



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Traitement de surface :
« Revêtement métallique du laiton par voie
électrolytique »

Présenté par :

◆ Mr. Mohammed Satteih

Encadré par :

◆ Pr. **ELhadi Lamcharfi** (FST)

◆ Mr. **Khammar Chnoui** (Société)

Soutenu Le 08 Juin 2016 devant le jury composé de :

- Pr. **ELhadi Lamcharfi**

- Pr. **Hammou Souha**

- Pr. **Bouchaib Ihssane**

Stage effectué au sein de la Société des Artisans Dinandiers de Fès

Année Universitaire 2015 / 2016

SOMMAIRE

| | |
|-------------------|---|
| INDRODUCTION..... | 1 |
|-------------------|---|

CHAPITRE 1 : Présentation de la SADF

| | |
|-----------------------------------|---|
| I) Historique | 3 |
| II) Produit et production | 3 |
| III) Structure de la société..... | 3 |
| VI) Structure de la SADF | 4 |
| V) Procédé de fabrication..... | 4 |
| A)-La matière première..... | 5 |
| B)-La chaîne de fabrication | 5 |
| 1)- Modalisation | 5 |
| 2)-Découpage | 5 |
| 3)-Gravure | 6 |
| 4)-Repoussage..... | 6 |
| 5)-Fenderie..... | 6 |
| 6)-Limage | 7 |
| 7)-soudure | 7 |
| 8)-Décapage..... | 7 |
| 9)-Polissage | 7 |
| 10)-Ravivage | 8 |
| 11)-contrôle visuel..... | 8 |
| 12)-Traitement de surface | 9 |
| 13)-Emballage..... | 9 |

CHAPITRE 2: Traitement de surface par électrolyse

| | |
|-----------------------------------|----|
| I-Mécanisme de l'électrolyse..... | 9 |
| a)- Définition..... | 11 |

| | |
|---|-----------|
| b)-Principe..... | 11 |
| c)-Loi de faraday | 12 |
| d)-Equipement de bain d'électrolyse | 12 |
| II-Traitement de surface par voie électrolytique | 13 |
| 1)-Dégraissage | 13 |
| 2)-Cuivrage | 15 |
| i)-Cuivrage en milieu alcalin..... | 15 |
| ii)-Cuivrage en milieu acide | 16 |
| 3)-Nickelage | 17 |
| 4)-Argenture | 19 |
| i)-Pré-argent | 19 |
| ii)-Argenture..... | 19 |
| 5)-Rinçage | 20 |
| III-Traitement de rejet..... | 21 |
| 1)-Dé cyanuration | 21 |
| 2)-Neutralisation acido-basique | 23 |
| CHAPITRE III : Partie pratique : Application et influence des paramètres d'électrolyse sur le dépôt. | |
| 1)- Principaux problématiques rencontrés lors de l'électrolyse | 24 |
| a)-Le décharge des ions H^+ | 24 |
| b)- Polarisation ou surtension des électrodes... .. | 24 |
| 2)-Paramètres influençant le dépôt électrolyse..... | 24 |
| 3)-Rendement électrolytique | 24 |
| 4)-Calcul de la masse déposée et du rendement sur les articles en laiton | 26 |
| Conclusion..... | 30 |

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX :

| | |
|--|----|
| -Figure 1 : Organigramme de la SADF | 4 |
| -Figure 2 : Principe de l'électrolyse | 11 |
| -Figure 3 : Etapes du dégraissage chimique | 14 |
| -Tableau 1 : Principaux client de SADF | 4 |

LISTE DES IMAGES :

| | |
|--|----|
| -Image 1 : La matière première de SADF | 5 |
| -Image 2 : Découpage manuel..... | 5 |
| -Image 3 : Découpage électrique | 5 |
| -Image 4 : Gravure sur dessin traditionnel | 6 |
| -Image 5 : Machine de repoussage | 6 |
| -Image 6 : Chutes de laiton | 7 |
| -Image 7 : Fente des chutes de laiton | 7 |
| -Image 8 : Les moules d'un sable particulier | 7 |
| -Image 9 : Un limage manuel | 7 |
| -Image 10 : Pièce après soudure | 7 |
| -Image 11 : Pièce polie..... | 8 |
| -Image 12 : Pièce non polie | 8 |
| -Image 13 : Deux pates de ravivage..... | 8 |
| -Image 14 : Méthode de travail de ravivage | 8 |
| -Image 15 : Contrôle visuel..... | 8 |
| -Image 16 : Emballage en carton | 9 |
| -Image 17 : Emballage en plastique..... | 9 |
| -Image 18 : Bain de dégraissage..... | 9 |
| -Image 19 : Bain de cuivrage alcalin | 16 |

| | |
|--|----|
| -Image 20 : Aréomètre boumé | 17 |
| -Image 21 : PH-mètre..... | 17 |
| -Image 22 : Bain de cuivre acide..... | 17 |
| -Image 23 : Bain de nickelage..... | 18 |
| -Image 24 : Panier en titans | 18 |
| -Image 25 : Bain de pré-argent..... | 20 |
| -Image 26 : Bain d'argenture | 21 |
| -Image 27 : Bain de rinçage | 22 |
| -image 28 : Four utilisé chez SADF | 22 |

REMERCIEMENT :

Au terme de ce travail de fin d'étude, il m'est particulièrement agréable d'adresser mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mener à bien ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mon encadrant de la FST monsieur le professeur [El Hadi Lamcherfi](#) 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 tiens à présenter mes sincères remerciements à la direction de la société SADF pour le rôle qu'elle joue dans l'intégration des stagiaires. Monsieur [El Khammar Chenouni](#) mon encadrant de stage, pour son intérêt aux activités des stagiaires ainsi pour ses encouragements et ses conseils fructueux depuis ma première journée à la société.

Monsieur [Abderrafie Tahiri Jouti](#) le 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 remercie également les membres de jury [Pr Hammou Souha](#), [Pr Bouchaib Ihssane](#), d'avoir accepté de juger ce travail.

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.

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 ; possède 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 SADP et améliorer le rendement du dépôt électrolytique.

Dans un premier temps, la présentation de l'entreprise SADP, ensuite dans la partie bibliographique, le procédé de fabrication des pièces. Enfin le traitement de la partie qui décrit l'électrolyse et son application au traitement de surface métallique. La dernière partie représente deux points la présentation du matériel et les méthodes utilisées durant le dépôt électrolytique, et les résultats des expériences et leurs interprétations qui nous amèneront à la conclusion générale.

