



UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Licence Sciences et Techniques(LST)

Technique d'analyse et contrôle de la qualité
TACQ

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sous le Thème :

Traitement de surface des articles artisanales par voie électrolytique

Présenté par: BERCHID Charafeddine

Encadré par : BOUAYAD Abdessalam

Soutenu Le 09/06/2016 devant le jury composé de:

- BOUAYAD Abdessalam
- BOUAYAD Abdelouahed
- MISBAHI Khalid

Stage effectué à la Société Des Artisans Dinandiers De Fès

Année Universitaire 2015 / 2016

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. BOUAYAD Abdessalam** 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. MISBAHI Khalid** et **Pr. BOUAYAD Abdelouahed** 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
I. Présentation de la société SADF	2
1. Organigramme du SADF	3
2. Matière première	4
3. La Chaîne de Production	5
3.1 Modélisation	6
3.2 Découpage	6
3.3 Gravure	7
3.4 Repoussage	 7
3.5 Fonderie	 8
3.6 Limage	8
3.7 Soudure	 9
3.8 Décapage	9
3.9 Polissage	10
3.10 Ravivage	 10
3.11 Traitement de surface	10
3.12 Contrôle de qualité	11
3.13 Emballage	11
II. Traitement de surface des métaux par voie électrolytique	12
1. Mécanisme d'électrolyse :	12
2. Types des bains d'électrolyse utilisée dans la SADF	14
2.1 Dégraissage:	15
2.2 Rinçage:	18
2.3 Cuivrage :	19
2.4 Nickelage:	22
2.5 Pré argentage :	23
2.6 Argenture:	24
2.7 Séchages :	26
3. Application et Influence des paramètres sur le dépôt	27
Conclusion	30
Références bibliographie	31

Table de Figure

Figure 1 L'organigramme de la SADF	3
Figure 2 Matière première	4
Figure 3 Différentes étapes de fabrication d'un article	5
Figure 4 Machine de découpage découpé	11
Figure 5 Exemples de pièces	12
Figure 6 Gravure	13
Figure 7 Machine du repoussage	13
Figure 8 Les moules d'un sable particulier	13
Figure 9 Four de fendage	14
Figure 10 Limage	14
Figure 11 Soudure	15
Figure 12 Décapage	15
Figure 13 Pièce polie	15
Figure 14 Pièce non polie	16
Figure 15 Méthode de travail	16
Figure 16 Les deux pates de ravivage	16
Figure 17 Emballage en carton	16
Figure 18 Emballage en plastique	17
Figure 19 Description d'électrolyses	19
Figure 20 Types des bains d'électrolyse	21
Figure 21 Bain du dégraissage	22
Figure 22 Composition et actions des tensioactifs	24
Figure 23 Bain de rinçage	25
Figure 24 Bain de cuivrage alcalin	26
Figure 25 Bain de cuivre acide et d'une pièce cuivrée	27
Figure 26 Bain de nickelage	29
Figure 27 Bain d'argentage	30
Figure 28 Bain d'argentage	31
Figure 29 Séchage des pièces	33

Listes des symboles et abréviation

I :		Intensité de courant en (A)
G :		Générateur électrique
E° :		Potentiel Standard en (V)
E :		Potentiel d'équilibre en (V)
U :		Différence de potentielle en (V)
n :		Etat d'oxydation (nombre des électrons échangés)
[Ox] :		Concentration en oxydant dans la solution en (mol /l)
[Red] :		Concentration en réducteur dans la solution en (mol/l)
R :		Constante des gaz parfaits en (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T :		Température de l'électrolyte en (°K)
F :		Constante de Faraday en (coulomb. mol)
m (exp) :		masse expérimentale en (g)
m (th) :		masse théorique en (g)
t :		temps d'immersion dans le bains en (s)
t_{dé} :		temps de dégraissage en (min)
t_{Cu.alc} :		temps d'immersion dans le cuivre alcalin en (min)
t_{c.ac} :		temps d'immersion dans le cuivre acide en (min)
t_{Nick} :		temps d'immersion dans le bains de Nickel en (min)
t_{Ag} :		temps d'immersion dans le bain de l'argent en (min)

Introduction

La Société Des Artisans Dinandiers De Fès (SADF) est une société qui utilise des procédés de traitement de surface du laiton par voie électrolytique très intéressants et variés lors de la fabrication d'un article artisanal ou décoratif et essaye de trouver des solutions efficaces technologiques et économiques.

Cette société occupe une place très importante dans ce domaine. Elle a acquis une renommée national et international grâce à sa qualité et sa diversité. C'est pour cela mon choix s'est porté sur cette société dans le but d'effectuer un stage de fin d'étude et de consolider et d'enrichir mes connaissances scientifiques avec le milieu industriel.

Le but de mon stage est la vérification de la méthode correspond de masse et le rendement par voie électrolytique tout en variant la composition chimique des bains électrolytique.

Mon rapport est structuré en deux chapitres, débutés par une introduction et clôturé par une conclusion générale et la bibliographie.

Dans la 1^{ère} partie, je parle de la matière première et je traite la chaîne de production qui explique toutes les procédures pour fabriquer une pièce quelconque.

Dans la 2^{ème} partie, je montre les différents procédés d'électrolyse dans la société, ainsi la qualité de dépôt et l'aspect décoratif d'une pièce métallique.

Enfin, je détermine par le calcul de la masse déposée et du rendement sur des articles en laiton en discutant les paramètres influençant la qualité.

I. Présentation de la société SADF

La création de la Société des Artisans Dinandiers de Fès remonte à 1982. En effet, un groupe de Maîtres-artisans avait pensé mettre 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 beauté, goût et qualité; sans oublier la prise en considération du côté coût pour qu'il soit abordable par la plupart des clients.

Depuis sa mise en place, la SADF n'a pas cessé de déployer ses efforts pour imposer son empreinte sur l'argenterie et sur d'autres articles en métal (Luminaires, Tables, Tabourets, Coffrets ou tout autre type de travaux selon modèle,...).

La découverte de nouvelles compétences et l'apprentissage des techniques de la dinanderie aux générations futures restent parmi les objectifs fondamentaux de la SADF.

Cette société a fait de grands pas que ce soit sur le plan artistique que sur le plan de la recherche. Elle a été toujours en tête dans la rénovation et la création, pour substituer ce qui est Traditionnel par ce qui est contemporain. Aussi, elle a gardé, l'authenticité comme tradition, et le style comme contemporain. Elle s'efforce toujours à satisfaire les goûts de ses clients aussi bien Marocains qu'Etrangers, et ce malgré la concurrence acharnée des industries modernes.

A l'opposé de ce qui est connu dans l'ancienne médina de Fès, SADF a intégré un certain nombre d'artisans spécialisés dans différentes disciplines et dont l'habileté de leurs mains donne l'aspect original du produit.

En plus des dirigeants, la SADF contient environ de 166 employés. (Voir l'organigramme). Elle a donné une chance aux jeunes de la région à apprendre le métier de dinanderie grâce à des méthodes pratiques et l'apprentissage.

