

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahim - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie de l'environnement

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme de MASTER**

En : génie des procédés

Spécialité : génie des procédés de l'environnement

Par : - Malika Akroum

- Imane Nouasria

Sujet

Analyse par plan d'expérience d'un revêtement métallique d'un alliage Cu Ni sur acier par méthode électrochimique

Soutenu publiquement, le / / , devant le jury composé de :

Mr: Karce Houssam Eddine	MCB	Univ-BBA	Président
Mme : S. Bekri	MCB	Univ-BBA	Examineur
Mr: Abdelfateh Benmakhlouf	MAB	Univ-BBA	Encadreur

Année Universitaire 2022/2023

Remerciement

Tout d'abord en remercie Dieu le tout puissant de nous avoir accordé le courage et la force pour réaliser ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à nos parents pour leurs Encouragements, leurs soutiens tout au long de nos études.

On remercie notre encadreur Mr. benmakhlouf pour sa Disponibilité, son encadrement ainsi que ses conseils et ses Orientations.

Nous remercions également à tous nos Enseignants ont Contribué énormément à notre formation. Ainsi qu'à nos amis et Camarades, en particulier la promotion de génie de l'environnement (2022/2023).

Nous remercions également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Un grand merci pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Malika & Imane

DÉDICACES

En premier lieu je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce travail :

Â mes très chers parents

Pour leur soutien, leur amour et leur encouragement.

A Mes chères sœurs :khaoula ,loubna,sara, malika, farah

Â mon oncle, ma tante, mes cousins et cousines.

Â mes chères amis (es) et particulièrement,

Â mon binôme «**nouasria imane** » qui a partagée avec moi les moments

Difficiles de ce travail.

A tous les enseignants qui ont contribué et qui m'ont aidé à accomplir

Mon cursus universitaire

Et à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

A vous tous merci.

DÉDICACES

En premier lieu je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la
volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce travail :

Â mes très chers parents

Pour leur soutien, leur amour et leur encouragement.

A Mes chères sœurs :

A Mes frères :

Â mon oncle, ma tante, mes cousins et cousines.

Â mes chères amis (es) et particulièrement,

Â mon binôme « » qui a partagée avec moi les moments difficiles de ce
travail.

A tous les enseignants qui ont contribué et qui m'ont aidé à accomplir
mon cursus universitaire

Et à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

A vous tous merci.

Sommaire :

N °	Titre	Page
	Remerciement et dédicaces	
	Sommaire	
	Liste de figures	
	Liste des tableaux	
	Introduction générale	1
<h2>Chapitre I :synthèse bibliographique</h2>		
I.1.	Introduction	3
I.2.	Revêtement	3
I.2.1.	Définition	3
I.2.2.	Les types de revêtement	3
I.2.2.1.	Revêtement non métallique	3
I.2.2.2.	Revêtement métallique	4
a)	Les types des revêtements métallique	4
I.2.3	Mécanismes de revêtement	5
I.2.3.1.	La déposition chimique	5
I.2.3.2.	La déposition par phase gazeuse	6
I.2.3.3	La déposition par projection	6
I.2.3.4	Le dépôt électrolytique	6
I.3.	Traitement de surfaces	8
I.3.1.	Définition de traitement de surface	8
I.3.2	Défèrent types des traitements se surface	9
a)	Le dégraissage	9
b)	Le décapage	9
c)	Rinçage	12
I.4.	Elaboration des revêtement	12
I.4.1.	La corrosion des revêtement	12
I.4.2.	Types de corrosion	13
I.4.3	Les techniques de revêtement	14
I.5.	Traitement électrolytiques	15
I.6.	Les dépôts électrolytiques	15
I.7.	Méthode gravimétrique	16

I.7.1.	Loi de Faraday	16
I.7.2.	Calcul de rendement faradique	17
I.7.3.	Facteur d'un dépôt électrolytique	18
I.8.	Cuivre	18
I.8.1.	Les propriétés de l'élément cuivre	18
I.9	Cuivrage	19
I.10.	Nickel et ses propriétés	20
I.11	Nickelage	20

Chapitre II : Matériels, conditions et techniques expérimentale

II.1.	Matériels et conditions opératoires de nickel	22
II.1.1.	Electrolytes	22
II.1.2.	Cellules de travail(nickelage)	23
II.2.	Matériels et conditions opératoires de cuivrage	24
II.2.1.	Electrolyte	24
II.2.2.	Cellules de travail (cuivrage)	26

Chapitre III : application des plans d'expérience à l'étude de la brillance et la quantité de masse déposée du cuivre

III.1	Facteurs mis en jeux	30
III.2.	Plan d'expérience et matrice de données	30
III.2.1.	Plan d'expérience pour la brillance	31
III.2.1.1.	Modèle mathématique et matrice d'expérience	31
III.2.1.2.	Analyse du modèle et l'interaction entre les facteurs	33
III.2.1.3	Les diagramme de surfaces et de contour	35
III.2.2.	Plan d'expérience pour la densité de masse déposée	36
III.2.2.1	Modèle mathématique et matrice d'expérience	37

Liste des figures et tableau

N°	Titre	Page
Figure I.1	Principe de l'électrolyse	7
Tableau I.1	Exemple des principaux traitements et leurs utilisations	9
Figure I.2	les types de corrosions	14
Figure I.3	Classification des procédés de traitement de surface	14
Figure I.4	Principe de l'électrolyse	16
Figure II.1	photographie de la cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytique (nickelage)	23
Figure II.2	Dépôt de nickel brillant (sds ;glycérol ;formaldéhyde)	24
Figure II.3	photographie de la cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytique (cuivrage)	26
Figure II.4	Organigramme de l'organisation des opérations au cours de l'expérience	27
Figure II.5	Echantillons avant et après cuivrage	
Figure III.1	Représentation géométrique du plan 2^2	29
Figure III.2	dépendance entre R réelle et R prédite.	31
Figure III.3	Effet des facteur principaux et leur interactions	31
Figure III.4	Diagramme des effet principaux sur la brillance	32
Figure III.5	Diagrammes d'interaction pour R	32
Figure III.6	Diagrammes de surface et graphiques de conteur pour R	33
Figure III.7	Représentation géométrique du plan 2^2	35
Figure III.8	Effet des facteurs principaux et leur interactions	36
Figure III.9	Diagramme de effets principaux sur la brillance	36
Figure III.10	Diagrammes d'interaction pour R	37
Figure III.11	Diagrammes de surface et graphiques de contour pour D	38

Introduction générale

Introduction générale

Dans l'industrie à travers tout le monde, les matériaux métalliques sont largement utilisés, et surtout les aciers. Une des inconvénients de ces derniers est ce qu'ils sont sensibles aux différents types de corrosions (uniforme, galvanique, par piqûres, intergranulaire). Ce phénomène néfaste sur les propriétés des surfaces à encourager les sociétés pour investir sur les méthodes de traitement de surface. La lutte contre la corrosion des matériaux et des structure repose sur la réalisation des traitements de surfaces. Ces dernières années l'électrodéposition est de plus en plus utilisée à cause de ces avantages prometteurs. A par sa simplicité, elle est plus économique de point de vue matériaux et équipement, elle permet de réaliser de grandes surfaces de formes géométrique complexes.

L'électrodéposition est une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur des substrats a été largement étudiée [1, 2]

Dans le cas général, on utilise les traitements de surfaces pour influencer les propriétés des matériaux de base. Soit par l'amélioration de l'aspect décoratif, par l'augmentation de la tenue à la corrosion, à l'usure et pour l'amélioration des propriétés mécanique physiques chimique. La technique du revêtement électrolytique consiste à déposer une ou plusieurs couches métalliques par voie électrolytique sur un substrat conducteur. Ce substrat est composé d'un ou de plusieurs métaux. La procédure est appelée l'électrodéposition des métaux [3,4]

Ainsi, notre mémoire sera divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les revêtements métalliques ; les traitements de surface et les propriétés de cuivre et nickel.

Le mode opératoire et les conditions expérimentales sont regroupés dans un deuxième chapitre, où nous avons exposé le mode opératoire en bref et avec des schémas explicatifs...

Dans le dernier chapitre, nous avons exposé nos résultats obtenus, nous avons fait l'analyse de des données obtenues soit la brillance ou la quantité de la matière déposée en se servant de la technique des plans d'expérience.

Enfin ce mémoire sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1.Introduction :

Parmi les moyens de protection anticorrosion des aciers, la modification de l'interface métal-solution par élaboration d'un revêtement protecteur métallique, a souvent été et reste encore une solution retenue pour de nombreuses applications. Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physicochimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion (8) . L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas la porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique [5]

Les deux métaux choisis pour notre étude sont le cuivre (**Cu**) et le nickel (**Ni**) .

I.2.Revêtements :

I.2.1. Définition :

Toute couche métallique, organique ou minérale déposée sur une surface par un procédé de recouvrement. C'est consiste à couvrir le métal, avec une couche mince métallique ou non métallique, pour isole ce métal de l'environnement.

Ces revêtements nécessitent tous une préparation de la surface du métal à protéger pour avoir une bonne adhérence. La surface du matériau d'apport doit être assez homogène et continue. Les revêtements des métaux visent à améliorer l'aspect des pièces métalliques, à les protéger contre la corrosion ou à modifier leurs caractéristiques physiques Comme ils constituent un passage obligé à la fin du processus de production de toute pièce métallique [6]

I.2.2. Les types de revêtements :

I.2.2.1. Revêtement non métallique (organique) :

Le revêtement organique est fabriqué à base de peinture (d'autres revêtements organiques). Le principal avantage de ce type de revêtement demeure dans sa durabilité. Il s'applique sur divers substrats notamment l'acier au carbone, l'acier inoxydable, l'acier au silicium et l'aluminium.

C'est l'un des plus utilisés au monde. Il est principalement composé de matériaux polymères ainsi que de pigments qui donnent la couleur au revêtement [7]

I.2.2.2. Revêtement métallique

Terme général désignant toute couche de métal sur une surface obtenue par un procédé recouvrement, tel que la surface du métal d'apport soit assez homogène et les modifications du matériau de base à l'interface négligeable pour que la qualité de la couche soit définie par son épaisseur[7]

a) Les types de revêtements métalliques :

- **Revêtements par voie chimique :**

Dépôts chimiques et dépôts par déplacement : Le milieu de dépôt est une solution aqueuse, dans laquelle intervient une réduction chimique du métal. Les dépôts chimiques les plus courants sont le cuivrage utilisé par exemple en blindage électromagnétique, le nickelage (nickel phosphore éventuellement durci par un traitement thermique après dépôt, jusqu'à 700 HV) très utilisé comme revêtements conjuguant résistance à la corrosion et propriétés tribologiques.

Tous les substrats peuvent être revêtus après éventuellement une phase d'activation spéciale pour les matériaux non conducteurs. La température de traitement est $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La vitesse de dépôt est faible mais les dépôts sont très uniformes (insensibles aux effets de pointe).[9]

- **Revêtements par voie électrochimiques**

Du point de vue corrosion, un revêtement, quelle que soit sa nature, constitue une barrière entre les facteurs agressifs extérieurs et le substrat.

