كلية العلوم و التقنيات فاس
ⵜⴰⵙⵉⵍⴰⵍⵜ ⵏ ⵜⵎⴰⵙⵙⴰⵏⵉⵏ ⴷ ⵜⵙⵏⵉⵜⵉⵏ
Faculté des Sciences et Techniques de Fès

جامعة سيدي محمد بن عبد الله
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⵎⵎⴰⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵍⵍⴰⵀ
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah

**Licence Sciences et Techniques (LST)**

# GENIE CHIMIQUE

## PROJET DE FIN D'ETUDES

# Revêtement métallique par voie électrolytique.

**Présenté par :**

- **Mr Riffi Karim Issam**

**Encadré par :**

- **Mr CHNOUNI Khammar (SADF)**
- **Pr HARRACH Ahmed (FST)**

**Soutenu Le 08 Juin 2018 devant le jury composé de:**

- **Pr LAMCHARFI Elhadi**
- **Pr SOUHA Hammou**
- **Pr HARRACH Ahmed**

**Stage effectué à SADF**

**Année Universitaire 2017 / 2018**

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES – SAISS
B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES
☎Ligne Directe : 212 (0)5 35 61 16 86 – Standard : 212 (0)5 35 60 82 14
Site web : http://www.fst-usmba.ac.ma

# REMERCIEMENTS

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

Mes vifs remerciements vont à mon encadrant **Pr. HARRACH Ahmed** de l’FST pour le suivi continuel 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.

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.

Ma profonde et vive reconnaissance s’adresse aux membres de jury: Pr. **SOUHA Hammou** et Pr. **LAMCHARFI Elhadi** 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

**Chapitre I Présentation de la société** ....................................................................4

I- Entreprise et son contexte ....................................................................................3

I.1- Localisation et coordonnées ..............................................................................3

I.2- Historique ............................................................................................................3

I.3- Clients de la société............................................................................................3

I.4- Structure..............................................................................................................4

II- Procédé de fabrication .........................................................................................5

II.1- Matière première ................................................................................................5

II.- Chaine de production. ........................................................................................5

II.2.1- modélisation. ....................................................................................................5

II.2.2- découpage.. .......................................................................................................5

II.2.3- Gravure..............................................................................................................6

II.2.4- Repoussage. ......................................................................................................6

II.2.5- Fonderie. ...........................................................................................................7

II.2.6- Limage. .............................................................................................................7

II.2.7- soudure. ............................................................................................................8

II.2.8- Décapage...........................................................................................................8

II.2.9- Polissage............................................................................................................8

II.2.10- Ravivage ..........................................................................................................9

II.2.11- contrôle de qualité ...........................................................................................9

II.2.12- traitement de surface. .....................................................................................9

II.2.13- Emballage ......................................................................................................10

**Chapitre II L'électrolyse** .........................................................................................**11**

I.1- Définitions ...........................................................................................................12

I.2- L'équation de Nernst...........................................................................................13

**Chapitre III Partie Expérimentale** ..........................................................................**15**

I - Les différents bains utilisés par la société ..........................................................16

I.1- dégraissage ..........................................................................................................17

I.1- Cuivrage ..............................................................................................................20

I.1- Nickelage.............................................................................................................24

I.1- Argenture.............................................................................................................26

I.1- Rinçage ..... 28
I.1- Séchage ..... 29
II.- Les facteurs influençant un dépôt électrolytique ..... 29
II.1- La densité de courant ..... 29
II.2- Température ..... 29
II.3- L'agitation ..... 30
II.4- Concentration de l'électrolyte ..... 30
II.5- Les additifs ..... 30
II.6- Agent mouillant ..... 30
II.7- Nivelant ..... 30
III.- Le rendement électrolytique ..... 30
Conclusion ..... 34

# Introduction

Les traitements de surfaces recouvrent l'ensemble des opérations ayant pour but de modifier les caractéristiques superficielles des matériaux afin de leurs conférer des propriétés spécifiques telles que la résistance à la corrosion, la dureté, la conductibilité et l'amélioration de leur aspect.

Le dépôt des métaux comprend deux types :

- Dépôt par voie sèche :
  - Dépôt physique en phase vapeur (PVD)
  - Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

- Dépôt par voie Humide :
  - Dépôt électrolytique
  - Dépôt Chimique

Dans la société des artisans dinandiers de Fès, on utilise le traitement de surface par voie électrolytique. Cette société utilise le laiton comme métal de base pour des raisons économique, ainsi que sa malléabilité qui facilite son utilisation.

La première partie de ce rapport permet de présenter la société, la matière première utilisée ainsi que la chaine de production qui explique toutes les procédures de fabrication d'une pièce.

La seconde partie montre les différents procédés d'électrolyse (cuivrage alcalin, cuivrage acide, nickelage et argenture), et le calcul de la masse déposée sur les plaques en laiton afin de déduire le rendement pour chacune des plaques.

# *Chapitre I :*

# *Présentation de la société.*

# Chapitre I [Présentation de la société]

### *I-Entreprise et son contexte*

La spécialité de ***la Société d'Artisans Et Dinandiers De Fès*** c'est la fabrication des produits artisanaux de bonne qualité qui représente la culture d'ancienne médina de ***Fès***.