Chapitre I :

« Présentation de la SADF »

I) Historique.

La Société des Artisans Dinandiers de Fès se révèle sous l'abréviation "SADF". Créée en 1982, son activité principale est la fabrication d'articles de décoration à partir du métal, argent, laiton, cuivre et s'est spécialisée dans l'art de la table, l'aménagement des résidences et hôtels en créant des luminaires, des tables, des plateaux, théiers, coffrets, etc. Consciente que la recherche et l'innovation sont primordiales dans ce secteur d'activité, SADF s'est préoccupé de la rénovation et de la création, en préservant un cachet traditionnel marocain et en le mariant avec un style contemporain. En effet, un groupe de Maîtres artisans avait pensé de 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 et sans oublier la prise en considération du côté coût pour qu'il soit abordable par la plupart des clients.

II) Produit et production.

Depuis sa mise en place, la SADF n'a pas cessé de déployer ses efforts pour apposer son empreinte sur l'argenterie et sur d'autres articles en métal par exemple : Luminaires, Tables, Tabourets, Miroirs, plateaux, théiers, Coffrets ou tout autre type d'article selon modèle.

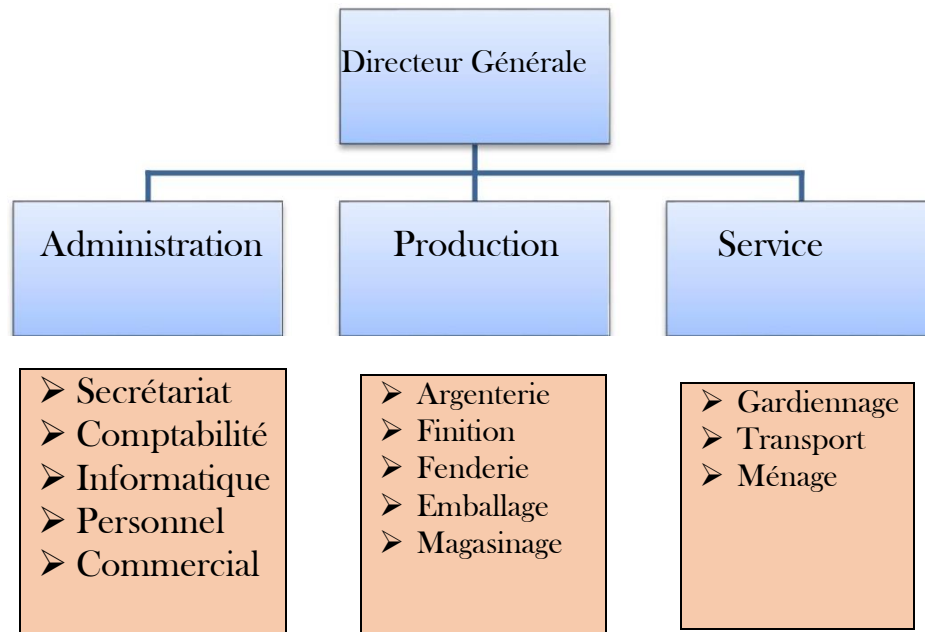
La découverte de nouvelles compétences et l'apprentissage des techniques de la dinanderie aux générations futures restent parmi les objectifs fondamentaux de la SADF.

La SADF a fait de grands pas sur le plan artistique et de la recherche. Elle a été toujours en tête dans la rénovation et la création, pour substituer ce qui est "Traditionnel - Traditionnel" par ce qui est "Traditionnel - Contemporain". Aussi, elle a gardé, la conformité comme tradition, et le "Style" comme "Contemporain". Elle s'efforce toujours à satisfaire les goûts de ses clients Marocains et étrangers, 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. Signalons que la SADF a acquis une très bonne image de marque et une notoriété assez large pour pouvoir augmenter sa part de marché dans ce segment. Pour cela, la SADF a vu qu'il est temps d'élargir sa gamme de produits en offrant des produits en bois mélangé au laiton.

III) Structure de la société SADF.

La SADF est formée de 166 personnes, avec 16% de femmes et 84% d'hommes. La structure de la société est représentée par l'organigramme suivant :



-Figure 1 : Organigramme de SADF .

IV) principaux clients de SADF :

Les principaux clients de la société SADF nationaux et à l'étranger sont présentés dans le tableau suivant :

| ❖ Clients nationaux : | ❖ Clients internationaux : |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Palais royaux ➤ Garde royale ➤ Divers ministères ➤ Les hôtels ➤ Les associations ➤ Les clients particuliers | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Emirats arabes unies ➤ Bahreïn ➤ Arabie saoudite ➤ Tunisie ➤ Sultanat Oman ➤ France ➤ Allemagne ➤ Japon |

TABLEAU 1 : Principaux clients de SADF :

V) Procédé de fabrication.

A la SADF et comme toute société le procédé de fabrication est l'un des principaux objectif qu'il faut tenir compte lors de la production. Ce procédé dépend étroitement de deux éléments à savoir :

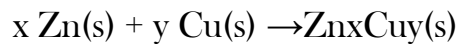
- ✓ La matière première.
- ✓ La chaine de production.

A) La matière première.



Image 1 : La matière première de SADF.

La SADF utilise comme matière première principale le Laiton. Il s'agit d'un alliage du cuivre (60 à 70%) et du zinc (30 à 40%) et évidemment d'autres éléments tels que : le plomb, l'aluminium, le nickel..., ces éléments sont ajoutés en faible proportion pour améliorer certaines propriétés. Le Laiton a une température de fusion de 900 °C. Le laiton est obtenu par fusion du cuivre et du zinc à 900°C, selon l'équation suivante :



Remarque 1 : Les proportions de cuivre et zinc peuvent varier d'un laiton à un autre.

- Le Laiton est choisi pour les propriétés suivantes :
 - ✓ Très bonne résistance à la corrosion.
 - ✓ Un alliage relativement malléable à chaud et à froid.

Remarque 2 : Le Laiton est fragile, mais son alliage avec l'Aluminium augmente sa tenue lors d'un travail à chaud.

B) La chaîne de production.

1) Modélisation :

Dans la SADF, des modélistes spécialisés élaborent un prototype pour continuer la production s'il est accepté. Le dessin de ce prototype se fait sur des feuilles qui seront collé sur des plaques en laiton brutes à traitées.