Tout métal plongé dans une solution, prend un potentiel par rapport à ce milieu. Ce potentiel dépend éventuellement du métal lui-même, de la nature et de la concentration de l'électrolyte, de la température. .. Ce potentiel est mesurable par rapport à une électrode de référence. Suivant leur potentiel de dissolution ou de corrosion, les métaux et alliages sont classés en série galvanique pour une solution donnée [9]

Selon la position relative occupée par le métal protecteur par rapport au substrat considéré, on distingue deux types de revêtements :

- **Revêtements anodiques**

Dans la solution étudiée, le potentiel du substrat est supérieur au potentiel du matériau protecteur. Ce dernier est donc moins noble. Le dépôt fonctionne en électrode sacrificielle. Le principe de cette protection.

deux métaux sont au potentiel mixte Fin, pour lequel la somme algébrique des intensités

anodiques et des intensités cathodiques est nulle. A ce potentiel, le métal moins noble se corrode en assurant la protection cathodique du le métal plus noble. Cette protection est assurée même en cas de discontinuité du revêtement (épaisseur trop faible, fissures, porosités. . .) . Cependant la durée de protection est limitée, elle est directement reliée à la durée de vie du revêtement, c'est-à-dire à son épaisseur. En conséquence la continuité et la non-porosité d'un dépôt anodique présentent assez peu d'intérêt. Par contre l'épaisseur est beaucoup plus importante .[5]

- **Revêtements cathodiques :**

Le métal constituant le dépôt est plus noble que le substrat, c'est l'exemple du nickel sur acier . Dans ce type de dépôt l'existence de fissures pénétrant jusqu'au substrat, entraîne la formation d'une pile où le substrat joue le rôle d'anode et est attaqué. Le dépôt protège donc le substrat tant qu'il n'y a pas de défauts, et la qualité d'un revêtement cathodique (absence de défaut et porosité) est un facteur essentiel. La durée de protection est illimitée dans la mesure où le revêtement n'est pas attaqué et ne subit pas de détérioration d'ordre mécanique . En présence de discontinuités de la couche protectrice, le rapport de surface anode/cathode sera un facteur défavorable et peut entraîner une vitesse de corrosion locale très importante de l'anode, d'où un décollement rapide du revêtement. La mesure de l'épaisseur est importante, mais les contrôles de continuité et d'homogénéité de la couche sont impératifs.[5]

1)

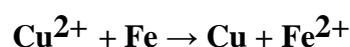
I.2.3. Mécanismes de revêtements :

I.2.3.1. La déposition chimique :

Elle sert à recouvrir les substrats en acier, comme elle trouve de nombreuses applications en électronique pour la déposition du cuivre .C'est une réaction de corrosion l'inverse on réduit les ions métalliques dans l'électrolyse à l'aide d'un réducteur .Cette technique s'applique aux substrats isolants comme les polymères [9]

- La réaction avec la surface du matériau à recouvrir (déposition du Cu sur le substrat en Fe):

-



- La réaction avec un autre corps (réduction des ions Ni²⁺ avec l'ion hypophosphite) :



I.2.3.2. La déposition par phase gazeuse (P.V.D, C.V.D)

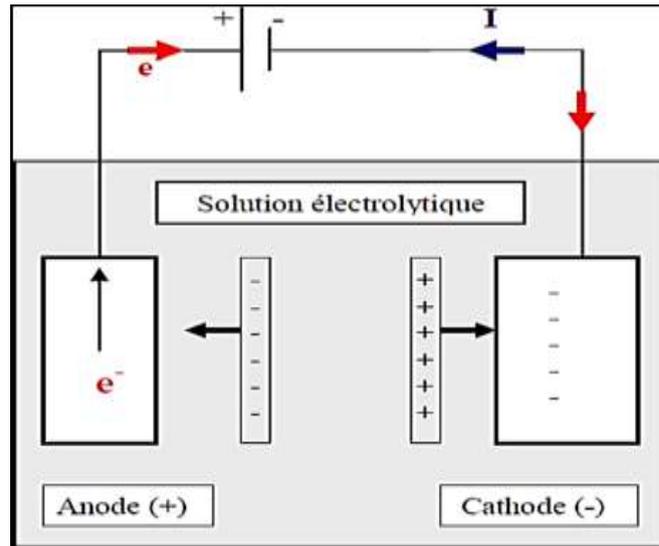
Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD : Physical Vapour Déposit), soit par voie chimique (dépôt CVD : Chemical Vapour Déposit) .[8]

I.2.3.3. La déposition par projection (métallisation à chaud)

Le matériau sous forme poudre, fil, ou cordon, est fondu au chalumeau ou à l'arc et projeté sous forme des gouttelettes très fines sur le substrat à l'aide d'un pistolet où il se solidifie rapidement. La méthode permet d'obtenir un peu de temps des couches épaisses de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres mais souvent poreuses de plus les pertes résultent de la pulvérisation peuvent être importante. Cette méthode est un emploi assez simple, elle peut utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre .[8]

I.2.3.4. Le dépôt électrolytique

Le dépôt métallique électrolytique est réalisé sur une cathode, à partir d'un électrolyte contenant selon les cas, outre les ions Mn^+ dont on veut déposer le métal M, des agents complexant, des agents tampons , des sels inertes ou des additifs organiques pour améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence, etc.) du revêtement réalisé. La vitesse du dépôt est lié directement à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode et l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte (platine ou carbone). Ce dernier cas, nécessite la régénération périodique de la solution. Un grand nombre de métaux se prêtent à l'électrodéposition : Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, de même des alliages par Co-déposition de deux ou plusieurs métaux: Sn-Ni, Zn-Fe, Au-Cu, Cu-Zn-Sn, etc. .[8]



FigureI.1 : Principe de l'électrolyse

Les mécanismes de réaction de surface se font par :

- Adhésion associée éventuellement à une croissance par épitaxie (cas de tous les dépôts métalliques).
- Fusion-soudage (rechargement).
- Refusions par arc ou faisceau haute énergie.
- Transfert physico-chimique, 1ère étape des traitements thermo-chimiques.
- Diffusion thermique seconde étape des traitements thermo-chimiques répondant aux lois de Fick.
- Transformation structurale par voie thermique (durcissement par trempe superficielle après chauffage par induction, laser ou faisceau d'électrons).
- Transformation structurale par voie mécanique (galetage, choc laser, grenailage de précontrainte).
- Conversion chimique (phosphatation, oxydation, sulfuration, nitruration. . .).
- Implantation ionique via un canon à ions.
- Plaquage (utilisé principalement en bijouterie).[9]

I.3.Traitements de surfaces :

I.3.1. Définition de traitement de surfaces :

Les « Traitements de surface » sont l'ensemble de différents procédés réalisés à la surface d'une pièce, généralement de l'ordre de quelques microns, qui confèrent au matériau des propriétés de surface différentes de celles qui existent à l'intérieur du matériau. [7]

Les propriétés de surface des métaux sont généralement modifiées pour :

- L'aspect décoratif et/ou le pouvoir de réflexion ;
- L'amélioration de la dureté (pour le maintien de bords coupants et pour résister aux dégâts et à l'usure) ;
- La prévention de la corrosion.[10]

Industries utilisant des traitements de surface :

Les traitements de surface ne créent pas de produits ; ils modifient les propriétés de surface de composants ou de produits déjà existants pour une utilisation ultérieure. Les cartes de circuit imprimé pourraient être considérées comme des produits mais sont en réalité des composants fabriqués afin d'être utilisés dans d'autres produits, et sont réalisées au cours d'un nombre considérable de phases de fabrication interdépendantes. Le traitement de surface des métaux est donc en grande partie un service utilisé par de nombreux secteurs industriels, dont :

- l'automobile .
- l'aérospatiale l'imprimerie
- les systèmes d'information les appareils ménagers
- le secteur des télécommunications la joaillerie, la lunetterie et la décoration
- l'industrie lourde l'ameublement
- la construction (bâtiment) l'habillement
- la robinetterie la monnaie
- la quincaillerie le secteur médical [10]

Exemples des principaux traitements (Cu et Ni) et de leurs utilisations :

Tableau I.1 : Exemples des principaux traitements et de leurs utilisations [10]

Type de Traitement	Substrat	Exemple de pièces de fabrication	Effet obtenu
Au nickel électrolytique	Acier	Pièces de monnaie (toutes les pièces de monnaie de l'UE) . Eléments de fixation (vis, etc.). Sellerie automobile	Protection contre la Corrosion. Décoration
Cuivrage et dépôt d'alliage de cuivre (laiton)	Acier	Pièces de monnaie (toutes les pièces de monnaie de l'UE) . Eléments de fixation.	Décoration

I.3.2. Les différents types des traitements de surface

Avant tous traitements, le nettoyage des surfaces est une phase essentielle qui a pour objet d'enlever les souillures existant à la surface des pièces et qui comprend deux opérations distinctes:

- **Le dégraissage :** qui élimine les corps gras : par des actions mécaniques, chimiques et électrolytiques.
- **Le décapage :** qui enlève toute trace de corrosion et d'oxyde qui adhèrent à la surface des Pièces et qui peuvent être éliminés par une action mécanique (sablage ou grenailage), Chimiques ou électrolytique. Ces opérations sont toujours suivies d'un rinçage.

a) Dégraissage

Traitement chimique ou électrolytique qui a pour rôle de rendre la surface propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures et par la même, de garantir la qualité du produit fini.

- **Dégraissage au solvant**

Utilise le pouvoir dissolvant de liquide organique chloré, hydrocarbure ou oxygéné, dans un procédé à froid ou à chaud. Il est souvent utilisé en pré-dégraissage pour les pièces fortement grasses. Un des inconvénients majeurs est la toxicité des composés utilisés .

- **Dégraissage par voie aqueuse**

Exploite les réactions de saponification et l'usage de tensioactifs. Ce dernier est parfois couplé à une polarisation de la pièce pour améliorer le procédé (dégraissage électrolytique). Cette technique présente l'inconvénient du traitement de rejets occasionnés .

- **Dégraissage par voie mécanique**

Utilise soit le dioxyde de carbone congelé ou des billes de glace par projection. Nous sommes ici à la limite de décapage par abrasion de surface. Le coût reste l'inconvénient majeur de cette méthode.

- **Dégraissage électrolytique**

Ce procédé sur l'électrolyse des pièces à nettoyer, dans un bain alcalin composé de soude caustique, d'agents mouillants, de sel de polissage, de dispersants et d'autres produits chimiques. La pièce à traiter agissant comme cathode. Les particules colloïdales de graisse, chargées négativement, sont repoussées, et l'hydrogène produit exerce un effet dégraisseur. Si la pièce sert d'anode, l'oxygène et les résidus métalliques sont repoussés. Le nickel et ses alliages doivent toujours être dégraissés en agissant comme cathode. Ce type de dégraissage est toujours suivi par une étape de rinçage.

Attaque électrolytique : il est nécessaire d'attaquer la surface à revêtir après le dégraissage électrolytique, pour éliminer les oxydes et précipités divers mettre la surface du métal à nu, et créer des points d'ancrage pour le dépôt ultérieur : c'est le rôle des attaques électrolytiques qui fonctionnent en deux temps :

- Concernant l'attaque électrolytique réelle, on utilise des électrolytes agressives fonctionnant en polarité anodique un des densités de courant comprises entre 100 et 300 A/dm². Plusieurs électrolytes en fonction du substrat, peuvent être utilisés pour cette phase.
- C'est une phase de nettoyage et d'élimination des impuretés décrochées par l'attaque électrolytique. Cette opération se fait soit mécaniquement avec un abrasif soit électrolytiquement par des attaques acides utilisées en polarités anodique ou cathodique à des densités de courant de l'ordre de 100 à 200 A/dm². [11]

b) Décapage

Le décapage est probablement l'une des opérations de traitement de surface les plus connues. Toutefois, le terme décapage n'a pas la même signification pour tous les professionnels. Si la fonction principale de cette opération routinière concerne l'élimination d'une couche d'oxydes superficiels, d'autres formes sont à prendre en compte. Il s'agit de l'élimination de revêtement anciens, qu'ils soient organique (décapage des peintures) ou métalliques (dé-métallisation sélective). Le décapage regroupe des opérations de vocations distinctes dont le dénominateur commun reste la mise à nu du métal sans altération du métal de base. Les domaines d'application de cette opération sont très vastes et concernent tant les procédés de fabrication que la mise en œuvre des métaux .

• Décapage électrolytique (4)

Ce type de décapage est généralement des aciers inoxydables, traité en continu (bandes). Le principe est simple et consiste à imposer au produit à décaper polarisation anodique ou cathodique. Les objectifs visés sont :

- Accélération de la pénétration du proton dans la couche d'oxydes (sous l'effet du champ électrique)
- Réduction des oxydes supérieurs (calamines) en protoxyde de fer
- Action des dégagements gazeux (oxygène + hydrogène) à l'interface métalliques, résultant de l'alternance des polarisations anodique et cathodique, et favorisant la desquamation de la

couche de calamines.

