

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



739

Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des sciences et de la technologie
Département de génie des procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER



**THEME: ETUDE D'UN AGENT TAMPON DU BAIN DE
NICKELAGE ELECTROLYTIQUE**

Filière : Génie des procédés

Option: Matériaux et génie des procédés: Matériaux et traitements de surfaces

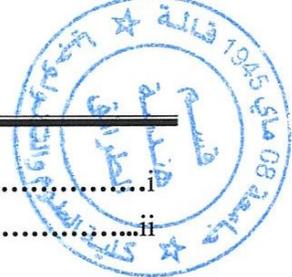
Année 2011

Par

ZERARI Ramzi

Encadreur:

AFFOUNE Abed Mohamed, Professeur, Université 08 mai 1945 - Guelma



Liste des Figures.....i
Liste des Tableaux.....ii

Introduction générale.....1

Chapitre I
Etude bibliographique



I.1. ELECTRODEPOSITION DES METAUX.....3
I.1.1 Cellule d'électrolyse.....3
I.1.1.1 Réactions à la cathode.....3
I.1.1.2. Réactions à l'anode3
I.1.1.3. Potentiel d'équilibre.....4
I.1.1.4. Tension d'électrolyse4
I.1.2. Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques5
I.1.2.1. Transport de masse.....6
I.1.2.2. transferts de charge et intégration an réseau cristallin.....6
I.1.2.3. Vitesse d'élaboration.....6
I.1.2.4. Rendement de courant.....7
I.1.3. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition des métaux.....8
I.1.3.1. Influence du régime d'électrolyse8
I.1.3.1.1. Influence de la densité de courant.....8
I.1.3.1.2. Influence de la température.....8
I.1.3.1.3. Effet de l'agitation.....8
I.1.3.2. influences de la composition d'électrolyte.....8
I.1.3.2.1 Concentration des ions métalliques8
I.1.3.2.2. Influence de la concentration des ions d'hydrogène.....9
I.1.3.3. Influence de la nature du métal de base.....9
I.1.3.4. Nature du revêtement9
I.1.4. Agents d'addition et leur mécanisme d'action.....10
I.1.4. 1. Sels conducteurs.....10
I.1.4.2. Solutions tampons.....10
I.1.4.3. Additifs minéraux.....10
I.1.4.4. Additifs organiques.....10

I.2. LE NICKELAGE PAR VOIE ELECTROLYTIQUE.....10
I.2.1.Caractéristique physico-chimique du nickel.....11
I.2.1.1. propriétés physiques de nickel.....11

I.2.1.2. Propriétés électrochimiques.....	11
I.2.2. Préparation de surface métallique	12
I.2.2.1. Préparation mécanique.....	12
I.2.2.2. Préparation électrolytique.....	13
I.2.2.3. Préparation chimique.....	13
I.2.3. Le nickelage électrolytique.....	14
I.2.3.1. Utilisations du nickelage.....	14
I.2.3.2. Principe de réaction aux électrodes lors du nickelage.....	15
I.2.3.3. Type des bains de nickelage	15
I.2.3.3.1. Bain au sulfate de nickel	15
I.2.3.3.2. Bain à forte teneur en chlorures	16
I.2.3.3.3. Bain au sulfamate de nickel	16
I.2.3.4. Additifs organiques	16
I.2.3.5. Classification des additifs organiques.....	17
I.2.3.6. Dépôts de nickel.....	20
I.2.3.6.1. Propriétés et Caractéristiques des dépôts	20
I.2.3.6.2. Types de dépôts	21
I.3. LE COÛT.....	23
I.3.1. Enjeux du concept de coût.....	23
I.3.2. Caractéristiques générales des coûts.....	23
I.3.2.1. La date à laquelle il a été établi.....	23
I.3.2.2. L'objet concerné.....	23
I.3.2.3. Le contenu pris en compte.....	24
I.3.3. Typologie des coûts.....	24
I.3.3.1. Le coût d'acquisition.....	24
I.3.3.2. Le coût de production.....	24
I.3.3.3. Le coût hors production.....	24
I.3.3.4. Le coût de revient.....	25
I.3.3.5. Autres notions utiles.....	25

Chapitre II Partie expérimentale

II.1. CELLULE UTILISEE POUR L'OBTENTION DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES...	26
II.2. L'ELECTRODE DE TRAVAIL.....	27
II.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	27
II.3.1 Préparation de surface	27
II.3.2. Electrodeposition de cuivre	27

II.3.3. Estimation du temps de l'obtention de dépôt de cuivre.....	28
II.4. ELECTRODEPOSITION DE NICKEL.....	29
II.4.1. Rôle des agents minéraux.....	30
II.4.1.1 Sulfate de nickel.....	30
II.4.1.2 Chlorure de nickel.....	30
II.4.1.3 Acide borique.....	30
II.4.2. Les étapes de dépôt électrolytique.....	31
II.5. ETUDE D'UN NOUVEAU TAMPON.....	31
II.5.1. Justification du choix de tampon.....	31
II.5.2 Mesure de pH des solutions tampon.....	32
II.5.3 Effet de la solution tampon sur la conductivité du bain	32
II.5.4 Effet de la solution tampon sur l'aspect de dépôt.....	32
II.5.5 Influence de la solution tampon sur l'efficacité des brillanteurs	33
II.6. ETUDE DU COUT.....	34
II.6.1 Effet de la solution tampon sur l'aspect de dépôt.....	34
II.6.2 Influence de la solution tampon sur l'efficacité des brillanteurs	35
Conclusion.....	36
Références bibliographiques.....	37

i. Liste des Figures

Figure	Désignation	Page
Figure I.1	Schéma de l'interface métal-solution	
Figure I.2	réaction d'électrodéposition du nickel	
Figure II.1	Le nickel naturel	
Figure II.1	Photographie de la cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques	

ii. Liste des Tableaux

Tableau	Désignation	Page
Tableau I.1	principales caractéristique physique et mécanique du nickel	
Tableau I.2	Composition et caractéristique de fonctionnement des électrolyses au sulfate de nickel	
Tableau I.3	Composition et caractéristique de fonctionnement des électrolyses à forte teneur en chlorures	
Tableau I.4	Composition et caractéristique de fonctionnement des électrolyses au sulfamate de nickel	
Tableau I.6	différent bain de nickelage	
Figure I.7	Composition et caractéristique du bain de nickelage mat	
Figure I.8	Composition et caractéristique du bain de nickelage semi-brillant	
Figure II.1	Mesure de pH des solutions tampon	
Figure II.2	Mesure de la conductivité des bains de travail	
Figure II.3	effet de changement de la composition du bain sur l'aspect du dépôt	
Figure II.4	Influence de la solution tampon sur l'efficacité des brillanters	
Figure II.5	Prix de différents agents tampons et brillanters utilisés dans ce travail	
Figure II.6	Prix des bains Watts et Watts modifié	
Figure II.7	Prix des bains Watts et Watts modifié + les brillanters secondaire	

Remerciement

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de recherches d'analyse industrielle et génie des matériaux à l'université 08 mai 45 Guelma sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur Abed Mohamed Afoun.

Je le remercie pour son encadrement, pour son aide scientifique, pour sa constante disponibilité, ces conseils et sa patience et pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail, et il me fait honneur en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

J'associe à ces remerciements aussi M^{me} Djaghout Ilham, et Je lui témoigne toute ma gratitude pour son aide précieuse pour le travail et qu'il soit sûr que jamais je ne pourrai le remercier assez.

Qu'il me soit permis de remercier toutes les personnes qui m'ont apporté aide et soutien dans mes travaux de recherche.. Je pense à tous les membres du département de Génie Des Procédés. Je tiens particulièrement à nommer : Madame Belbah Hayate, LAhioul Yassmina, et monsieur Chraytia Abde Lah et Monsieur Nemamcha Abed Rafik et monsieur Kssouri.

Un grand merci pour toutes mes collègues au laboratoire, pour leur complicité et pour leur amitié.

Une dernière pensée pour ma famille et les êtres qui me sont chers.

INTRODUCTION

Introduction

Les surfaces ont une grande importance technologique et économique, ce qui explique le développement considérable de travaux qui leur ont été consacrés, au point d'avoir donné naissance à tout un secteur d'activité, celui de la « science de revêtements et traitements des surfaces ». Au quelle subit depuis deux ou trois décennies, une mutation technologique importante, provoquée par de nouvelles exigences techniques et/ou réglementaires ou par de récents développements industriels.

La mise au point d'un revêtement anticorrosion présente un intérêt économique et technique. Les coûts et les conséquences engendrés par la corrosion (perte de métaux, protection anticorrosion, maintenance) sont estimés à 3% du produit national brut dans les pays industrialisés. Parmi ces conséquences, on peut citer, par exemple, la destruction prématurée des structures métalliques soumises à l'action corrosive de l'eau et de l'air en atmosphères chlorées ou soufrées.

Depuis le développement des bains de nickelage brillant, le nickel est également très utilisé directement sans opération mécanique de polissage en sous-couche associé avec le chrome pour des applications variées : ameublement, plomberie, décoration, automobile, articles de sport... Avec d'autres métaux plus nobles (palladium, rhodium, platine ou or), il était largement utilisé en bijouterie jusqu'à ce qu'il soit suspecté d'être à l'origine de troubles de la santé. Enfin, le nickel électrolytique est utilisé en dépôts très épais dans le domaine de l'électroformage, par exemple pour la fabrication de moules, ou dans le domaine du rechargement pour reprendre les cotes de certaines pièces en complément ou en parallèle des méthodes de projection thermique ou de soudure.

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre espèce métallique à réduire et les sels minéraux, des additifs constitués de mélange de substances organique. Malgré leur faible concentration dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la

Introduction

réduction des espèces électro actives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodépositions et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés physique comme la structure. La dureté. La brillance, etc....).Donc ce sont des ajoutées pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles.

Le chapitre I est consacré à des études bibliographiques relatives aux traitements de surface métallique et au nickelage électrolytique.