### *I.1- Localisation et coordonnées*

Les coordonnées de la société des artisans dinandiers de Fès sont les suivantes :

**Adresse : 47 Lotissement Industriel Ben souda Fès Maroc.**
**TEL : 0535655143**
**Email : sadf_fes@yahoo.fr**

### *I.2- Historique*

La création de SADF remonte en 1982, en effet, un groupe de maitre artisan avait mis en place une unité de production renfermant tout le processus de fabrication, cela leur permettraient 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 luminaire, tables, tabourets, miroirs ou autre types.

### *I.3- Clients de la société :*

L'activité de la société des artisans dinandiers de Fès représente le Maroc dans le monde arabe et européen, parmi ses clients on cite :

- *Clients nationaux : Etablissement étatique, Palais Royaux*
- *Clients internationaux : Emirat Arabie(Dubaï), Arabie Saoudite,…*

### *I.4- structure.*

La société des artisans dinandiers de Fès emploi 180 personnes avec 16.5 % de femmes et 83,5 % des hommes.

L'organigramme de la société SADF est représenté par la figure 1,

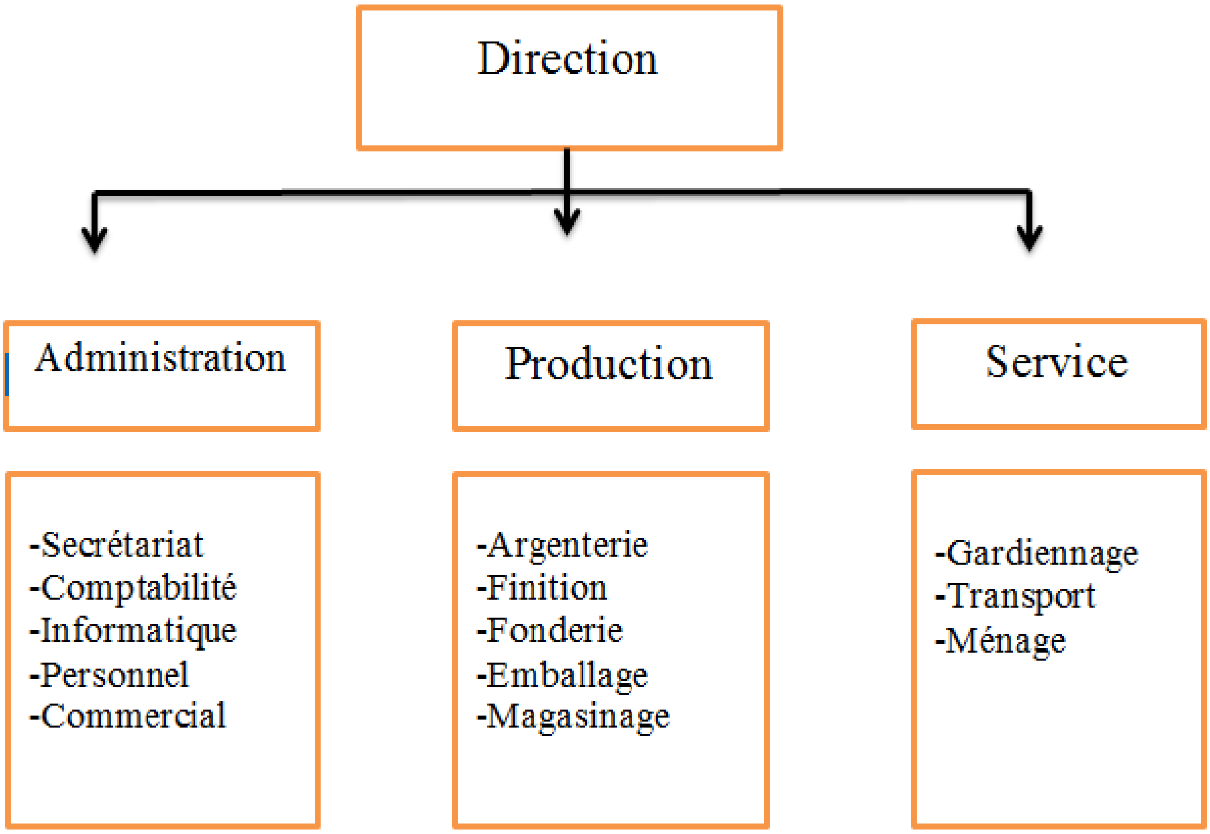



**Fig1 :** Organigramme de la société.

## *II- Procédé de fabrication :*

### *II.1- Matière première :*

Les laitons sont des alliages jaunes très ductiles et malléables composés essentiellement de Zinc et Cuivre aux proportions variables.

Selon les propriétés visées ils peuvent aujourd'hui contenir d'autres éléments d'addition comme le plomb, l'étain, le nickel, le chrome, dans des proportions très modérées.

**Les propriétés du laiton :**

- 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.

### *II.2- Chaine de production :*

La chaîne de production est l'ensemble des opérations de fabrication nécessaires à la réalisation d'un article, dès la matière premières jusqu'à la mise sur le marché.