- Meilleur contrôle des conditions de décapage
- Gain de productivité

L'électrolyte utilisé pour les aciers austénitiques, est généralement à base de sulfate et peut être acide ou neutre. Le décapage se fait à chaud afin d'éviter la cristallisation des sulfates métalliques. Les aciers ferriques peuvent être décapés en milieu nitrique dilué, tout en conservant une très bonne brillance.

Ce procédé présente un certain nombre d'inconvénients, essentiellement technologique, liés à l'utilisation d'un électrolyte, fortement concentré, en circuit fermé.

• **Décapage mécanique (4)**

La technique du jet d'eau sous haute pression (500 à 2500 bar) sortant d'une buse d'un millimètre de diamètre agit par impact, décollement et pelage de la peinture.

- **Décapage par projection de glace hydrique** : utilise la projection de granulés de glace de dimensions millimétriques.

➤ Par passage dans l'azote liquide, les gouttes d'eau se transforment en billes de glace qui sont projetées à des vitesses soniques (350 m/s). Au niveau du revêtement, on note

➤ une forte compression et un éclatement du granulé, ce qui provoque le décollement du film.

La glace hydrique peut être remplacée par la glace carbonique (vitesse quasi supersonique).

➤ Décapage par médias plastique : on utilise la projection de microbilles (acrylique, amidon) à l'aide d'un pistolet.[11]

c) **Le rinçage**

C'est une opération qui se fait après chaque étape pour éliminer les produits de saponification, et éviter :

➤ Le transfert de produit d'un bain à l'autre ;

➤ La variation de la concentration ;

➤ La contamination entre les bains.

➤ Certaines opérations de revêtement exigent un support sec. Le séchage s'effectue le plus souvent à chaud.[11]

I.4.Elaboration des revêtement

I.4.1. La corrosion des revêtements :

La corrosion est un phénomène naturel et inévitable dans de nombreux composants industriels. Il est impossible de l'éliminer, cependant on peut améliorer la résistance à la corrosion. Pour résoudre ce problème, de nombreux efforts ont été déployés afin de produire différents revêtements offrant une bonne résistance contre la corrosion. Dans le secteur industriel, les dépôts décoratifs Ni/Cu sont les plus fréquemment élaborés, par voie électrolytique, pour protéger les produits contre la corrosion atmosphérique à savoir les produits de robinetterie en laiton. Cependant, les exigences industrielles actuelles nécessitent de meilleures performances vis-à-vis la résistance à la corrosion. [12]

Par conséquent, d'autres types de revêtements métalliques ou organiques élaborés par projection thermique et peinture pourraient être une alternative plus intéressante à l'utilisation des revêtements Ni/Cu . La complexité du processus de la corrosion nécessite tout d'abord l'acquisition de connaissances théoriques et pratiques sur les types et les formes de la corrosion. Corrosion des revêtements métalliques [12]

I.4.2. Types de corrosion

Il existe deux types de corrosion :

- **Corrosion sèche** : c'est le résultat de l'attaque d'un métal par un agent oxydant gazeux.
- La réaction qui se produit est sous la forme suivante : Métal + Gaz → Oxyde métallique
- **Corrosion aqueuse** : c'est une réaction de nature électrochimique due à l'attaque d'un métal (conducteur électronique) par un électrolyte (conducteur ionique). Elle diffère de la
- corrosion sèche par le fait que le milieu corrosif participe au déplacement d'ions de la solution vers le métal. Les principaux oxydants qui contribuent à la corrosion sont l'oxygène dissous, les cations métalliques (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+}), les anions (NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^- , MnO_4^-) et les gaz dissous (O_3 , Cl_2 , SO_3) . [12]

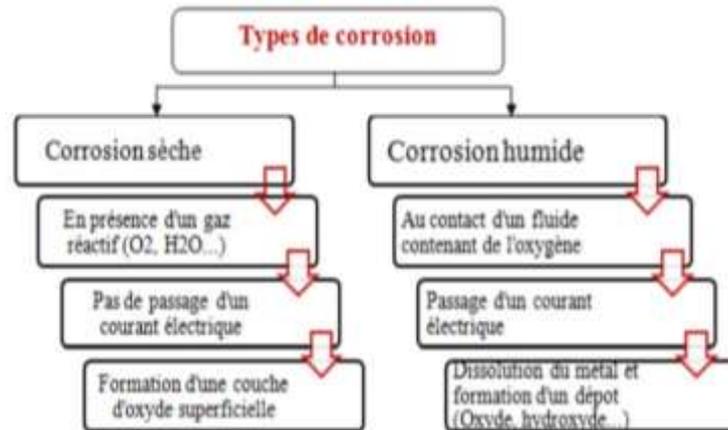


Figure I.2 : les types de corrosions

I.4.3. Les techniques de revêtement

Beaucoup de procédés sont disponibles pour la production des revêtements d'épaisseur variable. En fonction de la technique adaptée, les revêtements peuvent être élaborés par voie humide ou sèche. Les principaux procédés utilisés pour le traitement de surface sont présentés dans la figure 3 . [12]

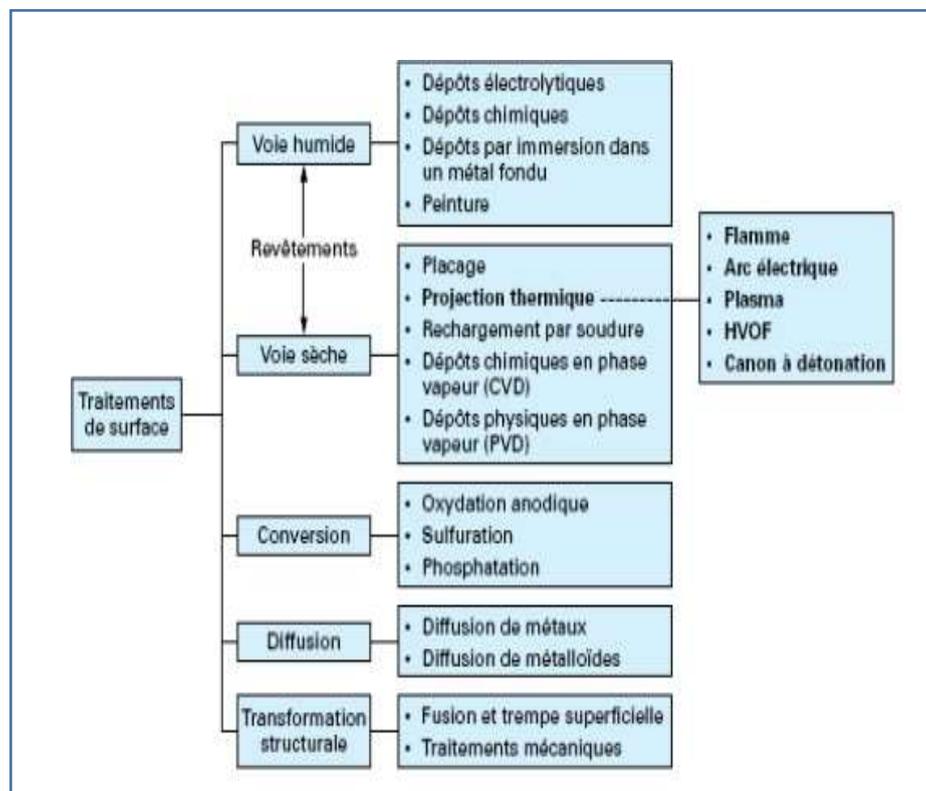


Figure I.3 : Classification des procédés de traitement de surface (8)

I.5. Traitements électrolytiques

Un traitement électrolytique nécessite :

- Une solution d'électrolytes, c'est-à-dire capable de transporter le courant ;
- Au moins deux conducteurs d'électrons (électrodes) et la possibilité de former un circuit
- Du courant – habituellement un courant continu (CC), bien que la tension puisse être du CA ou du CC inversé dans des **cas spécifiques**.

Le traitement électrolytique nécessite que l'électrolyte ferme le circuit électrique entre les électrodes. Lorsque les électrodes sont raccordées à une source de courant continu (CC), une électrode (la cathode) est chargée négativement (-ve) tandis que l'autre (l'anode) est chargée positivement (+ve). Les ions positifs (cations) de l'électrolyte se déplaceront vers la cathode et les ions chargés négativement (anions) vers l'anode. Cette migration d'ions au travers de l'électrolyte constitue le courant électrique dans cette partie du circuit. La migration des électrons vers l'anode, au travers du câblage et d'une source d'alimentation en courant électrique (fournie par des redresseurs), puis leur retour vers la cathode, constituent le courant du circuit externe. L'électrolyte convertit donc l'énergie électrique en énergie chimique [10]

L'énergie chimique des réactions électrolytiques entraîne des changements de l'état d'oxydation dans certaines parties du circuit (dans l'électrolyte, au niveau des anodes ou au niveau de l'interface) et peut se manifester sous tout ou partie des formes suivantes :

La dissolution des ions métalliques dans l'électrolyte ; le dépôt de métal provenant de l'électrolyte . Certains revêtements de conversion de couche, par exemple, l'anodisation, modifient l'état d'oxydation au niveau de la surface de l'anode l'émission de gaz. [10]

I.6. Les dépôts électrolytiques :

Principe :

Les dépôts électrolytiques font partie des dépôts obtenus par voie humide et ils sont utilisés pour les opérations de traitement de surface. Ce sont des traitements mettant en œuvre des réactions électrochimiques. Ils consistent à déposer un métal ou un alliage métallique sur les surfaces à revêtir afin d'améliorer certaines propriétés physiques à savoir la protection contre la corrosion et d'autres propriétés d'aspect esthétique .

Le principe d'un dépôt métallique par électrolyse consiste à plonger deux électrodes (Anode et Cathode) dans un bain électrolytique contenant une solution électrolyte pour assurer le transfert ionique. [12]

Les deux électrodes sont liées aux bornes d'un générateur de courant afin d'assurer un passage de courant et des électrons entre les deux électrodes. En effet, la cathode, polarisée négativement et constituée de la pièce à revêtir, est le siège de la réaction de réduction conduisant à la formation du dépôt. Cette électrode peut également être le siège d'autres réactions de réduction dont l'électrolyse de l'eau avec un dégagement d'hydrogène, qui peut être une source de fragilisation de certains substrats. L'anode, est le siège d'une ou de réaction(s) d'oxydation. Elle peut être soluble ou insoluble. Lorsqu'elle est soluble, elle est constituée du métal à déposer et est soumise à la réaction inverse de celle qui se produit à la cathode. Lorsqu'elle est insoluble, la composition du bain varie de façon continue au cours de l'électrolyse. [12]p 21

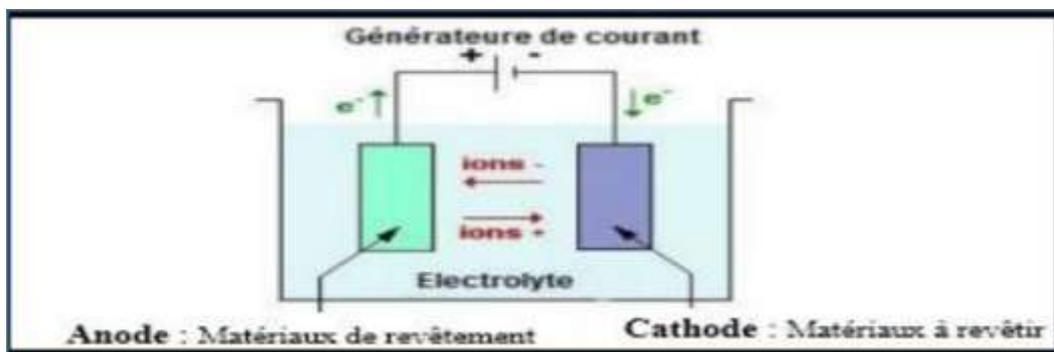


Figure I.4 : Principe de l'électrolyse

I.7. Méthode gravimétrique : étude quantitative :

I.7.1. Loi de Faraday :

Elle exprime la corrélation entre la quantité de matière associée à un transfert de charges et la quantité d'électricité dépensée pour cela.

$$m = \frac{I}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I.t.r_f$$

La masse de métal consommé (perte de masse) ou déposée est donnée par la loi de Faraday[9]:

- m : masse perdue ou déposée (g).
- F : constante de Faraday égale à 96485C/mol .
- M : masse molaire (atomique) du métal déposé (g) .
- n : valence (exemple : 3 pour l'aluminium) .
- I : intensité électrique ou courant de corrosion (A) .
- t : temps (s).
- rf : rendement faradique.