La société **SADF** a réussi grâce à sa clairvoyance de gagner la confiance des clients et d'imposer sa marque. En effet, elle occupe une place très importante parmi les meilleures sociétés dans son domaine susceptible de représenter et d'honorer le produit artisanal marocain. Elle a donc participé remarquablement à plusieurs manifestations et foires.

Elle a obtenu plusieurs titres d'honneur. Parmi ces titres on peut citer: Fès, Casablanca, Rabat, Marrakech, Agadir, Séfrou... Les clients de cette société sont des marocains et des étrangers au niveau national ainsi qu'au niveau international.

1. Organigramme du SADF

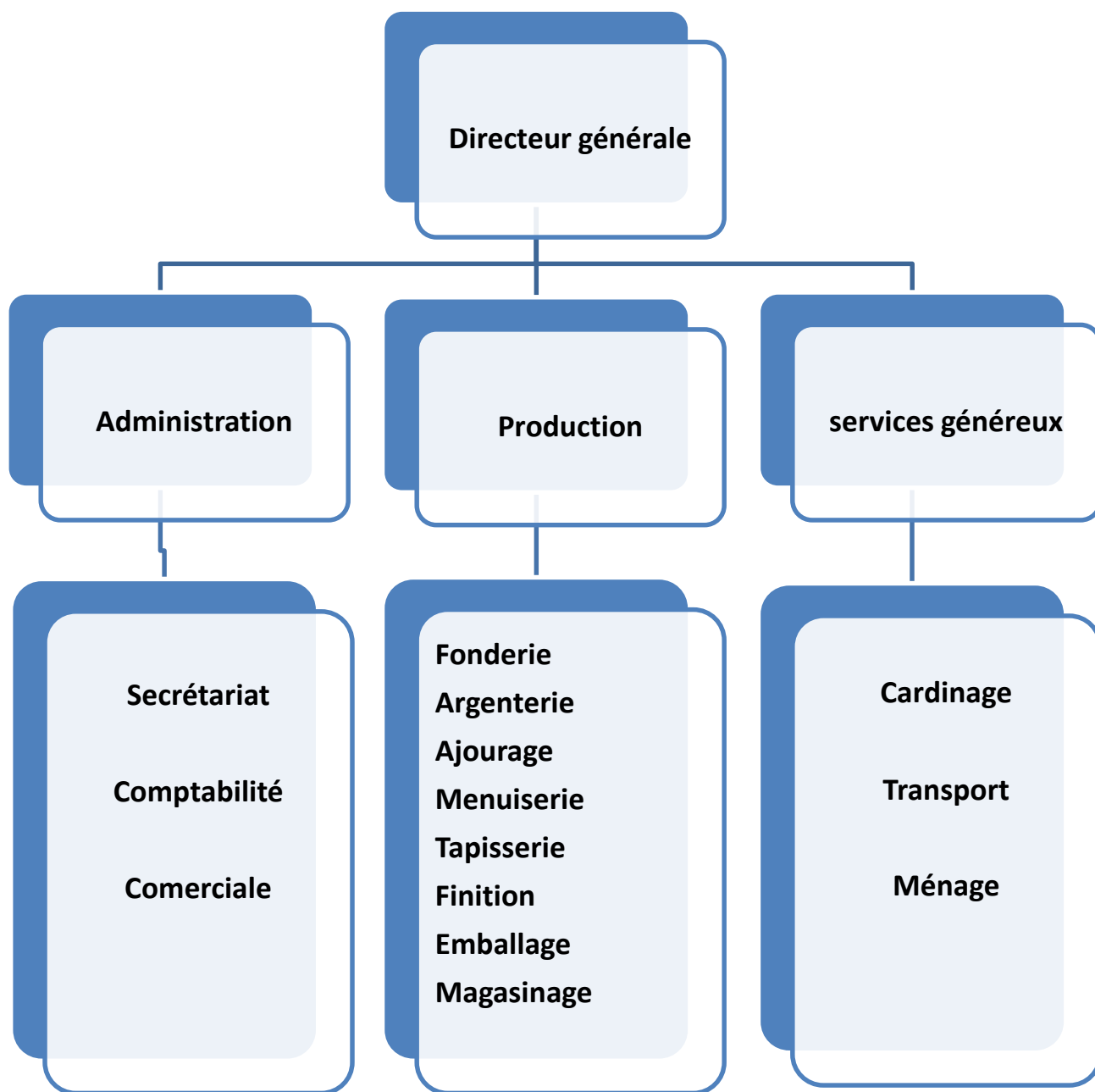


Figure 1 : L'organigramme de SADF

2. Matière première



Figure 2 : Matière première

La société utilise comme matière première le métal « **Laiton** ».

- Le laiton est un alliage à base de cuivre et de zinc.
- Il contient de 60 à 70% en poids de cuivre et de 30 à 40% de zinc, et éventuellement d'autres éléments tels que : le plomb, l'aluminium, le nickel..., qui sont ajoutés en faibles proportions, sont destinés à améliorer certaines propriétés.

Tableau 1 : Propriétés et caractéristiques du laiton

Le laiton	
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.
Points faibles :	Fragile.
Oxydation :	Pas ou peu d'oxydation, couche protectrice.
Température de fusion :	900°C.
Déclinaisons :	Alliage de laiton avec du nickel pour augmenter la résistance à l'oxydation et à la corrosion. Alliage de laiton et d'aluminium pour augmenter la tenue du métal lors d'un travail à chaud.