Les opérations de fabrication de la SADF sont les suivantes :

#### *II.2.1- modélisation :*

Cette opération consiste à élaborer un modèle sur un papier par un groupe de modélistes spécialisés sous forme d'exemplaire. Avant la fabrication d'un article, le modèle passe par la chaine de production où il sera suivi par plusieurs maitres dont ils peuvent exiger des modifications si nécessaire.

#### *II.2.2- découpage*

Les modèles tracés sur des plaques du laiton sont découpés par deux méthodes :

- découpage manuel

- découpage électrique par machine.

### *II.2.3- Gravure*

La gravure se fait à la main ou à la machine. C'est une technique qui désigne l'ensemble des procédés qui permettent la réalisation de dessins à partir d'une matrice gravée en creux (pour les plaques des métaux) ou en relief (pour les plaques de bois). La gravure repose sur la compétence des maitres artisans qui exécutent des motifs décoratifs dessinés sur les surfaces de plaque de laiton. Ces motifs présentent la beauté et l'originalité des produits artisanaux marocains.

**Image 1** : Gravure manuel.

### *II.2.4- Repoussage :*

Cette technique consiste à donner une forme quelconque à chaque pièce produite à partir d'un disque de tôle.

**Image 2 :** procédé de repoussage.

### *II.2.5- Fonderie :*

La fonderie consiste à couler un métal ou un alliage liquide dans un moule pour produire un article désiré à partir des chutes des alliages du laiton provenant des différentes étapes de fabrication dont le but de limiter les pertes.

**Image 3 :** les chutes du laiton

**Image 4 :** le fendage des chutes

### *II.2.6- Limage:*

C'est une opération destinée à donner une forme précise à une pièce provenant de la fonderie qui contient des irrégularités nécessitant la correction.

**Image 5 :** Limage manuel.

### *II.2.7- soudure :*

C'est une opération d'assemblage des pièces en utilisant l'étain.

### *II.2.8- Décapage :*

La fonction principale de cette opération concerne l'élimination d'une couche d'oxydes superficiels et l'élimination de revêtements anciens, qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (démétallisassions sélective). Ce procédé peut être réalisé par des acides concentrés (acide nitrique ou acide sulfurique).

### *II.2.9- Polissage :*

Cette opération consiste à rendre les articles lisses et éventuellement brillants. Ce procédé est effectué par des brosses montées sur des machines tournantes à grande vitesse.

### *II.2.10- 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.

### *II.2.11- contrôle de qualité :*

Cette opération consiste à contrôler la qualité des articles fabriqués par des spécialistes.

**Image 6 :** Contrôle de qualité

### *II.2.12- traitement de surface :*

L'électrolyse est le procédé de traitement de surface utilisé par la société, son principe consiste à déposer une couche de métal sur une pièce.

### *II.2.13- Emballage :*

On utilise un emballage spécifique (papier blanc fin, sac en plastique, cartons…) pour protéger ces articles contre les chocs et poussières lors du transport.

**Image 7 :** Emballage en papier et en plastique.

# *Chapitre II :*
# *L'électrolyse.*

# Chapitre II [l'électrolyse]

## I.1 - Définitions.

L'**électrolyse** met en jeu deux couples redox. Il les fait réagir dans le sens contraire de la réaction naturelle au moyen d'un courant électrique qui apporte l'énergie nécessaire à la réaction.

L'électrolyse est un dispositif constituant un générateur et un récipient contenant une solution ionique dans la quelle plongent deux électrodes.

Les électrodes se polarisent dès que le courant passe entre les électrodes:

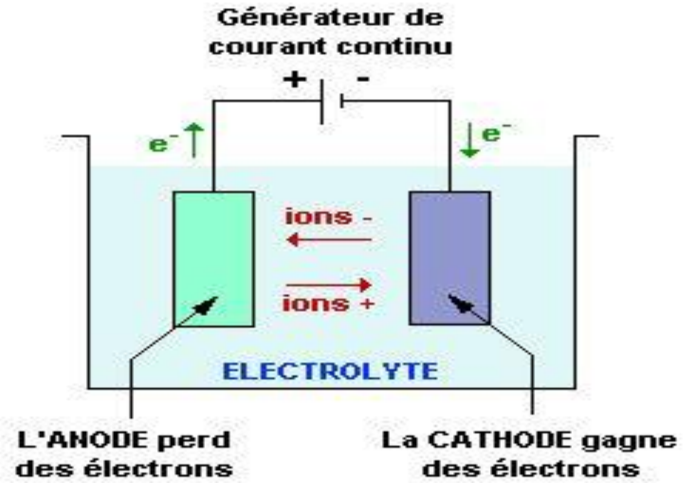
- L'**anode** est l'électrode par laquelle le courant arrive dans le système. Les électrons en sortent donc. Il y a oxydation du réducteur. Elle est reliée au pôle positif du générateur.
- La **cathode** est l'électrode par laquelle sort le courant. Il s'y produit une réduction. Elle est reliée au pôle négatif du générateur.

Contrairement aux piles, le dispositif d'électrolyse n'est pas polarisé par les couples redox mais bien par le générateur branché à ses bornes.

L'**électrolyte** est le milieu conducteur, la solution ionique dans laquelle baignent les anions et les cations.

