégraissage électrolytique.

b) Saponification:

Les graisses et les huiles sont attaquées par la soude présente dans la solution et on a donc naissance de glycérine et un sel alcalin d'acide gras (Savon) selon la réaction suivante:



c) Action des tensioactifs

Les tensioactifs que l'on appelle aussi agent de surface, sont des substances solubles dans l'eau et ayant la propriété de se concentrer, de s'agréger aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu solubles dans l'eau, les corps gras notamment. Ces molécules présentent au moins deux parties d'affinité différente, l'une est hydrophile et l'autre hydrophobe. La partie hydrophile est une extrémité généralement ionique de la molécule. La partie hydrophobe est généralement constituée d'une chaîne carbonée assez longue et qui doit être linéaire pour être biodégradable. Ces agrégats de molécules de tensioactifs ainsi formés s'appellent des micelles (gouttelettes). La surface des gouttelettes étant chargée, évite la réagglomération en gouttes plus volumineuses. L'émulsion ainsi formée sera d'autant plus stable que la taille des agrégats sera faible.

3.2. Rinçage:

Les opérations du rinçage se situent entre chaque opération de bain actif. Les pièces traitées aux bains du dégraissage sont rincées trois fois successivement par l'eau dans les bains de rinçage pour assurer leurs purifications.

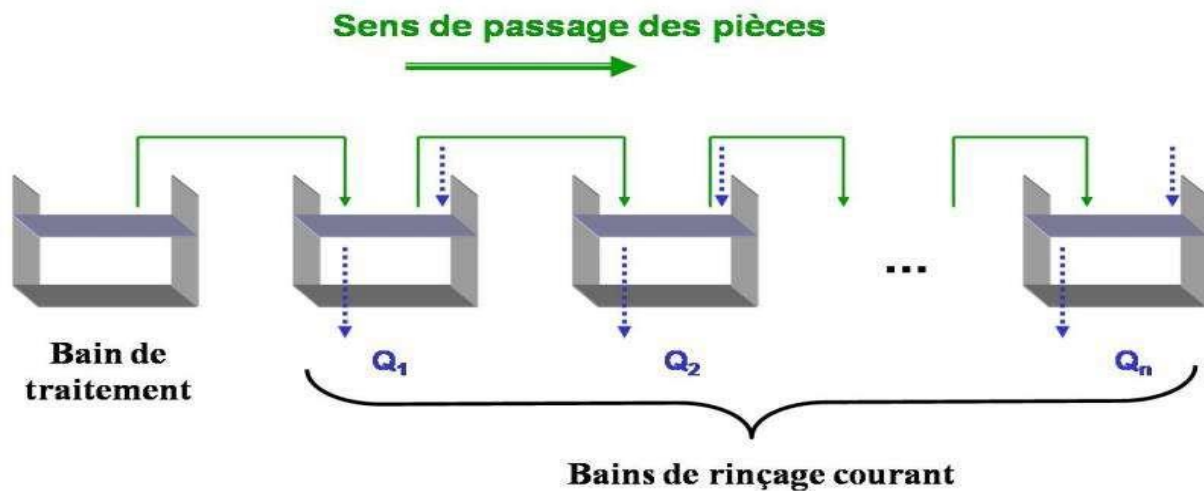


Figure 6: rinçage des pièces

Bute: Le rinçage permet d'éliminer les traces d'ions provenant du bain précédent qui peuvent altérer le bain suivant.

Les pièces seront immédiatement immergées dans la cuve d'électrolyse soit dans le bain cuivre alcalin ou cuivre acide. Tout retard conduit à l'oxydation invisible de la surface qui échoue la galvanoplastie.