Dans le chapitre II, nous décrirons les dispositifs expérimentaux et les techniques opératoires utilisées.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

I.1. Electrodeposition des Métaux

L'électrodeposition est l'opération qui consiste à recouvrir, par voie électrolytique, un état de surface par revêtement métallique (nickelage, cuivrage, chromage etc. ...)
 Tous technique de revêtement à pour but d'améliorer certaines propriétés de surface telles que la résistance à la corrosion, l'aspect, la soudabilité, la dureté, la conductibilité, la résistance à l'usure

Les critères de sélection d'un revêtement protecteur sont généralement [1]
 Les critères de sélection d'un revêtement protecteur sont généralement [1]

- * une bonne résistance aux milieux corrosifs (bases, sels ou acide).
- * Une bonne adhérence
- * Une facilité d'application sans pour cela recourir à des équipements trop coûteux.
- * Une durée de service important par rapport à celle du matériau non traité.

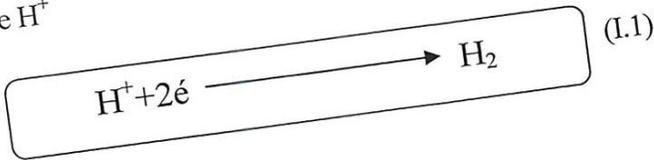
I.1.1. Cellule d'électrolyse

Les revêtements électrolytiques sont réalisés dans une cellule appelée électrolyseur contenant une anode en forme de U, une cathode (pièce à revêt) connectée à un générateur de courant continu et un ampèremètre monte en série pour mesurer le courant traversant la cellule.

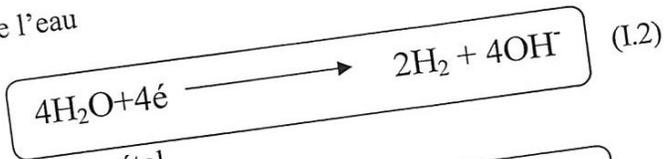
I.1.1.1 Réactions à la cathode

Près des électrodes surviennent les phénomènes d'oxydoréduction. Ainsi, à la cathode l'électrodeposition du métal (Me), la cathode reçoit des électrons de la source de courant et les transmet aux ions métalliques hydratés qui s'incorporent dans le réseau cristallin du dépôt en formant le revêtement.

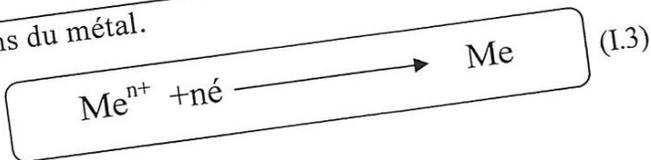
Les réactions possibles lors de l'électrodeposition des métaux sur la cathode sont :
 * la décharge des ions de H⁺



* La décomposition de l'eau

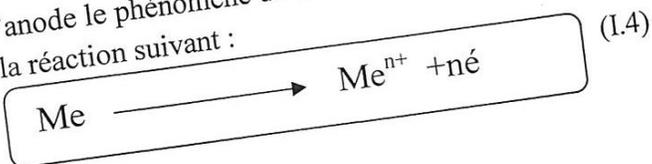


* La décharge des ions du métal.

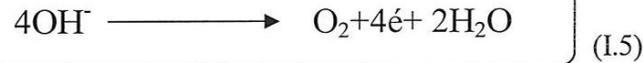


I.1.1.2 Réactions à l'anode

On observe à l'anode le phénomène de dissolution de métal donnant naissance à des ions métallique selon la réaction suivant :



Dans d'autre cas ou l'anode est constituée du métal noble (platine), on observe un dégagement d'oxygène provenant de la décharge des ions OH^- et de l'électrolyse de l'eau selon les réactions suivant :



I.1.1.3. Potentiel d'équilibre

En plongeant un métal dans une solution contenant ses propres ions, un échange ionique se produit entre le métal et la solution. Au bout d'un certain temps, le potentiel ne variera plus et conserve une valeur constante correspondant à l'équilibre métal-solution de la même manière les vitesses de passage des ions du métal la solution et la solution vers le métal seront constante et égale : [2]

$$i_0 = |i_c| = |i_a| \quad (\text{I.7})$$

i_0 : est appelé courant d'échange

A l'équilibre le potentiel d'équilibre est déterminé à partir de l'équation de NERST. [3]



E_0 : potentiel standard

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{+n}] \quad (\text{I.9})$$

I.1.1.4. Tension d'électrolyse

Lorsque la tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse est supérieure à une certaine valeur minimale, appelée tension de décomposition d'électrolyte, un courant appréciable est observé, et ce moment la décharge commence sur la cathode.

SI l'intensité qui traverse la cellule est I et la résistance comprise entre les deux électrodes est R_{sol} , la tension correspondante ΔU est égale à : [4]

$$\Delta U = R_A - R_c + I \cdot R_{sol} \quad (\text{I.10})$$

E_A : tension de l'anode correspondant au courant I .

E_c : tension de l'cathode correspondant au courant I .

De plus :

$$E_A = E_{A0} + \mu_A \quad (\text{I.11})$$

Et :

$$E_c = E_{c0} + \mu_C \quad (\text{I.12})$$

E_{A0} : tension de l'anode pour une intensité égale ou voisine de zéro.

E_{c0} : tension de l'cathode pour une intensité égale ou voisine de zéro.

μ_A : Surtension de l'anode correspondant au courant I .

μ_C : Surtension de l' cathode correspondant au courant I.

On peut donc écrire :

$$\Delta U = E_{A0} + \mu_A - E_{c0} + \mu_C + I \cdot R_{sol} \quad (I.13)$$

Si :

$$\Delta U = E_{A0} - E_{c0} \quad (I.14)$$

Donc :

$$\Delta U = \Delta U^0 (\mu_A + \mu_C) + I \cdot R_{sol} \quad (I.15)$$

Donc ce cas, le transfert de charge impose la cinétique l'une réaction.

L'intensité de courant de décharge pour des surtensions notable, est liée à la surtension suivant la relation de TAVEL :

$$\mu = a \pm b \cdot \text{Log } I \quad (I.16)$$

*a et b constantes

*le signe (+) processus anodique

*le signe (-) processus cathodique

I.1.2. Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques

Dans les cas des électrodes plongée dans un bain, l'interface métal-solution peut se présentée suivant le schéma de la figure I.1.

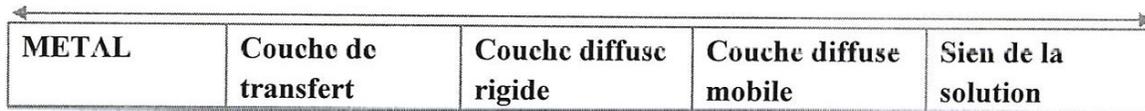


Figure I.1 : Schéma de l'interface métal-solution

Lors d'un dépôt électrolytique (figure I.2), on distingue :

- l'apport de l'ion hydraté du sien de la solution jusqu'à l'électrode
- Le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

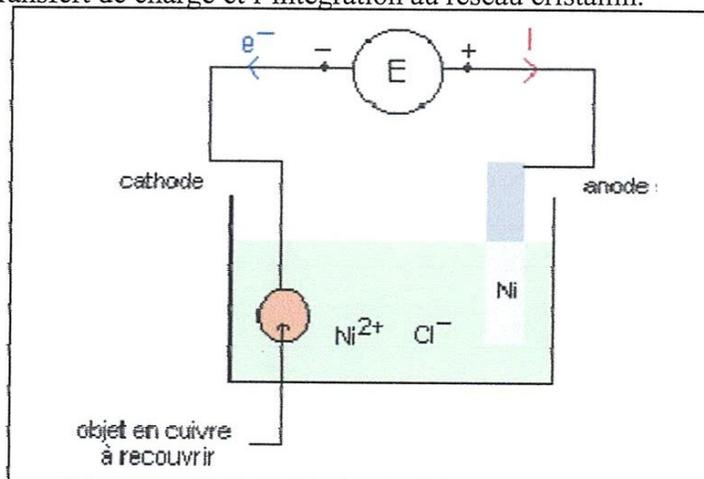


Figure I.2 réaction d'électrodéposition du nickel

- ❖ m : masse du dépôt obtenu. [g]
- ❖ I : intensité de courant [A]
- ❖ t : temps de passage de courant [s]
- ❖ n : degré d'oxydation
- ❖ M : masse atomique [g/mol]

En outre, on a :

$$m = \rho \cdot e \cdot s \quad (I.19)$$

- ❖ e : épaisseur de dépôt [cm]
- ❖ s : surface de l'électrode sur laquelle il y a un dépôt [cm²]
- ❖ ρ : masse volumique [g/cm³]

La vitesse de formation du dépôt pour une densité de courant :

$$J = I/s = 1 \text{ A/dm}^2 \quad (I.20)$$

I.1.2.4. Rendement de courant

Les électrons débités par le générateur lors de l'électrodéposition ne sont pas toujours utilisés en totalité par la seule réaction du dépôt envisagé, il est nécessaire de considérer le rendement faradique R qui varie avec les conditions d'électrolyse pour certains dépôts, il est égal à 100 %, pour d'autres il est voisin ou nettement inférieur à cette valeur

Ce rendement est défini comme étant la masse du dépôt obtenu par la masse théorique calculée par la loi Faraday, ou encore par le rapport de la quantité d'électricité Q_{re} réellement utilisée pour l'obtention de la quantité déposée sur la quantité d'électricité totale Q_t , qui a traversé la cellule :

$$R = m_d / m_{th} = Q_{re} / Q_t \quad (I.21)$$

- ❖ M_d : masse de dépôt
- ❖ M_{th} : masse théorique

En tenant compte de ce rendement, par la loi de Faraday pour une masse déposée est :

$$M_d = I \cdot t \cdot M \cdot r / 96500 \cdot n \quad (I.22)$$

I.1.3. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition des métaux

I.1.3.1. Influence du régime d'électrolyse

I.1.3.1.1. Influence de la densité de courant

La densité de courant appliquée en électrolyse est en réalité une densité moyenne et sa distribution le long d'une électrode joue un rôle important car elle détermine notamment la répartition de l'épaisseur du dépôt métallique à la cathode. Cette densité dépend de certains facteurs qui sont la :

- * la géométrie du système
- * la conductivité du bain
- * la surtension d'activité (fonction de la cinétique des réactions électrochimiques)
- * la polarisation de concentration (déterminée par le phénomène de transport, diffusion et de convection).