Les **anions** de l'électrolyte **migrent** vers l'électrode reliée au **pôle positif** ( l'anode) et y subissent parfois une réaction d'oxydation.

Les **cations** de l'électrolyte **migrent** vers l'électrode reliée au **pôle négatif** ( c'est à dire la cathode) où ils peuvent subir une réduction.




**I.2- L'équation de Nernst**

**Anode : oxydation** Red1 $\longrightarrow$ Ox1 + ne$^-$

Cathode : réduction Ox2 + ne$^-$ $\longrightarrow$ Red2

La réaction globale de l'électrolyse est Red1+ Red2 $\rightleftharpoons$ Ox1 + Ox2

L'**équation de Nernst** permet de calculer le potentiel d'un couple rédox.

Soit la demi-pile : aOx + ne$^-$ $\rightleftharpoons$ bRed
L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[ox]^a}{[Red]^b}$$

Avec :

1. E : le potentiel en Volt
2. E°: le potentiel standard en Volt
3. R : constante des gaz parfaits - ***R* = 8,3145 J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$**
4. T : la température en Kelvin (K)
5. F : la constante de Faraday = 96 485 C.mol$^{-1}$
6. N : le nombre d'électron échangés

Rappel mathématique : fonction logarithme de base a :

$$Ln\frac{[Ox]}{[red]} = \log\frac{[Ox]}{[red]} \times \ln 10$$

On en déduit le terme (RT/F).ln10 = 0.059

**Equation de Nernst dans les conditions standard**

L'équation de Nernst s'écrit dans les conditions standard (P= 1atm, T° = 25°C)

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n}\log\frac{[ox]^a}{[Red]^b}$$

A savoir :

1. Pour les corps pur solide, la concentration est remplacée par « 1 »
2. La relation de Nernst est issue du calcul de l'enthalpie libre du système $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Exemples :

$$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu \rightarrow E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{1}\log\frac{[Cu^{2+}]}{1}$$

$$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} \rightarrow E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{Mn^{2+}}$$

# *Chapitre III :*

# *Partie Expérimentale*

## *Généralités :*

La société (SADF) utilise la technique d'électrodéposition électrochimique pour déposer des métaux nobles (cuivre, Argent, or…) sur des pièces artisanaux et décoratifs, car elle est moins coûteuse et peut être appliquée sur des substrats de géométrie complexe. Ce dépôt est basé sur le principe d'électrolyse. Il se réalise à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des additifs visant à améliorer la qualité du revêtement réalisé.

La vitesse de dépôt est liée à la densité du courant circulant dans la cellule d'électrolyse. La pièce à revêtir constitue la cathode et l'anode pouvant être une plaque du métal de même nature que le métal à déposer (anode soluble) ou un matériau inerte (anode insoluble).

### 1) *Equipement des bains à la société SADF*

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

- **Cuves :** doivent être revêtus intérieurement de caoutchouc de PVC et en acier.
- **Chauffage :** les cuves doivent être équipées d'un système de chauffage, avec régulation thermostatique.
- **Générateur :** le redresseur (générateur) est la source d'énergie électrique qui sera transformée en énergie chimique lors d'électrolyse.
- **Les électrodes :** on utilise des électrodes métalliques de première espèce « c'est le cas où une électrode métallique en contact avec son ion en solution ». Le choix des électrodes est réparti selon les bains. Dans certains cas on peut utiliser des électrodes en inox ou fer.

- **Système d'Agitation :** l'agitation permet d'assurer une meilleure dispersion et homogénéisation des ions dans le bain. L'agitation peut être mécanique où par barbotage de l'air.
- **Système de Filtration :** une filtration en continu de l'électrolyte sur charbon actif est préconisée (le charbon actif doit être renouvelé fréquemment) afin d'obtenir une couche de métal propre et lisse déposé sur l'article.

## *I - Les différents bains utilisés par la société*

### *I.1- dégraissage*

Le rôle de cette opération est primordial, c'est elle qui va conditionner la qualité du traitement final. L'opération de dégraissage est essentielle pour rendre la surface physiquement propre des poussières et des graisses. Elle s'effectue dans un bain électrolytique. Il existe deux modes de dégraissage :

**a- Dégraissage chimique :**

Ce type de dégraissage utilise des produits chimiques pour nettoyer l'aspect extérieur de la pièce.

Il met en jeu la présence **d'une base alcaline.** La forte Alcalinité exerce un effet saponifiant, ainsi la présence **des tensio-actifs** organiques complexes qui sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire.

Le mécanisme de dégraissage chimique est constitué de deux phénomènes principaux :

- Saponification :

C'est l'action de la soude caustique sur des triglycérides (huile, graisse) pour donner un sel (Savon) et du glycérol, c'est la décomposition de la couche graisseuse saponifiable et sa transformation en savon.

$$(RCOO)_3C_3H_5 + 3NaOH \longrightarrow 3RCOONa + C_3H_5(OH)_3$$

acide gras    base    sel d'acide gras (savon)    glycérine

avec $R$ = chaîne carbonée

- Détergence :

Dans cette étape, les tensio-actifs sont des composée qui permettent la dispersion des corps gras dans l'eau ce qui aboutit à la formation des micelles. Chaque tensio-actifs constitue de deux parties : partie hydrophile reste en contact avec l'eau de solution et partie lipophile se fixe facilement sur les graisses.