3.3. Cuivrage

En raison de sa couleur (métal rouge), de la facilité de son polissage et des patines possibles, le cuivre devient un revêtement attrayant. Pour des applications fonctionnelles, il est déposé pour lui-même 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.

a) Cuivre alcalin:

Conditions opératoire et constitutions du bain sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Composition du bain (cuivre alcalin)	Conditions opératoire
<ul style="list-style-type: none"> • CuCN • NaCN • NaOH • Sel n°11 les brillanters ultinale • Base ultinale • moyant 	<ul style="list-style-type: none"> • Température = 40°C • Baumé = 14 • Temps : 2 min à 3 min • Courant 1.5 à 2 A/dm² • pH minimum 12.5

Tableau 5 : conditions opératoire du bain de cuivre alcalin

À l'Anode



A la cathode:



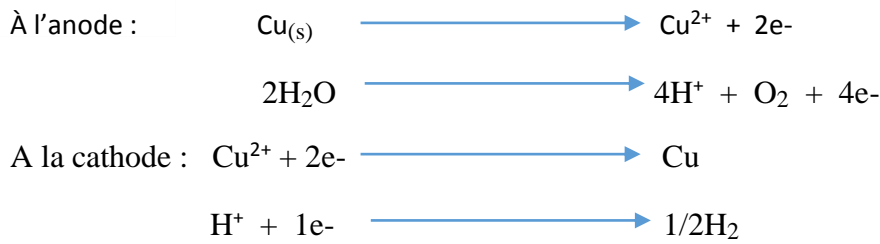
b) Cuivre acide :

Les compositions du bain de cuivre acide et les conditions opératoires sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Composition du bain	Condition opératoire
<ul style="list-style-type: none"> • Sulfate de cuivre CuSO₄ (50 à 60g/l) • acide sulfurique H₂SO₄ (50 à 60g/l) • additifs : CUBRAC base, CUBRAC brillant, CUBRAC nivelant et mouillant • anode de phosphore (alliage d'anode de cuivre + 1,7g/l de phosphore) 	<ul style="list-style-type: none"> • température : ambiante • pH : 1 • temps de traitement : 15 à 20min • densité de courant : 0,5A/dm² • degré baumé : 19 à 25° • filtration par charbon actif • agitation à air

Tableau 6 : Conditions opératoire du cuivre acide

Au cours du cuivrage acide il y a deux réactions qui se produisent :



3.4. Nickelage :

Les dépôts électrolytiques de nickel, réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels de nickel suivant l'application envisagée et les caractéristiques des dépôts que l'on cherche à produire, Pour réaliser en générale le dépôt d'argent sur un acier, il faut d'abord cuivrer et nickeler la pièce auparavant, l'argent se dépose facilement sur le nickel, ce dernier donne une bonne adhérence sur le cuivre, il offre une bonne résistance à la corrosion et présente une bonne tenue à l'oxydation atmosphérique et à la vapeur d'eau.

L'image suivante présente les différents équipements du bain de nickelage :



Image 4 : Bain de nickelage

Les constitutions du bain et les conditions de travail sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Composition du bain	Conditions opératoires
<ul style="list-style-type: none"> • Sulfate de nickel NiSO₄, 6H₂O (280 à 320g/l) • Chlorure de nickel NiCl₂, 6H₂O (60g/l) • Acide borique H₃BO₄ (45 à 55g/l) • Aditifs : Brillanteur, Nivelant, Mouilleur, Purificateur et Fixateur • Anodes de nickel ensachées en sacs 	<ul style="list-style-type: none"> • Température : 60 °C • Temps de traitement : 10 à 15min • pH : 3,8 à 4,8 • Degré baumé : 25 à 30° • Densité de courant : 3 à 5A/dm² • Filtration par charbon actif • Agitation mécanique

Tableau 7 : conditions opératoire du bain de nickel

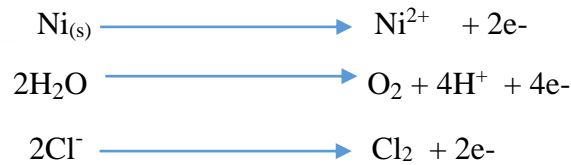
Rôle des agents minéraux:

