



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

TRAITEMENT DE SURFACE DU LAITON : REVETEMENT METALLIQUE PAR VOIE ELECTROLYTIQUE

Présenté par :

- ◆ ED-DOUKKANA Ghita

Encadré par :

- ◆ Pr. IHSSANE Bouchaib (FST)
- ◆ Mr. CHNOUNI Khammar (Société)

Soutenu Le 09 Juin 2016 devant le jury composé de:

- ◆ Pr. IHSSANE Bouchaib
- ◆ Pr. SAFFAJ Taoufiq
- ◆ Pr. SOUHA Hammou

Stage effectué à la société des artisans dinandiers de Fès

Année Universitaire 2015 / 2016

Remerciement

Avant toute chose, mes souhaits les plus chers seront de remercier vivement toute personne, qui, de prêt ou de loin, se sont impliquées dans la réalisation de ce rapport, tant par leur soutien opérationnel que professionnel.

Je réserve mes remerciements particuliers à mon encadrant **Pr IHSSANE.B**, qui a bien voulu accepté, de suivre mon travail, me diriger afin que je puisse mener ce projet à terme.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements aux membres de jury **Pr SOUHA.H** et **Pr SAFFAJ.T** qui ont bien voulu m'honorer de leur présence.

Il n'est jamais facile pour un étudiant de trouver un stage, c'est pourquoi je remercie **la Société Des Artisans Dinandiers De Fès (SADF)** de m'avoir accueillie durant 2 mois, m'avoir acceptée au sein de l'entreprise et assurée tous les conditions, afin que je puisse effectuer mon stage dans les meilleurs conditions.

Mes vifs remerciements vont à **Mr CHNNOUNI.K** pour le temps qu'il a bien voulu me consacrer afin d'apporter des réponses à toutes mes questions tant opérationnelles, que d'ordre plus général.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : « Présentation de la société SADF »	
I- Présentation de la société	2
I-1 Historique :	2
I-2 Production et Produit :	2
I-3 Clients :	2
I-4 Structure :	2
II- Procédé de fabrication des articles de décoration	4
II-1 Matière première :	4
II-2 Chaîne de production :	4
a) Découpage :	5
b) Gravure :	5
c) Repoussage :	5
d) Le fondage :	6
e) Limage :	6
f) Soudure :	7
g) Décapage :	7
h) Polissage :	7
i) Ravivage :	8
j) Contrôle de qualité :	8
k) Traitement de surface :	8
l) Emballage des articles finis:	9
Chapitre II : « Traitement de surface des métaux par voie électrolytique »	
I-L'électrolyse:	20
I-1 Définition	20
I-2 Principe :	21
I-3 Equipement du bain d'électrolyses :	21
I-4 Dépôt électrolytique :	22
I-5 Condition d'électrolyse	22
II-Types des bains d'électrolyse utilisée dans la SADF :	23

II-1-Dégraissage :	23
II-1-1-Définition générale :	23
II-1-2-Les différents types du dégraissage :	23
A- Le dégraissage chimique :	23
B. Le dégraissage électrolytique :	24
Chapitre : III« Partie Pratique »	
Application et influence des paramètres sur le dépôt :	36
I-1-Rendement électrolytique :	36
☒ Détermination de la masse expérimentale :	36
☒ Détermination du rendement :	36
I-2-Application	26
a) Plaque n°1, Cuivrage alcalin :	26
b) Plaque n°2, Cuivrage acide :	26
c) Plaque n°3, Nickelage :	27
d) Plaque n°4, Argentage :	27
Discussion :	28
Conclusion.....	29

Liste des tableaux

Tableau 1 : Mode opératoire du dégraissage.....	15
Tableau 2 : Conditions opératoire du bain de cuivre alcalin	17
Tableau 3 : Conditions opératoires du bain de cuivre acide	18
Tableau 4 : Conditions opératoires du bain de nickel.....	20
Tableau 5 : Conditions opératoire du bain de pré-argent	21
Tableau 6 : Conditions opératoires du bain d'argent.....	22

Liste des figures

Figure1 : Organigramme de la société SADF	3
Figure 1 : Matière première.....	4
Figure 2 : Découpage automatique et manuelle.....	5
Figure 3 : Gravure de dessins traditionnels et modernes.....	5
Figure 4 : Appareil de repoussage.....	6
Figure 5 : La fonderie.....	6
Figure 6 : Limage manuelle et avec machine.....	7
Figure 7 : Soudure avec un chalumeau.....	7
Figure 8 : Machine de polissage.....	8
Figure 9 : Contrôle visuelle.....	8
Figure 11:Les étapes de traitement de surface.....	9
Figure 10 : Emballage.....	9
Figure 11 : Schéma de bain d'électrolyse	10
Figure 12 : Bain de dégraissage.....	15
Figure 13 : Bain de rinçage.....	16
Figure 14 : Bain de cuivre alcalin.....	17
Figure 15 : Bain de cuivre acide.....	18

Figure 16 : Bain de nickel.....	19
Figure 17 : Bain de pré-argenture.....	21
Figure 18 : Bain d'Argenture.....	22
Figure 21 : Séchage.....	23

Liste des symboles et abréviation

°B : Degrés baumé

F : constante de Faraday en (coulomb. mol)

I : intensité de courant en (A)

m_{exp} : masse expérimentale en (g)

m_{th} : masse théorique en (g)

n : état d'oxydation (nombre des électrons échangés)

T : température de l'électrolyte en (°C)

t : temps d'immersion dans le bain en (s)

Introduction

Fabriqués à la main par des artisans marocains, peintes ou décorées de motifs, les produits dinandiers constituent l'une des fameuses spécialités de la ville de Fès. Les artisans font fondre et couler le laiton, pour en fabriquer des plateaux ronds, des bouilloires, des théières, des boîtes à thé. Le dinandier fabrique des objets utilitaires et décoratifs par martelage à partir du laiton.