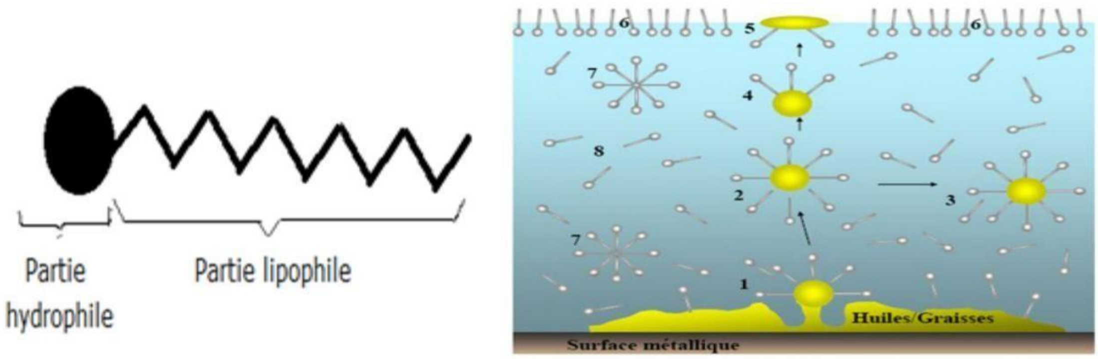



**Fig 2 :** mécanisme de détergence.

**b- Dégraissage électrochimique :**

Le principe de dégraissage électrochimique est le même que le dégraissage chimique, on opère par les mêmes produits sauf dans ce cas on ajoute un générateur qui va délivrer un courant électrique continu à la solution à travers des électrodes.

Dans la société, on utilise le dégraissage électrolytique dont la composition est la suivante :

| Composition | Conditions de travail |
|---|---|
| • Cyanure de sodium (NaCN)<br>• Soude caustique (NaOH)<br>• Carbonate de sodium ($Na_2CO_3$)<br>• Phosphate trisodique ($Na_3PO_4$) | • Température : ambiante<br>• Temps de traitement : 5-10 min<br>• La densité du courant : 3-10 A/dm$^2$<br>• pH : 12<br>• degré baumé : 15-17 ° |

**Tableau 1 :** Mode opératoire de dégraissage.

Remarque : 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.

**La soude caustique NaOH** : C'est la matière première la plus utilisée pour apporter de l'alcalinité. Elle apporte une réserve d'alcalinité permettant la neutralisation des acides gras et leur saponification.

**Carbonate de sodium $Na_2CO_3$ :** Il est utilisé comme détergent d'une part pour son alcalinité et d'autre part facilite la filtration.

**Phosphate tri-sodique $Na_3PO_4$ :** il possède un excellent pouvoir dispersant et il améliore le rinçage des détergents en général ainsi qu'il est un très bon agent tampon.

**<u>Image 8 :</u>** <u>Bain de dégraissage</u>.

Les réactions qui se produisent dans la solution sont :

- **<u>A l'anode :</u>**

$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$

- **<u>A la cathode :</u>**

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

Les bulles d'hydrogènes dégagées au niveau de la cathode permettent de détacher les salissures qui se trouvent à la surface de la pièce.

### *I.2- Cuivrage :*

Le cuivrage est une opération de revêtement de la surface des pièces par une couche du cuivre. Il existe deux bains de cuivrage dans la société. Leurs compositions, leur rendement cathodique, sont différents où l'un est acide et l'autre est alcalin.

- Cuivrage en solution alcaline.
- Cuivrage en solution acide.

**a- Cuivrage alcalin :**

Dans ce bain le cuivre se trouve sous forme monovalente Cu(I).

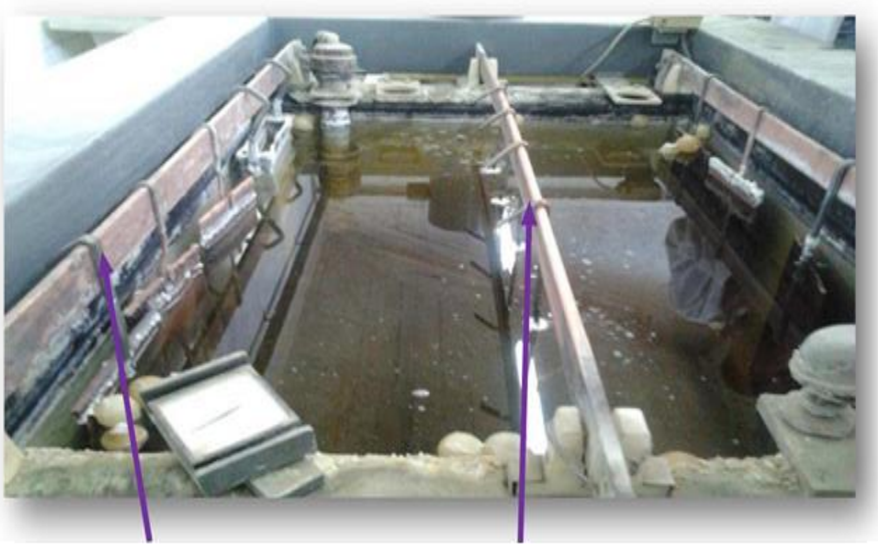
La composition du bain et les conditions du travail sont représentées dans le tableau 2 suivant :