- **Sulfate de nickel** : source essentielle des ions Ni²⁺. Ce composé est relativement peu cher. Une concentration trop faible d'ions Ni²⁺ conduit à l'obtention de dépôts brûlés.
- **Chlorure de nickel** : constitue un apport d'ions Cl⁻ dont le rôle est double :
 - faciliter l'oxydation de l'anode.
 - augmenter le coefficient de diffusion du cation Ni²⁺, donc permettre l'obtention d'une densité de courant maximale plus élevée.
- **Acide borique** : il permet de tamponner le bain à pH voisin de 4 dans le film cathodique. Sans ce composé la réduction des protons, qui s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation de pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂.

L'acide borique peut être remplacé par de l'acide acétique ou formique, en particulier avec des bains très acides.

- L'anode est constituée d'une grosse plaque de nickel pur pour compenser les pertes des ions de Ni²⁺ déposés. L'agitation mécanique des articles, une filtration de l'électrolyte sur le charbon actif s'effectue en continue au cours du traitement.
- À côté des produits minéraux de base, il est nécessaire d'introduire un certain nombre d'adjuvants, essentiellement organiques, qui confèrent au revêtement des propriétés spécifiques: brillance, dureté, nivellement, etc.
- Lorsque le courant passe, les ions positifs du nickel migrent vers le pôle négatif et se déposent sous une forme de couche de métal dont l'épaisseur dépend du temps d'immersion. Réactions qui se produisent dans le bain :

A l'anode :



A la cathode :



3.5. Pré argentage :

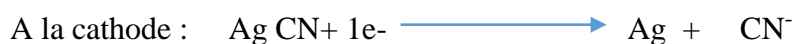
C'est une étape qui dure entre 5 à 10 secondes. Elle a pour but de déposer une faible couche d'argent pour éviter toute transmission des impuretés au bain d'argentage.

Les conditions opératoires et les constitutions du bain de pré-argent sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Composition	Conditions opératoire
<ul style="list-style-type: none">• Cyanure de potassium 150 g/l.• Cyanure d'argent 14 g/l.• Anode inox.• Eau déminéralisé.	<ul style="list-style-type: none">• Courant très fort.• t=5 à 10 seconds.• filtration sur charbon actif.• Baume=14.

Tableau 8: compositions et conditions opératoire du bain de pré-argent

Les Réactions qui se produisent dans le bain :



3.6. Argenture

Le revêtement d'argenture a plus d'importance dans la société à cause de son cout cher et aussi par ce qu'elle est la couche superficielle pour la plupart des articles

Les objets à traiter sont immergés dans un bain électrolytique de sels d'argent à faible intensité de courant électrique. L'anode est une plaque d'argent pur et la cathode est constituée par les pièces à argenter.

Ce traitement demande un entretien constant du bain et de sa teneur en sel d'argent.

L'épaisseur du dépôt dépend du temps d'immersion et de la surface à traiter et de sa forme géométrique.

Les conditions opératoires et les constitutions du bain d'Argent sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Composition	Condition opératoire
<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure de potassium. (KCN) • Cyanure d'argent (AgCN) • Anode d'argent pur avec des anodes d'inox. • Eau déminéralise. • Additif : - Silverlium brillanteur. - Silverlium base. - Epurateur. 	<ul style="list-style-type: none"> • Courant de 0.5 à 1A. • Temps : de 10 à 15 min. • T= 40°C. • filtration sur charbon actif. • Baumé de 25.