Dans la pratique on utilise la vitesse de corrosion en mm/an.

I.7.2. Calcul de rendement faradique :

Comme il y a compétition entre plusieurs réactions à l'interface, le rendement, r , est toujours inférieur à 100% :

$$r_f = \frac{\Delta n^{\text{réel}}}{\Delta n^{\text{théorique}}}$$

Le rendement faradique ou coulombique de production ou de consommation d'une espèce X au cours d'une électrolyse, dont le bilan est, $xX + ne^- \rightarrow zZ$, est le rapport de la quantité d'électricité, Q_x , qui sert réellement à produire ou consommer l'espèce X pendant un temps donné sur la quantité totale d'électricité, Q , qui traverse la cellule pendant le même temps [13]

$$r_{fX} = \frac{Q_x}{Q}$$

Ce rendement est constant en régime d'électrolyse stationnaire puisque l'intensité du courant est dans ce cas elle-même constante :

$$r_{fX} = \frac{I_x}{I}$$

$r_{fX} = 1$: si la réaction de formation ou de consommation de l'espèce X se déroule seule à la surface de l'électrode.

$r_{fX} < 1$: lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément à l'interface électrode/solution.

$r_{fX} > 1$: le cas particulier de réactions simultanées se déroulant en sens inverse (oxydation d'un métal au voisinage de son potentiel de corrosion avec réduction simultanée du proton).

Cette relation permet être réécrite de manière équivalente à partir du nombre de mole produites ou consommées par passage d'une quantité d'électricité Q dans la cellule ou inversement le nombre de moles d'espèces X produites ou consommées à partir de la quantité d'électricité et du rendement faradique :

$$r_{fX} = \left(\frac{n_X}{x} \right) \frac{nF}{Q} \Leftrightarrow n_X = \frac{x r_{fX} Q}{nF}$$

Dans le secteur industriel, les dépôts électrolytiques les plus utilisés sont les revêtements de nickel et de cuivre . L'opération de traitement de surface avec le cuivre est appelée le cuivrage[13] p 38-39.

I.7.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique

Température du bain, si elle augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain augmentent aussi, cela accélère le processus du dépôt électrolytique.

- Agitation Au cours de l'électrolyse, Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier.
- pH du bain; les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampon. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité.
- Densité du courant à appliquer dépend du métal à déposer et du type d'application recherché.
- Nature de l'électrolyte; un électrolyte c'est un composé qui produit une solution ionique quand il est dissous dans une solution aqueuse. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples.
- Concentration de l'électrolyte ; si la concentration de l'électrolyte augmente, le nombre des ions devient plus grand et la vitesse de leur décharge croît. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent. [12] **P21**

I.8. Cuivre :

Est un élément chimique, de numéro atomique 29, de symbole **Cu** , le corps simple cuivre est un métal. Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid.[14]**p14**.

I.8.1. Les propriétés de l'élément cuivre :

• Propriétés chimiques :

Le cuivre ne s'altère pas à l'air sec. A l'air humide, grâce à la présence de l'oxyde de carbone, il se recouvre d'une couche superficielle de carbonate basique hydratée (vert de gris).

Les acides n'altèrent le cuivre qu'à chaud à l'exception de l'acide nitrique. En revanche, l'affinité du cuivre pour le soufre est remarquable. Il est toxique à des niveaux élevés d'absorption.

- **Propriétés physiques et mécanique :**

Le cuivre est de couleur brun-rouge, a pour densité 8.92 et fond à 1084°C. Il est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est malléable et ductile.

Le module d'Young varie entre 105 et 132 GPa et le coefficient de Poisson est de 0.34 à 20°C. A l'état recuit, sa charge de rupture est de 220 MPa.

Le cuivre et ses alliages se soudent bien, qu'il s'agisse de soudage autogène, de soudure électrique, de brasage ou de soudage à l'étain. [14]

I.9. Cuivrage :

Le cuivrage est une technique permettant de recouvrir d'une fine couche de cuivre des pièces d'acier soumises à l'oxydation par l'air ambiant. Cette couche de cuivre s'oxyde à l'air à la place de l'acier et forme une couche protectrice

- **Cuivrage et revêtement d'alliage de cuivre :**

Le cuivrage se retrouve sur des articles de la vie quotidienne, tels que les pièces de monnaie, les boutons ou les fermetures éclair à patine pour la mercerie.

- **Cuivrage alcalin**

Les électrolytes à basse température de cuivrage alcalin sont nécessaires pour amorcer le dépôt sur des pièces coulées d'acier et de zinc afin d'empêcher la cémentation spontanée du cuivre et une adhérence médiocre du dépôt de métal ultérieur. Ce type de solution est à base de cyanure de cuivre et de cyanure de sodium, dont la concentration en cuivre est de 15 à 20 g/l. Les couches d'amorce de cuivre sont habituellement d'une épaisseur n'excédant pas 2 à 3 µm. Les couches plus épaisses (6 à 8 µm) sont obtenues à l'aide d'électrolytes à haute performance à base de cyanure de potassium et d'hydroxyde de potassium dont le contenu en métal est de 25 à 50 g/l, principalement pour le revêtement métallique au tonneau et d'autres.

Un autre électrolyte à haute performance est à base de cyanure de cuivre et de cyanure de sodium avec du tartrate de potassium et de sodium ; il fournit un système à densités de courant plus élevées, une brillance accrue des couches et il réduit la tendance à la passivation de l'anode. Le contenu en métaux est de 40 à 60 g/l.

- **Cuivrage acide**

Ces solutions sont désormais le choix habituel pour le cuivrage. Grâce à leur excellent pouvoir nivelant, les électrolytes de cuivrage acide à base de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique sont utilisés pour supprimer l'étape de polissage et de ponçage avant le nickelage brillant et le cuivrage sur les structures de meuble, les éléments de salle de bains, la tréfilerie, etc. Le contenu normal en cuivre est de 50 à 60 g/l et la quantité d'acide sulfurique est de 60 à 90 g/l.

Une application technique importante des électrolytes de cuivrage acide est le revêtement métallique des trous débouchant, des panneaux et des motifs des cartes à circuit imprimé et des circuits imprimés multicouche. L'acide sulfurique améliore la conductivité, le pouvoir de pénétration et offre des couches cristallines et ductiles minces. Dans de tels électrolytes, la concentration en acide sulfurique est de l'ordre de 180 à 200 g/l et la concentration en cuivre est de 20 g/l. Les solutions sont également exemptes de cyanure, ne souffrent pas de formation de carbonate et sont plus efficaces électrolytiquement. [10] p 52)

I.10. Nickel et sa propriétés

Le nickel (Ni) est un métal blanc, brillant et dur, présent en faible quantité dans la croûte terrestre ; surtout sous forme minerais sulfurés, oxydés et silicatés. Il est couramment utilisé pour fabriquer des alliages de métaux solides et durables (aluminium, cuivre et fer...) il est retrouvé dans de nombreux objets courants comme les casseroles inoxydables, les pièces de monnaie, les piles rechargeables, les batteries nickel-cadmium.

I.11. Nickelage électrolytique

Le nickelage électrolytique et les traitements de dépôt auto catalytiques sont utilisés dans une grande variété d'applications industrielles et grand public. Bien que la fonction première de ces traitements soit d'améliorer la résistance des substrats à la corrosion, à l'usure et à l'abrasion, le nickel offre un revêtement lisse, un niveau élevé de réflectivité et un revêtement résistant à la corrosion au-dessous d'une gamme de revêtements de finition à but décoratif.

Le nickel peut être utilisé seul sans aucune couche de finition. Généralement, on l'utilise uniquement dans un but technique précis, tel que la remise à neuf de composants usés. .

Chapitre II

*Matériels , conditions et techniques
expérimentale*

Matériels, conditions et techniques expérimentale :

C'est un travail fait avec un autre groupe d'étudiantes avant de faire le cuivrage

II.1. Matériels et conditions opératoires de nickel :

II.1.1. Electrolytes

La solution que nous avons utilisée pour le nickelage électrolytique est basée sur le bain de Watts, la composition préconisée est la suivante :

- **Sulfate de nickel** : $\text{NiSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$ 200 g/L
- **Chlorure de nickel** : $\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ 40 g/L
- **Acide borique** : H_3Bo_3 30 g/L

- **Sulfate de nickel** : source essentielle des ions Ni^{2+} . (Ce composé est relativement peu cher. Une concentration trop faible d'ions Ni^{2+} conduit à l'obtention de dépôts brûlés.)
- **Chlorure de nickel** : constitue un apport d'ions Cl^- dont le rôle est double :
 - ✓ Faciliter l'oxydation de l'anode.
 - ✓ Augmenter le coefficient de diffusion du cation Ni^{2+} , donc permettre l'obtention d'une densité de courant maximale.
- **Acide borique** : il permet de tamponner le bain à pH voisin de 4 dans le film cathodique. Sans ce composé, la réduction des protons qui s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation de pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde de nickel. L'acide borique peut être remplacé par de l'acide acétique ou formique, en particulier avec des bains très acides.

A côté des produits minéraux de base, nous avons introduire un certain nombre d'additifs organiques, qui confèrent au revêtement des propriétés spécifiques tel que: brillance, dureté, nivellement etc. ,

Ces additifs sont :

- **SDS** : 1g/l
- **Glycérol** : 16 ml/l
- **Formaldéhyde** : 6ml/l

La préparation de cet électrolyte est assez délicate, la procédure est comme suit :

1. Remplir la cuve au 2/3 d'eau distillée.
2. Dissoudre la quantité de sulfate de nickel et de chlorure de nickel, ensuite verser l'acide borique dans le mélange en agitant et en chauffant constamment.
3. Après être assuré que tous les produits sont bien dissous, laisser reposer.
4. Ajouter les additifs indiqués ci-dessus et ajouter encore de l'eau distillé jusqu'au volume désiré.

II.1.2. Cellules de travail :

Cellule utilisé pour l'obtention des dépôts électrolytiques

La cellule que nous avons utilisée pour la réalisation des dépôts lors de l'étude de l'influence des différents additifs est présentée elle comprend :

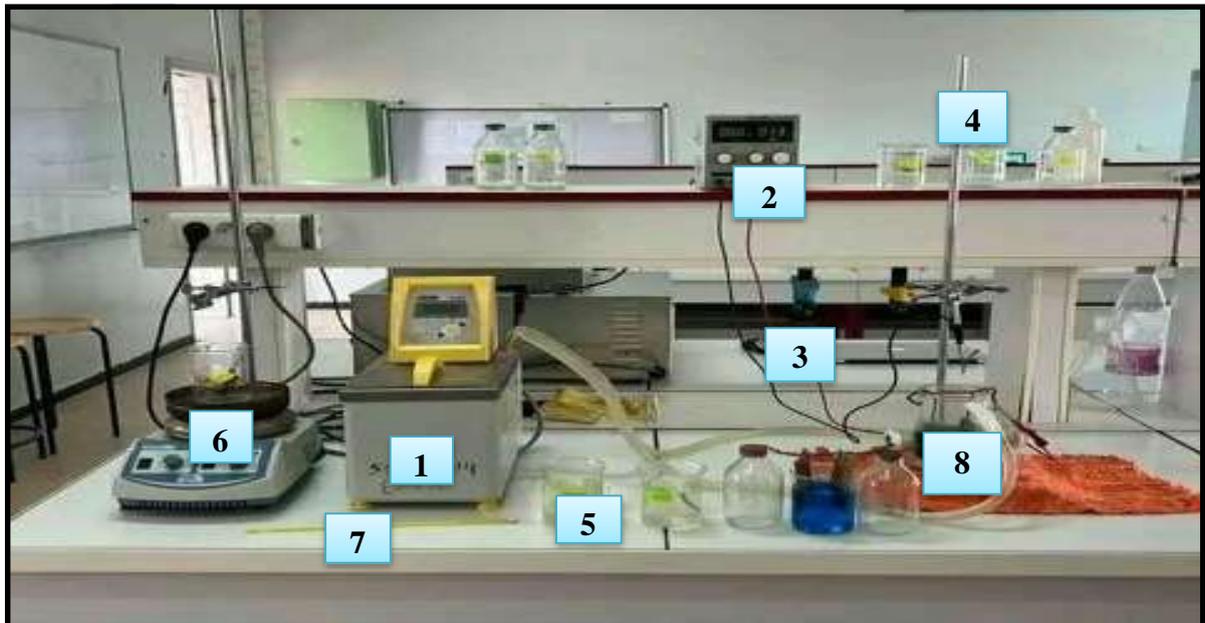


Figure II.1 : photographie de la cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques (nickelage)

1- **bain thermostat** : un bain thermostat est un dispositif pouvant fonctionner selon le principe du bain marie on chauffe au moyen de serpentine un liquide ; généralement de l'eau ; et on immerge un objet dans ce liquide ce bain maintient une température ($T=55^{\circ}\text{C}/65^{\circ}\text{C}$)

2- **Générateur électrique** : source de courant

3- **Fil de contact** : transfert de courant

4- **Support mobile** : pour ajustement de la surface immergée

Bécher : rinçage

6- **La plaque chauffante** : pour chauffer le bain et stabiliser la température 60°C

7- Thermomètre : vérification de température de bain de nickel

8- Les anodes (NI)

▪ **Dégraissage chimique :**

Na OH : (40g /l)

T= 60°C

t= 10min

➤ Rempli (2/ 3) le bécher par H₂ O froide puis ; on verse la quantité posée de Na OH en suiton renflait le 1/ 3 restant d'eau agiter amener à température de travail.