2) Découpage :

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



Image2 : Découpage manuel.



Image3 : -Découpage électrique.

3) Gravure :

La gravure désigne un ensemble de techniques utilisées en art pour reproduire un dessin, le principe consiste à graver une matrice, qui est transposée après encrage sur un support tel que le papier, l'œuvre finale ainsi obtenue s'appelle une estampe.



Image4 : Gravure sur dessin traditionnel.

4) Repoussage :

Le repoussage est le procédé de mise en forme des pièces produites à partir d'un disque de tôle. Ceci a pour but de fabriquer les articles sous des formes géométriques voulues et désirées. On distingue deux types du repoussage :

- Manuel.
- Automatique.



Image 5 : Machine de repoussage.

5) Fonderie :

Les chutes de laiton provenant de différentes étapes de fabrication sont conduites aux Fonderies, Cette fabrication se déroule en trois étapes :

- Fabrication d'une moule appropriée à partir d'un sable particulier.
- Fendage des chutes de laiton avec quelque gramme d'aluminium.
- Moulage qui consiste à couler l'alliage fondu dans les moules pour fabriquer des pièces de formes souhaitées après refroidissement.



-Image 6 : Chutes de laiton



-Image7 : Fente des chutes de laiton.



- Image8 : Les moules d'un
Sable particulier.

6) Le limage

Le limage est l'enlèvement manuel ou mécanique des irrégularités provenant de la fonderie.



Image9 : Limage manuel.

7) Soudure :

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.

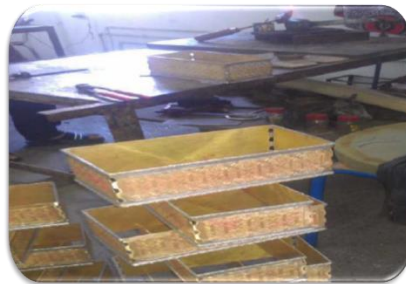


Image 10 : Pièce après soudure.

8) Décapage :

Le décapage est l'élimination mécanique ou chimique de toutes les traces des impuretés et des couches d'oxydes formées à la surface des objets, ce procédé peut être réalisé par des acides concentrés (acide nitrique ou acide sulfurique).

9) Polissage :

Le polissage rend les articles lisses et brillants par des différents matériels tournant à grande vitesse avec une pâte à pâlir.



- Image11 : Pièce polie



-Image 12 : Pièce non polie.

10) Ravivage :

C'est un polissage secondaire qui donne un éclat à l'article et rend sa surface plus vive par l'utilisation d'une pâte rouge et des machines équipées de papier abrasif.



Image 13 : Les deux pates de ravivage.



Image 14 : Méthode de travail.

11) Contrôle visuel :

Une série de contrôle des pièces d'articles fabriqués est effectuée avant de les remettre à l'atelier du traitement des surfaces.



Image 15 : Contrôle visuel des articles.

12) Traitement de surface :

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

Les pièces fabriquées subissent un traitement par plusieurs bains :

- Bain de dégraissage.
- Bains de cuivrage alcalin et acide.
- Bain de nickelage.

- Bain de pré argentage
- Bain d'argentage.

13) Emballage :

Equipe d'emballage, chargé d'assurer un emballage adéquat pour chaque pièce. Pour protéger ces articles contre les chocs et poussières lors du transport, on utilise l'emballage spécifique exemple : papier blanc fin, sac en plastique, cartons...



Image 16 : Emballage en carton.



Image 17 : Emballage en plastique.

Chapitre II :

« Traitement de surface par électrolyse »

I)-Mécanisme de l'électrolyse :

a) Définition :

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.

Une électrolyse est utilisée lorsque les réactifs de départ ne peuvent évoluer spontanément pour former les produits souhaités. Ce type de réaction permet de faire évoluer un système dans le sens contraire de son sens d'évolution spontané.

b) Principe :

L'électrolyse se réalise dans une cuve contenant une électrolyse dans lequel sont plongées deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de courant continu. L'électrode positive (anode) aussi siège de phénomène d'oxydation et l'électrode négative (cathode) siège de réduction.

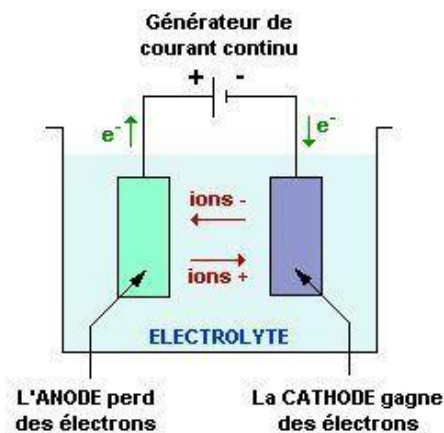


Figure 2 : Principe d'électrolyse.

- Les réactions possibles à l'anode sont :



- Les réactions possibles à la cathode sont :



Lors d'une électrolyse, on réalise donc un transfert d'électrons direct mais non spontané entre le réducteur d'un couple oxydant /réducteur et l'oxydant d'un autre couple toujours par l'intermédiaire d'un circuit électrique.

c) Loi de Faraday :



Quand une mole de cation Mn^+ se réduit et se dépose en une mole de métal M sur une électrode, il a eu besoin de n moles d'électrons correspondant à une quantité d'électricité Q de :

$$Q = n * 1,6.10^{-19} * 6,02.10^{23} = n * F$$

- F = Constante de Faraday = 96500 C/mol
- charge d'un électron = $1,6.10^{-19}$ C
- Nombre d'Avogadro = $6,02.10^{23}$
- Q = quantité d'électricité en coulomb C
- n = nombre d'électrons nécessaires.

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.

L'équation de la loi de Faraday :

$$M = \frac{I \times t \times M}{n \times F}$$

- m = masse de matière déposée (g)
- n = nombre d'électrons nécessaires
- I = courant en ampère (A)
- t = temps en seconde (s)
- M = masse molaire du métal (g/mol)

d) Equipement du bain d'électrolyse :

- **Cuve** : les cuves doivent comporter un revêtement en PVC étanche et résistant à la température d'emploi du bain pour être protégées contre l'attaque d'électrolyte.
- **Générateur** : constitue la source d'énergie qui sera transformée en énergie chimique. Dans la société SADF, on utilise le générateur de courant (galvano stat) qui permet d'imposer un courant constant.
- **Chauffage** : les cuves doivent être équipées d'un système de chauffage assuré par des thermoplongeurs avec régulation thermostatique. Pour éviter l'échange d'énergie thermique avec le milieu extérieur, on utilise des boules en plastique flottantes sur la surface du bain.
- **Agitation** : l'agitation permet d'assurer une meilleure dispersion de la couche à déposer sur la surface de l'article. On peut distinguer deux types :
 - Une agitation mécanique,
 - Un barbotage par l'air. (non utilisable par SADF)
- **Filtration** : une filtration continue sur charbon actif est indispensable afin d'obtenir une couche de métal propre et lisse déposée sur l'article.