De point de vue industriel, on cite la Société Des Artisans Dinandiers De Fès (SADF), créée en 1982, avec un capital de 4 milliard spécialisée dans la fabrication d'articles de ménage, de décor et d'hôtel en laiton, utilisant des procédés de traitement de surface par voie électrolytique, ayant pour but de modifier les caractéristiques superficielles des matériaux afin de leur conférer des propriétés spécifiques telles que la résistance à la corrosion, la dureté, la conductibilité, le glissement ou bien l'amélioration de leur aspect. C'est dans ce cadre où vient s'intituler mon projet de fin d'étude.

Dans un premier temps, une présentation générale de la société SADF est présentée, suivie d'une description de la matière première utilisée, ainsi que le procédé de fabrication d'une pièce quelconque.

Finalement, les différents procédés d'électrolyse dans la société, la qualité de dépôt et l'aspect décoratif du produit final sont détaillés.

La partie expérimentale s'articule autour de la détermination de la masse déposée, du rendement du dépôt sur des plaques en laiton.

Chapitre I :

« Présentation de la société SADF »

I- Présentation de la société

I-1 Historique :

La création de SADF remonte en 1982, en effet, un groupe de maître artisan 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, 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 SADF n'a pas cessé de déployer ses efforts pour imposer son empreinte sur les articles en métal lumineux, tables, tabourets, miroirs ou autres types.

I-2 Production et Produit :

La stratégie adaptée par la société SADF offre une large gamme de produits 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.

I-3 Clients :

Aujourd'hui SADF a réussi de gagner la confiance de ses clients et d'imposer sa marque sur tous les marchés. En effet, elle occupe une place très importante parmi les meilleures sociétés du Maroc qui représentent et qui honorent les produits artisanaux marocain.

Les clients de la société SADF sont aussi bien des Marocains que des étrangers :

- Clients nationaux : établissement étatique, palais royaux....
- Clients internationaux : émirat Arabie (Dubai), Arabie saoudite....

I-4 Structure :

La figure 1 représente l'organigramme de la société SADF 160 personnes représentent le personnel dont 16% sont des femmes et 84% des hommes.

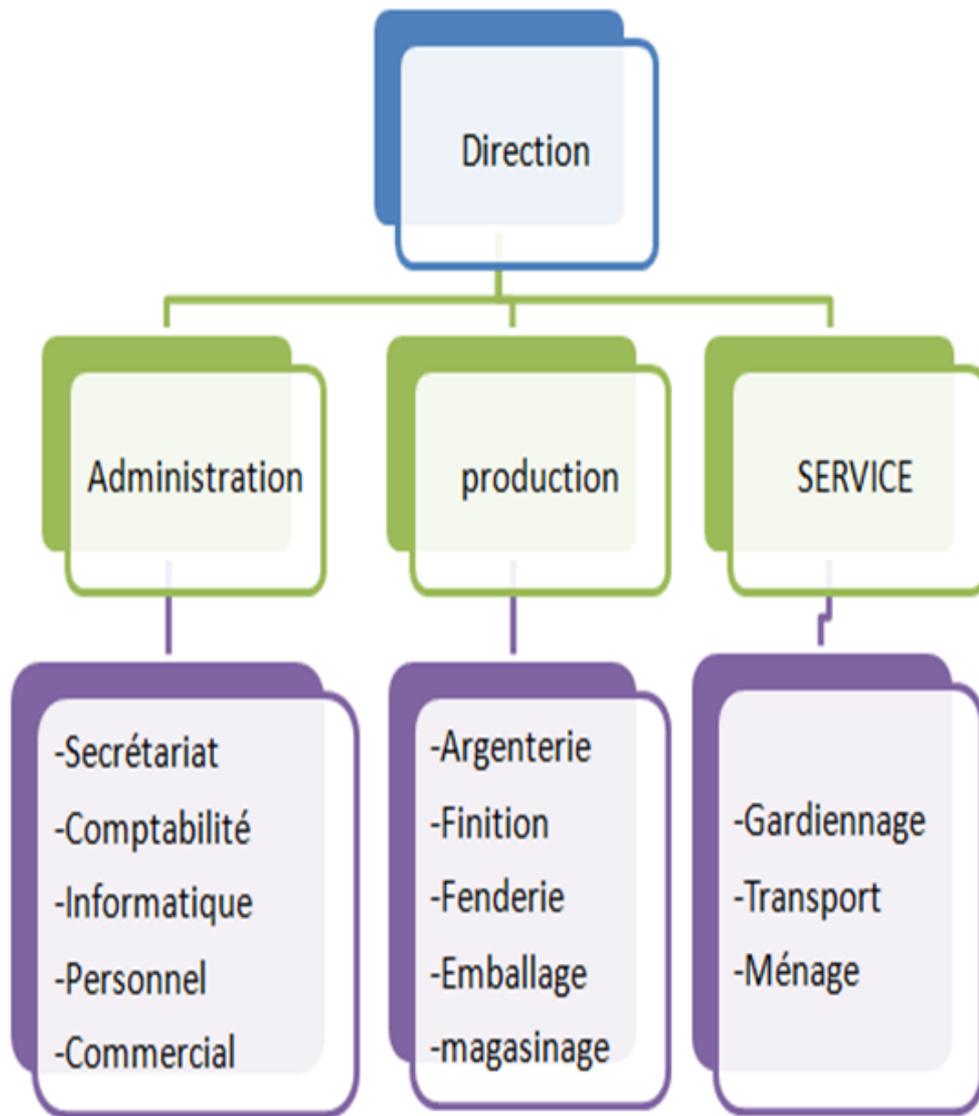


Figure 1 : organigramme de la société SADF.

II- Procédé de fabrication des articles de décoration

II-1 Matière première :

Les laitons sont des alliages composés essentiellement de cuivre et de zinc, aux proportions variables. Selon les propriétés visées ils peuvent contenir d'autres éléments d'additions comme le plomb, l'étain, le nickel, le chrome et le magnésium qui sont ajoutés afin d'améliorer la qualité.