Tableau 9 : compositions et conditions opératoire du bain d'Ag

Les Réactions qui se produisent dans le bain :


Anode:



A la cathode:



- Le tableau suivant résume le temps et l'intensité du courant nécessaire pour déposer une épaisseur précise de l'argent :



Épaisseur déposée en microns	Densité de courant en A/dm ²			
	0.5	1.0	1.4	2.0
1.0	3 min 5 s	1 min 34 s	68 s	47 s
2.5	8 min	4 min	3 min	2 min
5.0	15 min 45 s	8 min	5 min 45 s	4 min
10.0	31 min 45 s	16 min	11 min 15 s	8 min
15.0	47 min 15 s	23 min 45 s	17 min	11 min 45 s
20.0	63 min	31 min 30 s	22 min 30 s	15 min 45 s

Tableau 10 : le temps de dépôt et l'épaisseur déposée en fonction de l'intensité du courant

Partie 3: Partie expérimentale

Ce travail a été réalisé dans un contexte à réaliser certains tests de vérification de la fiabilité de processus d'électrolyse. Dans cette partie on va Calculer la masse déposée sur chaque plaque du laiton et le rendement du dépôt pour chaque bain de traitement soit le bain de cuivre alcalin, cuivre acide, nickel et le bain d'argent.

Notre étude est portée sur quatre plaques du laiton d'une surface de 0.25dm^2 et 1mm d'épaisseur, préalablement polie, dégraissée et pesées et revêtus par les différents métaux utilisés par la société.

L'image suivante présente les différentes plaques du laiton traitées :

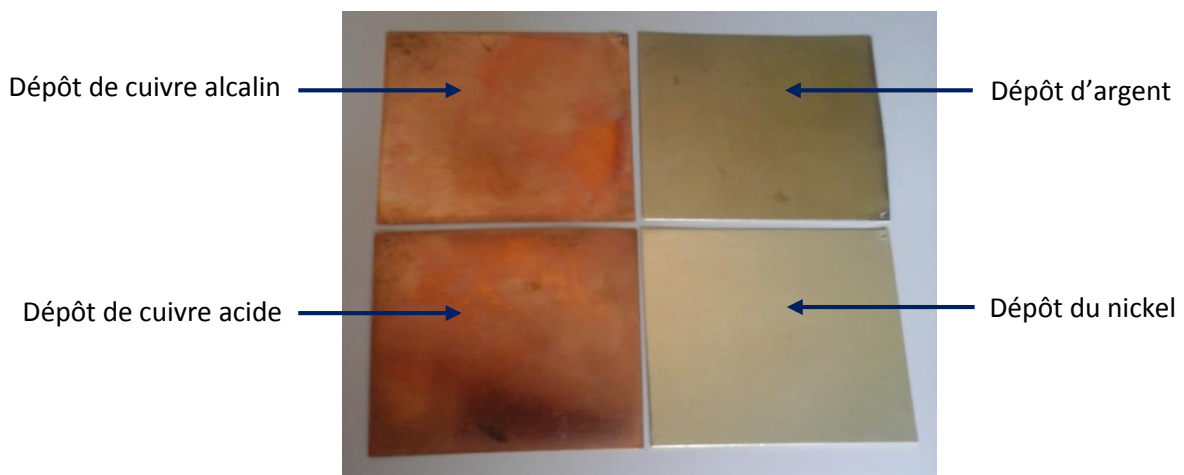


Image 5 : plaques du laiton revêtus chacune par l'une des métaux (cuivre, nickel et argent)

1. Estimation de la masse déposée sur les plaques du laiton :

Le dépôt dans la galvanoplastie dépend de la quantité d'électricité imposée et le temps de traitement dans les bains qui est déterminée en appliquant la loi de Faraday :

$$Q = n \cdot F \cdot e \cdot S \cdot \rho / M$$

$$M_{th} = Q \cdot M / n \cdot F ;$$

On sait que :

$$i = dq/dt \quad \Rightarrow \quad Q = I \cdot t \quad \text{car le courant est continu et on le considère constant donc :}$$

Avec $Q(C)$ = charge transportée par un courant $i(A)$, pendant un temps $t(s)$

$$Q = n \cdot F \cdot M_{th} / M$$

$$M_{th} = I \cdot t \cdot M / n F$$

I : intensité de courant en (A).

t : temps d'immersion en seconde.