3. La Chaîne de Production

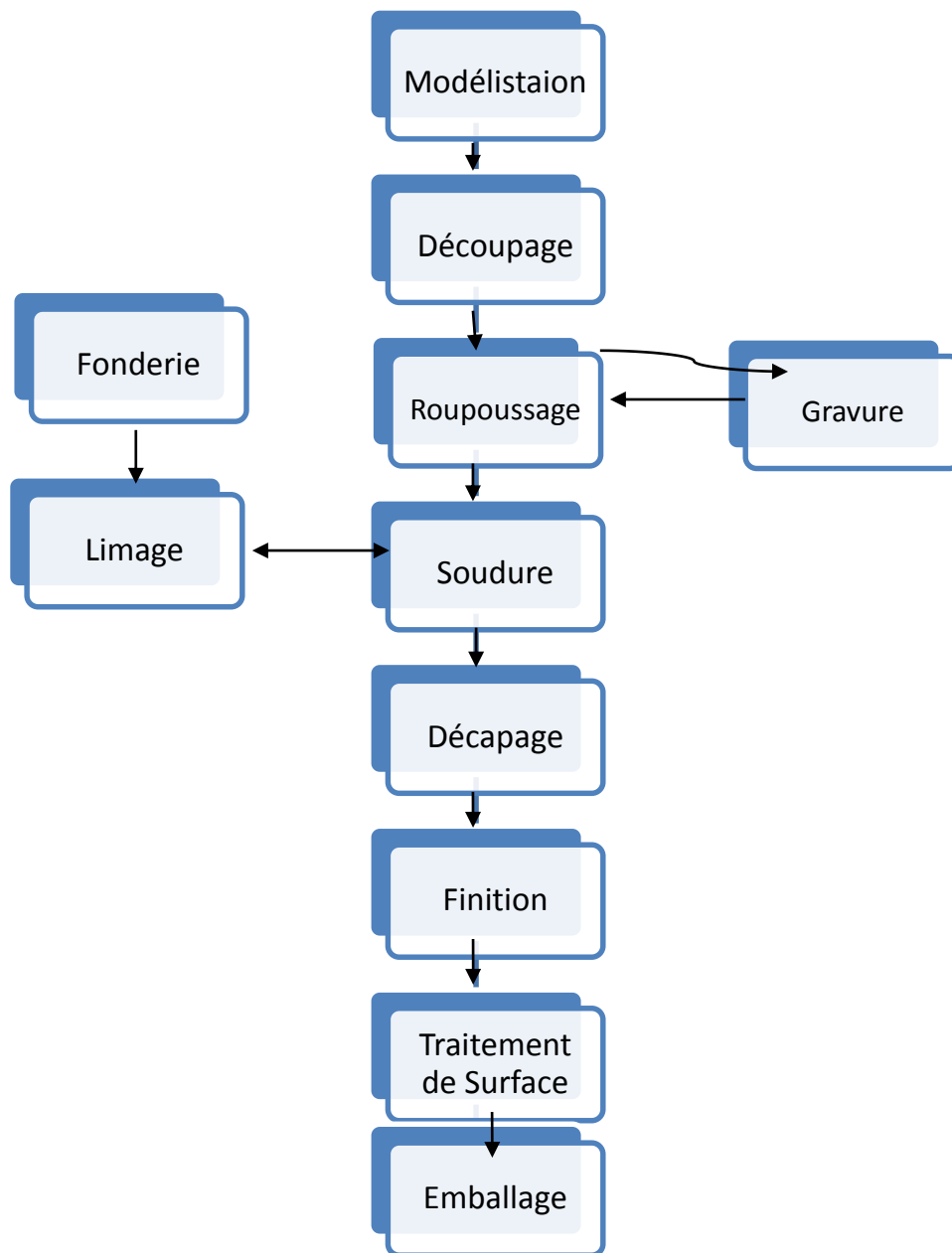


Figure 3 : Différentes étapes de la fabrication d'un article

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

1.1 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.

1.2 Découpage



Figure 4 : Machine de découpage **Figure 5 : Exemples de pièces**

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).

1.3 Gravure



Figure 6 Gravure

La gravure s'effectue avec un appareil appelé le burin. Il s'agit d'une tige d'acier trempée, affûtée et fixée dans un manche, qui découpe nettement le métal et l'enlève sous forme de copeaux.

En effet, la gravure repose sur la compétence des maitres artisans qui exécutent les motifs décoratifs dessinés sur les surfaces de plaque de laiton. Ces motifs représentent la beauté et l'originalité des produits artisanaux marocains.

1.4 Repoussage



Figure 7 Machine du repoussage

Le repoussage est un procédé de mise en forme des pièces produites à partir d'un disque de tôle. On distingue deux types de repoussage :

- ✓ **Repoussage manuel** : ceci est réalisé à l'aide de moule pour que chaque pièce découpée prenne sa forme souhaitée. Il est facilité par un chauffage à haute température et nécessite un effort humain important.
- ✓ **Repoussage automatique** : nécessite des particuliers pour les articles plats. Il est réalisé à l'aide d'une machine presse.

1.5 Fonderie



Figure 8 : Les moules d'un sable particulier**Figure 9 : Four de fendage**

Les chutes du laiton provenant des différentes étapes précédentes sont conduites à la fonderie pour reproduire un article désiré. Cette opération se déroule en trois étapes:

- ✓ Fabrication d'une moule approprié à partir d'un sable particulier.
- ✓ Fonder les chutes du laiton avec quelques grammes d'aluminium.
- ✓ Moulage qui consiste à couler l'alliage fondu dans les moules pour fabriquer des nouveaux articles souhaitées.

1.6 Limage



Figure 10 : Limage

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

1.7 Soudure



Figure 11 : Soudure

Elle consiste à assembler les différentes pièces d'un article provenant du limage et de la fonderie, cette fixation se réalise par des soudures en étain en utilisant des chalumeaux.

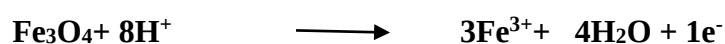
1.8 Décapage



Figure 12 : 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 :



1.9 Polissage

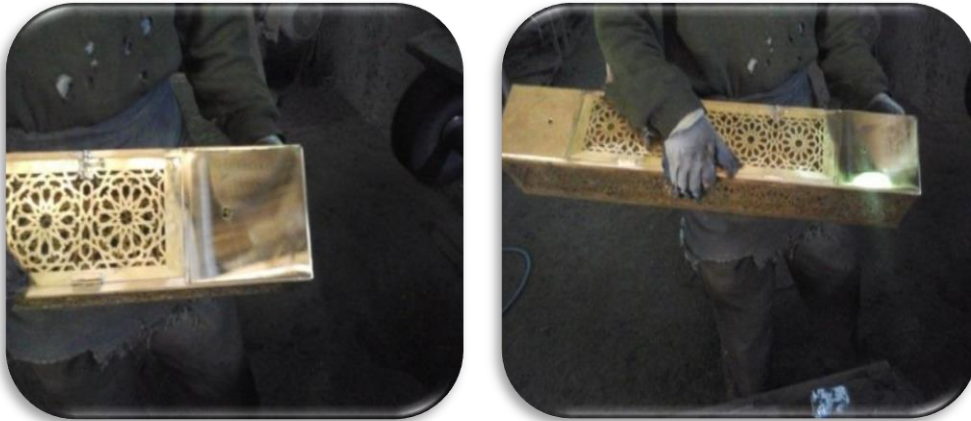


Figure 13 : Pièce polie Figure 14 : Pièce non polie

Le polissage est une simple 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 SADP par une pâte à polir.

1.10 Ravivage



Figure 15 : méthodes de travail Figure 16 : les deux pates de 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 rendre sa surface plus vive.

1.11 Traitement de surface

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

1.12 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.

1.13 Emballage



Figure 17 : Emballage en carton



Figure 18 : Emballage en plastique

La 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...).

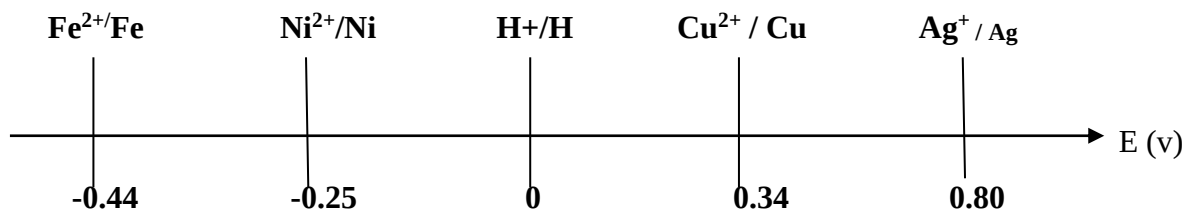
I. Traitement de surface des métaux par voie électrolytique

1. Mécanisme d'électrolyse

L'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique.