II)-Traitement de surface par voie électrolytique.

Les traitements de surfaces ont pour effet de modifier l'apparence de celle-ci, afin d'apporter une tenue à la corrosion, une résistance à l'oxydation ils présentent un apport d'épaisseur relativement faible qui peuvent être de quelques nanomètres Ce traitement inclut la préparation des surfaces par voie chimique : Dégraissage, lavage Galvanoplastie, et Enfin le séchage.

1) Dégraissage :

Pour garantir un bon dépôt, il faut que le métal passe par une étape de dégraissage pour le nettoyer correctement avant son utilisation. Le dégraissage s'effectue dans un bain électrolytique.

La qualité d'un revêtement dépend énormément de la préparation préalable de la surface. De façon générale, le but de la préparation de la surface est l'augmentation de l'adhérence de l'électrolyte avec l'article. Pour qu'il y ait adhérence, il faut avoir des liaisons directes entre le substrat et le revêtement, donc il faut éliminer les agents étrangers déposés sur la surface, essentiellement les graisses et produits chimisorbés.

Il y a deux types de dégraissage :

- Chimique.
- Electrolytique.

✓ Dégraissage chimique :

Le dégraissage chimique permet d'éliminer les huiles et les graisses, leur principe consiste à immerger les pièces dans un produit dégraissant dont l'action repose sur les paramètres suivants :

- Une température élevée qui permet de fluidifier les huiles.
- Une base minérale alcaline capable de transformer les graisses et les huiles en savon solubles dans l'eau.



- Des tensio-actifs organiques complexes qui permettent de décoller et empêcher la déposition des corps gras sur la surface du métal, cette méthode repose sur trois actions : Les dissoudre, les rendre solubles, les décoller et les empêcher de se déposer.

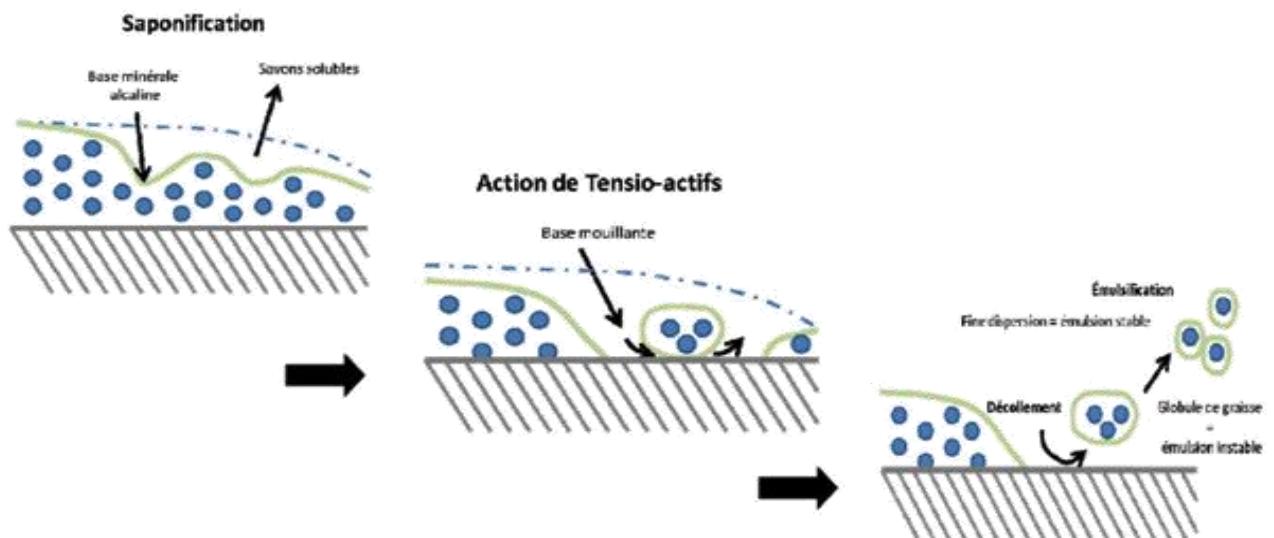


Figure 3 : Les étapes du dégraissage chimique.

✓ Dégraissage électrolytique :

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.

Dans le SADP 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 relié à l'anode siège de l'oxydation.



La formation des ions hydroxydes ainsi qu'un important dégagement de gaz hydrogène qui réduit l'oxyde présent sur la pièce. La forte alcalinité qui entoure la pièce exerce une puissante action saponifiable et émulsifiante. À la cathode se produit une réaction d'oxydation :



L'anode

La cathode

Image18 : Bain de dégraissage.

| Composition : | Condition de travail : |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Cyanure de sodium(NaCN). ➤ La soude caustique. ➤ Carbonate de sodium(Na_2CO_3). ➤ Phosphate tri sodique + des tensioactifs | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Température ambiante. ✓ Le courant de 10 A ou plus. ✓ Temps d'immersion : 5 min ou plus |

Principaux rôles des produits chimiques :

| Produit | Rôle : |
|--------------------------------------|--|
| Soude caustiques ($NaOH$) | matière première de l'alcalinité. pouvoir saponifiable, agent émulsifiant. |
| Carbonate de Sodium(Na_2CO_3) | Facilite le Rinçage. Agent tensioactif |
| Phosphate tri sodique (Na_3PO_4) | Agent Emulsifiant. Complexations ou élimination des Seles alcalino-terreux. |

2) Le cuivrage :

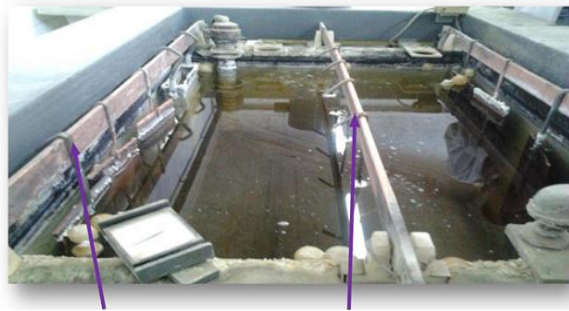
C'est une opération de revêtement de la surface des pièces par du cuivre, devant être protégées de l'oxydation ou devant recevoir un cuivrage préalable à un traitement incompatible avec la matière de la pièce.