L'alliage déposé contient de 30% à 40% de zinc et de 65 à 80 % de cuivre et sa couleur est le jaune clair.

La SADF utilise le laiton comme matière première, pour les propriétés suivantes :

- Très bonne résistance à la corrosion et une ductilité qui permettent au métal de prendre plusieurs formes sans rupture.
- un alliage relativement malléable, qui peut être travaillé à chaud aussi bien qu'à froid.
- peu oxydable, avec une température de fusion de 900°C.

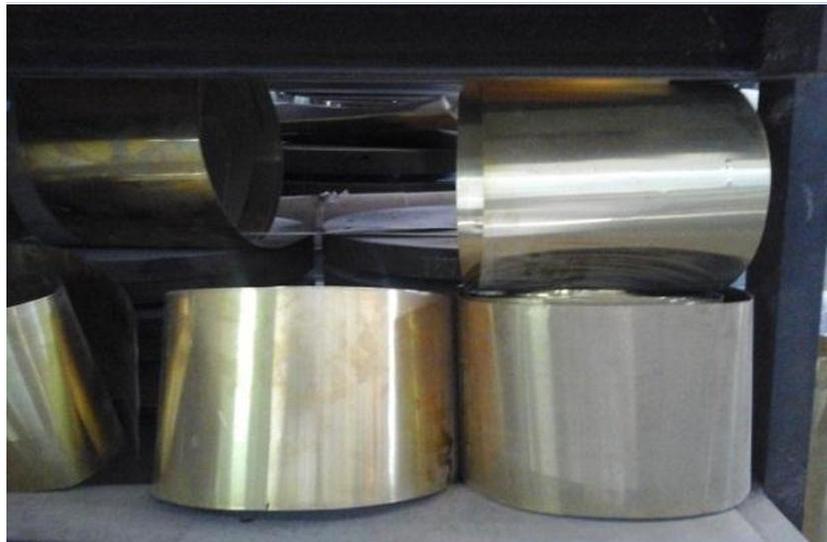


Figure 2 : Exemple de matière première

II-2 Chaîne de production :

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

Les opérations de fabrication de la SADF sont les suivantes :

a) Découpage :

Les différents prototypes sont tracés sur les plaques du laiton, en tenant compte de leurs caractéristiques. En suite ces plaques sont découpées soit manuellement ou électriquement. (Figure 3).



Figure 3 : Découpage automatique et manuelle

b) 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. (Voir Figure 4)



Figure 4 : Gravure de dessins traditionnels et modernes

c) Repoussage :

Le repoussage est le procédé de mise en forme des pièces produites à partir d'un disque de tôle. La figure 5 illustre l'appareil de repoussage.

Ceci a pour but de fabriquer les articles sous des formes géométriques voulues et désirées.

On distingue deux types du repoussage :

- Manuel.
- Automatique.



Figure 5 : appareil de repoussage

d) La fonderie :

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

- fabrication d'une moule approprié à partir d'un sable particulier.
- Fendage des chutes laiton avec quelque gramme d'aluminium. (Figure 6)
- Moulage qui consiste à couler l'alliage fondu dans les moules pour fabriquer des pièces de formes souhaitées après refroidissement.



Figure 6 : la fonderie

e) Limage :

Les pièces provenant de la fonderie contiennent des irrégularités qui nécessitent des corrections à l'aide d'une machine (figure 7) pour donner aux bords de la pièce la forme demandée.



Figure7 : Limage avec machine et manuelle

f) Soudure :

Elle consiste à souder les différentes pièces provenant du limage et de la fonderie. Cette fixation est réalisée par des soudures en étain.(voir figure 8)



Figure 8 : Soudure avec un chalumeau.

g) 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).

h) Polissage :

Le polissage rend les articles lisses et brillants par des différents matériels tournant à grande vitesse avec une pâte à pâlir. Comme illustré par la figure 9.



Figure 9 : machine de polissage

i) 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.

j) Contrôle de qualité :

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



Figure 10 : Contrôle visuel des articles

k) Traitement de surface :

L'électrolyse est le procédé de traitement de surface utilisé par la SADF, son principe 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 l'usure. La figure 11 résume ces étapes dans lesquelles, les pièces fabriquées par la SADF passent dans plusieurs bains :

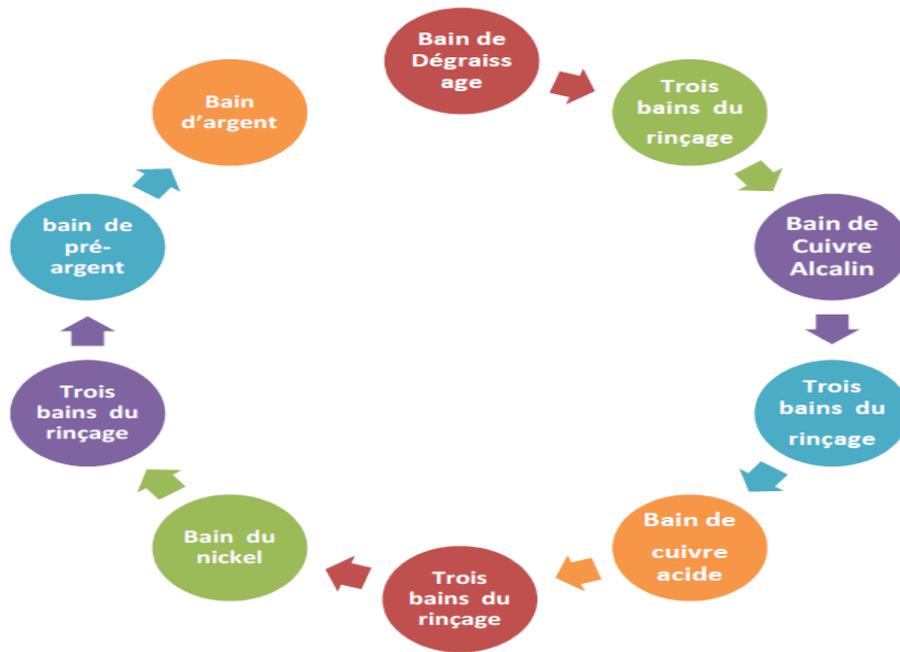


Figure 11 : les étapes de Traitement de surface

1) Emballage des articles finis:

L'emballage se fait en trois équipes :

- Équipe de fabrication des emballages chargée de la fabrication de différents types d'emballage en respectant la forme de l'article.
- Équipe du contrôle de la qualité des articles avant son emballage, dans le cas d'un défaut, la pièce est retournée au service de production
- Équipe d'emballage, chargée d'assurer un emballage adéquat pour chaque pièce ,pour protéger ces articles contre les chocs et poussières lors transportation, on utilise l'emballage Spécifique, exemple papier fin, sac en plastique cartons....