• **Bain de décapage :**

Hcl :(35%)

T = ambiante

t= 5 min



Figure II.2 : Dépôt de nickel brillant (sds ;glycérol ;formaldéhyde)

II.2. Matériels et conditions opératoires de cuivrage :

Après le nickelage, et en regardant l'état de surface et la brillance des échantillon, nous avons choisis les meilleurs conditions de nickelage pour préparer quatre échantillons qui seront par la suite le siège d'un deuxième électrodéposition du cuivre (cuivrage).

Pour ce faire, nous avons suivis un plan d'expérience à deux facteurs, nous avons choisis deux niveaux pour le temps de maintien et deux niveaux pour la densité du courant électriques

Alors les facteurs mises en jeux dans cette expérience peuvent etre regrouper dans ce tableau

Facteur	Valeur	
Densité de courant électrique (A/dm ²)	$I_{min} = 4$	$I_{max} = 8$
Temps (min)	$t_{min} = 1$	$t_{max} = 3$

La procédure expérimentale est ensuite faite avec un grand soins, et puisque nous allons étudier non seulement la brillance, il est à noter que les masse des quatres échantillons sont prises avant et après l'expérience pour avoir une idée sur la quantité de la matière déposée sur nos échantillons.

Ainsi les conditions et les étapes de l'électrodéposition sont comme le suivant :

II.2.1. Electrolytes :

La solution que nous avons utilisée pour le cuivrage électrolytique est basée sur le bain de Watts, la composition préconisée est la suivante :

- **CUSO4** : 250g/l
- **H2SO4(98%)** : 30ml/l

• **CUSO4** : Le sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 est utilisé comme réactif pour détecter la présence d'eau en solution. Le fait que ses cristaux passent du blanc au bleu en présence d'eau en fait un réactif largement utilise.

• **H2SO4** : L'acide sulfurique (H_2SO_4), appelé aussi « sulfate d'hydrogène », intervient dans la fabrication d'engrais et de nombreux produits chimiques (détergents, acide phosphorique). Il est également très employé dans le traitement des métaux pour le décapage et la chromatisation.

A côté des produits minéraux de base, nous avons introduire un certain nombre d'additifs organiques, qui confèrent au revêtement des propriétés spécifiques tel que : brillance, dureté, nivellement, etc. , ces additifs sont :

- **Formaldéhyde** : 30ml/l

La préparation de cet électrolyte est assez délicate, la procédure est comme suit:

1. Remplir la cuve au 2/3 d'eau distillée.
2. Dissoudre la quantité de sulfate de cuivre et l'acide sulfurique, dans le mélange en agitant et en chauffant constamment.
3. Ajouter les additifs indiqués ci-dessus et ajouter encore de l'eau distillé jusqu'au volume désiré.

II.2.2. cellules de travail :

Cellule utilisé pour l'obtention des dépôts électrolytiques.

La cellule que nous avons utilisée pour la réalisation des dépôts lors de l'étude de l'influence des différents additifs est présentée elle comprend :

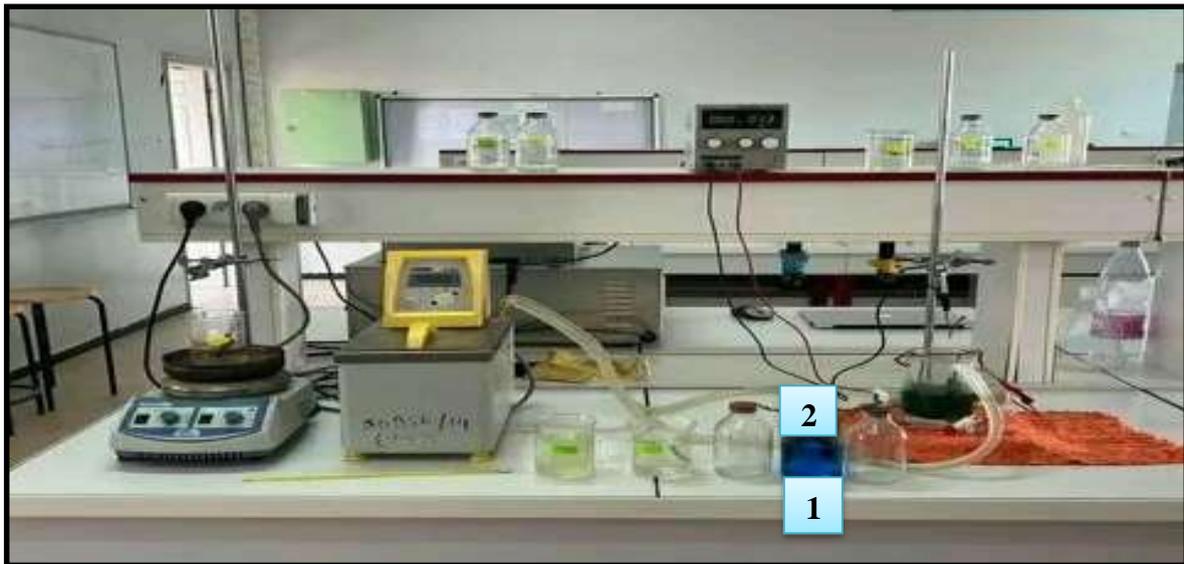


Figure II.3 : photographie de la cellule utilisée pour l'obtention des dépôt électrolytique (cuvrage)

1* bain de cuivrage

2* les anode (Cu)

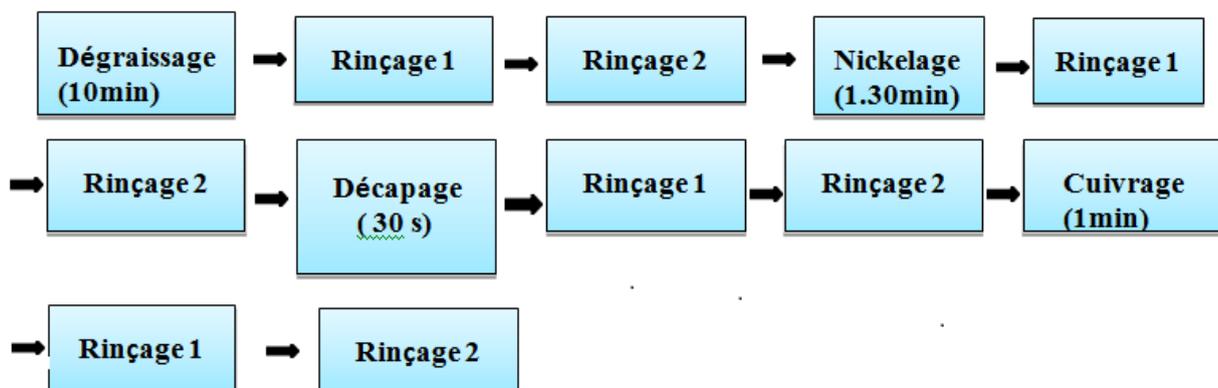


Figure II.4. Organigramme de l'organisation des opérations au cours de l'expérience

Après le séchage des échantillons, nous avons fait une étude de la surface en utilisant la

loupe optique pour avoir une idée sur l'état de surface. Les figures suivantes illustre l'état de surface et la zone de cuivrage pour les différents expériences réalisées :

N°	Condition	Avant cuivrage	Après cuivrage
1	$T = 1mn$ $I = 4A/dm^2$		
2	$T = 1mn$ $I = 8A/dm^2$		
3	$T = 3mn$ $I = 4A/dm^2$		
4	$T = 3mn$ $I = 8A/dm^2$		

Figure II.5. Echantillons avant et après cuivrage

Le classement de la brillance des échantillons était fait seulement par comparaison à l'œil, et en exposant les surfaces des échantillons cuivrés à la lumière. Nous avons trouvé deux échantillons qui sont numérotés (1 et 2) semblent de meilleur brillance, ils ont une couleur un peu foncée et

très brillante, l'échantillon de la quatrième expérience est classé à la troisième position en terme de brillance, il est moins foncé mais d'une brillance remarquable. L'expérience N° 3 nous a donné un échantillon de couleur rouge claire, comme il est indiqué sur la figure III. Notre classement était alors : 1-2-4-3, et ce classement sera utiliser dans l'étude de la brillance par la méthode des plans d'expérience dans le dernier chapitre.

Chapitre III

**Application des plans d'expérience à l'étude de la brillance et la quantité de
masse déposée du cuivre**

Chapitre III :

Dans ce chapitre, l'adaptation de la méthode des plans d'expériences au domaine de la brillance de nickel est décrite et les cas étudiés de ce travail sont ensuite présentés

III.1. Facteurs mis en jeux

Les facteurs qui influent sur la brillance de dépôt électrolytique sont diverses. On peut citer à titre d'exemple : la température, le temps, la matière à déposer, l'intensité du courant électrique, et le milieu. Après une première déposition qui est le nickelage et après différents essais, nous avons choisi à fixer quelques paramètres.

Dans cette deuxième partie (le cuivrage), nous avons étudié l'influence de la densité de courant, et le temps du maintien, les autres paramètres sont optimisés dans la première partie du nickelage avec un autre groupe d'étudiants

Afin de quantifier les résultats qualitatifs de nos résultats de brillance, nous avons choisi d'attribuer les valeurs suivantes aux différents degrés de brillance admettant que le degré d'une brillance maximale est égal à 20 :

1	7	18	20
Brulé	Semi brillant	Brillant	brillance maximale

Nous avons suivi la même classification du mémoire [A], nous avons aussi étudié l'influence de ces deux facteurs sur la densité déposée sur les échantillons.

III.2. Plan d'expérience et matrice de données

Nous avons utilisé un plan d'expérience de deux facteurs à deux niveau, on a en totalité quatre expériences, les niveaux de chaque facteur sont déterminés après différents essais sur le premier procédé de nickelage. Le tableau suivant représente les facteurs utilisés et leurs niveaux en valeur réelle et en valeur codée.

Facteur	Valeur réelle	Valeur codée
Densité du courant (A/dm ²)	4	-1
	8	+1
Temps (mn)	1	-1
	3	+1

III.2.1. Plan d'expérience pour la brillance

On premier lieux, nous allons présenter les données de la brillance, puis nous allons faire faire la modélisation et l'analyse des résultats trouvés.