➤ Pourquoi la SADP préfère le dépôt électrolytique ?

- ✓ **Par voie chimique simple** : Le dépôt se base sur la différence du potentiel standard des couples d'oxydo-réduction. Un couple redox E° (Ox/Red) donne oxyde ceux dont le potentiel est inférieur au sien, et réduit ceux dont le potentiel est supérieur au sien (réaction spontanée).



- ✓ **Par voie électrolytique** (utilisé dans la SADP) : Une électrolyse est une réaction chimique d'oxydoréduction qui se produit dans le sens inverse, c'est une transformation forcée par un courant électrique imposé par un générateur.

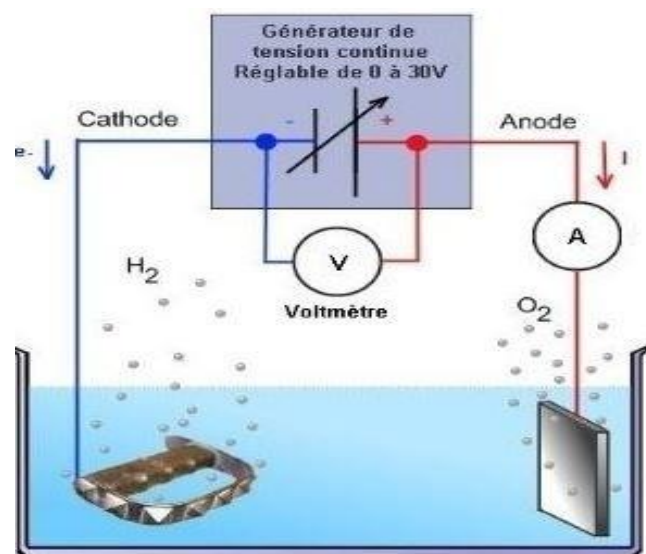


Figure 19 : Description d'électrolyse

L'électrolyse se réalise dans une cuve contenant un **électrolyte** dans lequel sont plongées deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de courant continu. L'électrode positive est aussi nommée **anode** car elle est le siège d'un phénomène d'oxydation.

L'électrode négative est aussi nommée **cathode**, car elle est le siège d'un phénomène de réduction.

- ✓ Le courant électrique entre dans le système chimique par l'électrode reliée à la borne(+) du générateur. Donc le système chimique cède des électrons. Il s'y produit donc une oxydation, c'est donc une anode.
- ✓ Le courant électrique sort du système chimique par l'électrode reliée à la borne (-) du générateur. Donc le système chimique capte des électrons. Il s'y produit donc une réduction, c'est donc une cathode (siège de réduction).
- ✓ Les cellules électrolytiques peuvent être classées en fonction de quatre paramètres principaux:
 - La géométrie des cellules électrolytiques
 - La densité de courant
 - Le type de bain électrolytique
 - Le type d'anode

Deux types d'anode sont disponibles

- **Les anodes solubles** : qui ont deux fonctions: fournir des ions métalliques au bain électrolytique et repousser les ions positifs vers le substrat.
L'anode est consommée au cours du traitement et doit être remplacée régulièrement pour maintenir l'efficacité de la solution.
- **Les anodes insolubles**: qui ont une seule fonction: repousser les ions positifs vers la cathode. Elles sont fabriquées en matériaux conducteurs qui ne participent pas à la réaction chimique.
 - L'anode peut être constituée du matériau à déposer mais en général, celui-ci est sous forme de sels dissouts dans le bain.

Normalement, on crée une différence de potentiel entre les deux électrodes :

$$[U = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}]$$

- Le potentiel imposé dépend de la concentration de [Ox] et [Red] car le potentiel d'équilibre dépend de leurs concentrations selon la **loi de NERNST** :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{(Ox)^a}{(Red)^b}$$

2. Types des bains d'électrolyse utilisée la SADP

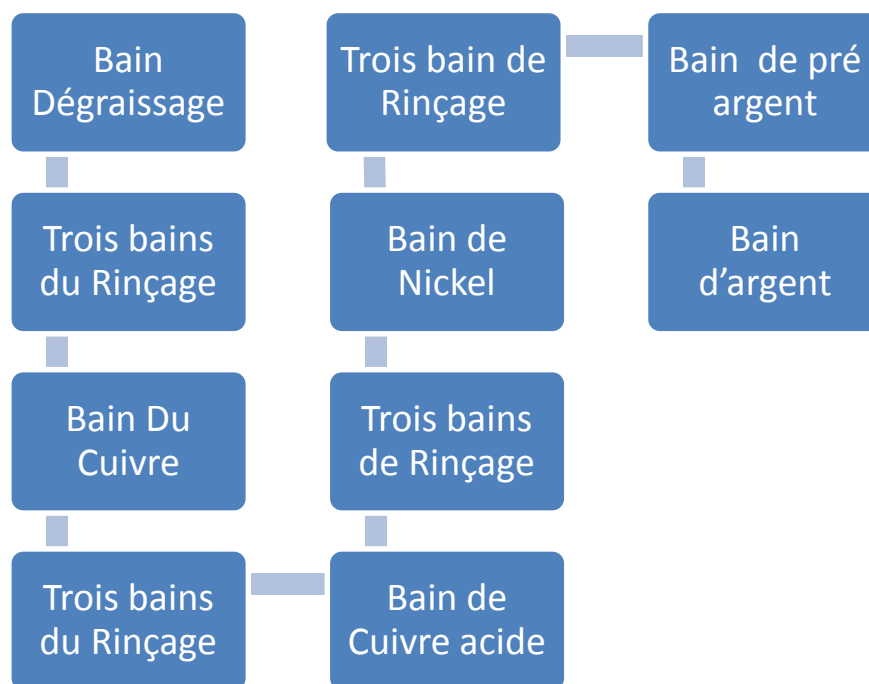


Figure 20 : types des bains d'électrolyse

2.1 Dégraissage



Pièce relié à l'anode

cathode en acier

Figure 21 : Bain du dégraissage

Le dégraissage est le fait d'enlever les traces de graisse d'un autre élément. Le dégraissage est une étape préparatoire indispensable à une opération de traitement thermique ou de traitement de surface telle que le nickelage et la phosphatation.

Les compositions et conditions opératoires sont présentées au tableau suivant :

Composition de bain	Conditions opératoire
✓ Cyanure de sodium ✓ La soude caustique ✓ Carbonate de sodium ✓ Phosphate tri sodique+ des tensioactifs	✓ Température ambiante ✓ Le courant de 10 A ou plus ✓ Temps d'immersion : 5 min ou plus. ✓ pH=11 ✓ Degré baumé:15° à 17°

NB : Aréomètre Baumé

Instrument permettant de mesurer la concentration d'un liquide ou la densité d'une solution, dont l'unité de mesure est le degré de Baumé.

Ce bain sert à éliminer les souillures organiques: les graisses, les huiles présentes sur la surface des pièces.

Le rôle de ces bains est primordial car il conditionne la qualité de traitement final.

Types de dégraissage

Le dégraissage est un traitement chimique ou électrolytique qui a pour rôle de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures, et garantir la qualité de produit final.