Figure 12 : Emballage en cartons

Chapitre II :

**« Traitement de surface des métaux par voie
électrolytique »**

I-L'électrolyse:

I-1 Définition

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

On utilise un générateur extérieur (redresseur, batterie) pour produire les réactions électrochimiques dans la cellule. Ce générateur oblige le courant à passer de la borne positive à la borne négative en traversant le circuit électrolytique comme présente par la figure 13, l'électrode positive est le siège d'une oxydation, c'est donc l'anode (+) et l'électrode négative est le siège d'une réduction, c'est donc la cathode (-).

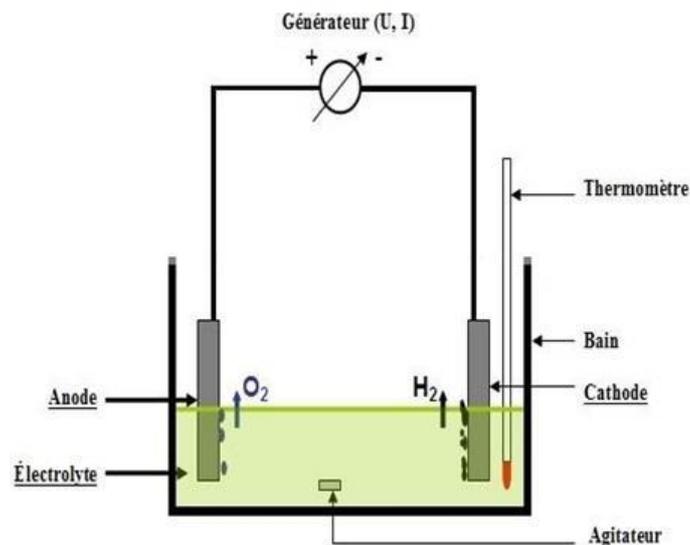


Figure 13 : Schéma du bain d'électrolyse

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

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

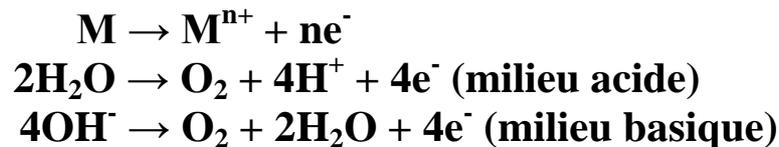
La différence entre système de pile et système d'électrolyse c'est que l'anode n'a pas le même signe dans le fonctionnement en électrolyseur que dans le fonctionnement en pile. Mais, on a toujours : oxydation à l'anode et réduction à la cathode

I-2 Principe :

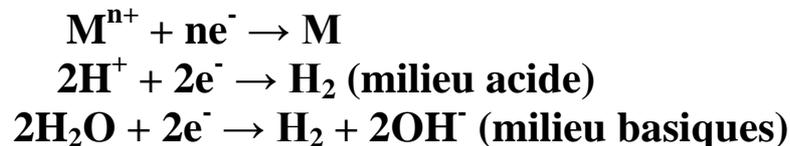
Lorsqu'on allume le circuit du générateur, dans la cellule de dépôt électrolytique, les cations (dans l'exemple, Mn^{+} et H^{+}) se déplacent vers cathode (-) où on a placé la pièce. Le métal se dépose, tandis que l'hydrogène est régénéré en tant que réaction cathodique secondaire. Les anions (exemple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

Les réactions qui se traduisent dans tous les bains :

A l'anode :



A la cathode :



I-3 Equipement du bain d'électrolyses :

- **Cuve** : sont protégées contre les attaques de certains électrolytes par un revêtement intérieur de caoutchouc, d'ébonite ou polychlorure de vinyle (PVC).
- **Redresseur** : constitue la source d'énergies qui sera transformée en énergie chimique. Dans la société SADF, on utilise le générateur Potentiostat qui permet d'imposer un courant constant.
- **Electrodes** : en général, on utilise des électrodes métalliques de première Espèce. Le choix des électrodes est réparti selon les bains.
- **Thermoplongeurs** : les cuves sont équipées d'un système de chauffage assuré par les thermoplongeurs avec une régulation thermostatique. Pour réduire l'échange d'énergie avec le milieu extérieur, on utilise les boules en plastique flottantes balaies sur les surfaces du bain.
- **Agitateur** : mécanique.
- **Filtre**: une filtration en continue sur le charbon actif est indispensable afin d'obtenir une couche de métal propre et lisse déposée sur l'article.

I-4 Dépôt électrolytique :

Ce sont des dépôts métalliques qui sont basés sur le principe d'électrolyse, se réalisant à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des additifs visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé .

Le but est de recouvrir les objets métalliques d'une couche plus ou moins fine d'un métal différent, de façon à améliorer leurs propriétés de surface d'un point de vue, soit décoratif, soit technique, pour protéger le métal en accroissant sa dureté, sa résistance à la corrosion, etc.

I-5 Condition d'électrolyse

➤ La densité de courant:

De point de vue industriel, l'objectif est de déposer le maximum en minimum de temps, alors que le courant est le seul paramètre sur lequel on agit pour déposer une masse importante (c'est pourquoi il faut maximiser le courant).