I.1.3.1.2. Influence de la température

En général, la tension de décharge se rapproche de la valeur d'équilibre. Lorsque la température augmente, la surtension diminue et par conséquent, les vitesses des dépôts augmentent. En outre, l'élévation de la température augmente la densité du courant [5].

I.1.3.1.3. Effet de l'agitation

Ce facteur favorise les échanges entre l'électrolyte et le sein de la solution, il permet au niveau des électrodes de diminuer l'influence de la diffusion et ainsi dans la plupart des cas d'accroître aussi les densités de courant.

Lors de l'électrolyse, l'agitation provoque l'élimination des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt au cours de l'élaboration et qui sont une source de piqures. Elle favorise aussi la mise en suspension des particules solides qui s'attachent ensuite sur la cathode en créant des surfaces rugueuses [5].

I.1.3.2. influences de la composition d'électrolyte

I.1.3.2.1 Concentration des ions métalliques

La structure d'un dépôt varie avec la composition du bain, la concentration des espèces électro-actives, l'existence de complexes, la nature et la présence des cations et des anions etc.....

Une faible concentration des espèces électro-actives, augmente la polarisation et favorise une structure fine du dépôt. Il peut se produire une mauvaise répartition des lignes de courant entraînant un mauvais développement de l'édifice cristallin. L'idéal serait d'avoir peu d'ions électro-actifs libres en solution et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoir d'ions métalliques à déposer.

L'addition des sels conducteurs, pour les bains bien ionisés, contenant à l'état libre beaucoup d'ions électro-actifs, fait rétrograder la dissociation des sels métalliques, diminuant ainsi la quantité d'ions libres et constituant une réserve importante qui peut se dissocier en cas de besoin. Ce cas est réalisé dans les bains de sulfate de nickel.

I.1.3.2.2. Influence de la concentration des ions d'hydrogène

La concentration des ions hydrogène joue un rôle important lors de l'électrodeposition des têtes, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électro-négatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important et par conséquent le rendement de courant diminue.

Notons que le rendement de courant diminue avec l'augmentation de l'acidité, Le dégagement d'hydrogène influe non seulement sur le rendement de courant mais aussi sur la structure et les propriétés physique-chimique des dépôts.

L'incorporation de l'hydrogène dans les dépôts provoque des tensions internes et conduit à leur fragilisation. La surtension de hydrogène sur les métaux dépend de la composition de l'électrolyte [6]; plus elle est grande moins l'hydrogène s'adsorbera. De plus, si le temps de contact métal-hydrogène, est grand l'incorporation de l'hydrogène est probable et le dépôt sera poreux.

I.1.3.3. Influence de la nature du métal de base

Le métal à couvrir conditionne en partie le choix du métal à déposer. Lorsque ce choix est adopté, il faut que l'adhérence soit la meilleure possible. Il en ressort que la préparation de la surface du métal de base est déterminante pour l'obtention d'un bon contact direct entre les atomes du réseau cristallin du support et ceux du métal à déposer. Il devient alors indispensable de choisir judicieusement les gammes de traitements, la nature des bains et les conditions opératoires.

I.1.3.4. Nature du revêtement

Le métal et les conditions d'électrolyse sont les facteurs prépondérants dans la détermination de la structure du dépôt. Par exemple, à partir de sels simples (sulfates, chlorures, nitrates, etc...), certains métaux ont une tendance très marquée à donner des dépôts à grains fins

Citons : le cuivre, le zinc, le chrome, le fer, le nickel. Par contre, l'argent, le plomb et l'étain donnent des dépôts à gros grains [7].

I.1.4. Agents d'addition et leur mécanisme d'action

I.1.4.1. Sels conducteurs

Leur rôle est d'augmenter la conductivité de la solution. Ils minimisent ainsi la tension aux bornes et de ce fait l'échauffement du bain. Ils influent également sur le pouvoir de répartition le pouvoir couvrant du dépôt.

I.1.4.2. Solutions tampons

Le pH d'une solution est défini comme étant le logarithme de l'inverse de la concentration en protons H^+ : [8]

$$pH = \log 1/H^+ \quad (I.23)$$

Ce pH joue un rôle fondamental sur:

- Le pouvoir oxydant ou réducteur
- La solubilité de certains sels
- La stabilité des complexes.

Les conditions sont telles qu'il y a risque :

- a) - de dégagement d'hydrogène avec alcalinisation du bain.
- b) - de dégagement d'oxygène avec acidification du bain.

Il devient donc indispensable de « tamponner » le bain. Les solutions tampons, sont solutions dont le pH reste sensiblement constant malgré l'apport de H^+ ou OH^- et malgré dilution.

I.1.4.3. Additifs minéraux

Lorsque ces additifs sont constitués de cations électro-actifs, ils codéposent et procurent une finesse de la structure plus grande, donc une grande dureté. Un meilleur pouvoir recouvrant, ainsi la possibilité d'obtention de teintes différentes.

I.1.4.4. Additifs organiques

Les premiers bains de nickelage brillant comportaient des additifs tels que le cobalt, Zinc, cadmium, le plomb, le sélénium. Les bains modernes utilisent des additifs organiques, c'est-à-dire des affineurs, des brillanteurs (primaires et secondaires), des nivelants et des agents mouillants ou tensio-actifs [9.10].

I.2. Le nickelage par voie électrolytique

Le nickelage constitue le procédé de revêtement le plus répandu tant sur le plan qualitatif que quantitatif. Il se caractérise par sa relative facilité de dépôt de différentes épaisseurs et par ses bonnes propriétés mécaniques.

Il existe en général deux classes de revêtement métallique de nickel [11] :

- de revêtement métallique par voie chimique.
- de revêtement métallique par voie électrolytique qui est notre domaine d'intérêt.

I.2.1. Caractéristique physico-chimique du nickel

I.2.1.1. propriétés physiques de nickel

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, etc....

Mais, par voie électrolytique, le nombre de métaux d'alliage et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain.

Le nickel présente un léger ferromagnétisme (environ 27 % par rapport au fer).

La figure I.3. Représentant le nickel dans l'état naturel

Ses principales constantes physiques utiles sont reportées dans le **tableau I.1**

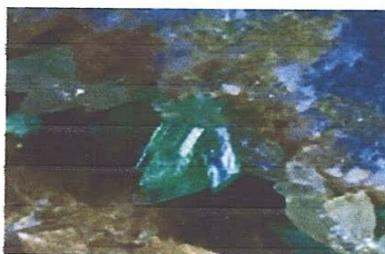
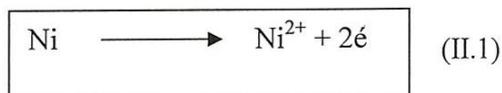


Figure I.3. Le nickel naturel

I.2.1.2. Propriétés électrochimiques

Le nickel présente le degré d'oxydation +II et exceptionnellement +IV. Métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde (NiO) qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui.

Le potentiel standard du couple Ni /Ni²⁺ (-0.25 V/E.H.N.) le rend plus le fer (-0.44 V), Juste au-dessus du cobalt (-0.28 V). Mais, du fait de la forte irréversibilité de la réaction :



Et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel (≈ 1 V). Ce dernier ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de PH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acide) en l'absence d'oxydation et de complexant [11].

Les acide sulfurique et chlorhydrique dilués ne corrodent que lentement le nickel, contrairement aux acide phosphorique et nitrique dont l'attaque est grande.

Tableau I.1 : principales caractéristique physique et mécanique du nickel [11]

SYMBOLE.....	Ni
Isotopes stables.....	^{58}Ni : 68.3%, ^{60}Ni : 26.1%, ^{62}Ni : 3.6%,
Masse volumique..... (g/cm^3)	8,9 (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion..... ($^{\circ}\text{C}$)	1 455
Coefficient de dilatation..... ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$	$13,6 \cdot 10^{-6}$ à 20
Conductivité thermique... ($\text{W} \cdot$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	74 à 95
Résistivité électrique..... ($\mu\Omega$)	6,85 \cdot cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques) > 350
Résistance à la rupture R_m(MPa)	150 cubique faces centrées
Limite d'élasticité R_e(MPa)	($a_0 = 0,3524$)
Cristallisation..... (nm)	359
Température de Curie..... ($^{\circ}\text{C}$)	0,61 T (Fer : 2,16)
Aimantation à saturation..... (T)	

I.2.2. Préparation de surface métallique

La préparation de surface métallique est destinée principalement à mettre en condition de réception de la nouvelle couche superficielle, à éliminer de la surface tous les corps étranger qui peuvent le recouvrir et aussi de détacher les composés chimiques présents. Les techniques mises en œuvre en préparation de la surface sont : le décapage, dégraissage et le polissage et on peut regrouper ces techniques selon trois catégories : mécanique, électrolytique et chimique. [13]

I.2.2.1. Préparation mécanique

C'est un traitement qui consiste à éliminer des traces au moyen d'abrasifs.