- Deux procédés de cuivrage sont distingués. Leur composition et rendement sont différents.

✓ Cuivrage en solution alcaline

✓ Cuivrage en solution acide

i)-Cuivrage en solution alcaline :



Pièce reliée à l'anode

Pièce reliée à la cathode

Image19 : Bain de cuivre alcalin.

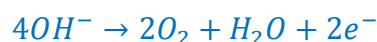
- Les compositions de bain et les conditions de travail sont représentés dans le tableau suivant :

| Compositions : | Condition de travail : |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Cyanure de Sodium $NaCN$. ➤ Cyanure de cuivre ($CuCN$) ➤ Sel : n°=11 (sel conducteurs). ➤ Additifs : <ul style="list-style-type: none"> Ultinal brillant Ultinal base ➤ Volume=900 L | <ul style="list-style-type: none"> ✓ $T=35^{\circ}C$ à $40^{\circ}C$. ✓ Temps =10 min. ✓ Tension de courant : $0,5$ à $3 A/dm^2$. ✓ Baumé=$14^{\circ}B$. ✓ PH=11 |

Les pièces à cuivrer sont reliées à la cathode. L'anode est de cuivre pur.

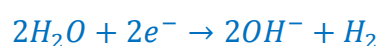
- Les réactions qui se produisent dans le bain :

A L'anode :



L'anode se dissocie en donnant du cuivre II et en libérant des électrons dans la solution riche en cations Cu^{2+} . Cette anode a pour but de régénérer les pertes de ces cations en solution et de fermer le circuit en conduisant le courant.

- ❖ A La cathode :



Les articles du laiton jouent le rôle de la cathode (siège de la réduction). Les cations métalliques en solution captent les électrons imposés par le courant (borne négative).

- ❖ **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 Baumé.
- ❖ Pour mesure **le PH** de la solution on utilise un papier de PH metre

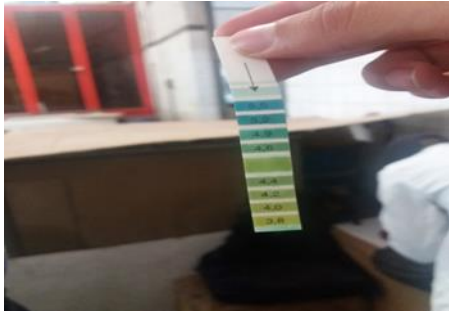
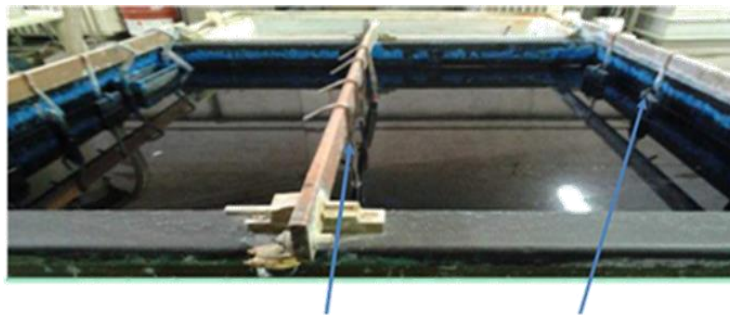


Image 20 : PH mètre .



Image 21 : Aeromètre boumé.

ii)-Cuivrage en solution acide :



Plaque à traiter reliée à la cathode

plaque de cuivre avec une portion de phosphore

Image 22 : Bain de cuivre acide.

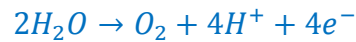
- Les compositions de bain et les conditions de travail sont représentés dans le tableau suivant :

| Compositions : | Condition de travail : |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Sulfate de cuivre ($CuSO_4$) ➤ Acide sulfurique (H_2SO_4) ➤ Volume=600L ➤ Additifs : <ul style="list-style-type: none"> ✓ CUBRAC brillant. ✓ CUBRAC nivelant. ✓ CUBRAC base. ✓ Mouillant. | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Température : Ambiante. ✓ Temps de traitement : 15 à 20 min. ✓ $PH \leq 4,5$. ✓ Degré baumé : 19 à 25. ✓ Densité de courant : $2A/dm^2$. |

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 influence favorablement la brillance final, ces solutions sont désormais le choix habituel pour le cuivrage acide, grâce à leur excellent pouvoir nivelant.

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 :

À l'anode :



À la cathode :



Les teneurs en agents d'addition sont habituellement contrôlées empiriquement, par l'aspect de dépôt de cuivre effectué en cellule. Ces agents d'addition ont pour fonction d'affiner le grain, d'accroître le nivellement, la dureté, la brillance du dépôt de cuivre et limite la densité de courant.

3) Le Nickelage :

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'anode utilisée se forme de plaque du nickel électrolytique de pureté 99.2%. En général, La surface anodique doit être au moins le double de la surface cathodique.

Pour éviter que des bouts d'anode détachés migrent dans la solution et contaminent le dépôt, on place des paniers dans des sachets qui vont retenir ces débris tout en permettant la circulation des ions.

Le nickel est présent dans l'électrolyte sous forme d'ions nickel et sa teneur, détermine les densités de courant maximum admissibles. Sa concentration se maintient par dissolution anodique et par addition de sels de nickel.



Plaque de nickel dans Thermoplongeur Pièce a traité poule en plastique
Des sacs de termovyl

-Photo 23 : Bain de nickelage.

Les compositions aussi que les conditions de travail utilisés chez SADF sont représentés dans le tableau suivant :

| Compositions : | Condition de travail : |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Sulfate de nickel ($NiSO_2$). ➤ Chlorure de nickel ($NiCl_2$). ➤ Acide borique (H_3BO_3). ➤ Additifs : brillanteur. Mouillant. Nivelant. purificateur. Fixateur. ➤ Anodes du nickel ensachées en sacs. | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Température : 60°C à 70°C. ✓ Temps de traitement : 10 à 15 min ✓ PH : 3,8 à 5. ✓ Degré baumé : 25 à 30. ✓ Densité de courant : 3 à 5 A/dm². ✓ Filtration par charbon actif. |

Le Nickel offre une bonne résistance à la corrosion et présente une bonne tenue à l'oxydation atmosphérique et à la vapeur d'eau. La source principale d'ions nickel est le sulfate de nickel.