| Composition | Conditions de travail |
|---|---|
| - Cyanure de Cuivre CuCN.<br>- Cyanure de sodium NaCN.<br>- La soude caustique NaOH.<br>- Additifs : brillanteur, base, agent mouillant.<br>- Anodes en cuivre.<br>- Eau déminéralisée. | - Température : 35 à 40°C<br>- Temps de travail : 2 à 5 min<br>- pH : 11°<br>- Degré baumé : 14<br>- Densité de courant : 0.5 à 3 A/ $dm^2$<br>- Filtration par charbon actif |

**Tableau 2 :** mode opératoire du cuivrage alcalin.

Le cyanure libre a plusieurs rôles : permet de complexer et stabiliser le cuivre I complexé. Il permet d'obtenir un dépôt de bonne qualité et une bonne adhérence.

Dans le bain de cuivrage alcalin, la pièce à cuivrer est reliée à la cathode (siège de la réduction), l'anode sera en cuivre pur. Avant de faire le traitement des pièces définitives, il faudra faire des essais sur une plaque en laiton pour vérifier la texture de dépôt. Il est indispensable d'agiter en permanence le bain de cuivrage pour avoir une répartition uniforme du dépôt.



Anode en cuivre la pièce à cuivrer (cathode)

**Image 9 :** bain de cuivrage alcalin.

Les réactions qui se produisent dans le bain sont :

- **A l'anode (oxydation):**

$$Cu + 2\,CN^- \longrightarrow Cu(CN)_2^- + 1e^-$$

$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$

- **A la cathode :**

$$Cu(CN)_2^- + 1e^- \longrightarrow Cu + 2\,CN^-$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$$

**b- Cuivrage acide :**

La composition de bain et les conditions de travail sont représentés dans le tableau suivant :

| Composition | Conditions de travail |
| --- | --- |
| - Sulfate de cuivre ($CuSO_4$)<br>- Acide sulfurique ($H_2SO_4$)<br>- Les additifs : brillanteur, agent mouillant, nivelant…<br>- Anodes en cuivre avec une portion de phosphore.<br>- Eau déminéralisée | - Température : Ambiante<br>- Temps de travail : 15 à 20 min<br>- pH ≤4,5.<br>- Degré baumé : 19 à 25°<br>- Densité de courant : 2 A/ $dm^2$<br>- Filtration par charbon actif |

**Tableau 3** : mode opératoire du cuivrage acide.

Dans ce bain, l'anode est constituée d'une plaque de cuivre avec une portion de phosphore. Il donne un aspect beaucoup plus décoratif car la présence de phosphore favorise la formation des grains très fins et de ce fait, il influence favorablement la qualité de dépôt.

L'acide sulfurique est indispensable pour la qualité du dépôt, il accroit la conductivité de l'électrolyte par libération des protons $H^+$ et pour acidifier le bain ( $pH<4.5$).

**Image 10 :** bain de cuivrage acide.

Les réactions qui se produisent dans ce bain sont :

- **A l'anode :**

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$$

- **A la cathode :**

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

***Remarque:***

On observe un précipité bleu au bord des plaques provient de précipitation de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ lorsque le pH du milieu devient très basique au voisinage de l'électrode à cause de dégagement d'oxygène (consommation des ions $H^+$.

### *I.3- Nickelage :*

Le nickel se caractérise par sa haute résistance à l'usure et son pouvoir lubrifiant. Pour réaliser en général un dépôt d'argent sur un acier, il faut d'abord cuivrer et nickeler la pièce auparavant. l'argent se dépose facilement sur le nickel.

Le nickelage s'effectue en fixant toutes les pièces à traités sur la barre cathodique au milieu. L'anode est constituée d'une grosse plaque métallique en nickel pour récompenser les pertes des ions $Ni^{2+}$ déposés.

La composition et les conditions de travail utilisé chez SADF sont représentés dans le tableau suivant :

| Composition | Conditions de travail |
|---|---|
| - Sulfate de nickel ($NiSO_4$).<br>- Chlorure de nickel ($NiCl_2$).<br>- Acide borique ($H_3BO_3$).<br>- Additifs : brillanteur, Mouillant, Nivelant, purificateur.<br>- Anodes en nickel. | - Température : 60°C à 70°C.<br>- Temps de traitement : 10 à 15 min<br>- pH : 3.8 à 5<br>- Degré baumé : 25 à 30.<br>- Densité de courant : 3 à 5 $A/dm^2$.<br>- Filtration par charbon actif. |

**Tableau 4 :** mode opératoire du nickelage.

La source principale d'ions nickel est le sulfate de nickel (grande quantité) et une faible quantité de chlorure de nickel qui fournit des ions de chlorure responsable de l'amélioration de la qualité de dépôt.