➤ Polissage mécanique

Cette opération consiste à obtenir une surface plus lisse et plus brillante en supprimant les fissures et les rugosités par frottement de matériaux sur un abrasif dont la dureté et la grosseur sont en fonction du métal à polir et de degré de finition recherché. Les échantillons massifs peuvent être polis directement en revanche, les échantillons de petites dimensions sont enrobés dans une résine polymérisable à froid si bien que, la surface au contact du papier abrasif est suffisamment grande pour que la région à polir reste plane pendant le polissage, le polissage confère au métal une surface plus dense avec des impuretés plus au moins fermes (oxyde, graisse, débris métallique) ou une couche perturbé qui gêne la croissance cristalline.[13]

➤ Polissage mécano-chimique

Cette forme de polissage est également désignée par les termes de tonnelage, barillage, vibro-abrasion ou polissage en vrac. Son action résulte d'un mouvement de frottement entre les pièces à traiter et les différents éléments d'une charge, l'ensemble baignant dans une solution déterminée de façon à réunir les conditions physico-chimiques nécessaires. Le mouvement entretenu peut être :

- ❖ Un glissement contrôlé dans les tambours.
- ❖ Un va et vient dans des machines à secousses.
- ❖ Une vibration dans des cuves vibrantes

Ces traitements permettent de traiter des pièces de très petites dimensions avec un faible coût.

➤ Decapage mécanique

Il est basé sur une projection à grande vitesse de petites billes appelées grenailles sur la pièce à traiter. La nature des endommagements (microfissures) et la rugosité en surface sont modifiées par le diamètre de ces billes, ainsi que par d'autres facteurs comme la dureté, l'énergie cinétique et l'angle d'incidence des billes. [13]

I.2.2.2. Préparation électrolytique

➤ Polissage électrolytique

C'est un processus de dissolution anodique normalement utilisé pour enlever une fine couche à la surface d'un matériau métallique grâce à un ensemble de réactions électrochimiques dans un électrolyte acide approprié pour chaque métal et pour chaque électrolyte utilisé. Le principe consiste à immerger dans l'électrolyte deux électrodes métalliques entre lesquelles un courant électrique est appliqué, l'échantillon dont la surface est à électro polir est placé comme anode, il est introduit et retiré du bain sous tension puis lavé à l'air comprimé sec.

➤ Dégraissage électrolytique

Les opérations de dégraissage ont pour but d'éliminer les pellicules d'huile au cours duquel aucune attaque du matériau ne doit se produire, cette opération est indispensable avant tout revêtement électrolytique pour éliminer les différents composés chimiques et on ajoute parfois du cyanure de sodium aux électrolytes de dégraissage afin d'augmenter le pouvoir réducteur de celle-ci. Dans ce type de dégraissage les contre électrodes sont souvent constitués de fer ou d'acier doux. [13]

I.2.2.3. Préparation chimique

Ce traitement regroupe une opération de polissage chimique et un nettoyage qui consiste à éliminer ce qui reste du traitement de polissage, une opération de dégraissage et une autre de décapage.

➤ Polissage chimique

Certain bain permettent de polir par simple immersion, les surfaces métalliques présentant déjà un bon état de surface. Leur action dissolvante est plus importante que celle du polissage électrolytique. Les mécanismes sont similaires aux modes électrolytiques, mais plus complexes et les résultats obtenus sont généralement moins bon, toutefois le coût est plus faible. Parmi les bains les plus utilisés pour le polissage du cuivre par exemple, on retrouve le

mélange de H_3PO_4 , $CH_3.COOH$ et le HNO_3 .

➤ **Dégraissage**

C'est une opération très importante qui consiste à éliminer les huiles et les graisses de surface des pièces en les dissolvant ou en les transformant. Elle précède toujours un décapage, voire un traitement thermique, cette opération peut être réalisée selon trois voies : [13]

- ❖ Dépressage aux solvants,
- ❖ Dépressage chimique
- ❖ Dépressage en milieu alcalin

I.2.3. Le nickelage électrolytique

Les dépôts électrolytiques de nickel, réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application envisagée et les caractéristiques des dépôts que l'on cherche à produire, représentent une activité industrielle importante : la consommation de nickel électrolytique est largement supérieure à la consommation des autres métaux classiquement utilisés industriellement pour les autres types de revêtements électrolytiques tels que le cuivre, le chrome, le zinc...

L'électrodéposition du nickel s'effectue à partir de solution sels simple : sulfate, chlorure, sulfamate et fluoborate. [14]

I.2.3.1. Utilisations du nickelage

C'est, avec le zingage, l'opération la plus répandue en galvanoplastie. Il est utilisé dans :

➤ **La protection contre la corrosion :**

Le nickel déposé est plus noble que le substrat. En milieu corrosif, l'attaque se localisera donc aux défauts et porosités de revêtement.

Son inertie vis-à-vis des produits pétroliers et sa compatibilité avec les produits alimentaires [14] justifient son utilisation dans les industries agro-alimentaires.

L'électroménager et l'instrumentation médicale.

➤ **La décoration :**

Il a une application très répandue du fait de son aspect blanc en expositions intérieures et extérieures. On obtient des dépôts très brillants pouvant être également : satines, velours, noirs afin de compléter l'aspect décoratif.

➤ **Le durcissement des surfaces :**

L'ensemble d'une pièce en alliage léger et d'un revêtement dur. Du type nickel, permet l'obtention des pièces légères et possèdent des qualités de surface très appréciées, comme la dureté la résistance à l'usure, au frottement.

➤ **La récupération de pièces :** Usées. Corrodées, ayant des défauts d'usinage...

➤ **L'électroformage :** moules, disques.....

➤ **Une couche barrière** pour éviter la diffusion, en particulier sur les alliages cuivreux.

Afin d'empêcher la diffusion d'autres revêtements tels que l'étain, l'or.

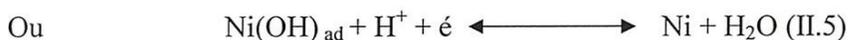
I.2.3.2. Principal de réaction aux électrodes lors du nickelage

Les dépôts de nickel s'effectuent par électrolyse de solutions de sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate) à pH acide (compris entre 2 et 5), à des températures de l'ordre de 50 à 75 C⁰, et à des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm². Les anodes sont en nickel : leur dissolution assure un apport constant en cations.

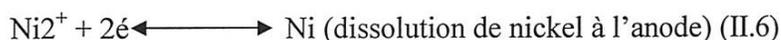
En pratique, pour le bain le plus classique au sulfate de nickel (bain de Watts), le dépôt de nickel est conditionné par la formation d'un hydroxyde Ni(OH) adsorbé à la cathode selon les réactions suivantes : [15]



Deux mécanismes sont proposés [3] quant à la formation du nickel métallique :



Globalement, la réaction correspond à :



I.2.3.3. Type des bains de nickelage

Les bains sont utilisés pour l'obtention des dépôts de nickel mat, semi-brillant, brillant, multicouches, satiné et noir. La formulation la plus employée est celle de Watts. [15]

I.2.3.3.1. Bain au sulfate de nickel

Cet électrolyte sert de base à la plupart des bains industriels modernes semi-brillants et brillants, connu sous le vocable de bain de watts, il couvre toute une gamme de concentration qui varie comme il est montré dans le **tableau II.2**

Tableau I.2 : Composition et caractéristique de fonctionnement des électrolyses au sulfate de nickel

Constituent		Gamme de tuner
Sulfate de nickel NiSO ₄ , 6H ₂ O	[g/l]	150 à 400
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	[g/l]	20 à 80
Acide borique H ₃ BO ₃	[g/l]	30 à 50
pH		3 à 5
Température	[C ⁰]	35 à 60
Densité de courant	[A/dm ²]	2 à 10

La source principale d'ions Ni^{++} est constituée par le sulfate de nickel. Un accroissement de la teneur en Ni^{++} permet de plus hautes densité de courant et une meilleure conductivité de l'électrolyte, alors que sa diminution provoque une chute de rendement cathodique. [16]

I.2.3.3.2. Bain à forte teneur en chlorures

L'amélioration de la conductivité du pouvoir de répartition et rendements apporté par les ions chlorures sont caractéristique de ce type d'électrolyte. Le tableau montre la composition et les caractéristiques d'électrolyte à forte teneur en chlorures

Tableau I.3 : Composition et caractéristique de fonctionnement des électrolyses à forte teneur en chlorures [17]

Type de bain		Mixte chlorure de sulfate	Tout chlorure	Mixte chlorure acétate
Sulfate de nickel $NiSO_4, 6H_2O$	[g/l]	200	300	200
Chlorure de nickel $NiCl_2, 6H_2O$	[g/l]	20 à 100	-	-
Acétate de nickel $Ni(CH_3CO_2)_2, 4H_2O$	[g/l]	-	-	105
Acide borique H_3BO_3	[g/l]	40	30	-
pH		3 à 3.5	2	3 à 5
Température	[C ⁰]	60	60	35 à 60
Densité de courant cathodique	[A/dm ²]	2 à 10	2.5 à 13	2 à 10

I.2.3.3.3. Bain au sulfamate de nickel

Les bains constitués avec les sels $[Ni(NH_2SO_3)_2]$ hautement soluble permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par des dépôts de nickel peu tendus, ductiles et bonne résistance. Certaines formulation sont décrites dans le **tableau II.4**

Tableau I.4 : Composition et caractéristique de fonctionnement des électrolyses au sulfamate de nickel [17]

Type de bain		Sans chlorure	Avec chlorure
Sulfate de nickel $NiSO_4, 6H_2O$	[g/l]	450	270 à 330
Chlorure de nickel $NiCl_2, 6H_2O$	[g/l]	-	15
Acide borique H_3BO_3	[g/l]	30	30 à 45
Température	[C ⁰]	40 à 60	25 à 70
Densité de courant cathodique	[A/dm ²]	15 à 32	2 à 15

Tableau I.5 différent bain de nickelage

Constituants	Bain				
	Watts	Tout sulfate	A fortes teneurs en chlorure	Au sulfamate de nickel	Au fluoborate de nickel
Sulfate de nickel	✓	✓			
Chlorure de nickel	✓		✓	✓	
Acide borique	✓	✓	✓	✓	✓
Sulfate de sodium		✓			
Acide chlorhydrique			✓		
Sulfamate de nickel				✓	
Fluoborate de Nickel					✓

I.2.3.4. Additifs organiques

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire, des additifs constitués de mélanges de substances organiques ou parfois de sels minéraux. Malgré leur faible concentration dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général, les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électro-active. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électro-cristallisation (régulation d'électro-cristallisation) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés physiques comme la structure, la dureté, la ductilité, la brillance etc.).