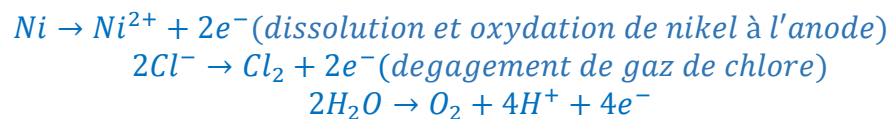
Le chlorure de nickel fournit des ions De chlorure qui assurent une bonne dissolution des anodes et augmente la conductivité de l'électrolyte (la vitesse de déposition).

L'acide borique joue un rôle de tampon du pH, et contribue à l'amélioration de la ductilité en diminuant la surtension de dépôts, sa teneur ne devrait pas descendre en dessous de 40g/l dans ce bain.

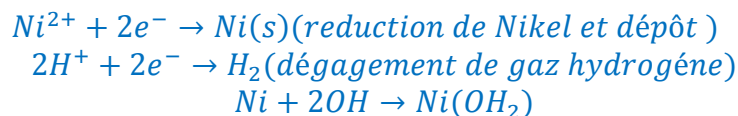
➤ Explication de processus de nickelage :

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

À l'anode s'effectue les réactions suivantes :



La cathode est le siège de réduction :



Remarque :

- ❖ Les anodes sont constitués de panier en titane contenant des morceaux de nickel, pour éviter la migration des bouts d'anode détaches dans la solution et la contamination de dépôt, les paniers sont place dans des sacs pour retenir ces débris tout en permettant la circulation des ions.



Image 24 : Panier en Titans

- ❖ Dans ce bain on remarque qu'il existe une certaine coloration verte, cette coloration provient d'une précipitation de hydroxyde de nickel Ni(OH)₂
- ❖ Les boules servent à conserver la chaleur et empêcher le dégagement de chlore.

4) L'Argenture :

L'argenture est le dépôt d'une couche d'argent sur un support quelconque.

- Chez SADF deux procédés d'argenture sont distingués :
 - Pré Argent.
 - L'argent.

i) Pré argent.

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.



Image 25 : Bain de Pré argent

| Compositions : | Condition de travail : |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Cyanure d'argent. ➤ Cyanure de potassium. ➤ Anode d'acier inox. ➤ Eau déminéralisée. | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Température : Ambiante. ✓ Courant : fort. ✓ Temps de traitement : 10 à 15 s. ✓ pH=11. ✓ Degré baumé : 14° à 17°. |

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

À l'anode :



À la cathode :

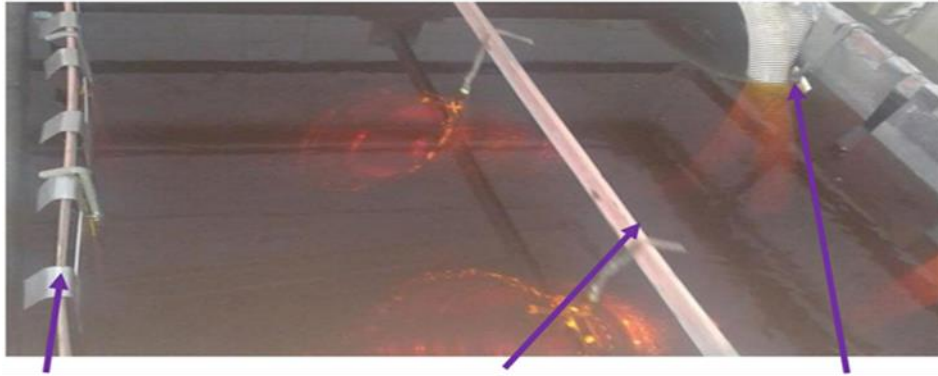


ii) Argenture :

Les articles sont immergés dans un bain électrolytique de sels d'argent à faible intensité de courant électrique. Plusieurs plaques d'argent pur sont accrochées sur la barre anodique.

La cathode est constituée par les pièces à argenter. Sous l'effet du courant électrique, les ions d'argent se déposent sur les pièces à traiter (cathode).

Ce phénomène Physicochimique demande un entretien constant du bain et de sa teneur en sel d'argent. L'électrolyse de ce bain s'effectue en même temps qu'avec une agitation mécanique et une filtration en continue par la présence du charbon actif dans un filtre.



Plaque d'innox

Plaque en argent relié à l'anode

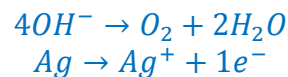
Plaque relié à la cathode

-Image 26 : Bain d'argenter.

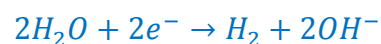
| Compositions : | Condition de travail : |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Cyanure d'argent AgCN ➤ Cyanure de potassium KCN ➤ Anodes d'argent + anodes d'acier inox. ➤ Additifs : <ul style="list-style-type: none"> • SELVRIUM brillanteur. • SELVRIUM base. • SELVRIUM d'argent. • EPURATEUR d'argent R1. • EPURATEUR d'argent R2. ➤ Eau déminéralisée | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Température : ambiante. ✓ Temps de traitement : 5 à 10 min. ✓ pH=12. ✓ Degré baumé : 26 à 35. ✓ Densité de courant : 1.5 à 5 A/dm². ✓ filtration Charbon actif. |

Réactions qui se produisent dans la solution :

A l'anode :



A la cathode :



5)-Le Rinçage :

Après chaque bain de traitement, il faut passer par un bain de rinçage. Ces bains permettent de ne pas polluer le bain suivant avec la solution du bain précédent. Les bains sont simplement composés d'eau de robinet. Cette étape que nous n'avons pas citée est indispensable pour obtenir un bon recouvrement et garder des solutions précises dans les cuves de traitement. On utilise parfois plusieurs rinçages à la suite pour un nettoyage plus poussé.



Image 27 : Bains de rinçage utilisés chez SADP.

6)- La Séchage :

Les pièces bien traitées sont rincées puis séchées à des températures allant jusqu'à 130°C dans le four.