Si le courant est très élevé : le dépôt est spongieux et la surface était brûler, car la vitesse très élevée de déposition empêche les ions de circuler dans tous le bain pour déposer uniformément sur la surface de la pièce.

➤ Température:

La Température facilite la réaction et la mobilité des ions ce qui traduit l'augmentation de courant possible durant la réaction.

➤ L'agitation:

Continue et régulière. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode (catholyte) diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt couche de diffusion. C'est un facteur important qui diminue la polarisation des électrodes.

L'agitation se fait par 2 méthodes:

- L'agitation mécanique.
- L'agitation par des bulles d'air.

➤ 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, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient spongieux et caviteux.

- Il existe d'autres paramètres qui influencent ou améliore la qualité de dépôt:
 - ✓ La surface des anodes et la distance entre l'anode et la cathode.
 - ✓ La filtration continue par charbon actif.

L'ajout des additifs (nivelant, épurateur, conducteur, mouillant) : selon les résultats qu'on pourrait obtenir.

II-Types des bains d'électrolyse utilisée dans la SADF :

II-1-Dégraissage :

II-1-1-Définition générale :

Traitement chimique ou électrolytique qui a pour rôle de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroule peut dire que le dégraissage est une opération nécessaire tous les métaux sans exception doivent être.

II-1-2-Les différents types du dégraissage :

Les différents types de dégraissage sont :

- **Un dégraissage chimique** milieu aqueux et destinés à détruire le résidu huileux de faible épaisseur.
- **Un dégraissage électrolytique** dégraissage chimique avec l'application de courant électrique, se fait soit mécaniquement ou par air.

A- Le dégraissage chimique :

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

La SADF utilise principalement des détergents alcalins.

Le détergent alcalin le plus fréquemment utilisé possède les propriétés suivantes:

- Il doit constituer une réserve d'alcalinité suffisante, plus ou moins importante selon la nature de la souillure à éliminer, le pH doit être maintenu constant malgré la saponification des graisses.
- Il doit être soluble et possède une tension superficielle faible, un bon pouvoir détergent, émulsionnant, et dispersant.
- Il doit être insensible aux eaux dures et pour cela, il complexera ou inhibera les sels alcalino-terreux et notamment Mg^{2+} et Ca^{2+} de la dureté.
 - **Le principe de dégraissage chimique :**

Le principe est simple, quand une pièce en métal couverte d'huile, de graisse, etc. est trempée dans une solution alcaline, il y a dans un premier temps un processus de saponification, c'est-à-dire formation d'un savon par réaction d'une huile avec une base. Dans un deuxième temps, un agent émulsifiant entre en jeu et entraîne une dispersion de l'huile en fine gouttelettes. Le nettoyage est complété par un rinçage à l'eau.

✚ Les principaux phénomènes effectués lors de dégraissage :

✓ Saponification :



Équation bilan de saponification

La saponification est une réaction exothermique, se produit en présence d'une base forte chaude et donne alors naissance à la glycérine et à un sel alcalin d'acide gras (savon), produits soluble dans l'eau.

Par but de décomposition de la pellicule graisseuse et sa transformation en savon.

✓ Tensioactifs des savons

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 les forces d'hydratation et de solvation des deux solvants (les molécules organique hydrophobes solvates la goutte d'huile et l'eau hydrate les molécules polaire hydrophiles...). Les tensioactifs présentent dans leurs structures organiques deux parties principales: une tête hydrophile, une queue hydrophobe.

B. Le dégraissage électrolytique :

Le principe de dégraissage électrochimique utilise par SADP (voir l'image de la figure15) et 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.

La pièce est immergée dans la solution alcaline et aménagée de façon à constituer une des électrodes, le plus souvent l'anode. Dans ce dernier cas, on utilise un courant de 10 A/dm².

Lors du processus, il y a une quantité considérable d'hydrogène libérée. Ceci crée une agitation qui se combine à l'action chimique de la solution et active le nettoyage. (Voir l'image ci-dessous).