I.2.3.5. Classification des additifs organiques

L'influence de ces additifs sur le mécanisme du dépôt électrolytique n'est pas encore comprise. Cependant, on sait qu'ils peuvent agir en tant que mouillant, Affineurs, brillanters, nivelant. Dans ce contexte, nous les différencié à partie de cette classification : [18]

➤ Affineurs

Certaines substances ajoutées aux solutions électro-lytiques rendent la structure des dépôts plus fine ; elles conduisent même parfois à des dépôts semi- brillants. Par exemple, l'addition de quelques grammes par litre de gélatine ou de peptone à une solution de fluosilicate ou de fluoborate de plomb suffit pour provoquer un dépôt régulier, sans excroissance. Ces substances de haut point moléculaire, voire colloïdales, s'adsorbent

préférentielle- ment sur les sites actifs et ralentissent de ce fait leur développement ; elles égalisent ainsi les vitesses de croissance des cristaux et concourent à une structure plus fine et globalement plus régulière.

➤ **Brillanteurs**

L'usage d'additifs brillanteurs permet également d'obtenir des dépôts brillants. Cette caractéristique est obtenue si le dépôt remplit deux critères. La taille des cristallites qui le compose doit être inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (0,4 μm) et d'autre part, le dépôt doit présenter une structure de grains orientée. Mais le premier critère n'est pas suffisant car la brillance dépend du degré d'orientation dans le même plan.

En ce qui concerne le nickelage, on distingue [18]:

a) **Les brillanteurs primaires**

Les brillanteurs primaires appelés aussi les additifs de la classe I, maintiennent la brillance sur des substrats lisses, mais les dépôts eux même ne sont pas nivelés. Cette classe d'additifs réduit les tensions internes du dépôt de nickel, cette dernière propriété est très importante du fait de la fragilisation induite par les additifs de classe II. Les brillanteurs primaires sont les acides sulfoniques, les sulfonamide aromatiques. Ils contiennent habituellement le groupe fonctionnel $>\text{C}=\text{C}-\text{SO}_2-$.

Cette première classe des brillanteurs, tel que la saccharine, le trinaphtalènesulfonate de sodium, le paratoluènesulfonamide incorpore le soufre au nickel brillant, réduit la résistance à la corrosion et les tensions internes aussi.

b) **Les brillanteurs secondaires**

Les brillanteurs secondaires appelés aussi les additifs de la classe II, confèrent la brillance véritable produisent des dépôts parfaitement lisses, mais dans ce cas les tensions sont importantes et la couche de nickel peut être fragile. Pour cette raison on limite le plus possible la teneur en brillanteur dans les bains (parfois 0.01g/l pour les secondaires possédant tout au moins une liaison insaturée dans la molécule. Ces groupes fonctionnels comprennent : [19]

$>\text{C}=\text{C}<; -\text{C}\equiv\text{C}-; -\text{N}=\text{N}-; >\text{C}=\text{O}; >\text{C}=\text{NH}; >\text{C}=\text{S}.$

Dans la deuxième classe, les brillanteurs sont des ions inorganiques en métal et des composés organiques, qui peuvent inclure le butyne-diol, le cyan-hydrure d'éthylène, la coumarine nicotine, pyridine et le formaldéhyde.

Ceux-ci sont employés en tant qu'agents nivelant, parce qu'ils augmentent la douceur extérieure lorsque l'épaisseur de dépôt de nickel augmente [19]

➤ **Nivelant**

La nivelance représente l'aptitude pour un bain à compenser les micro-inégalités de la surface de base grâce à l'élaboration d'un dépôt. Les brillanteurs secondaires sont souvent de bons nivelant. Ainsi, la coumarine est l'agent nivelant type des bains de nickelage. Elle s'emploie mélangée avec un aldéhyde. Elle présente l'inconvénient de donner des produits de

décomposition qui nécessitent de fréquents traitements au charbon actif ; sa consommation est de l'ordre de 250 g pour 1 000 A.h. On obtient de remarquables nivelance en bains de nickelage, de cuivrage acide, de zingage acide, c'est-à-dire avec ceux qui procurent déjà un brillant spéculaire. Un bain peut posséder un bon micro-pouvoir de répartition et une mauvaise macro et vice versa. Les électrolytes cyanurés donnent, comparativement aux électrolytes constitués à partir de sels fortement dissociés, une distribution de courant plus uniforme sur des profils à grande échelle et moins uniforme sur des profils à petite échelle. Il en est ainsi du cuivrage alcalin cyanuré avec lequel on pratique souvent une inversion périodique du courant qui permet de très bons résultats. [18]

➤ **Tensio-actifs**

Ils sont encore appelés mouillants, surfactants... Les tensio-actifs sont des molécules qui se distribuent aux interfaces et diminuent la tension superficielle, c'est-à-dire la force qui règne à la surface de séparation air-liquide ou la tension interfaciale, c'est-à-dire la force qui règne à la surface de séparation de deux liquides ou d'un liquide et d'un solide.

Les agents mouillants peuvent solubiliser des substances insolubles dans l'eau en créant des solutions colloïdales qui sont chargées électriquement et donc sensibles au champ électrique. Il est ainsi possible de solubiliser une phase organique dans une solution aqueuse. Entre autres actions, ils permettent d'éviter la trop longue présence de bulles d'hydrogène en cours de formation et d'empêcher ainsi l'apparition de piqûres qui nuisent à la qualité des dépôts. Les tensio-actifs augmentent la tendance à mousser ; les mousses peuvent être gênantes lorsqu'elles débordent des cuves, du fait, par exemple, d'une agitation à l'air comprimé ; elles peuvent être utiles comme dans le cas des bains de chromage où elles forment un écran qui arrête les dégagements de vésicules. Notons à l'inverse qu'il existe des antimousses. Les tensio-actifs sont principalement utilisés dans les bains de dégraissage où ils déplacent les huiles, les souillures, les gaz de la surface des métaux... Il faut qu'ils soient compatibles avec les autres corps organiques présents et le pH du bain. On distingue : [18]

❖ Les anioniques

Ce sont les plus importants, ils sont très solubles en milieu alcalin. Exemple : alkylsulfonate de soude.

❖ Les canoniques

Ils risquent de précipiter avec de nombreux anions en milieu alcalin ; exemple : chlorure de laurylpyridinium.

❖ Les non ioniques

Ils sont d'excellents émulsionnants ; exemple : éthers polyglycoliques.

❖ Les amphotères

Qui sont suivant le milieu anionique ou cationique. La tension superficielle s'exprime en dynes par centimètre. A 20° C, la tension superficielle de l'eau est égale à 73 dynes/cm. La mesure s'effectue essentiellement à l'aide de trois méthodes :

❖ Le tube capillaire

Il s'agit de mesurer la hauteur de remontée d'un liquide à l'intérieur d'un capillaire qui est fonction de la tension superficielle.

❖ Le stalagmomètre (ou tube de faible diamètre)

On mesure, pour un volume connu de liquide, le nombre de gouttes qui s'écoulent entre deux repères du tube. Ce nombre est fonction de la tension superficielle.

➤ L'eau

Dans la composition des bains, il ne faut pas oublier l'élément essentiel et dominant qu'est le solvant : l'eau en l'occurrence, dans la grande majorité des cas en galvanoplastie.

❖ Remarquons toutefois que d'autres solvants sont utilisés, ou peuvent l'être, en milieux organiques et fondus. Il est alors possible d'obtenir des dépôts irréalisables en milieu aqueux, sans hydrogène, donc sans fragilisation, et pour les milieux fondus de très grandes vitesses de dépôt. Rappelons quelques définitions :

❖ Le TAC ou titre alcalimétrique complet. Il exprime la concentration en calcium et en magnésium, Ca et Mg, liés à des bicarbonates, c'est-à-dire sous forme de sels instables.

❖ Le TH ou titre hydrométrique exprime la totalité des sels de Ca et Mg instables (bicarbonates) et stables (carbonates, chlorures, sulfates). C'est ce qui rend l'eau "dure" ; ce sont, par exemple, les sels qui s'opposent à la production de mousses.

❖ Le TAC et le TH s'expriment en d°F.

❖ Eau brute

❖ L'eau brute ou décarbonatée, ayant un TH de 15 à 20° F et un TAC de 10 à 15° F, convient à la préparation de la plupart des bains et de leurs rinçages.

❖ Eau adoucie, Eau permutée, Eau distillée, et Eau déminéralisée

I.2.3.6. Dépôts de nickel

I.2.3.6.1. Propriétés et Caractéristiques des dépôts

Le dépôt de nickel est cathodique par rapport à l'acier, au zinc et à l'aluminium. Il est donc recommandé d'obtenir une parfaite régularité d'épaisseur et une absence de discontinuités de structure pour éviter une corrosion par piqûres du substrat. Paradoxalement, par rapport aux tensions standards, le nickel est plus résistant que le cuivre et ses alliages dans beaucoup de milieux car il possède une grande aptitude à se passiver.

Il résiste dans certaines conditions :

- ❖ aux atmosphères, y compris aux atmosphères marines.
- ❖ aux eaux naturelles. à l'eau distillée.
- ❖ aux oxydations aux températures élevées (900°C en absence de soufre).
- ❖ aux acides chlorhydrique, sulfurique. fluorhydrique en absence d'oxydant.
- ❖ aux bases fortes à froid et à chaud.
- ❖ aux solutions salines dans certaines conditions.
- ❖ Aux produits alimentaires.
- ❖ aux hydrocarbures. aux acides gras, au phénol.