Image 28 : Four utilisé chez SADP

Conclusion :

En générale, la composition de tous les bains (sauf le dégraissage) contient :

- ✓ Un sel générateur de métal des sels simples (le bain acide) et les sels complexes à base de cyanure (les bains alcalins)
- ✓ Des composés libres des anions facilitent la corrosion des anodes pour compenser les pertes d'ions.
- ✓ Un ou plusieurs conducteurs.
- ✓ Des additifs pour améliorer l'aspect de dépôt. La concentration en ces éléments dépend des résultats qu'on pourrait obtenir plus les conditions opératoires.

III)-Traitement des rejets :

NB : Il est de notoriété publique que les cyanures de sodium comme les cyanures de potassium Et les cyanures métalliques sont particulièrement nocifs pour la santé humaine.

1) Dé cyanuration :

Traitement physico-chimique durant lequel les cyanures de bain de traitement de surface sont oxydés en cyanates.

La méthode utilisée à SADF est la destruction par chloration « l'emploi d'hypochlorite de sodium HOCL en milieu alcalin PH=11,5 » qui constitue probablement la méthode la moins couteuse et la plus pratique.

On oxyde le cyanure partiellement en cyanate (substance moins toxique) selon la réaction suivante :



2) La neutralisation acido-basique :

De nombreux rejets industriels contiennent des matières alcalines ou acides qui nécessitent une neutralisation avant rejet dans un réseau d'égouts urbain ou dans les cours d'eau ou avant un traitement ultérieur chimique ou biologique. Une neutralisation est l'action de mettre un acide en présence d'une base (ou inversement) de manière à obtenir une solution neutre. Les réactifs d'une neutralisation sont un acide et une base qui produisent un sel neutre dans l'eau aqueuse.



Chapitre III :

« Partie pratique : Application et influence des paramètres d'électrolyse sur le dépôt »

1) Principaux problèmes rencontrés lors de l'électrolyse :

a) Le décharge des ions H^+ et le dégagement de H_2 (dans les bains acides) :



On a le potentiel à l'équilibre $E = -0,06 \times \text{pH}$, si on prend le cas du Nickel où le $\text{pH} = 4,8$

$$\longrightarrow E = -0,06 \times 4,8 = -0,29 \text{ V}$$

Tout potentiel d'équilibre, inférieur à cette valeur, ne peut pas électro déposer sans dégagement de l'hydrogène, c'est le cas du bain de Nickel dont le pH est compris entre (3,8 et 5)

Les inconvénients du dégagement de l'hydrogène :

- La fragilisation de métal.
- La perte de rendement (une partie de courant sert à dégager l'hydrogène et non à réduire le métal).

b) Polarisation ou surtension des électrodes :

Au cours de l'électrolyse, la concentration au niveau des électrodes a changé à cause des phénomènes de diffusion (gradient de concentration qui varie au cœur de l'électrolyte et la surface des électrodes) et migration des ions (sous l'effet de courant électrique).

Cette différence de concentration provoque la modification du potentiel résultant entre les électrodes. Selon la loi de Nernst, ce phénomène est appelé polarisation ou surtension des électrodes.

Ce phénomène ne peut être annulé, mais peut être diminué par la présence : d'un système d'agitation, d'ions de conductivité important, et des agents mouillant qui diminuent la tension superficielle du bain.

2) Paramètres influençant le dépôt électrolytique :

La qualité, la structure des couches déposées sont en fonction de plusieurs paramètres :

- La différence de potentiel (ddp)

C'est la tension qui fait la différence de potentiel lorsque la réaction est non spontanée de point de vue chimique.

Si la tension est trop faible : la réaction ne s'effectue pas.

Si la tension est trop forte : des phénomènes parasites peuvent se présenter.

- La densité de courant :

De point de vue industriel, l'objectif est le dépôt maximum du métal en un temps minimum. A l'échelle de la société, le courant est le seul paramètre qui peut être modifié pour déposer une masse importante (c'est pourquoi il faut maximiser le courant).

Par conséquent, si le courant est très élevé, le dépôt est poreux et la surface est brûlée, car la vitesse très élevée, de déposition, empêche les ions de circuler dans tout le bain pour se déposer uniformément sur la surface de la pièce.

- Température :

L'effet de l'augmentation de la température est la facilité de la réaction et la mobilité des ions ce qui favorise l'augmentation du courant possible durant la réaction.

→ Les températures très élevées sont susceptibles de détruire les additifs sensibles.

➤ L'agitation :

La concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue, alors il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations et l'obtention d'un dépôt continu et régulé.

→ C'est un facteur important qui diminue la polarisation des électrodes.

➤ Concentration de l'électrolyte :

Si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient poreux.

⇒ Autres facteurs qui influencent sur le dépôt :

- ✓ La surface des anodes et la distance entre l'anode et la cathode.
 - Plus la surface est petite, plus le dépôt est important.
 - Plus la surface est grande, plus le dépôt est faible.
- ✓ La filtration continue par charbon actif.
 - La présence d'une filtration augmente la qualité de dépôt.

❖ additifs :

➤ Agent mouillant :

L'ajout d'un agent mouillant pour diminuer la tension superficielle du liquide en particulier à l'anode ce qui facilite le dégagement d'hydrogène.

➤ Nivelant :

Cet agent permet de compenser les irrégularités de la surface du substrat. Exemple d'agent nivelant : La coumarine, La thiourée.

➤ Brillanteur :

En général, les Brillanteurs provoquent un affinement de la taille de grain de métal déposé en créant de nombreux sites de germination.

3) Rendement électrolytique :

Le calcul de rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique, dans les conditions opératoires optimales. Les pertes de rendement peuvent avoir divers origines : réaction parasites, présence des impuretés...

On calcule le rendement selon l'équation suivante :

$$R = \frac{M_{exp}}{M_{th}} \times 100$$

4) Calcul de la masse déposée et du rendement du dépôt sur les articles en laiton :

L'étude est portée sur cinq plaques du laiton d'une surface de 0,5 dm² et 1 mm d'épaisseur, préalablement polies, dégraissée et pesées.

- Estimation de la masse déposée sur une plaque de laiton.

Le dépôt de la masse dans la galvanoplastie dépend de la quantité d'électricité imposée dans les bains, elle est déterminée par l'application de la loi de Faraday :

$$Q = \frac{n \times F \times M}{M_{th}} \rightarrow M_{th} = \frac{Q \times M}{n \times F}$$

On sait que : $Q = \frac{dq}{dt} \rightarrow Q = I \times t$ car le courant est continu et on le considère constant donc :

$$M_{th} = \frac{t \times I \times M}{n \times F}$$

Avec :

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.