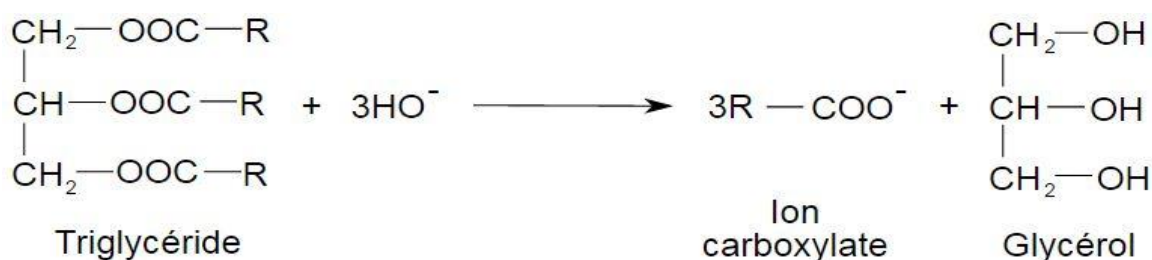
a) Dégraissage chimique:

On utilise des produits chimiques pour nettoyer l'aspect extérieur de la pièce dont on note la présence des solutions alcalines, neutres, émulsionnables..., ce dégraissage met en jeu les réactions de saponification et les phénomènes tensioactifs.

- **La saponification**

Au cours de la réaction de saponification, des corps gras sont hydrolysés en milieu alcalin par une base généralement de la potasse ou de la soude. L'hydrolyse de corps gras produit du glycérol et sel d'acide gras. Ces composés seront par la suite éliminés par le rinçage.

Équation bilan de saponification :



Produits : glycérine et un sel alcalin d'acide gras (savon) qui est soluble dans l'eau.

Vieillessement du bain propice à un meilleur dégraissage → plus de la fabrication de savon.

Le but : Décoller les souillures grasses de surface métallique.

Soit une surface métallique encrassée par des gouttes d'huile ou de graisse plongée dans un liquide de nettoyage (savon, autres tensioactifs, NaOH..), une tension s'exerce entre deux phases par des forces d'hydratation et de solvation des deux solvants (les molécules organiques hydrophobes solvates la goutte d'huile et l'eau hydrate les molécules polaires hydrophiles..).

• La Détergence :

Dans cette étape les tensioactifs ont pour objectif de migrer vers l'interface contaminant. Ils permettent une grande mouillabilité des surfaces métalliques par l'eau et favorisent par conséquent le décollement des contaminants organiques. La tensioactive est composée d'une extrémité hydrophobe se fixe facilement sur les graisses et hydrophile reste en contact avec l'eau de solution.

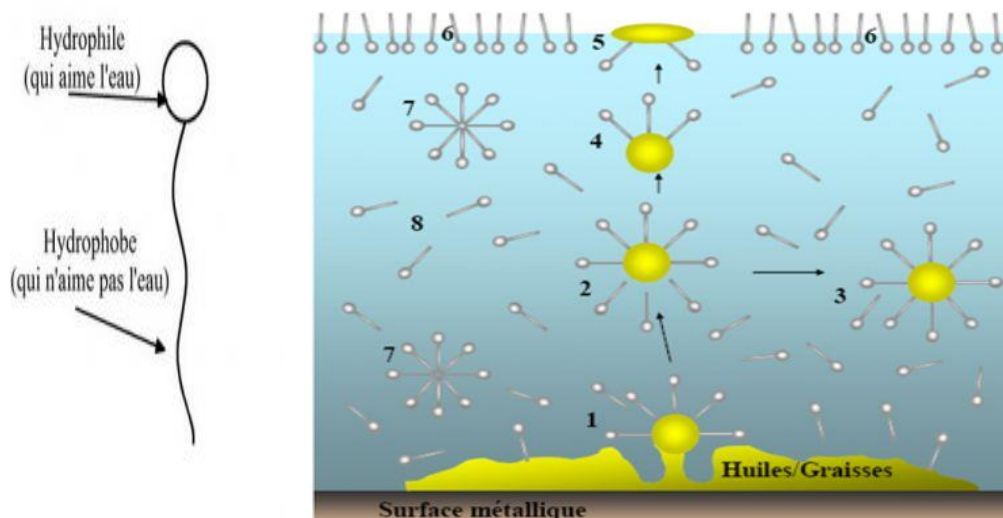


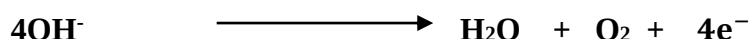
Figure 22 : Composition et actions des tensioactifs.

Les principaux rôles des produits chimiques:

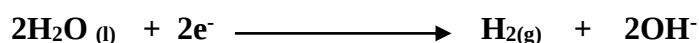
Produit	Rôle
✓ Soude caustiques (NaOH)	✓ matière première de l'alcalinité. ✓ Pouvoir saponifiable, agent émulsifiant.
✓ Carbonate de Sodium (Na ₂ CO ₃)	✓ Facilite le Rinçage. ✓ Agent tensioactif
✓ phosphate tri sodique Na ₃ PO ₄	✓ Agent Emulsifiant. ✓ Complexation soude élimination des sels alcalino-terreux.

b) Dégraissage électrochimique

Le principe de dégraissage électrochimique est le même que le dégraissage chimique. On utilise les mêmes produits mais on impose une densité de courant constante par un générateur de courant continu à la solution par des électrodes. Ici tout le bain est utilisé comme cathode d'acier inoxydable et les pièces à traiter comme anode. La densité de courant favorise l'élimination des graisses et des huiles présentes sur la surface des pièces. Généralement la pièce à dégraisser est reliée à l'anode où se produit l'oxydation.



La cathode se produit une réaction de réduction:



La formation des ions hydroxydes ainsi qu'un important dégagement de gaz d'hydrogène réduit la quantité d'oxyde présente sur la pièce.

2.2 Rinçage:



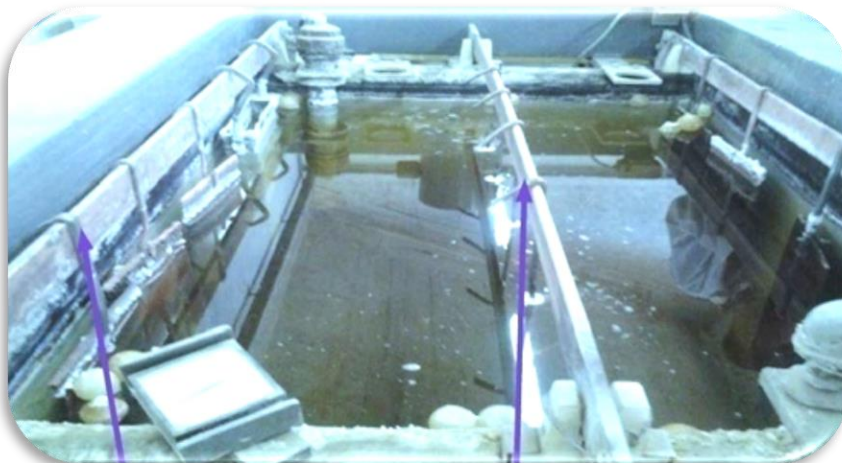
Figure 23 : Bain de rinçage

Les pièces qui sont traitées aux bains de dégraissage sont rincées trois fois successifs afin d'assurer leur purification.