Après l'utilisation des critères de l'expérience, on peut grouper les résultats obtenus dans le tableau suivant :

N° de l'expérience	Facteur 1 (I) (densité du courant)		Facteur 2 (t) (temps)		R (Brillance)
1	4	-1	1	-1	18
2	8	+1	1	-1	18
3	4	-1	3	+1	1
4	8	+1	3	+1	7

Une illustration par un graphique de ce plan sera une bonne explication. Dans un repère orthogonal des deux facteurs, on représente par des points de coordonnées codées les différentes expériences, et la réponse correspondante, voici la schématisation dans la figure suivante :

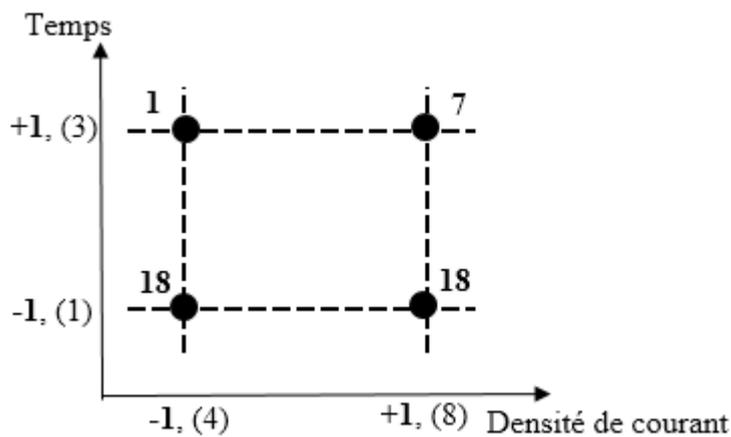


Figure III.1 : Représentation géométrique du plan 2²

III.2.1.1. Modèle mathématique et matrice d'expérience :

Le modèle choisi est un modèle qui introduit les influences des facteurs individuellement ainsi que l'influence de l'interaction entre différents facteurs, sa formule mathématique dans le cas présent est la suivante :

$$R = a_0 + a_1F_1 + a_2F_2 + a_{12}F_1F_2$$

Dans notre cas :

F_1 est la densité de courant, on la note (I)

F_2 est le temps de maintien, on le note (t)

Chapitre III :

Son écriture matricielle est :

$$R = F \times A$$

Sous forme plus détaillée

R		moyenne	F_1	F_2	F_1F_2		A
18	=	1	-1	-1	1	×	a_0
18		1	1	-1	-1		a_1
1		1	-1	1	-1		a_2
7		1	1	1	1		a_{12}

Pour déterminer les paramètres a_i , on procède d'un calcul matriciel inverse, nous avons utilisé les fonctionnalités d'Excel pour résoudre ce problème (la fonction DROITEREG).

On a trouvé les résultats suivant :

$a_0 =$	11	L'effet moyen
$a_1 =$	1,5	L'effet du facteur 1 (densité du courant)
$a_2 =$	-7	L'effet du facteur 2 (temps de maintien)
$a_{12} =$	1,5	L'effet de l'interaction des deux facteurs

On peut aussi se servir des formules suivantes pour calculer les différents paramètres :

$$a_0 = \frac{1}{4} (+R_1 + R_2 + R_3 + R_4)$$

$$a_1 = \frac{1}{4} (-R_1 + R_2 - R_3 + R_4)$$

$$a_2 = \frac{1}{4} (-R_1 - R_2 + R_3 + R_4)$$

$$a_{12} = \frac{1}{4} (+R_1 - R_2 - R_3 + R_4)$$

N°	moy	I	t	tI	R
1	1	-1	-1	1	18
2	1	1	-1	-1	18
3	1	-1	1	-1	1
4	1	1	1	1	7
Effets des a_i	$a_0 = 11$	$a_1 = 1,5$	$a_2 = -7$	$a_{12} = 1,5$	

Alors notre modèle s'écrit :

$$R = 11 + 1.5 I - 7t + 1.5 tI$$

Chapitre III :

La validation du modèle est faite par régression linéaire, on a calculé la réponse l'erreur entre la valeur réelle et la valeur estimée, nous avons trouvé une parfaite corrélation (un coefficient de détermination égale à 1), les résultats sont les suivants :

R réelle	R prédite
18	18
18	18
1	1
7	7

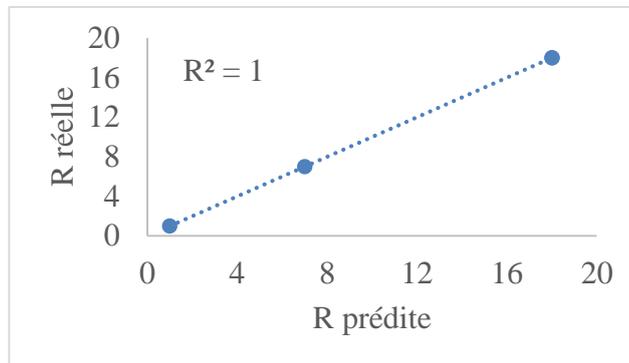


Figure III.2: dépendance entre R réelle et R prédite.

III.2.1.2. Analyse du modèle et l'interaction entre les facteurs :

Pour voir l'influence de ces éléments sur la brillance, une représentation graphique peut être intéressante :

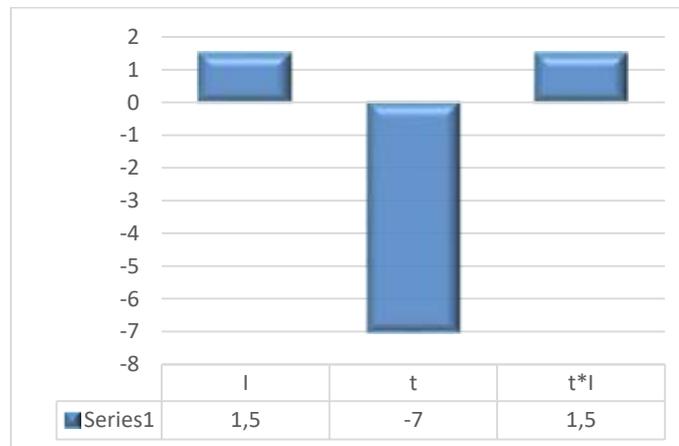


Figure III.3: Effet des facteurs principaux et leurs interactions.

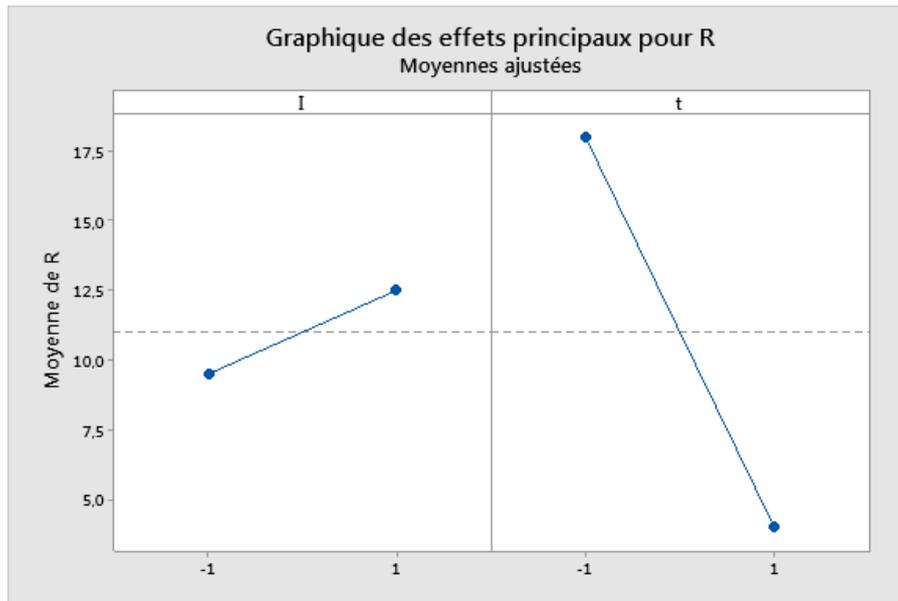


Figure III.4 : Diagramme des effets principaux sur la brillance

On constate d'après la figure (III.3) que la densité du courant et l'interaction des deux facteurs favorise la brillance tandis que le temps a un effet négatif sur la brillance. Cela est confirmé dans la deuxième figure (III.4) qui présente les diagrammes des effets principaux sur la brillance, on remarque que l'augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation de la brillance, cette brillance est comprise entre 9.5 et 12.5, tandis que le temps a un effet inverse, l'augmentation du temps diminue la brillance de sa plus grande valeur 18 à sa faible valeur 4. En prenant en confédération la pente des deux droites, il est clair que la brillance change lentement suivant la densité du courant mais rapidement suivant le temps.

La courbe d'interaction des deux facteurs est la suivante :

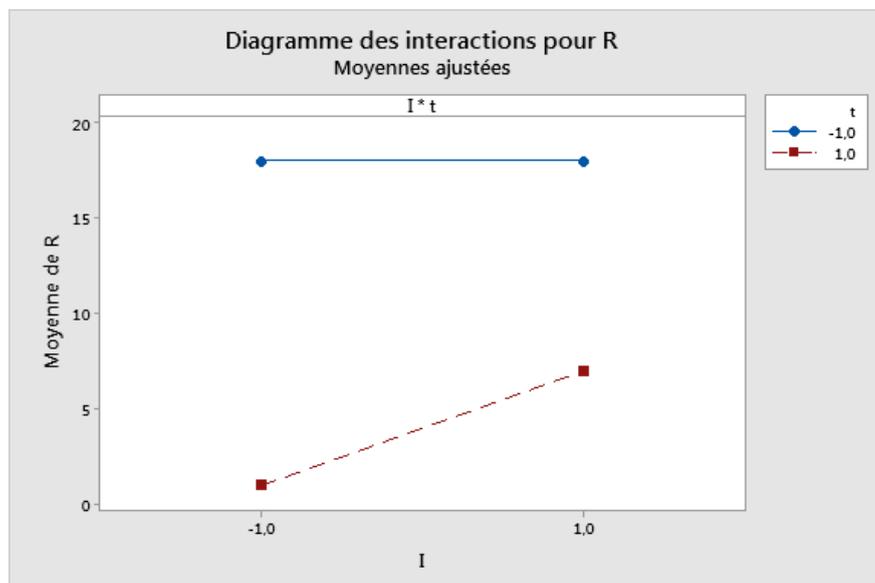


Figure III. 5 : diagrammes d'interaction pour R

Dans cette figure, on représente la variation de la brillance en fonction du temps et la densité de courant. Si le temps de maintien est assez grand, la densité de courant n'as pas de grande influence sur la brillance, elle est dans sa valeur maximale, mais pour de faible durée de faible durée de maintien, la brillance augmente avec l'augmentation de la densité de courant mais cette augmentation est faible.

III.2.1.3. III.4. Les diagramme de surfaces et de contour

A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel Minitab, on a réalisé graphiquement les diagrammes de surfaces en 3D et les graphiques de contours 2D. Ces graphiques sont une bonne illustration des interactions, on peut voir aussi les points optimaux de l'expérience et peut être utilisé pour estimer la réponse.