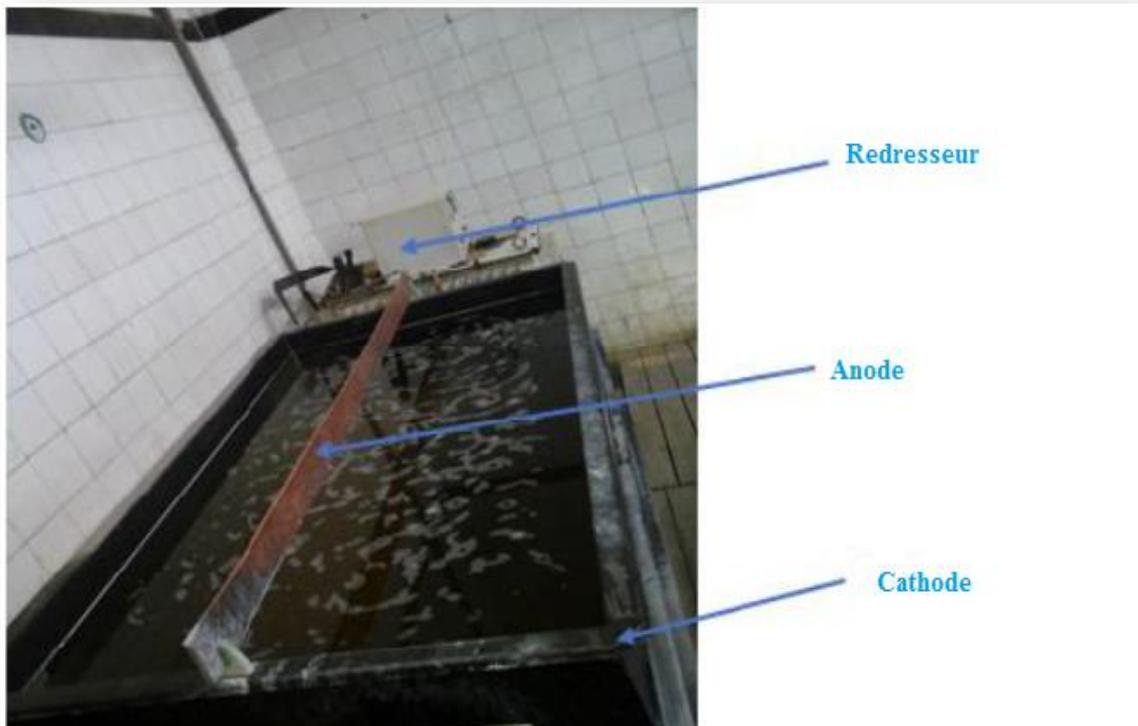


Figure 14 : Bain de dégraissage

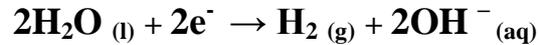
Tableau1 : mode opératoires du dégraissage

<i>Composition de bain</i>	<i>Conditions opératoires</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure de sodium, NaCN • La soude caustique, NaOH • Carbonate de sodium, Na₂CO₃ • PPhosphate trisodique , Na₃PO₄ +des tensioactifs 	<ul style="list-style-type: none"> • Température ambiante. • Le courant de 10 A ou plus. • TTemps d'immersion : 5 min ou plus • DDegré Baumé* de 15 à 17⁰B • LLe pH = 12

*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.

Les réactions qui se produisent dans la solution sont :

Généralement, la pièce à dégraisser est relié à l'**anode** siège de saponification et tensioactifs.



Force d'alcalinité (OH-) exerce un effet saponifiant et émulsifiant, ainsi l'hydrogène dégagé réduit les oxydes présents à la surface des articles.

À l'**anode** se produit une réaction d'oxydation:

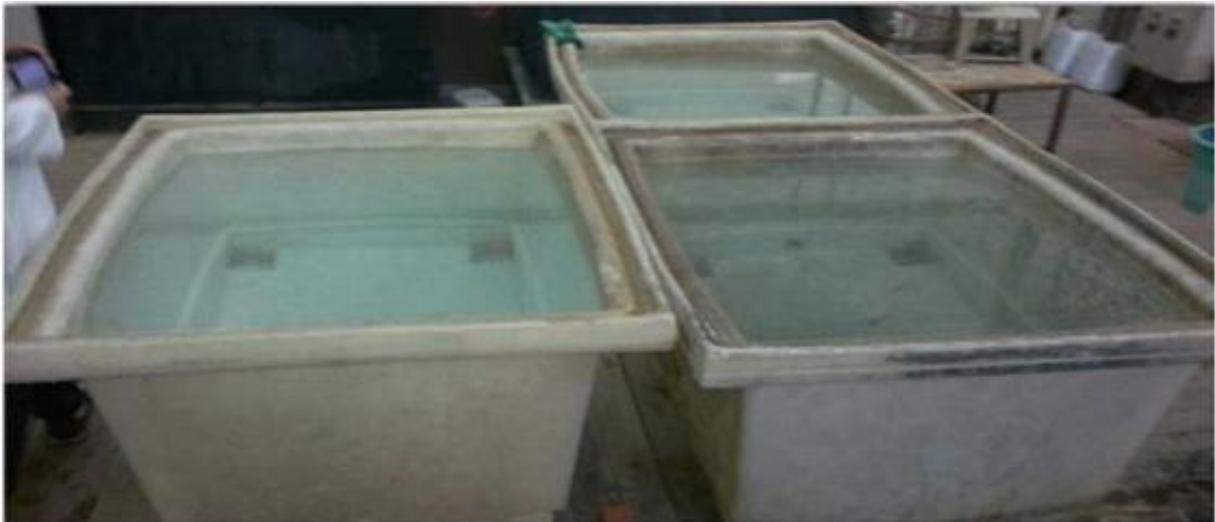


Figure 15 : Bain de rinçage

Les opérations de rinçages se situent entre chaque opération, les pièces qui sont traitées aux bains de dégraissage sont rincées trois fois successifs afin d'assurer leur purification.

But : diluer la pellicule de solution restante sur la surface du matériau, et éviter la pollution de bain suivant avec la solution du bain précédent.

✚ Cuivrage :

Le cuivrage est une opération de revêtement par du cuivre, de la surface des pièces devant être protégées de l'oxydation en utilisant électrolyse dans des bains ou les anodes sont à base de cuivre. Il y a deux procédés principaux utilisés en SADF l'un avant l'autre qui sont respectivement le cuivrage alcalin et le cuivrage acide. Leurs compositions et rendements son différents. (Voir figures 16, 17)

✚ Cuivrage alcalin :



Plaque de cuivre

Pièce traité reliée à la cathode

Figure 16 : Bain de cuivrage alcalin

Tableau 2 : conditions opératoires du bain de cuivre alcalin

Composition de bain	Conditions opératoires
<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure de Sodium, Na CN • Cyanure de cuivre ,Cu CN • Additifs : Ultinal brillant Ultinal base • Volume=900 L 	<ul style="list-style-type: none"> • T° :35°C à 40°C • Temps :10 min • Tension de courant : 0,5 à 3 A/dm² • Degree Baumé:14°B • pH=11 .

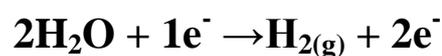
Dans les bains de cuivrage alcalins cyanurés, le cuivre se trouve sous forme monovalente Cu⁺ (CuCN), alors que dans les électrolytes acides(le bain suivant) le cuivre est à l'état divalent Cu²⁺.

Les réactions qui se produisent dans le bain :

À l'Anode :



A la cathode:



Cuivrage acide:

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



Figure 17 : Bain de cuivrage acide

Tableau3 : conditions opératoire du bain de cuivre acide

Composition du bain	Conditions opératoires
<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.• $\text{pH} \leq 4,5$• DegréB ; 19 à 25°B• Densité de courant : $2\text{A}/\text{dm}^2$.