Il ne résiste pas :

- ❖ aux atmosphères industrielles : en effet. Le nickel est attaqué par les composés soufrés,

La coumarine associée au formaldéhyde possède des qualités de nivellement intéressantes et fournit des dépôts ductiles. Malheureusement, elle se dégrade rapidement et les produits formés nuisent aux qualités de nivelance et ductilité, ce qui impose de fréquents traitements eau oxygénée-charbon actif. La saccharine (sulfamide ortho benzoïque) favorise des contraintes en compression et compense tout ou partie des contraintes en traction habituellement obtenues dans les formulations du type de Watts. Elle s'utilise sous forme de saccharinate de sodium de 2 à 10 g/l,

➤ **Le nickelage brillant**

Le nickel brillant est très largement utilisé et trouve d'innombrables applications. Les principaux utilisateurs sont l'automobile, le cycle, l'électroménager, l'électrotechnique... C'est à Schlotter, dès 1927, que l'on doit le premier bain de nickel brillant utilisable industriellement. A partir d'une formule type de Watts, il préconisait le sel de sodium de l'acide naphthalène tri sulfonique comme additif organique. Les compositions des bains modernes contiennent des supports de brillanceurs (brillanceurs primaires) qui permettent aux agents brillanceurs (brillanceurs secondaires) une efficacité accrue et un domaine d'action élargi. C'est ainsi que l'on obtient couramment une super brillance, exempte de voile de 0.1 à 10 A/dm². [20]

En plus de ces additifs, sont ajoutés des nivelants qui possèdent eux-mêmes une action sur la brillance ; citons à nouveau la coumarine, le Butynediol 1.4... Enfin, la nécessité de combattre la formation de piqûres entraîne l'incorporation d'anti piqûres. Tous ces composés doivent naturellement être compatibles entre eux et ne pas donner de produits de dégradation néfastes aux propriétés attendues, telles que tenue à la corrosion, ductilité...

➤ **Le nickelage satine**

Les particules responsables du satinage ont un diamètre de 0,1 à 0,2 microns. Ce dépôt peut être utilisé tel quel ou servir de sous-couche au chromage final ; la résistance à la corrosion est alors très nettement accrue. Le chromage est alors dit "microporeux". Le mécanisme qui explique cette meilleure résistance est le suivant : les particules inertes provoquent des microporosités dans le dépôt de chrome final ; l'augmentation considérable du nombre de ces porosités concourt à l'accroissement de la surface du nickel sous-jacent qui occupe la fonction d'anode dans la pile formée. Ainsi, la densité de courant anodique est trop faible pour que la corrosion se propage avec une vitesse appréciable. Un résultat comparable peut être obtenu par une couche de nickel finale, peu épaisse et très tendue. Le chrome déposé sur cette couche se fissure ; on dit alors que le chrome est microfissure.

➤ **Le nickelage noir**

Ce dépôt n'a aucune valeur d'anticorrosion. Il est réalisé à faible épaisseur (jusqu'à 2 microns) sur sous-couche de nickel ou autre (zinc, cadmium, cuivre, laiton...).

I.3. Le coût

Un coût est la mesure, de la dépense ou de l'appauvrissement d'un agent économique, associé à un événement ou une action de nature économique, et exprimé généralement sous forme d'un prix ou d'une valeur monétaire.

Différentes notions de coûts coexistent selon des définitions qui peuvent varier d'une organisation à l'autre - qui ne sont pas toujours cohérentes entre elles, ni compatibles avec les normes requises par le plan comptable. [21]

I.3.1. Enjeux du concept de coût

Le coût est un concept utilisé par les gestionnaires ou les acteurs de la comptabilité analytique ou comptabilité générale. Le coût sert d'étalon aux mesures et valorisations utiles aux gestionnaires : Analyse de la marge, des rendements ou de la productivité dans leur expression monétaire, des économies d'échelle. Aux comptables : Valorisation des stocks d'actifs ainsi que des flux monétaires à comptabiliser.

I.3.2. Caractéristiques générales des coûts

Différents coûts peuvent être calculés. Chaque type de coût est défini par trois caractéristiques: la date à laquelle il a été établi, l'objet concerné, le contenu pris en compte.

I.3.2.1. La date à laquelle il a été établi

- le coût est dit " préétabli " ou " prévisionnel " lorsqu'il est déterminé avant que les événements dont il dépend se soient produits. Ce coût déterminé " a priori " est utile :

- *soit pour faciliter certains traitements de comptabilité analytique

- *soit pour permettre le contrôle de gestion via l'outil d'analyse des Ecart.

Mention particulière doit être faite au "coût standard" qui est établi avec une certaine rigueur car il est destiné à servir de norme, d'objectif à viser. [21]

- Le coût est dit " constaté " ou "réel" lorsqu'il est déterminé après que les événements dont il dépend se sont produits. Il est utilisé :

- *soit pour évaluer les éléments de patrimoine qui ne peuvent en règle générale - qu'être évalués au coût réel (les stocks par exemple)

- *soit dans le cadre du contrôle de gestion pour être comparé (voir ci-dessus) au coût préétabli (comme par ex : le coût standard)

I.3.2.2. L'objet concerné

Le coût calculé peut concerner différents champs, domaines ou périmètres d'activité :

Activité d'exploitation, moyen ou ressource d'exploitation, fonction ou service de l'organisation, entité juridique ou géographique, produit élémentaire, etc...

I.3.2.3. Le contenu pris en compte

- Le contenu peut être exhaustif. il s'agit de prendre en compte la totalité des charges saisies en comptabilité générale : on parle alors de coût complet
- le contenu peut être partiel. il ne prend en charge qu'une partie de ces charges : on parle alors de coût partiel

I.3.3. Typologie des coûts

En gestion comptable, coût d'acquisition, coût de production, coût de revient sont les trois notions basiques qui permettent traditionnellement.

- en termes de flux : de caractériser et de contribuer à la mesure des processus à l'œuvre
- en termes d'actif : d'exprimer leur valeur monétaire, et de contribuer à la mesure du patrimoine détenu.

I.3.3.1. Le coût d'acquisition

Pour un bien, il comprend les éléments suivants :

- le prix d'achat convenu, soit la valeur monétaire résultant de l'accord - à la date d'opération - des parties prenantes à la cession.
- les frais accessoires, (par ex : coûts de transport, frais d'aménagement, d'installation et de montage, etc..) soit les autres coûts liés directement ou indirectement à l'acquisition, et qui vont servir : à mettre le bien acquis en état normal d'utilisation ou à l'entrer en stock [22].

I.3.3.2. Le coût de production

Pour un bien, il comprend les éléments suivants :

- le coût d'acquisition des matières premières consommées pour la production du bien
- les autres coûts engagés par l'organisation au titre de la production pour amener le bien dans l'état et à l'endroit où il se trouve.
- Coûts directs de production
- Coûts indirects de production (dans la mesure où ces coûts peuvent être légitimement imputés à la production du bien)

I.3.3.3. Le coût hors production

Pour un bien, il est constitué en général par les éléments suivants :

- Coût impliqué au titre de la fonction administrative
- Coût impliqué au titre de la fonction financière
- Coût impliqué au titre de la fonction distribution

I.3.3.4. Le coût de revient

Appelé aussi " prix de revient ", c'est le coût complet d'un produit au stade final, coût de distribution inclus.

I.3.3.5. Autres notions utiles

- Le coût total s'applique à un ensemble produit (par exemple : une série de fabrication)
- Le coût unitaire rapporte le coût total à une unité élémentaire. (par exemple : La somme des coûts relatifs à une production divisée par le nombre de produits générés, ou par les heures travaillées, ou par le nombre de personnes employées).
- Si le prix de revient correspond en toute rigueur à la somme des coûts nécessaires à la constitution de l'état final d'un bien ou d'un service à vendre, on remarquera que le terme de prix de revient est utilisé pour valoriser un produit se trouvant en état inachevé. D'où par exemple :

*le prix de revient dit de production, qui est calculé en " sortie de fabrication " et n'inclut pas les coûts de commercialisation et de livraison.

*le prix de revient d'un en-cours de fabrication, qui est la somme des coûts constatés jusqu'à l'état particulier du produit (dit produit semi-fini, ou produit en-cours). [21]

II.1. 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 sur la figure III.1, elle comprend :

- {1}. Une alimentation stabilisée : source de courant continu.
- {2}. Un agitateur magnétique menu d'un thermocouple {3} pour le réglage de la température.
- {4}. Un compartiment en verre rempli d'eau et chauffé à 60°C dans lequel un bécher contenant 30 cm³ de la solution de travail est immergés, cette solution maintiennent une température constante (T=58°C), dans laquelle un substrat en cuivre est branché au pole négatif et une tige de nickel est branché au pole positif du générateur.
- {5}. Un multimètre : utilisé pour l'ajustement de l'ampérage.
- {6}. Un support mobil : utilisé pour l'ajustement de la surface immergé.
- {7}. Un chronomètre : utilisé pour mesurer le temps nécessaire d'un dépôt.