M_{th} : masse théorique en (g).

n : nombre d'électrons.

F : constante de Faraday 96500 C/mol.

M : masse molaire du métal en solution g/mol.

1.1 Plaque Cu acide :

On a immergé cette plaque pendant 10 mn dans le bain de cuivre acide à un courant de 2A/dm²

- La masse expérimentale obtenue est :

$M_{1ex} = \text{masse après dépôt} - \text{masse avant dépôt}$

$$M_{1ex} = 8,937 - 8,46 = 0.477g$$

La masse théorique obtenue par : $M_{th} = I \cdot t \cdot M / n F$

- La masse molaire de cuivre est de $M = 63.5$ g/mol et
- le nombre d'électron est déterminé de la demi réaction suivante : $n=2$



A.N: $M_{1th} = 2 \cdot 10 \cdot 60 \cdot 63.5 / 2 \cdot 96500$

$$M_{1th} = 1.5g.$$

Le rendement:

$$R = (0.477/1.5) \cdot 100 = 31.8\%$$

1.2 Plaque Cu alcalin :

On a immergé cette plaque pendant 10 mn dans le bain de cuivrage alcalin à un courant de 2A/dm² la masse expérimentale obtenue est :

$$M_{2ex} = 8.746 - 8.51 = 0.236g.$$

La masse théorique:

La masse molaire de cuivre est de $M = 63.54$ g/mol et le nombre d'électron est déterminé de la même demi réaction ($n=1$).



$$M_{2th} = 2 \cdot 10 \cdot 60 \cdot 63.54 / 1 \cdot 96500;$$

M2th = 0.79 g.

Le rendement:

$$R = (0.236/0.79) * 100 = 30\%$$

1.3 Plaque Ni :

On a immergé cette plaque pendant 10 mn dans le bain de nickelage à un courant de 4A/dm² la masse expérimentale obtenue est :

$$M3ex = 8,815 - 8,63 = 0,185g.$$

La masse théorique:

La masse molaire de Nickel est de M= 58.7 g/mol et le nombre d'électron est déterminé de la demi réaction suivante : n=2



$$M3th = 4 * 10 * 60 * 58.7 / 2 * 96500;$$

$$M3th = 0.73$$

Le rendement :

$$R = (0.185/0.73) * 100 = 25.34\%$$

1.4 Plaque d'Ag

On a immergé cette plaque pendant 15 mn dans le bain d'Argent à un courant de 0.5A/dm² la masse expérimentale obtenue est :

$$M3ex = 8,518 - 8,421 = 0,097g.$$

La masse théorique:

La masse molaire de Nickel est de M= 107.87 g/mol et le nombre d'électron est déterminé de la demi réaction suivante : n=1



$$M3th = 0.5 * 15 * 60 * 107.87 / 1 * 96500;$$

$$M3th = 0.5$$

Le rendement :

$$R = (0.097/0.5) * 100 = 19.4\%$$

1.5 Tableau de résultats

Nous avons regroupé les différents résultats obtenus dans le tableau suivant :

Type de traitement	Conditions opératoire	Masse de plaque avant dépôt (g)	Masse de plaque après le dépôt (g)	M_{exp} (g)	M_{th} (g)	Rendement (%)
Cuivre alcalin	I = 2 A t = 10 min T=ambiante	8.51	8.7466	0.236g	0.79 g	30%
Cuivre acide	I = 2 A t = 10 min T=ambiante	8.46	8.9373	0.477	1.5g	31.8%
Nickelage	I = 4 A t = 10min T = 60 °C	8.63	8.8153	0,185	0.73	25.34%
Argentage	I = 0.5 t = 15min T = 40 °C	8,421	8,518	0,097g	0.5	19.4%

Tableau 11 : tableau des résultats des rendements.