- le rendement :

$$R = \frac{M_{exp}}{M_{th}}$$

- la masse expérimentale :

$$M = M_{(après\ le\ dépôt)} - M_{(avant\ le\ dépôt)}$$

➤ Plaque (A) : Cuivre alcalin.

La plaque est immergée pendant 10 min dans le bain de cuivre alcalin avec un courant de 5A/0,5dm².

Le nombre d'électron est déterminé selon la réaction suivante :



-La masse expérimentale obtenue est :

$$M_{\text{exp}}(1) = 5,85 - 5,64 = 0,21\text{g}$$

-La masse théorique calculée est :

$$M_{\text{th}}(1) = \frac{5 \times 10 \times 60 \times 63}{1 \times 96500} = 1,95\text{g}$$

-Le rendement de cette opération est :

$$R(1) = \frac{0,21}{1,95} \times 100 = 10,76\%$$

➤ **Plaque (B) : Cuivre acide.**

La plaque est immergée pendant 10 min dans le bain de cuivre alcalin avec un courant de 2A/0,5dm².

-Le nombre d'électrons déterminés selon la réaction suivante :



-La masse expérimentale obtenue est :

$$M_{\text{exp}}(2) = 6,14 - 5,95 = 0,19\text{g}$$

-La masse théorique calculée est :

$$M_{\text{th}}(2) = \frac{2 \times 10 \times 60 \times 63}{2 \times 96500} = 0,39\text{g}$$

-Le rendement :

$$R(2) = \frac{0,19}{0,39} \times 100 = 48,71\%$$

➤ **Plaque (C) : Nickelage.**

La plaque est immergée pendant 20 min dans le bain de nickelage avec un courant de 2,5A/0,5dm².

Le nombre d'électron est selon la réaction suivante :



-La masse expérimentale obtenue est :

$$M_{\text{exp}}(3) = 6,51 - 5,86 = 0,65 \text{ g}$$

-La masse théorique calculée est :

$$M_{\text{th}}(3) = \frac{2,5 \times 20 \times 60 \times 58}{2 \times 96500} = 0,69 \text{ g}$$

-Le rendement :

$$R(3) = \frac{0,65}{0,69} \times 100 = 48,71\%$$

➤ **Plaque (D) : Argentage.**

La plaque est immergée pendant 20 min dans le bain d'argent avec un courant de 0,25A/0,5dm².

La détermination de nombre d'électron est selon la réaction suivante :



-La masse expérimentale obtenue est :

$$M_{\text{exp}}(4) = 5,96 - 5,87 = 0,09 \text{ g}$$

-La masse théorique calculée est :

$$M_{\text{th}} = \frac{0,25 \times 20 \times 60 \times 107}{1 \times 96500} = 0,33 \text{ g}$$

-Le rendement :

$$R(4) = \frac{0,09}{0,33} \times 100 = 27,27\%$$

➤ **Plaque (E) : Tous les bains.**

La plaque est immergée dans tous les bains dans les mêmes conditions et les temps d'immersion. Premièrement dans le bain de dégraissage pendant 10min, puis dans le bain de cuivre alcalin sous un courant de 5A/dm², ensuite dans le bain de cuivre acide pendant 10 min avec un courant de 2A/dm², le bain de nickelage pendant 20min avec un courant de 2.5A/dm² et enfin dans le bain d'argentage pendant 20min sous un courant de 0.25A/dm².

-La masse théorique :

$$M_{\text{th}} = M_{\text{th}}(1) + M_{\text{th}}(2) + M_{\text{th}}(3) + M_{\text{th}}(4) \\ M_{\text{th}} = 3,36 \text{ g}$$

-La masse expérimentale :

$$M_{\text{exp}} = 6,59 - 5,39 = 1,2 \text{ g}$$

-Le rendement :

$$R(5) = \frac{1,2}{3,39} \times 100 = 35.71\%$$

➤ Interprétation des résultats :

- Pour la plaque de cuivre (A), on remarque que le rendement est faible et le dépôt n'est pas brillant, la même chose pour la plaque de cuivre alcalin (B), cela implique que les bains ne sont pas propres (besoin d'un traitement complet), et l'effet que la concentration de la solution diminue pendant l'électrolyse.

- Pour la plaque de nickel (C), le résultat obtenu est conforme aux normes de la société.

- Pour la plaque d'argent (D), et la cinquième plaque (E), les résultats sont obtenus avec des faibles rendements (comparer à ceux obtenus par la société), ceci est due à :

- L'utilisation d'un matériel très ancien.
- L'absence de contrôle avec certitude l'intensité de courant.
- Les redresseurs utilisés ne sont pas contemporains.
- L'absence d'agitation en continue.
- Pertes des ions métalliques au niveau des crochets qui lient les articles à la cathode.

➤ Pour améliorer la qualité du dépôt et le rendement il faut :

- ✓ 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.
- ✓ Automatiser des redresseurs et les équipassions par des afficheurs électroniques.
- ✓ Le nettoyage et la filtration doit être en continue le long de la galvanoplastie.

Conclusion :

Selon les besoins des clients, la Société des Artisans Dinandiers de Fès effectue des traitements de surface des articles en métal, pour obtenir une surface d'aspect, de couleur et de propriété bien déterminées. Ces caractéristiques peuvent varier en fonction de la chaîne de production et des modifications des propriétés physicochimiques spécifiques.

Les dépôts sur laiton par électrolyse (galvanoplastie) sont effectués au sein de la SADF 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 densité de courant, la concentration, la propreté du métal, le pH de l'électrolyte, la

Température, de la solution et l'ajout des sels et des brillanters.

Les résultats obtenus pratiquement sont insuffisants, ceci est dû aux :

- L'absence de laboratoire de contrôle et du dosage des éléments chimiques.
- Les redresseurs utilisés ne sont pas contemporains, ils affichent les intensités de courant et les différences de potentiel entre leurs bornes avec des graduations à grande échelle.
- 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.

Les rendements trop élevés montrent que la galvanoplastie utilisée par la SADF reste une méthode non précise, mais utilisable.

Un matériel de précisions et sophistiqué, et un laboratoire de contrôle et de mesure donneront sûrement des résultats satisfaisants.