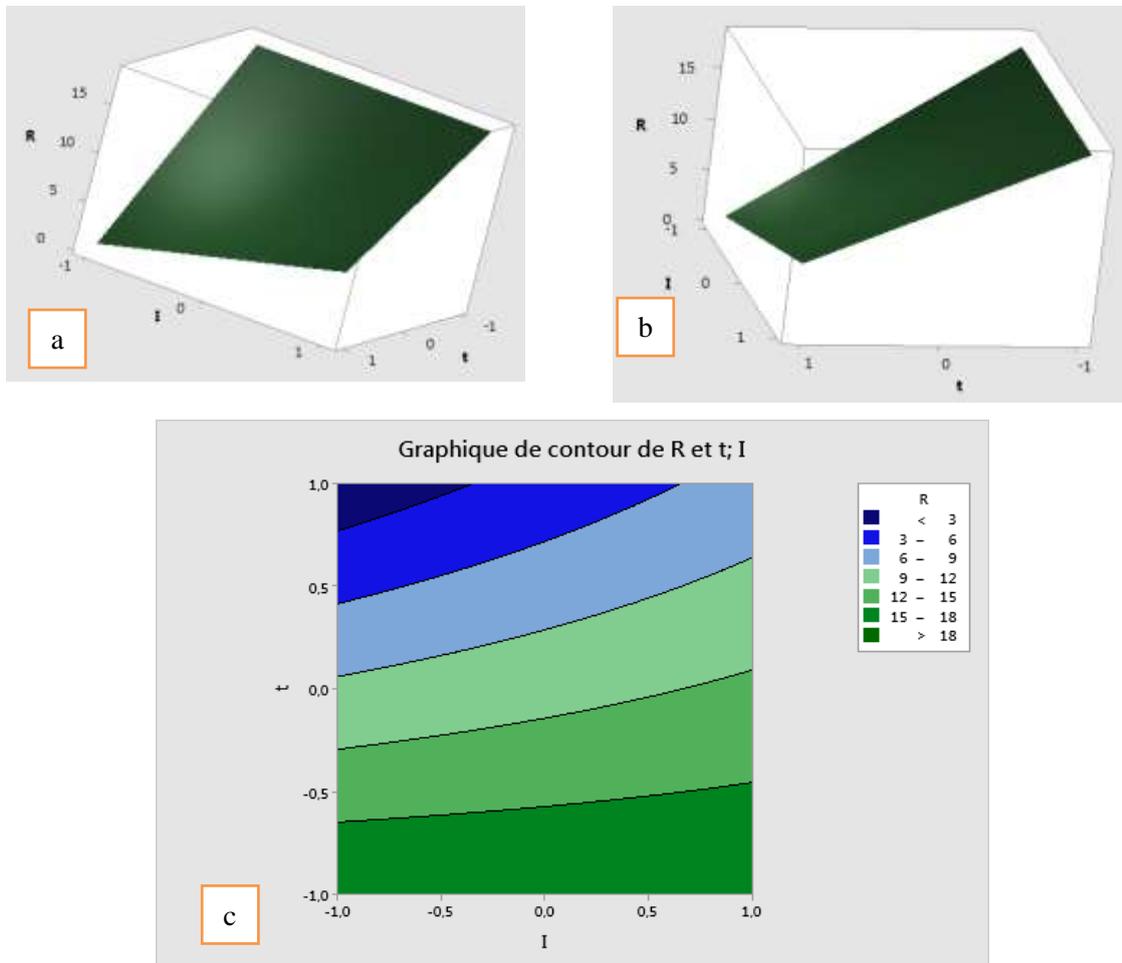


Figure III.6 : diagrammes de surface et graphiques de contour pour R

En visualisant les deux premières figures (a et b), on remarque que la faible valeur de la brillance se situe au plus bas point (-1,+1), puis elle augmente dans les deux directions, suivant

l'accroissement de I elle faible, mais elle augmente rapidement en diminuant le temps demaintien jusqu'à sa valeur maximale (18) pour la valeur minimale du temps. Si le temps minimal est maintenu, la brillance ne change pas avec l'augmentation de la densité de courant.

Le graphique de contours confirme cette constatation. Les zones sont distribuées suivant l'intensité de la brillance, les zones en bleu sont de faible brillance, cette dernière augmente ensuite de plus en plus, la remarque la plus évidente qu'on peut tirer par ces graphique est que l'intensité de la brillance est influencés négativement par l'augmentation du temps, et que l'intensité é du courant n'a pas de grand effet.

III.2.2. Plan d'expérience pour la densité de masse déposée

Dans ce deuxième point, On va procédé de la même manière pour avoir une idée sur la distribution de la matière de cuivre déposée sur les échantillons, on va faire une étude sur les facteurs qui influence cette quantité de matière déposée et dans quel sens, pour cela , nous avons mesuré la masse des échantillons avant et après le dépôts , on a résumé les résultats dans ce tableau :

N°	m_0 (g)	m_f (g)	D (g/cm ²)	D*100
1	27,72	27,736	0,00123	0,123
2	26,94	26,98	0,00298	0,298
3	28,12	28,17	0,00357	0,357
4	24,03	24,07	0,00296	0,296

Le tableau du plan d'expérience est donné comme suit :

N° de l'expérience	Facteur 1 (I) (densité du courant)		Facteur 2 (t) (temps)		D (densité)
1	4	-1	1	-1	0,123
2	8	+1	1	-1	0,298
3	4	-1	3	+1	0,357
4	8	+1	3	+1	0,296

L'illustration graphique de ce plan sera une bonne explication. Elle nous donne une première vision sur le comportement de la réponse vis-à-vis aux facteurs impliqués dans, voici la schématisation dans la figure suivante :

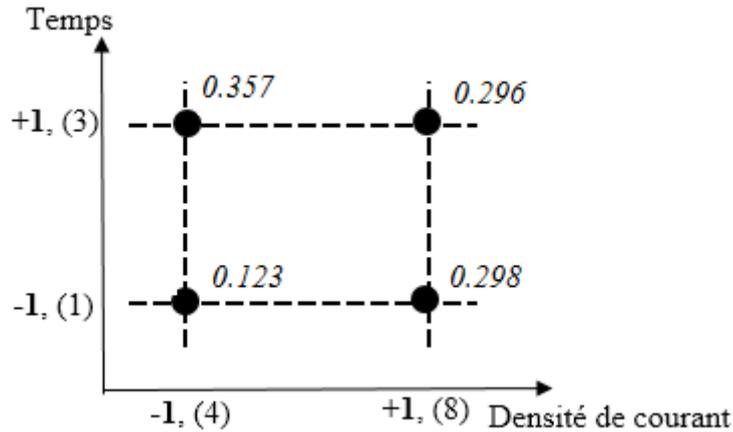


figure III.7 : Représentation géométrique du plan 2^2

III.2.2.1. Modèle mathématique et matrice d'expérience :

Le modèle choisi est un modèle qui introduit les influences de la densité du courant et le temps séparément, il introduit aussi l'interaction t/I , notre modèle a la même forme que celui de la brillance :

$$D = a_0 + a_1I + a_2t + a_{12}tI$$

Sous forme plus détaillée

D		moyenne	F_1	F_2	F_1F_2		A
0,123	=	1	-1	-1	1	×	a_0
0,298		1	1	-1	-1		a_1
0,357		1	-1	1	-1		a_2
0,296		1	1	1	1		a_{12}

Pour le calcul des constantes, on a utilisé les formules suivantes :

$$a_0 = \frac{1}{4}(+R_1 + R_2 + R_3 + R_4)$$

$$a_1 = \frac{1}{4}(-R_1 + R_2 - R_3 + R_4)$$

$$a_2 = \frac{1}{4}(-R_1 - R_2 + R_3 + R_4)$$

$$a_{12} = \frac{1}{4}(+R_1 - R_2 - R_3 + R_4)$$

N°	Moy	I	t	tI	R
1	1	-1	-1	1	0,123
2	1	1	-1	-1	0,298
3	1	-1	1	-1	0,357
4	1	1	1	1	0,296

Effets des a_i	$a_0 = 0.269$	$a_1 = 0.029$	$a_2 = 0.058$	$a_{12} = -0.059$	
------------------	---------------	---------------	---------------	-------------------	--

Alors notre modèle s'écrit :

$$D = 0.269 + 0.029 I + 0.058 t - 0.059 tI$$

La validation du modèle est faite par régression linéaire, on a calculé la réponse l'erreur entre la valeur réelle et la valeur estimé, nous avons trouvé une parfaite corrélation (un coefficient de détermination égale à 1).

Pour voir l'influence de ces éléments sur la brillance, une représentation graphique peut être intéressante :

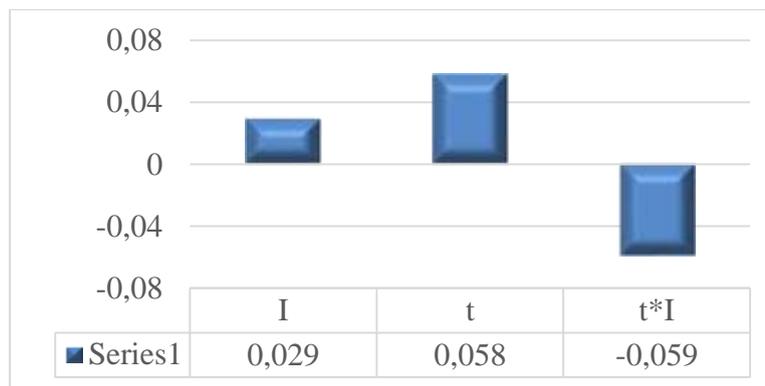


Figure III.8: Effet des facteurs principaux et leurs interactions.

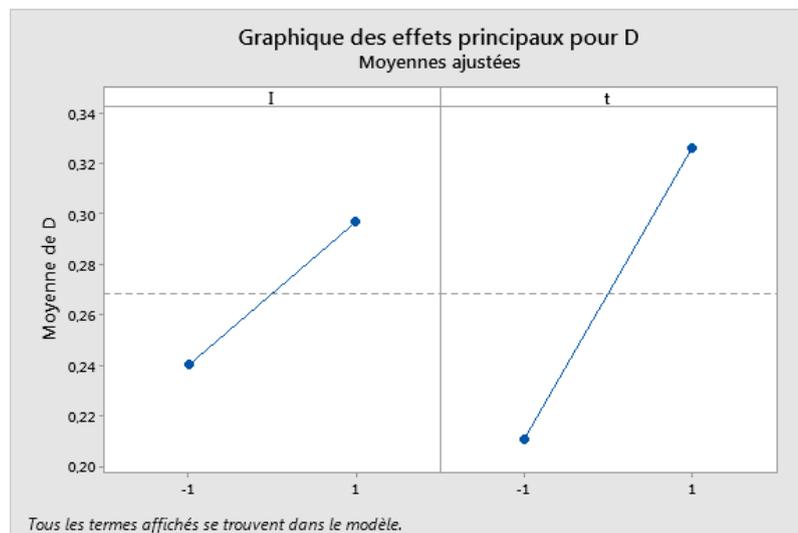


Figure III.9 : Diagramme des effets principaux sur la brillance

On constate d'après la figure (III.8) que les deux facteurs (densité du courant et temps) favorise la densité de matière déposée, inversement à l'interaction des deux facteurs qui influe négativement sur la densités. Cela est confirmé dans la deuxième figure (III.9) qui présente les

diagrammes des effets principaux sur D. on remarque que la densité augmente avec l'augmentation du temps et la densité, seulement le temps a une influence plus remarquable que la densité de courant (I).

La courbe d'interaction des deux facteurs est la suivante :

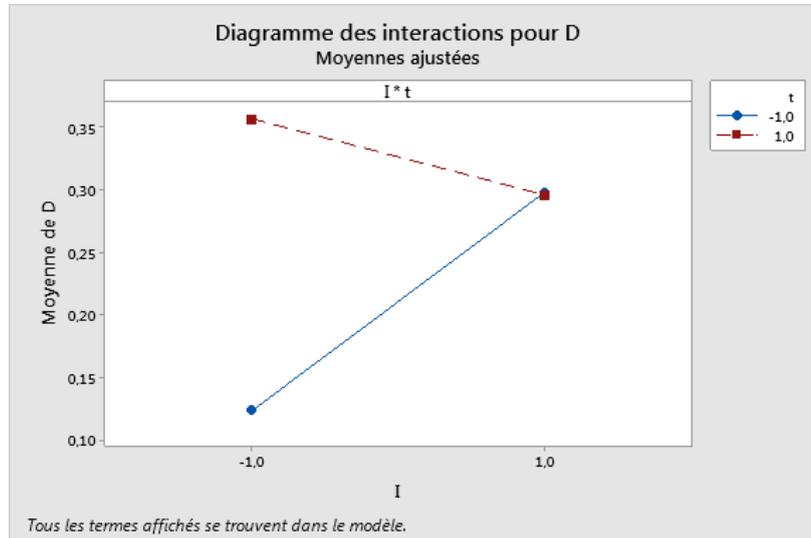


Figure III.10 : diagrammes d'interaction pour R

Dans cette figure, on représente la variation de la matière déposée en terme de densité en fonction du temps et la densité de courant. Si le temps de maintien est assez grand, la densité de courant n'as pas de grande influence sur la réponse, on assiste à une faible diminution du cuivre déposé sur les échantillons. De l'autre côté et pour de faible durée de maintien, l'augmentation de l'intensité de courant induit une augmentation rapide de la matière de cuivre déposée.