L'acide borique joue un rôle de niveleur du pH, et contribue à l'amélioration de la ductilité en diminuant la surtension de dégagement d'hydrogène.

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'électrolyse.

**Image 11** : bain du Nickelage.

Les réactions qui se produisent dans ce bain sont :

- **A l'anode :**

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$$

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e-$$

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e-$$

À pH= 4.5 le chlore n'est pas stable se dismute en $ClO^-$ et $Cl^-$

L'oxydation du Cl- est : $2Cl^- + H_2O \longrightarrow ClO^- + 2H^+ + 2e-$

- **A la cathode :**

$$Ni^{2+} + 2e- \longrightarrow Ni$$
$$2H^+ + 2e- \longrightarrow H_2$$

Remarque:

- ❖ Dans le Bain on observe la formation d'un précipité vert clair $Ni(OH)_2$ lorsque le courant d'électrolyse est assez fort rendant le pH de la solution basique au voisinage de l'électrode ou si la température de l'électrolyse est très bas inférieure à 30 °C.
- ❖ Les boules qui se trouvent à la surface du bain servent à conserver la chaleur et empêcher le dégagement du chlore.

### *I.4- Argenture :*

Les dépôts électrolytiques d'argent sont blancs, tendres, de très bonne soudabilité et de conductibilité thermique et électrique. Ils permettent d'assurer une bonne protection contre la corrosion.

Remarque :

Avant d'argenter une pièce, il faut d'abord passer par un bain de pré argent à faible teneur en argent. Ce bain est utilisé pour déposer une mince couche d'argent à la surface de la pièce pendant quelques secondes avec un courant d'électrolyse très fort (dépôt flash) pour que l'article sera argenté par la suite dans les bonnes conditions et éviter le phénomène d'épitaxies. Pour éviter toute sorte de contamination du bain d'argent où les anodes sont en argent pur, on doit rincer la pièce avant de la plonger dans le bain d'argentage.

La composition du bain d'argenture utilisée par la société est la suivante :

| Composition | Conditions de travail |
|---|---|
| - Cyanure d'argent (30 à 40g/l)<br>- Cyanure de potassium (150 à 170g/l)<br>- Anode d''argent + Anode d'acier inox<br>- Additifs : Brillanteur, Nivelant, Base<br>- Eau déminéralisée | - Température : ambiante<br>-Temps de traitement : 5 à 10min<br>-pH : 12<br>-degré baumé : 26 à 32°<br>-densité de courant : 1,5 à 5A/dm2<br>-filtration par charbon actif<br>-agitation mécanique |

**Tableau 5 :** mode opératoire d'argentage.

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).

**Image 12 :** Bain d'argenture.

Les réactions qui se produisent dans ce bain sont :

- **A l'anode :**

$$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

$$Ag + 2CN^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^- + 1e^-$$

- **<u>A la cathode :</u>**

$$[Ag(CN)_2]^- + 1e^- \longrightarrow Ag + 2CN^-$$

$$2H_2O + 2e- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

### *I.5- Rinçage :*

Après chaque bain de traitement, il faut passer par 3 bains 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.

**<u>Image 13</u>** <u>: les bains de rinçage.</u>

### *I-6) Séchage :*

Les pièces traitées sont rincées puis séchées à des températures allant jusqu'à130°C dans le four

**Image 14 :** four pour sécher les pièces

## *II-Les facteurs influençant un dépôt électrolytique :*

### II.1- La densité de courant :

De point de vue industriel, l'objectif est de déposer le 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 optimiser 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.

### II.2- 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 durant la réaction.

Les températures très élevés sont susceptible de détruire les additifs sensibles.

II.3- 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 uniforme.

- II.4- 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.

II.5- Les additifs :

Les additifs sont des substances ajoutées en petites quantités qui permettent d'améliorer certaines propriétés de surface

II.6- 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.

II.7- Nivelant :

Cet agent permet de compenser les irrégularités de la surface du substrat et de retarder la réduction d'hydrogène (augmenter le surtension d'hydrogène).

**Brillanteur** :

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

### *III-Le rendement électrolytique :*

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité d'un dépôt électrochimique.

L'intérêt du chimiste sera donc de déterminer les différentes conditions opératoires permettant de l'optimiser pour s'approcher le plus près possible de 100% du rendement. Les pertes de rendement peuvent avoir diverses origines : réactions parasites concurrentes.

On a travaillé sur quatre plaques de 0.5 $dm^2$. Chacune des plaques va être immergée dans des bains différents pour avoir le rendement de chaque dépôt.