2. Interprétation des résultats.

Les plaques du laiton de 0.25 dm² de surface ont été immergées dans différents bains pour suivre le rendement et la qualité du dépôt des métaux (Cu, Ag, Ni).

On a besoin d'un rendement objectif de chaque bain pour comparer les rendements obtenus dans ces conditions de travail, et juger la qualité du processus de traitement.

- ◆ Pour le cuivre alcalin et le cuivre acide le rendement ça ne dépasse pas 30%
- ◆ Les rendements de nickel et l'argent sont faible (25.34% pour nickelage et 19.4% pour l'Argent), cela peut être dû aux plusieurs paramètres :
 - Pertes des ions métalliques au niveau des crochés qui lient les articles à la cathode.
 - La température, le pH, l'agitation, la filtration sont mal contrôlés au cours du processus du dépôt et cela dû à l'utilisation des matériels archaïques
 - La succession d'immersion entre des bains mélange les différentes solutions.



Propositions :

Pour améliorer la qualité du traitement, on doit maîtriser le processus de traitement en respectant les Mode opératoire et les manuels technique de chaque bain et faire des contrôles selon les propositions suivantes :

- Maîtriser la concentration de la solution électrolytique.
- Nettoyer périodiquement les bains électrolytiques par filtrations en continu au charbon actif.
- Oxyder les impuretés par KMnO_4 et H_2O_2 .
- Le choix de l'ampérage doit être estimé en respectant les autres paramètres.
- Immerger suffisamment les articles dans le bain de dégraissage.
- les solutions électrolytiques doivent être agitées à une température maintenue constante.
- Faire des entretiens des bains en respectant les manuels techniques de chaque bain.
- Remplacer Les redresseurs utilisés par des redresseurs automatiques et équipés par des afficheurs électroniques.
- Le nettoyage et la filtration doit être en continue le long du traitement.



CONCLUSION

Selon les besoins des clients, la Société des Artisans Dinandiers de Fès effectue des traitements de la surface des articles en métal, pour obtenir une surface d'aspect, de couleur et de propriété bien déterminés. Les dépôts sur laiton par électrolyse (galvanoplastie) sont effectués au sein de la société SADP en utilisant des bains électrolytiques selon une chaîne bien déterminée et par plusieurs types de métaux. Au cours de cette étude, il s'est avéré qu'un bon dépôt électrolytique dépend de plusieurs facteurs comme la concentration, le prétraitement du métal, le pH de l'électrolyte, la température, la densité de courant, de la solution et l'ajout des sels et des brillanters.

Il faut signaler que la société SADP ne possède pas de laboratoire de contrôle et de l'analyse des éléments chimiques. Les redresseurs utilisés ne sont pas modernes, ils affichent les intensités de courant et les différences de potentiel entre leurs bornes avec des graduations à grande échelle, de l'ordre de 20 A. Les valeurs de courant sont proportionnelles à la surface des pièces à traiter. Si ces surfaces sont petites ces redresseurs n'affichent pas les valeurs précises de courant. L'approximation est de l'ordre de 5 A. Les rendements trop élevés montrent que la galvanoplastie utilisée par la SADP reste une méthode non précise, mais utilisable. Un matériel de précisions, et un laboratoire de contrôle et de mesure donneront sûrement des résultats satisfaisants.



Bibliographie

- [1] [El aiche Youssef, traitement de surface par voie électrolytique, 2013/2014](#)
- [2] www.wikipedia.com
- [3] <http://www.metaux-detail.com/caracteristique-metaux.php>
- [4] <http://www.a3ts.org/association-a3ts/traitements-thermiques/traitement-surface/>
- [5] http://www.emse.fr/tice/unit/2007-12/co/Lorreats_1.html
- [6] <http://www.ma.auf.org/corrosion/Galva.htm>
 - ❖ Manuel technique des bains
 - ❖ Personnel de la société