Le dépôt de cuivre dans ce milieu est effectué de la même manière que celle du milieu basique.

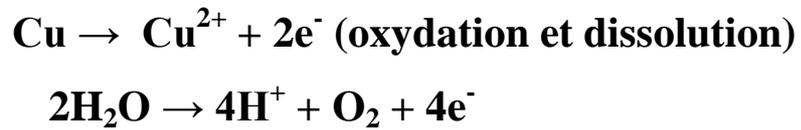
Ici l'anode est constituée de grosse plaque de cuivre à une portion de phosphore (jusqu'à 7%) qui favorise la formation des grains très fins et de ce fait influence favorablement la brillance.

Final, ces solutions sont désormais le choix habituel pour le cuivrage acide, grâce à leur excellent pouvoir nivellent.

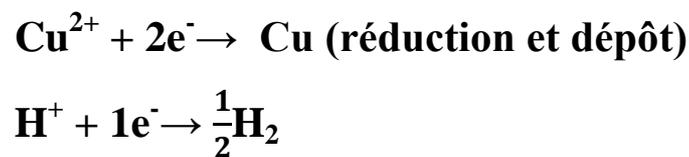
L'acide sulfurique est indispensable pour la qualité du dépôt, il accroît la conductivité de l'électrolyte par libération des protons H^+ et réduit par conséquent la polarisabilité des électrodes.

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.

Nickelage:

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 figure 18 montre les différentes équipements de se bain.



Figure 18 : Bain de nickelage

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 dépôt).

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.

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 particulièrement **du temps d'immersion**.

Tableau4 : conditions opératoire du bain de nickel

Composition du Bain	Conditions opératoires
<ul style="list-style-type: none"> • Sulfate de nickel, NiSO₂ • Chlorure de nickel, NiCl₂ • Acide borique, H₃BO₄ • Rôle des 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°B. • Densité de courant : 3 à 5 A/dm². • Filtration par charbon actif. • Agitation mécanique.

A l'anode s'effectue les réactions suivantes :



La cathode est le siège de réduction :



Nettoyage du bain de cuivre s'effectue par addition de:

- L'eau oxygénée
- Charbon actif

✚ 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.



Figure 19 : Bain de pré-argent

Tableau5 : conditions opératoire du bain de pré-Argent

Composition de bain	Conditions opératoires
<ul style="list-style-type: none">• Cyanure d'argent, AgCN• Cyanure de potassium, KCN• Anode d'acier inox• Eau déminéralisée	<ul style="list-style-type: none">• Température: Ambiante• Temps de traitement: 10 à 15 s• pH=11• Degré Baumé : 14° à 17°B• Densité de courant: 4 à 5 A/dm²

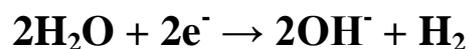
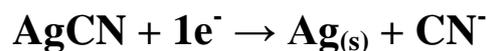
Pour éviter le déplacement de l'argent sur les objets à traiter, on utilise un bain pré-argent à faible teneur en argent et forte teneur en cyanure libre pour former une couche très mince à la surface des articles

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

À l'anode:

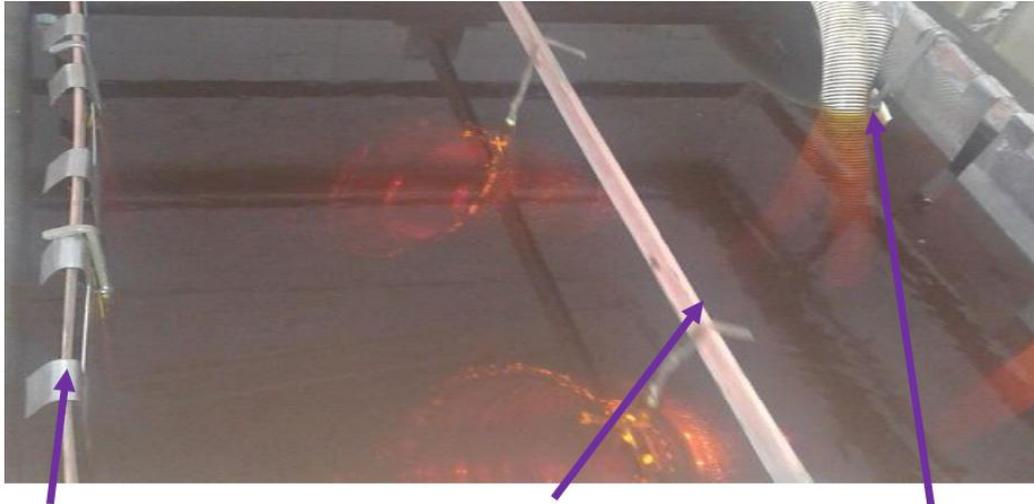


la cathode:



✚ Argenture :

Figure 20 présentes l'équipement de bain d'Argentage :



Plaque d'inox

Plaque relié à la cathode

Plaque en argent relié à l'anode

Figure20 : Bain d'Argentage

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

Tableau6 : conditions opératoire du bain de d'Argent

Composition de bain	Conditions opératoires
<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°B. • Densité de courant : 1.5 à 5 A/dm².

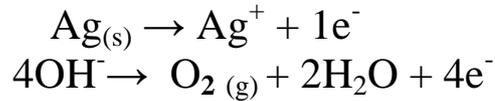
Le revêtement d'argenture a plus d'importance dans la société à cause de son coût cher et aussi par ce qu'elle est la couche superficielle pour la plupart des articles, et pour éviter toute contamination dans le bain d'argenture où elle utilise des anodes d'argent purs et de concentration élevée de sel d'argent.

L'argent est déposé essentiellement sous forme d'argent pur, le bain utilisé est très alcalins à base de cyanure double d'argent et de potassium $KAg(CN)_2$.