La masse du métal déposé est calculée par la relation de faraday

La loi de Faraday

$$\mathbf{m(th)} = \frac{\mathbf{I \times t \times M}}{\mathbf{n \times F}}$$

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 Faraday 96500 c/mol

M : masse molaire du métal en solution g/mol

Et le rendement se calcule par la relation suivante :

$$\boldsymbol{R = \frac{m(exp)}{m(th)} \times 100}$$

Avec :

**m(exp) est la diffèrence de la masse pesè avant et après le dèpot :**

$$\mathbf{m(exp)} = \mathbf{m}(\boldsymbol{après\ le\ dépot}) - \mathbf{m}(\boldsymbol{avant\ le\ dépot})$$

### Application :

- **Plaque 1 : Cuivre alcalin.**

  La plaque est immergé pendant 5 min dans le bain de cuivre alcalin avec un courant de 3.125/0,5dm$^2$. Le nombre d'électron est déterminé selon la réaction suivante :

  N = 1 $Cu(CN)_2^-$ + 1e- ⟶ Cu + 2 $CN^-$

$$n = 1; [Cu(CN)_2]^- + 1e^- \longrightarrow Cu + 2\,CN^-$$

- **Plaque 2 : Cuivre acide.**

  La plaque est immergée pendant 20 min dans le bain de cuivre acide avec un courant de 2.75A /0,5 dm$^2$. Le nombre d'électron est déterminé selon la réaction suivante :

$$n = 2 \qquad Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

- **Plaque 3 : Nickel.**

  La plaque est immergé pendant 20 min dans le bain de cuivre alcalin avec un courant de 4.25A/0,5dm2. Le nombre d'électron est déterminé selon la réaction suivante :

$$n = 2 \qquad Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$$

- **Plaque 4 : Argent.**

  La plaque est immergé pendant 20 min dans le bain de cuivre alcalin avec un courant de 1A/0,5dm2. Le nombre d'électron est déterminé selon la réaction suivante :

$$n = 1 \qquad Ag \rightarrow Ag^{+} + 1e^-$$

---

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

*TABLEAU DE RESULTAT*

| Traitement | Masse de la plaque avant dépôt(g) | Masse de la plaque après dépôt(g) | Masse théorique(g) $m = \frac{I.t.M}{n.F}$ | Rendement % |
|---|---|---|---|---|
| **Cuivre alcalin** | **8.039** | **8.439** | **0.616** | **34.74%** |
| **Cuivre acide** | **8.084** | **8.782** | **1.085** | **64.33%** |
| **Nickel** | **8.048** | **8.341** | **1.551** | **18.89%** |
| **Argent** | **7.698** | **8.309** | **1.341** | **45.56%** |

**Interprétation des résultats :**

On obtient des dépôts avec des rendements très faible, ceci due au :

- Pertes des masses métallique déposés sur des crochés qui lies les articles à la cathode.
- L'affichage de la valeur du courant sur l'écran du générateur n'est pas précis.
- Les générateurs sont très anciens
- la concentration de la solution des bains est faible (le baume)
- La température et le pH varient au cours du processus du dépôt.

**Les Solutions :**

- Utiliser un matériel moderne pour contrôler la composition du bain.
- Utiliser des redresseurs bien précis.
- Installer un laboratoire d'analyse qui permettra de Controller la composition du bain et le traité.
- Contrôler les bains au fur et à mesure de l'utilisation par des techniques

Récentes.

# Conclusion

Ce stage effectué au sein de la société SADF m’a permis de voir l’application du procédé D’électrolyse à l’échelle industrielle et de comprendre le phénomène de traitement de surface. Ce stage m’a été très fructueux, il m’a permis de comprendre le fonctionnement de cette Entreprise et de confronter mes connaissances scientifiques et théoriques à la réalité pratique du monde de l’industrie.

Cette expérience au sein de l’entreprise sur les traitements de surface m’a montré que plusieurs facteurs ont une influence sur le dépôt électrolytique tels que : pH de la solution, Température, densité du courant et l’ajout des brillants.

# List Figure

Image 1 : Gravure manuel.

Image 2 : procédé de repoussage.

Image 3 : les chutes du laiton

Image 4 : le fendage des chutes

Image 5 : Limage manuel.

Image 6 : Contrôle de qualité

Image 7 : Emballage en papier et en plastique.

Image 8 : Bain de dégraissage.

Image 9 : bain de cuivrage alcalin.

Image 10 : bain de cuivrage acide.

Image 11 : bain du Nickelage.

Image 12 : Bain d'argenture.

Image 13 : les bains de rinçage.

Image 14 : four pour sécher les pièces

Tableau 1 : Mode opératoire de dégraissage.

Tableau 2 : mode opératoire du cuivrage alcalin.

Tableau 3 : mode opératoire du cuivrage acide.

Tableau 4 : mode opératoire du nickelage.

Tableau 5 : mode opératoire d'argentage.

TABLEAU DE RESULTAT

Fig1 : Organigramme de la société.

## Référence Bibliographique

**https://www.techniques-ingenieur.fr/.../revetements-metalliques-par-voie-electrolytiqu**

**https://s3-eu-west-1.amazonaws.com/assets.../14-revetements_par_voie_humide_2007.pdf**

**https://fr.wikipedia.org/wiki/Traitement_de_surface**

**https://cefracor-ht.u-clermont1.fr/.../8_GT7_CEFRACOR_24_10_2013_Younes%20Bouizi%**

**https://medias.dunod.com/document/9782100598625/Feuilletage.pdf**

**https://bu.umc.edu.dz/theses/gmecanique/DJE4829.pdf**

**https://thesis.univ-biskra.dz/2425/5/Chapitre%2003.pdf**

**https://https://aida.ineris.fr/consultation_document/10679**

**https://www.univ-tebessa.dz/fichiers/univ-batna/CFM2007-0715.pdf**