2.3 Cuivrage :

C'est une opération de revêtement de la surface des pièces par le cuivre. Le dépôt électrolytique de cuivre qu'il soit brillants ou mats, a 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 attrayant. Il existe deux procédés de cuivrage :

2.3.1 Cuivrage en solution alcalin



Plaque de cuivre

Pièce traité reliée à la cathode

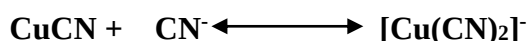
Figure 24 : Bain de cuivrage alcalin

Dans ce bain dû cuivre la pièce à traiter est reliée à la cathode, l'anode sera en cuivre pur. Notons aussi que le temps d'immersion dans cette cuve est réduit. Ceci est dû au courant assez fort qui induit un dépôt assez important sur la pièce. Ce dépôt est en quelque sorte un pré-dépôt en vue de pouvoir rendre optimal le dépôt des métaux tels que le Nickel.

Les compositions et conditions opératoires sont présentées au tableau suivant :

Composition de bain	Condition opératoire
✓ Cyanure de Sodium Na CN ✓ Cyanure de cuivre Cu CN ✓ Sel : n° = 11 (sel conducteurs) ✓ Additifs : - Ultinal brillant - Ultinal base ✓ Volume = 900 L	✓ T° = 35°C à 40°C ✓ Temps = 10 min ✓ Tension de courant : 0,5 à 3 A/dm² ✓ Baumé = 14°B ✓ pH = 11

Dans les bains de cuivrage alcalins cyanurés, le cuivre se trouve sous forme monovalent Cu^+ (CuCN), alors que dans les électrolytes acides le cuivre est à l'état divalent Cu^{2+} . Puisque CuCN est un sel très peu soluble il devient soluble avec un excès de CN^- selon la réaction suivante

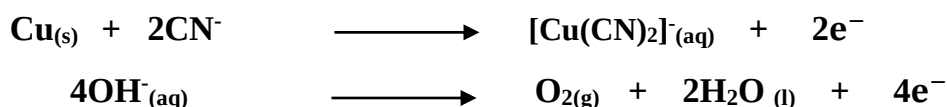


➤ Le cyanure libre joue un rôle très important dans ce bain :

- ✓ il facilite la décomposition de sel de cuivre
- ✓ facilite la dissolution des anodes

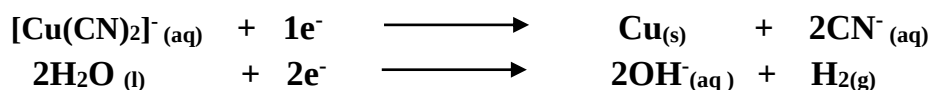
A l'anode :

L'anode est du cuivre pur se dissocie en donnant Oxyde de Cu_2O et en libérant des électrons dans la solution riche en cation Cu^+ . Cette anode a pour but de régénérer les pertes de ces cations en solution et de fermer le circuit en conduisant le courant, selon les demi-réactions suivantes :



A la cathode:

Les articles de laiton jouent le rôle de la cathode. Les cations métalliques en solution captent les électrons imposés par le courant, selon les demi-réactions suivantes :



2.3.2 Cuivrage acide



Figure 25 : Bain de cuivre acide et d'une pièce cuivrée

Les bains de cuivrage acides et les bains acides en générale sont caractérisés par une vitesse de dépôt incomparablement plus élevés.

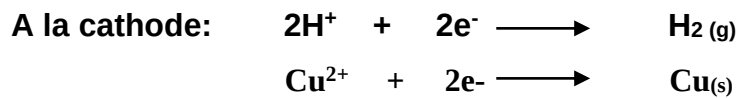
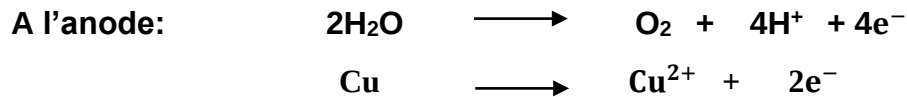
Les compositions et conditions opératoires sont présentées au tableau suivant :

Composition du bain	Conditions opératoires
✓ Sulfate de cuivre CuSO₄ ✓ Acide sulfurique H₂SO₄ ✓ Volume = 600L ✓ Additifs : • CUBRAC brillant. • CUBRAC nivelant. • CUBRAC base. • Mouillant	✓ Température : Ambiante. ✓ Temps de traitement : 15 à 20 min. ✓ pH ≤ 4,5 ✓ Degré baumé : 19 à 25 ✓ Densité de courant : 2 A/dm²

Le dépôt de cuivre dans ce milieu est effectué de la même manière que celle du milieu basique. Ici l'anode est constituée de grosse plaque de cuivre à une portion de phosphore (jusqu'à 7%) qui favorise la formation des grains très fins et de ce fait ils influencent favorablement la brillance final, ces solutions sont désormais le choix habituel pour le cuivrage acide, grâce à leur excellent pouvoir nivelant.

Les teneurs en agents d'addition sont habituellement contrôlées empiriquement, par l'aspect de dépôt de cuivre effectué en bain.

L'acide sulfurique est indispensable pour la qualité du dépôt, il accroît la conductivité de l'électrolyte par libération des protons H⁺ et réduit par conséquent la polarisabilité des électrodes. L'anode et la cathode donnent en effet lieu à des réactions symétriques:



Remarque !

Il est conseillé dans tous les cas d'agiter mécaniquement la plaque de cathode et de filtrer continuellement par le charbon actif afin d'assurer un dépôt pur et lisse. On utilise les deux bains aux besoins du dépôt voulu. Si on veut déposer une grande quantité de cuivre sur les articles, on utilise le milieu acide sinon le milieu alcalin.

2.4 Nickelage:



Plaque de nickel dans des sacs de termovyl Thermoplongeur Pièce a traité boule en plastique

Figure 26 : Bain de nickelage

Pour réaliser 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.

Les compositions et conditions opératoires sont présentées au tableau suivant :

Composition de bain	Condition de travail
✓ Sulfate de nickel (NiSO_4) 300 g/l. ✓ Chlorure de nickel (NiCl_2) 80 g/l. ✓ Acide borique (H_3BO_4) 48 g/l. ✓ Les additifs : • Brillanteur. • Fixateur. • Mouillant. • Nivellent. • Purificateur R₁ et R₂.	✓ Température (T = 60 à 70 °C) ✓ pH = 3.8 à 5.5 ✓ baumé est de 26 à 30 °B ✓ temps d'immersion (t = 10 à 15 min) ✓ intensité de courant (I = 3 à 5 A/dm²) ✓ Filtration par charbon actif. ✓ Agitation mécanique.