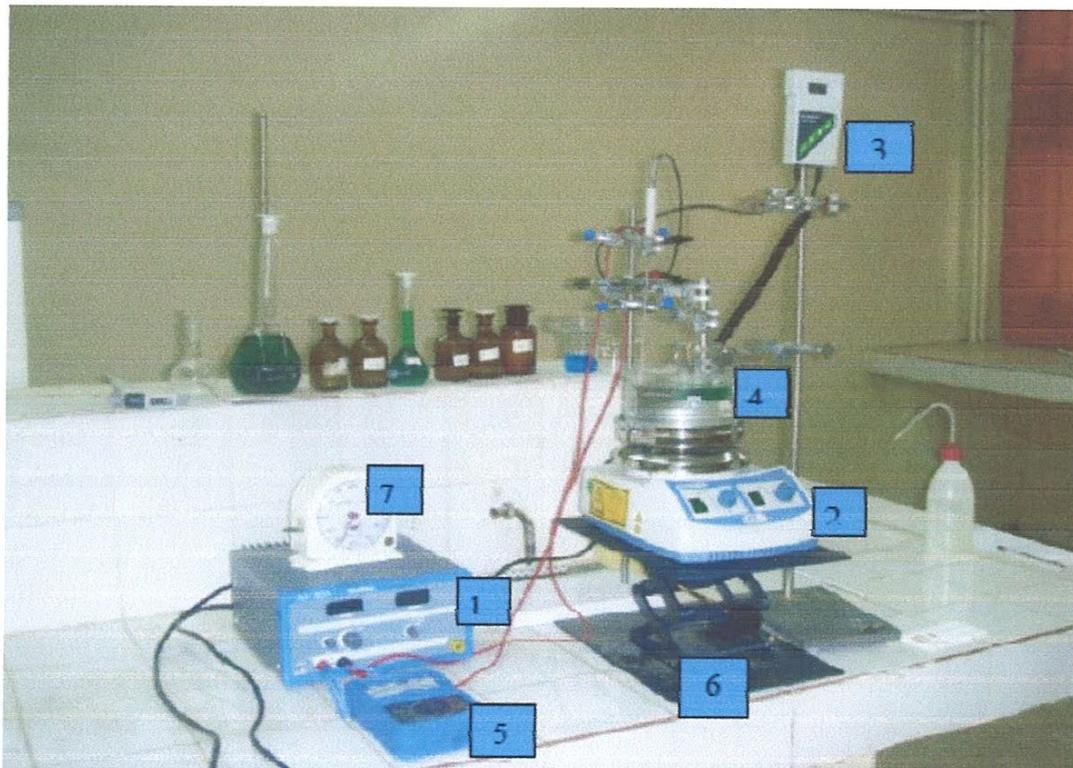


Figure II.1 : Photographie de la cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques

II.2.L'électrode de travail

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. La nature chimique et l'état de surface de ces électrodes conditionnent ces réactions. Dans notre étude l'électrode de travail sont des échantillons en laiton cuivrée de dimension (2 cm^2).

II.3. Préparation des échantillons

II.3.1 Préparation de surface

La préparation des échantillons est une opération essentielle, elle se fait par quatre étapes fondamentales :

- Un polissage mécanique à l'aide d'un papier abrasif.
- Un autre polissage chimique avec l'acide nitrique (HNO_3).
- Un nettoyage à l'aide d'un détergent.
- Un rinçage abondamment avec l'eau pendant quelque minutes afin d'éliminer toute impureté provenant du polissage.
- Un séchage des échantillons.

II.3.2. Electrodeposition de cuivre

L'électrodeposition est une technique usuelle d'élaboration des revêtements métalliques, largement répandu dans l'industrie et qui a pour avantage d'être économique, de posséder une gamme de synthèse importante et de permettre l'utilisation de nombreux type de substrats (tailles et forme).

Dans un premier temps, et lors de la préparation des échantillons de travail, nous avons déposé le cuivre sur nos échantillons qui sont des plaques en laiton dont la composition est (cuivre $63.5 \div 65\%$, zinc $36.5 \div 35\%$) et de dimension $20 \times 10 \text{ mm}^2$. Cette étape de préparation a pour but :

- L'obtention d'une couche de cuivre pur.
- Augmentation de l'adhérence de dépôt de nickel qui sera effectué plus tard, parce que le nickel adhère mieux sur le cuivre que sur le laiton.

Le cuivrage électrolytique des échantillons se déroule dans la cellule présentée dans la figure III.1, dont la cathode est notre échantillon et l'anode est une tige de cuivre commercial

de pureté 99,9%, Cette tige joue le rôle d'anode soluble qui permet de minimiser l'appauvrissement de la solution en ions Cu^{2+} .

D'après les études expérimentales tirées de la littérature, un bon cuivrage est obtenu à une densité de courant 16,5 A/dm², à la température ambiante et à partir d'un électrolyte dont la composition est :

CuSO_4 : 180 g/l

H_2SO_4 à 98%: 27 ml/l

II.3.3. Estimation du temps de l'obtention de dépôt de cuivre

Soit un dépôt électrochimique effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité, Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel, l'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire l'épaisseur du dépôt en utilisant la loi de Faraday :

$$q = nNF \quad (\text{II.1})$$

n : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée.

N : nombre de moles réduites au cours de la réaction.

F : constante de Faraday.

N peut également s'écrire de la manière suivante :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{\rho \cdot s \cdot e}{M} \quad (\text{II.2})$$

De (1) et (2) on obtient:

$$q = \frac{n \cdot \rho \cdot e \cdot s \cdot F}{M} \quad (\text{II.3})$$

De cette dernière, on déduit ainsi l'expression de l'épaisseur :

$$e = \frac{q \cdot M}{n \cdot \rho \cdot s \cdot F} = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot \rho \cdot F} \quad (\text{II.4})$$

e : l'épaisseur de la couche.

ρ : la masse volumique

n : le nombre d'électron

M : la masse molaire

F : le nombre de faraday

i : la densité de courant

Nous sommes intéressés à obtenir un dépôt d'épaisseur **5 μm** , en tenant compte de rendement qui est d'après la littérature égale à 60% pour cette bain de cuivrage [24].

Ou :
$$t = \frac{e \cdot n \cdot \rho \cdot F}{i \cdot M} = 153s \quad (\text{II.5})$$

$$n = 2$$

$$1F = 96485.31C$$

$$\rho = 8,92 \text{ g/cm}^3$$

$$M = 63 \text{ g/mol}$$

$$i = 16,5 \text{ A/dm}^2$$

II.4. Electrodeposition de nickel

Dans ce travail nous avons réalisé des dépôts de nickel à partir de bain de watts et watts

La plupart des solutions électrolytiques utilisées pour le nickelage sont basées sur le bain de Watts (du nom de son auteur) de composition:

- Sulfate de nickel : $(\text{NiSO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O})$ 315 g/L
- Chlorure de nickel : $\text{NiCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ 70 g/L
- Acide borique : H_3BO_3 50 g/L

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

- Remplir la cuve au 2/3 d'eau distillée.
- 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 à 50 C^0 .
- Après être assuré que tous les produits sont bien dissous, laisser le mélange se reposer.
- Après quelque minute, on ajoute les additifs noté précédemment pour atteindre le volume désiré.

Nous avons introduire un certain nombre d'additifs organiques, qui assure au revêtement des propriétés spécifiques tel que: la brillance, dureté et nivellement, avec le changement de type des brillanters secondaires, on sélectionne le choix optimale, ces additifs sont :

- Les mouillants : dodécyl sulfate de sodium(DDS) 0.03g
- Le brillanteur primaire : le glycérol(GLY) 500 μl

➤ Les brillanteurs secondaires :

❖ Formaldéhyde(FA)	100μl
❖ Benzaldéhyde(BA)	100μl
❖ Polyéthylène glycol (PEG)	0.02g
❖ 1, 4 butyne-diol (BUD)	0.02g
❖ 3picolline(PIC)	100μl

Notre objectif était d'améliorer les propriétés de dépôt et minimisé le coût de revêtement électrolytique de nickel, dans ce contexte nous avons proposé de nouveaux additifs (mouillants et brillanteurs) qui peuvent améliorer leurs brillance ainsi que leurs propriétés anticorrosifs.

La cellule que nous avons utilisée pour l'élaboration électrochimique de dépôt de nickel est présentée dans la figure II.1.

II.4.1. Rôle des agents minéraux

II.4.1.1 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.

II.4.1.2 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 plus élevée.

II.4.1.3 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.

II.4.2. Les étapes de dépôt électrolytique

- La cellule que nous avons utilisée pour l'élaboration électrochimique de dépôt de nickel est présentée dans la figure II.1
- Le substrat est branché au pôle négatif alors que la tige de nickel de pureté 99,9% (anode soluble permettant de minimiser l'appauvrissement de la solution en ions Ni^{2+}) est branchée au pôle positif du générateur de type **Metrix AX501**
- alimenté le système par un courant continu, la valeur de l'intensité de courant (0.08 A) est contrôlée par un multimètre de précision de type **Metrix**
- le substrat est en laiton cuivré préalablement et l'électrode auxiliaire en nickel sont immergés dans un bécher contenant 30 ml de solution de travail
- L'opération de chauffage et de fixation de la température est assurée par un agitateur magnétique de type **P.Selecta**, menu d'un thermocouple de type **Metrix 101**.
- Un verre rempli d'eau et chauffé à 60°C dans lequel un bécher contenant 30 ml de la solution de travail est immergés, cette solution maintient une température constante ($T=58^\circ\text{C}$)
- Scotcher une des faces de la plaque (le dépôt ne se fera que sur une face) et marquer d'un trait la hauteur de 1 cm sur l'autre face (afin de bien repérer la limite de la surface à plonger dans la solution).
- Immergé le substrat dans le bécher.
- On applique un courant $I = 0.08 \text{ A}$
- On lance l'opération de nickelage pendant deux minutes (2mn), (on utilise le chronomètre)
- Lavage de substrat par l'eau
- Séché le substrat

II.5. Etude d'un nouveau tampon

II.5.1. Justification du choix de tampon

Le bain de Watts est le plus fréquemment utilisé dans l'électrodéposition de nickel et l'acide borique (H_3BO_3) est un élément essentiel dans la composition de l'électrolyte. Il permet le contrôle du pH et ceci contribue à l'obtention d'un dépôt de bonne qualité. Mais le bain contenant le bore est nuisible pour les équipements et l'environnement. Récemment une régulation stricte de protection de l'environnement limite le déversement de déchets contenant le bore a été imposé, par conséquent il devient nécessaire de trouver une autre alternative. Les citrates sont récemment utilisés comme des solutions tampon. Dans cette étude, nous allons tester le tri-sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$).

II.5.2 Mesure de pH des solutions tampons

Le pH joue un rôle très important sur la structure des dépôts, car les protons provoquent l'élévation de la surtension et posent un problème pour les métaux possédant une surtension plus négatif que l'hydrogène. L'augmentation du pH au niveau de la cathode entraine la formation d'hydroxydes qui nuisent la qualité du dépôt. Donc il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant. Les mesures expérimentales à la température ambiante de pH de l'acide borique et le tri-sodium citrate montre que : $\text{pH}(\text{H}_3\text{BO}_3) < \text{pH}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$. Ceci étant le mélange des deux agents tampons permet l'obtention d'une solution acide.