III.4. Les diagramme de surfaces et de contour

A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel Minitab, on a réalisé graphiquement les diagrammes de surfaces en 3D et les graphiques de contours 2D. Ces graphiques sont une bonne illustration des interactions, on peut voir aussi les points optimaux de l'expérience et peut être utiliser pour estimer la réponse.

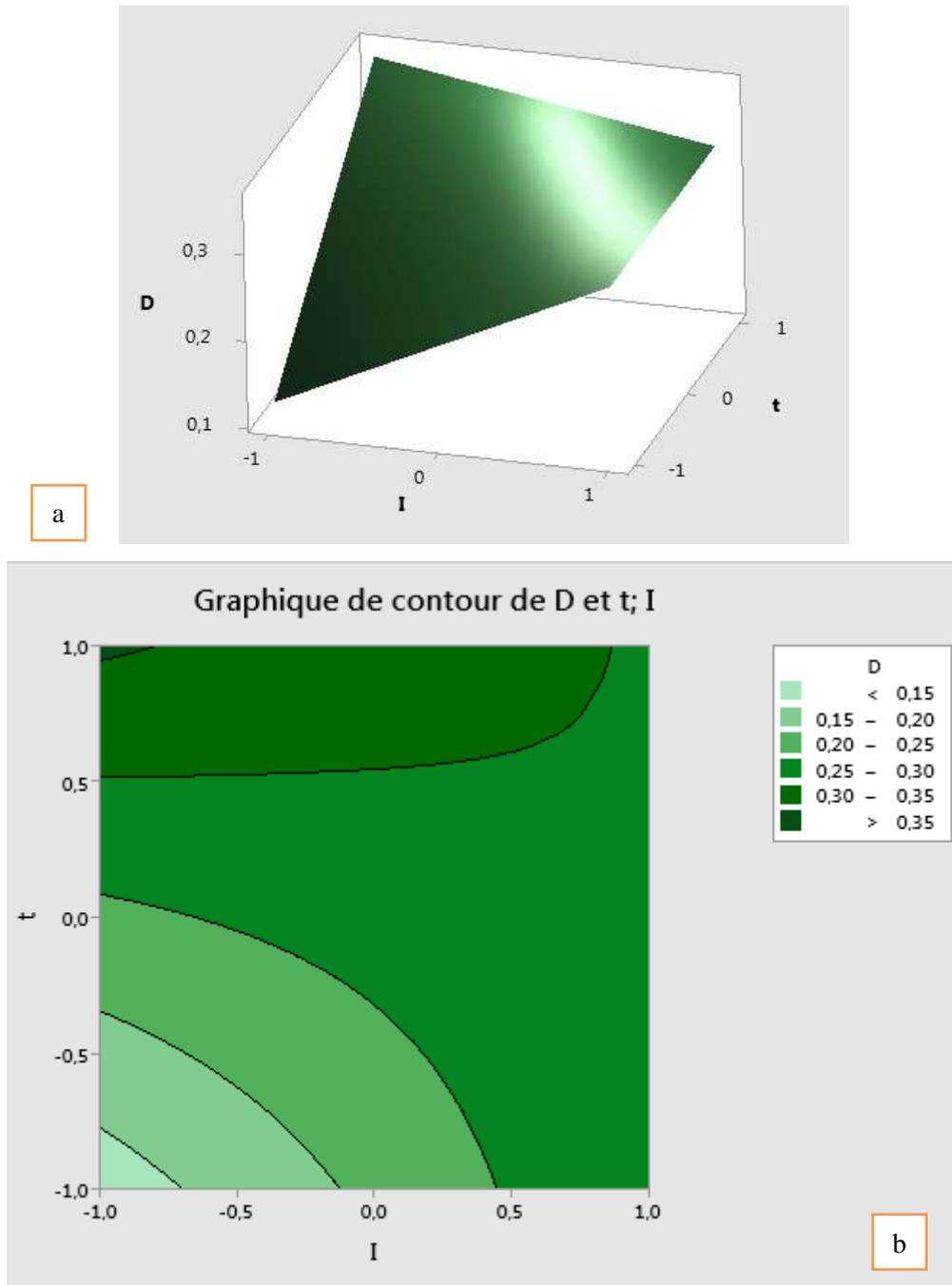


Figure III.11 : diagrammes de surface et graphiques de contour pour D

En examinant la première figure (a), on remarque que la plus faible masse déposée se fait pour le point $(-1, -1)$, c'est à dire une faible intensité de courant et un faible temps de maintien. La quantité déposée augmente ainsi rapidement avec l'augmentation du temps de maintien et d'une faible allure pour la densité de courant. La valeur maximale de D est signalée pour le point $(-1,1)$, alors pour une densité de courant $4A/dm^2$ et un temps de 3mn, la densité de matière déposée est de 0.375, puis cette valeur diminue légèrement avec l'augmentation de la densité de courant, elle atteint une valeur de 0.296. d'autre part, on remarque qu'il n ya pas de grande

Chapitre III :

différence en réponse entre les deux points $(+1,-1)$ et $(+1,+1)$, c'est à dire qu'à densité de courant maximale, l'augmentation du temps n' a pas d'effet significatif, cela est bien claire sur la figure (b) qui représente les courbes de contour. Voyons la zone 0.15-0.20, à la valeur maximal de I, la densité est la même sur toute la plage de t. cette plage est allongée vers les faible valeurs de I mais avec une légère augmentation de t entre 0 et 0.5 (valeur codées). On voit aussi la zone la plus éclairée qui ce centre sur le point $(-1,-1)$, c'est la zone la plus faible, puis la quantité de la matière déposée augmente jusqu'à sa valeur maximale pour la zone la plus sombre.

Conclusion générale :

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Génie de l'environnement de notre université. Nous avons étudié l'élaboration et la caractérisation d'un dépôt électrochimique de cuivre sur l'acier ordinaire.

Nous avons premièrement assisté à l'électrodéposition du Nickel sur les échantillons sélectionnés. Ce travail a été fait par nos collègues Belhadad, et Touahria, dans le but d'étudier et de sélectionner les meilleures conditions et facteurs qui donnent la meilleure brillance.

Après l'analyse des échantillons nous avons pris les conditions optimales de cette meilleure brillance pour la préparation de quatre échantillons qui ont été par la suite d'une deuxième électrodéposition (cuivrage). Nous avons pris comme facteurs d'influence le temps d'immersion et la densité de courant, les autres facteurs sont maintenus constants.

Dans un premier temps nous avons focalisé notre recherche par l'étude de l'effet de la densité de courant en fonction du temps d'immersion sur la qualité de la surface. La méthode utilisée est la méthode des plans factoriels à deux niveaux. Après l'analyse des données, nous avons trouvé que la brillance varie avec la variation des deux facteurs, deux de nos échantillons qui ont la meilleure brillance (note 18), cela était pour une faible durée d'immersion mais pour les deux densités de courant (4 et 8 A/dm^2).

En deuxième lieu, nous avons investi la quantité de masse de cuivre déposée pour avoir l'influence de ces facteurs par le même plan d'expérience, alors nous avons trouvé par les méthodes d'analyses que le meilleur rendement est pour le point (-1, -1), c'est-à-dire pour un temps de maintien 1mn et 4 A/dm^2 comme densité de courant. Cela nous permet de tirer les paramètres optimaux pour cette expérience qui donnent une meilleure brillance et un faible taux de déposition.

Références bibliographiques :

- [1] M.Zerour, « élaboration et caractérisation des depots composites Cu/WC électrodéposition », mémoire Master, Univ-M.Khider-Biskra, 2016
- [2] Z.Gacem , « l'influence du pH sur les propriétés des revêtement Ni-Co synthétise par électrodéposition », mémoire de Master, université de Biskra, 2019
- [3] S.Zidane, « influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique », mémoire de magister, université Guelma, 2006
- [4] L. Lemya, « etude phytochimique du daphne gnidium l.et son effet sur l'électrodéposition du nickel », mémoire de master ,université 08 mai 45 ,2019
- [5] A. Merati , « comportement a la corrosion en milieux salins des revetements monocouches de titane et d'aluminium et des multicouches alternees ti/ai, élaborées par technique pvd multiarcs ». devant l'institut national des sciences appliquées de lyon. 30 novembre 1994.p10.
- [6] B. Hachrouf , « amélioration des caractéristiques mécaniques d'un acier par différentes techniques ».mémoire de master en génie mécanique , université de msila ,2019/2020
- [7] Z. Nesrine , « elaboration et carcterisation des revetements metallique par voix chimique ». mémoire de master. 26 juin 2019.p5.
- [8] B . Hachrouf , « amélioration des caractéristiques mécaniques d'un acier par différentes techniques », mémoire de master en génie mécanique , université de msila ,2019/2020.
- [9] C. Leroux¹, P. Jacquot , « les traitements et revêtements de surface des alliages métalliques. classification –applications – tendances et développements ». paris, france. 19 octobre 2011.
- traitement de surface des métaux et matières plastiques , document de référence sur les meilleures techniques disponibles , commission européenne août 2006 p1
- [10] Ammiche ,M.belacel, « etude et choix des revêtements de zingage , nickelage et phosphatation des tôles » .mémoire de master en génie mécanique , université mouloud mammeri, tizi ouzou , 2020 /2021 .
- [11] Mme. Zouari Sahar, « elaboration et caractérisation mécanique et physico- chimique des revêtements déposés sur des substrats en laiton par les techniques de projection thermique et pulvérisation pneumatique pour application d'industrie sanitaire ». these de doctorat de l'établissement universite bourgogne franche-comte preparee a l'universite de technologie de belfort-montbeliard. 06/12/2019.
- [12] Mell. Djebbar , « elaboration electrochimique d'un revêtement en cuzn pour la protection de l'acier et son comportement a la corrosion ». mémoire master.19/09/2013.p 38,39.

[13] Mme. Brahimi , Ziouche aicha. « élaboration et caractérisation des couches minces sur les aciers par les méthodes non destructives ». thèse de doctorat.2018.

[14] A. Sayad, K.Zinai , « optimisation des paramètres d'électrolyse dans l'électrodeposition du nickel par plan d'expérience » , Mémoire de master, Université Larbi ben m'hidi Oum el bouaghi 2013.

ملخص :

من عيوب الفولاذ العادي قابليته لأنواع مختلفة من التآكل. تعتمد مكافحة هذا الأخير على تحقيق المعالجات السطحية. ومن بين هذه المعالجات الطلاء بالكهرباء الذي حظي باهتمام كبير في الصناعة بسبب خصائصه الجيدة. لقد درسنا الترسيب الكهربائي للنحاس على الفولاذ ، والعوامل التي تؤخذ في الاعتبار هي وقت الغمر وكثافة التيار. من خلال الخطة التجريبية ، حددنا المعلمات التي تعطي نتائج حجر الرحي من حيث اللمعان وكمية الكتلة المترسبة .

Summary :

One of the disadvantages of ordinary steels is their susceptibility to different types of corrosion. The fight against the latter is based on the realization of surface treatments. Among these treatments is electroplating which has taken great interest in the industry because of its good characteristics. We have studied the electrodeposition of copper on steel, the factors taken into account are the immersion time and the current density. By the experimental plan, we determined the parameters that give the millstone results in terms of shine and quantity of deposited mass.

Résumé :

Une des inconvénients des aciers ordinaires est leur sensibilité aux différents types de corrosion. La lutte contre cette dernière repose sur la réalisation des traitements de surfaces. Parmi ces traitements l'électrodéposition qui a pris un grand intérêt dans l'industrie à cause de ses bonnes caractéristiques. Nous avons étudié l'électrodéposition du cuivre sur l'acier, les facteurs pris en compte sont le temps d'immersion et la densité de courant. Par le plan d'expérience, on a déterminé les paramètres qui donnent les meilleurs résultats en termes de brillance et de quantité de masse déposée