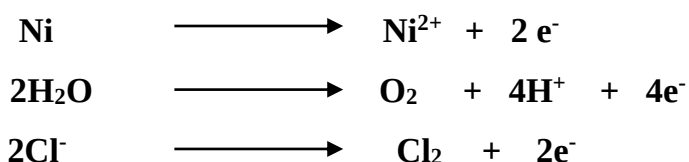
Le nickelage est effectué en fixant les pièces à traiter sur la barre cathodique. L'anode est constituée d'une grosse plaque de nickel pur pour récompenser les pertes des ions de Ni^{2+} déposés.

L'agitation mécanique des articles, une filtration s'effectue en continu de l'électrolyte sur le charbon actif.

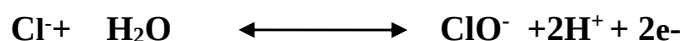
Lorsque le courant passe, les ions positifs du nickel migrent vers le pôle négatif et se déposent sous une forme de couche de métal dont l'épaisseur dépend du temps d'immersion.

Les réactions qui se produisent dans le bain :

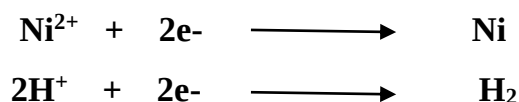
A l'anode :



Puisque Cl_2 n'est pas stable à pH = 4.5, Cl_2 se dissocie pour former Cl^- et ClO^-



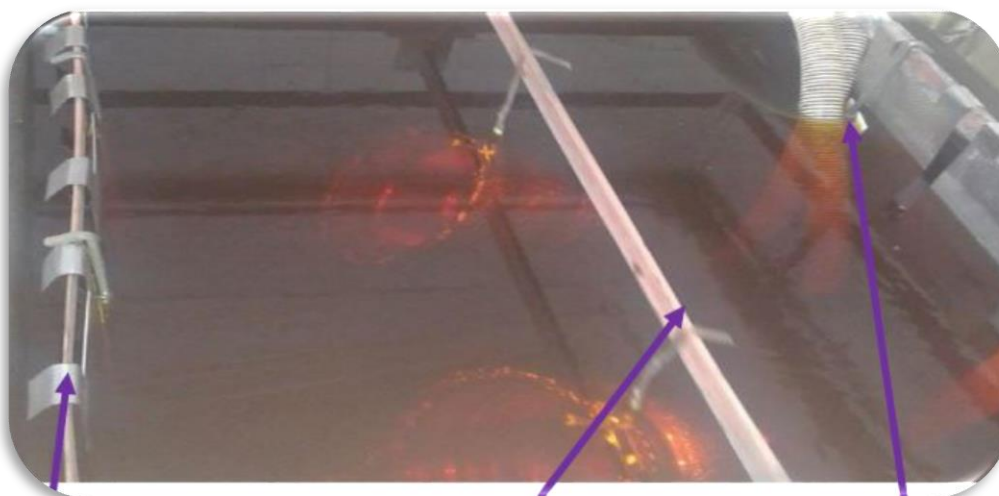
A la cathode :



Remarque !

Il sera nécessaire de contrôler le pH si l'on ne veut pas avoir une augmentation trop importante de ce dernier qui entraînerait la précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$

2.5 Pré argentage :



Plaques d'inox

Plaques reliées à la cathode

Plaques en argent reliées à l'anode

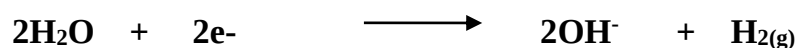
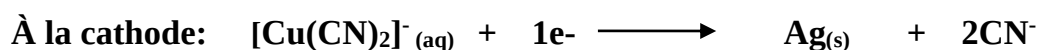
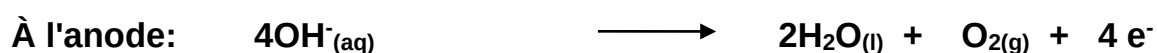
Figure 27 : Bain Pré argentage

Pour éviter le déplacement de l'argent sur les objets à traiter, on utilise un bain pré-argent à faible teneur en argent et forte teneur en cyanure libre pour former une couche très mince à la surface des articles.

Les compositions et conditions opératoires sont présentées au tableau suivant :

Composition de bain	Condition opératoire
✓ Cyanure d'argent	✓ Température: Ambiante
✓ Cyanure de potassium	✓ Temps de traitement: 10 à 15 s
✓ Anode d'acier inox	pH=11
✓ Eau déminéralisée	✓ Degré baumé : 14 à 17°B
	✓ Densité de courant: 4 à 5 A/dm²

Les réactions s'effectuent dans le bain de pré-argentage :



2.6 Argenture:



Figure 28 : Bain d'argentage

Les dépôts d'argent brillant sont largement utilisés en joaillerie ainsi que pour les ornements, les trophées, les cadeaux, etc. Grâce à leur conductivité élevée et leurs propriétés mécaniques et chimiques, les couches d'argent sont utilisées sur de nombreux composants de dispositifs électriques et électroniques. L'utilisation de couches d'argent-palladium augmente également depuis peu en tant que substitut à l'or sur des connecteurs électriques.

Les compositions et conditions opératoires sont présentées au tableau suivant :

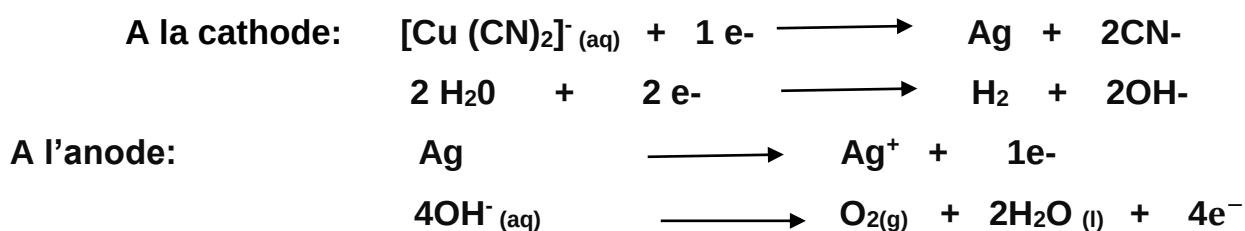
Composition de bain	Condition opératoire
✓ Cyanure d'argent Ag CN ✓ Cyanure de potassium KCN ✓ Anodes d'argent + anodes d'acier inox ✓ Additifs : • SELVRIUM brillanteur. • SELVRIUM base • SELVRIUM d'argent. • EPURATEUR d'argent R₁. • EPURATEUR d'argent R₂. ✓ Eau déminéralisée	✓ Température : ambiante ✓ Temps de traitement : 5 à 10 min. ✓ pH = 12 ✓ Degré baumé : 26 à 35 °B ✓ Densité de courant : 1.5 à 5 A/dm² ✓ filtration sur Charbon actif

L'argent est déposé essentiellement sous forme d'argent pur, le bain utilisé est très alcalins à Base de cyanure 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 de cas, on utilise des anodes solubles en argent et les bains contiennent alors du cyanure libre.

La présence de cyanure libre favorise la dissolution des anodes et améliore la qualité des dépôts en affinant les grains.