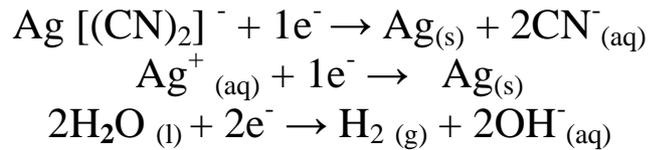
Les sels de potassium apportent une meilleure conductivité électrique et permettent donc d'utiliser des densités de courant plus élevées sans bruler le dépôt.

Les Réactions qui se produisent dans le bain :

• **À l'anode:**



• **À la cathode:**



✚ **Séchage :**

En générale, les pièces après l'argentage sont rincés trois fois successif et sécher dans un four à une température de 130 °C (voir figure 21)



Figure 21 : Séchage des pièces

❖ **Les 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 en diminuant la taille des bulles et le risque de piqûration.

➤ **Nivelant:**

Cet agent permet d'augmenter le pouvoir nivelant de l'électrolyte c'est-à-dire compensé les irrégularités de surface du substrat. Exemple d'agent nivelant : La coumarine, La thio-urée.

➤ **Brillanteur:**

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

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.

Chapitre III :

« PARTIE PRATIQUE »

Application et influence des paramètres sur le dépôt :

Notre étude est portée sur quatre plaques du laiton d'une surface de 0.5 dm² et 1mm d'épaisseur, préalablement polie, dégraissée et pesées.

I-1-Rendement électrolytique :

Le calcul de rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique et la qualité du traitement de surface. L'intérêt de chimiste est de déterminer les conditions opératoires pour s'approcher le plus près possible de 100%. Les pertes de rendement peuvent avoir divers origines: réaction parasites, présence des impuretés...

Pour pouvoir calculer le rendement, quatre plaques de laiton, de 0,5 dm² de surface, ont été traitées dans différents bains.

❖ Détermination de la masse expérimentale :

Equation I:
$$m_{\text{exp}} = m_T - m_0$$

m_0 : masse avant dépôt

m_T : masse après dépôt

❖ Détermination de la masse théorique :

La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

Equation II:
$$m_{\text{th}} = \frac{I \times t \times M}{n \times F}$$

- 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 96500C/mol.
- M : masse molaire du métal en solution g/mol.

❖ Détermination du rendement :

Equation III :
$$R(\%) = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{the}}} \times 100$$

I-2-Application

a) Plaque n°1, Cuivrage alcalin :

Plaque n°1 est immergée pendant 10 min dans le bain de cuivre alcalin avec un courant de 5A/0,5dm².

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



Donc selon la demi-équation ci-dessus, le nombre d'électrons mis en jeu est n=2

-La masse expérimentale obtenue on appliquant l'équation I :

$$m_{\text{exp}} (1) = 6,0 - 5,8 = 0,2\text{g}$$

-La masse théorique est calculée par l'équation II :

$$m_{\text{th}} = \frac{5 \times 10 \times 60 \times 63,5}{1 \times 96500} = 1,97\text{g}$$

-Le rendement de cette opération est :

$$\mathbf{R (\%) = \frac{0,2}{1,97} \times 100 = 10,15 \%}$$

b) Plaque n°2, Cuivrage acide :

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

-La masse expérimentale obtenue est :

$$m_{\text{exp}} = 6,2 - 5,8 = 0,4 \text{ g}$$

-La masse théorique calculée est :

$$m_{\text{th}} = \frac{20 \times 2 \times 60 \times 63,5}{2 \times 96500} = 0,78\text{g}$$

-Le rendement :

$$\mathbf{R(\%) = \frac{0,4}{0,78} \times 100 = 51,28 \%}$$

c) Plaque n°3, Nickelage :

La plaque n°3 pendant 20 min dans le bain de nickelage avec un courant de 2,5A/0,5dm².

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



Donc selon la demi-équation ci-dessus, le nombre d'électrons mis en jeu est n=2

-La masse expérimentale obtenue est :

$$m_{\text{exp}} = 6,3 - 5,8 = 0,5 \text{ g}$$

-La masse théorique calculée est :

$$m_{\text{th}} = \frac{2,5 \times 20 \times 60 \times 58,7}{2 \times 96500} = 0,91\text{g}$$

-Le rendement :

$$R (\%) = \frac{0,5}{0,91} \times 100 = 54,94 \%$$

d) Plaque n°4, Argentage :

La plaque n°4 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 obtenue selon la réaction suivante :



Donc selon la demi-équation ci-dessus, le nombre d'électrons mis en jeu est n = 1

-La masse expérimentale obtenue est :

$$m_{\text{exp}} = 5,8 - 5,9 = 0,1 \text{ g}$$

-La masse théorique calculée est :

$$m_{\text{th}} = \frac{0,25 \times 20 \times 60 \times 107,9}{1 \times 96500} = 0,33\text{g}$$

-Le rendement :

$$R(\%) = \frac{0,1}{0,33} \times 100 = 30,3 \%$$

Discussion :

D'après les résultats obtenus montrent qu'on a des dépôts avec des rendements insuffisant, ceci est due aux :

- Pertes des ions métalliques au niveau des crochets qui lient les articles à la cathode ;
- L'effet que la concentration de la solution qui diminue pendant l'électrolyse ;
- l'utilisation d'agitation est rare dans la société de SADF ;
- La température et le pH varient au cours du processus du dépôt ;
- Utilisation d'un matériel archaïque ;
- 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. De l'ordre de 10 à 20 A.

Pour améliorer la qualité et le rendement il faut :

- Immerger suffisamment les articles dans le bain de dégraissage.
- Que les solutions soient propres et parfaitement agitées à une température maintenue constante.
- Faire des mesures précises de la masse et du volume des produits.
- Faire des entretiens des bains en respectant les normes exigées.
- Les redresseurs soient automatiques et équipés par des afficheurs électroniques.
- Nettoyer les bains électrolytiques par filtrations en continu au charbon actif.
- Oxyder les impuretés par KMnO_4 et H_2O_2 .
- Démonéraliser l'eau utilisée et la 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 brillantiers, fixateurs et conducteurs.

Conclusion

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