Tableau II.1 : Mesure de pH des solutions tampon

	H_3BO_3	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Mélange		
			1/1	1/2	2/1
pH	3.5	8.39	4.75	5.23	4.99

II.5.2. Effet de la solution tampon sur la conductivité du bain

Les mesures de conductivité des bains de Watts ainsi que de Watts modifié et des mélanges des deux bains montrent que la conductivité du bain de Watts modifié est nettement plus élevée que celle de bain de base. Ceci est illustré dans le tableau 2.

Tableau II.2 : Mesure de la conductivité des bains de travail

	Watts (H_3BO_3)	Watts modifié ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	Mélange		
			1/1	1/2	2/1
la conductivité (S/m)	50.3	86	72.4	75.3	66.6

II.5.3. Effet de la solution tampon sur l'aspect de dépôt

Les essais que nous avons effectués sur l'électrodéposition de nickel utilisant le bain de Watts présenté précédemment, le bain de Watts modifié ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ à la place de H_3BO_3) et le mélange des deux bains à des proportions différents montre que le tri-sodium citrate améliore un petit peu l'aspect de dépôt par rapport à ceux obtenus à partir du bain de Watts. Cela est du en partie à la nature organique du citrate ; la molécule de tri-sodium citrate est d'origine polyalcool. Il est connu en traitements de surfaces que les alcools fournissent une

très bonne brillance au dépôt de nickel. D'autre part l'ion de citrate réagit avec le nickel pour former le complexe citrate de nickel ce qui favorise son adsorption à la surface de cathode résultant à une inhibition de la réaction d'évolution d'hydrogène.

Tableau II.3 : effet de changement de la composition du bain sur l'aspect du dépôt

	Watts	Watts modifié	Mélange		
			1/1	1/2	2/1
Aspect de dépôt	peu Brillant	Semi brillant	peu brillant	Semi brillant	peu brillant

II.5.4. Influence de la solution tampon sur l'efficacité des brillanteurs

Au vu des résultats précédents, nous nous sommes intéressés de suivre l'effet de la nouvelle composition du bain de travail sur l'efficacité des brillanteurs secondaire généralement utilisés lors du nickelage électrolytique ; en l'occurrence formaldéhyde (FA), benzaldehyde (BA), polyéthylène glycol (PEG), 1,4 butynediol (BUD) et 3 picoline (PIC). L'efficacité de ces brillanteurs a été confirmée dans une étude faite par Mme Djaghout [24].

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau II.4. Ils montrent que la nouvelle composition du bain apporte une très bonne brillance avec le 1.4 butyne-diol. Cependant l'efficacité du formaldéhyde, benzaldehyde et polyéthylène glycol a diminué. Il est probable que la combinaison des deux alcools c-à-d 1,4 butynediol et le tricitrate de sodium a contribué à cette amélioration.

Tableau II.4 : effet de la solution tampon sur l'efficacité des brillanteurs

Tampon utilisé dans le bain		FA	BA	PEG	BUD	PIC
H ₃ BO ₃		peu brillant	Brûlé	Semi brillant	Très brillant	Brûlé
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇		Semi Brillant	Brûlé	Semi brillant	Très brillant	Brûlé
H ₃ BO ₃ + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	1/1	Semi brillant	Mat	Semi brillant	Très brillant	Brûlé
	1/2	Semi brillant	Mat	Semi brillant	Très brillant	Brûlé
	2/1	Semi brillant	Mat	Mat	Brillant	Brûlé

II.6. Etude du cout

Afin d'évaluer l'intérêt économique du nouveau agent tampon, nous avons d'abord cherché les prix de différents produits chimiques que nous avons utilisés. Ils sont indiqués sur le tableau II.5.

Tableau II.5: Prix de différents agents tampons et brillanteurs utilisés dans ce travail.

	H ₃ BO ₃	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	FA	BA	PEG	BUD	PIC
Fluka 2003/2004	55.70	46.6	13.50	/	40.80	18.40	29.00
Fluka 2009/2010	/	/	25.80	38.20	/	/	/
Sigma	50.80	/	/	16.90	41.6	/	/
Aldrich 2003/2004	/	/	/	/	44.4	/	45.8

Sur les tableaux II.6 et II.7, nous avons rapporté les couts des bains en tenant compte des prix du tableau II.5. Les couts ont été calculés sur la base d'un volume de bain de 30 ml. Il correspond au volume que nous utilisons dans nos expériences au laboratoire. D'abord lorsque les agents tampons sont utilisés seuls sans ajout de brillanteurs, il est clair que le remplacement de l'acide borique par le tri-sodium citrate permet de gagner en qualité du dépôt et réduire les coûts du procédé (tableaux II.6). Cependant, quand les brillanteurs sont ajoutés, les résultats de dépôts ainsi que les calculs des couts (tableaux II.7) montrent que le remplacement de l'acide borique par le tri-sodium citrate ne permet pas de gagner en qualité du dépôt et mais il contribue à la réduction des coûts du procédé.

II.6.1 Effet de la solution tampon sur l'aspect de dépôt

Tableau II.6 : Prix des bains Watts et Watts modifié

	Watts	Watts modifié	Mélange		
			1/1	1/2	2/1
Aspect de dépôt	Semi Brillant	brillant	Semi brillant	Semi brillant	Semi brillant
Le coût	1.671 €	1.398 €	1.534 €	1.489€	1.58€

II.6.2 Influence de la solution tampon sur l'efficacité des brillanteurs

Tableau II.7 : Prix des bains Watts et Watts modifié + les brillanteurs secondaire.

		FA (100µL)	BA (100µL)	PEG (0.02g)	BUD (0.02g)	PIC (100µL)
Le coût du brillanteur secondaire*(10⁺³)		1.35 €	3.82 €	0.816 €	0.368 €	2.90 €
Watts		1.6723 € peu brillant	1.6748 € Brûlé	1.671 € Semi brillant	1.671 € Très brillant	1.673 € Brûlé
Watts modifié		1.399 € Semi Brillant	1.401 € Brûlé	1.398 € Semi brillant	1.398 € Très brillant	1.400 € Brûlé
H ₃ BO ₃ + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	1/1	1.535 € Semi brillant	1.537 € Mat	1.535 € Semi brillant	1.354 € Très brillant	1.536 € Brûlé
	1/2	1.490 € Semi brillant	1.492 € Mat	1.490 € Semi brillant	1.489 € Très brillant	1.491 € Brûlé
	2/1	1.581 € Semi brillant	1.583 € Mat	1.580 € Mat	1.581€ Brillant	1.582 € Brûlé

CONCLUSION

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons fait une étude comparative de deux agents tampons sur la qualité et le coût des dépôts électrolytiques de nickel. Les deux agents tampons sont l'acide borique et le tri-sodium citrate.

D'abord nous avons procédé à des revêtements en cuivre ce qui permet par la suite une bonne adhérence de dépôt de nickel. Ensuite, nous avons déposé du nickel électrolytique à partir des bains contenant les deux agents tampons et leurs mélanges sans ajouts de brillanters. Après, nous avons fait des essais de dépôts avec des bains contenant les agents tampons et des brillanters. Les résultats obtenus montrent que le tri-sodium citrate améliore la brillance des dépôts de nickel. Ceci a été expliqué par la nature alcoolique du nouveau agent.

Dans une seconde partie de ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude du coût lors de l'utilisation des deux agents. Les calculs que nous avons effectués ont montré que le remplacement de l'acide borique par le tri-sodium citrate contribue à la réduction des coûts du procédé.

Références bibliographiques

- [1] Tremillon (B.) et Durand (G.).– *Électrochimie. Fonctionnement des cellules d'électrolyse*. Techniques de l'ingénieur, J 1 608 (2001).
- [2] Tremillon (B.) et Durand (G.).– *Électrochimie. Caractéristiques courant-potentiel. Théorie (partie 2)*. Techniques de l'ingénieur, J 1 607 (2001).
- [3] Tremillon (B.) et Durand (G.).– *Électrochimie. Présentation générale*. Techniques de l'ingénieur, J 1 600 (1999).
- [4] Informations à l'usage du concepteur. La librairie de traitements de surfaces, forum éditions, 10, rue Saint-Nicolas 75012, Paris, France.
- [5] Benaïcha Mohamed, mémoire de Magister, Université de Sétif, 1997.
- [6] Saraby A. -Reintjes et M. Fleischmann, *Electrochim. Acta* 29(1984) 557
- [7] Salima Zidane, mémoire de magister, université de Guelma, 2006
- [8] Pascal. P. *Nouveau traité de chimie général, Tome XVIII, éd. Masson* (1959).
- [9] William H.Safranek, *The properties of electrodeposited metals and alloys*, American Elsevier Pub. Co. (New York), 1974.
- [10] Langford K.E. et Leparker, *Analyse des bains de galvanoplastie* (1960)
- [11] Secrétariat de la CNUCED d'après les données statistiques de l'industrie et du Groupe d'étude international sur le nickel
- [13] Saraby-Reintjes A. and M. Fleischmann, *Electrochim. Acta* 29(1984) 557
- [14] Allongue P., L. Cagnon, Gomes C, Gundel A. and Costa V. *Techniques de l'Ingénieur Surf. Sci.* 557 (2004) 41.
- [15] Ilhem Djaghout, mémoire de magister, Université de Guelma, 2010.
- [16] Nguyen B. – *Électrodéposition par courants pulsés*. Techniques de l'Ingénieur M 1 627 (1998).
- [17] BENAÏCHA, Mohamed, thèse de Magister, université de Sétif, 1997.
- [18] J.Bernard, A. Michel et J. Philibert et al, cour d'électrochimie,-notion fondamentale
- [19] C.E. Rien Hard, Proc, Amer. Electropl. Soc, 37 (1950), p171.
- [20]BOYD (N.). – *Cost and price indices* (Indices des prix et de coûts). Engineering Cost and Production Economics 7, p. 175-186 (1983).
- [21] http://www.colloc.minefi.gouv.fr/colo_struct_fina_loca/comp_loca/dema_chai.html).