Les réactions qui se produisent dans le bain d'argentage sont :



2.7 Séchages :



Figure 29 : Séchage des pièces

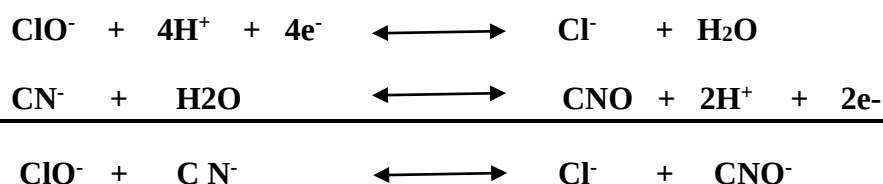
En générale, les pièces après l'argentage sont rincés trois fois successif et sécher dans un four à une température de **130 °C**.

Remarque Comment se fait le traitement de cyanure ?

L'utilisation de cyanure qui est un composé très toxique dans les bains nécessite un traitement de cette solution après l'utilisation. Pour détruire les cyanures, il faut tout d'abord éviter de travailler en milieu acide.

En présence d'acides, une solution de cyanure produit de l'acide cyanhydrique **HCN** qui est volatil, et qui donc s'évapore facilement. Le gaz **HCN** est l'un des pires toxiques connus. Afin d'éviter tout risque d'acidification, on commence par ajouter **NaOH**.

Ensuite on ajoute de l'hypochlorite de sodium **NaClO**. Cette substance forme des ions hypochlorite **ClO⁻** qui oxyde les ions cyanures selon les équations :



Il se forme des ions cyanates **CNO⁻** qui ne sont pas toxique. La SADP utilise l'eau de Javel qui est un mélange de solutions de **NaOH**, **NaClO** pour détruire le cyanure.

3. Application et Influence des paramètres sur le dépôt

Dans cette partie on a utilisé comme échantillon 4 plaques du laiton qui ont une surface de 0.25 dm² et 1 mm d'épaisseur après avoir effectué le polissage et le dégraissage, ces plaques sont pesées au préalable.

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

$$Q = \frac{n \times F \times m_{th}}{M} \quad (1)$$

On sait que : $i = \frac{dq}{dt}$ donc $Q = \int_0^t i \times dt = i \times t \quad (2)$

On considère le courant constant car le courant est continu :

D'après l'équation (1) et (2) : $m_{th} = \frac{i \times t \times M}{n \times F}$

Avec : $F = 96500 \text{ C/mol}$

$$M(\text{Cu}) = 63.54 \text{ g/mol} \quad M(\text{Ni}) = 58.7 \text{ g/mol} \quad M(\text{Ag}) = 107.9 \text{ g/mol}$$

La masse expérimentale : $m_{(exp)} = m(\text{après dépôt}) - m(\text{avant dépôt})$

Le Rendement : Le Rendement se calcule par : $R = \frac{m_{(exp)}}{m_{(th)}} \times 100$

➤ **Estimation de la masse déposée sur une plaque de laiton :**

Le tableau suivant résume les masses des plaques expérimentales dans les différents bains et les masses théoriques et le Rendement des dépôts électrolytiques :

Traitement	Condition opératoire	M (ex) en (g)	Mth en (g)	Rendement (%)
Cu alcalin	➤ $t_{dé}=5\text{min}$ ➤ $t_{cu,alc}=10\text{min}$ ➤ $T^{\circ}=\text{ambiante}$ ➤ $i=5\text{A}$	0,21	1 ,95	10,76%
Cu acide	➤ $t_{dé}=5\text{min}$ ➤ $t_{cu.ac}=10\text{min}$ ➤ $T^{\circ}=\text{Ambiante}$ ➤ $i=2\text{A}$	0,19	0,39	48,71%
Nickelage	➤ $t_{dé}=5\text{min}$ ➤ $t_{Nick}=20\text{min}$ ➤ $T^{\circ}=60^{\circ}\text{C}$ ➤ $i=2,5\text{A}$	0,65	0,69	71,27%
Argenture	➤ $t_{dé}=5\text{min}$ ➤ $t_{Ag}=20\text{min}$ ➤ $T^{\circ}=\text{Ambiante}$ ➤ $i=0 ,25\text{A}$	0,19	0,39	48,71%

Interprétation des résultats

On observe que le dépôt de cuivre dans le milieu acide est plus fort que le milieu basique, et le meilleur dépôt s'effectue dans le bain de Nickelage.

L'augmentation de température et la densité de courant augmente le rendement électrolytique.

Dans le cas où le bain est froid il est nécessaire de diminuer la densité du courant et augmenter le temps de traitement, mais dans le cas où la densité du courant est forte et le bain est froid les pièces il faut oxydées.

Pour avoir des résultats satisfaisants il faut :

- Nettoyer les bains électrolytiques par filtrations en continu au charbon actif.
- Oxyder les impuretés par KMnO_4 et H_2O_2 .
- Déminéraliser l'eau utilisée et le désinfecter par l'eau de javel.
- La concentration du cyanure (dans les bains alcalins) libre doit être bien respectée.
- Prendre en considération des produits purs de brillanters, fixateurs et conducteurs.

Conclusion

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

L'étude du rendement effectuée au cours de ce travail reste imprécise du fait que la densité du courant imposée aux redresseurs est de l'ordre de 20 A alors qu'on avait besoin seulement de 5 A au maximum.

De même la température des bains chauffés des solutions n'est pas homogène, sauf la partie de la solution la plus proche des résistances chauffantes. Il faut signaler que les redresseurs utilisés ne sont pas contemporains, ils affichent des intensités de courant et les différences de potentiel entre leurs bornes avec des graduations à grande échelle. (De l'ordre de 10 à 20 A). Les valeurs du courant sont proportionnelles à la surface des pièces à traiter. Si ces surfaces sont petites ces redresseurs n'affichent pas les valeurs précises du courant.

Enfin on peut avoir des meilleurs résultats si on respecte les techniques proposées ci-dessous :

- Immerger suffisamment les articles dans le bain de dégraissage,
- les solutions doivent être propres et parfaitement agitées à une température maintenue constante.
- Faire des mesures précises de la masse et du volume des produits.
- Contrôler les bains au fur et à mesure de l'utilisation par des techniques récentes.
- Faire des entretiens des bains en respectant les normes exigées,
- Les redresseurs soient automatiques et équipés par des afficheurs électroniques et d'indicateurs d'approximation.
- Le nettoyage et la filtration doit être en continu le long de la galvanoplastie.

Références bibliographie

- Chimie Expérimentale. 1-Chimie Minérale Marcel Châtelet, Roger Guihaumé ; Armand COLIN (Paris) 1972
- .
- 882 - 3458 : Électrochimie, des concepts aux applications par Miomandre, Fabien Éditeur : Dunod - Collection Sciences Sup - 2005 - 418 pages
- Electrochimie physique et analytique Livre de Hubert Girault (Chemiker) 2001
- Électrochimie – 2^{ème} édition -: Des concepts aux applications Livre de Fabien Miomandre, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault et Saïd Sadki 2011
- Electrochimie (concepts fondamentaux illustrés): Concepts fondamentaux illustrés Livre de Christine Lefrou, Jean-Claude Poignet et Pierre Fabry 2013