

Chapitre 3 :

Dépôt chimiques et électrodéposition

I- Introduction

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux.

Les traitements de surface ont pour effet de modifier l'apparence d'une surface (décoration, amélioration de l'aspect), ses propriétés physiques ou/et chimique, afin d'apporter : une tenue à la corrosion, à l'usure, une amélioration du frottement, une résistance à l'oxydation à chaud, favoriser la soudabilité, la conductibilité électrique, modifier les propriétés optiques, assurer un effet de barrière thermique ou d'isolation aux rayonnements ou encore de préparer et favoriser l'application d'un autre traitement de surface.

II- Types de traitements de surfaces

En se basant sur le mécanisme mis en jeu pour modifier la surface, on peut les répartir les traitements de surfaces en 4 ensembles :

- **Les revêtements** : le matériau d'apport ne réagit pas ou peu avec le substrat.
- **Les traitements par conversion chimique**: le matériau d'apport réagit superficiellement avec le substrat. Par ex : l'anodisation de l'Al et du Ti sont deux exemples de traitements électrolytiques de conversion. L'anodisation de l'Al crée une couche d'oxyde $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ permet la protection d'Al contre la corrosion.

•Les traitements thermochimiques avec diffusion : le matériau d'apport diffuse dans le substrat.

•Les traitements superficiels avec transformation structurale : la structure métallurgique du substrat est modifiée.

III- Dépôts par voie humide

La famille des dépôts et revêtements est la plus importante. Les revêtements représentent un apport d'épaisseur relativement faible dépassant rarement le mm, et pouvant être de quelques nanomètres. Elle comprend :

- **dépôts électrolytiques (minces et épais – décoratifs et fonctionnels). La plupart des métaux et alliages peuvent être déposés avec d'éventuelles inclusions de particules.**
- **dépôts chimiques (nickel-phosphore, cuivre)**
- **dépôts par immersion dans les métaux fondus: galvanisation (zinc), étain (étamage), plomb (plombage)**
- **peintures (l'importance de ce domaine est tel qu'il constitue une spécialité à part).**

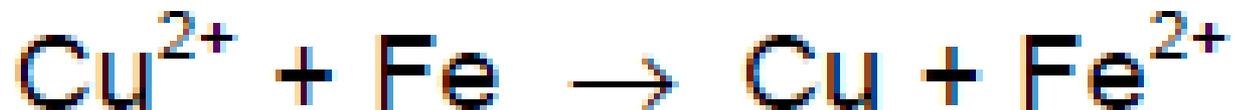
Notant que les procédés de dépôts par voie humide sont tous des procédés nécessitant le trempage de la pièce à traiter dans un bain contenant le matériau à déposer. Ils peuvent requérir le passage d'un courant électrique pour entraîner une réaction d'oxydoréduction : ce sont les traitements électrolytiques, ou sont le fruit de réactions chimiques : ce sont les traitements chimiques.

IV- Dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

Les revêtements sont obtenus par réduction du métal approprié sur la pièce à revêtir, sans aucun apport de courant.

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution.

Dans le premier cas par ex on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction :



Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction :



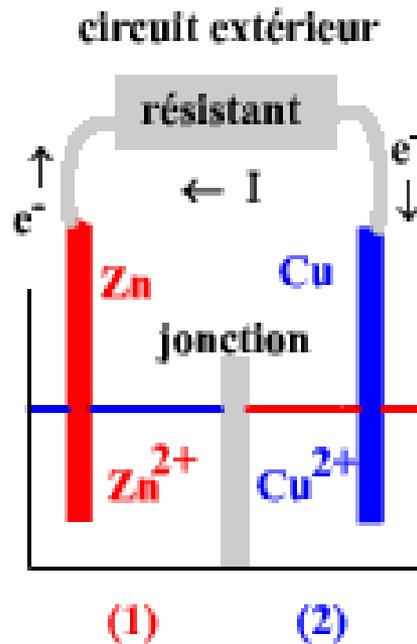
L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères.

V- Electrodeposition

V.1-Electrolyse

On distingue deux systèmes importants lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique:

- Les piles ou cellules galvaniques : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.



c'est une oxydation donc Zn est l'anode

il apparait un excès d'électrons, Zn est le pôle négatif



c'est une réduction, Cu est donc la cathode

il apparait un déficit d'électrons, Cu est le pôle positif

L'oxydation du Zn et la réduction du Cu^{2+} provoquent une circulation des électrons dans le circuit extérieur du Zn (pôle négatif) vers le Cu (pôle positif).

Le bilan global des deux réactions électrochimiques est :



Cette réaction chimique est spontanée de gauche à droite, et la pile fonctionne effectivement comme décrit plus haut (Pile Daniell).

Une telle cellule est appelée "cellule galvanique" (ou pile). Elle joue le rôle de générateur.

- **L'électrolyse** : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

Le système d'électrolyse est composé de deux électrodes (milieu à conduction électronique) plongées dans un milieu électrolytique (milieu à conduction ionique).

On peut généraliser l'électrolyse dans le schéma suivant :

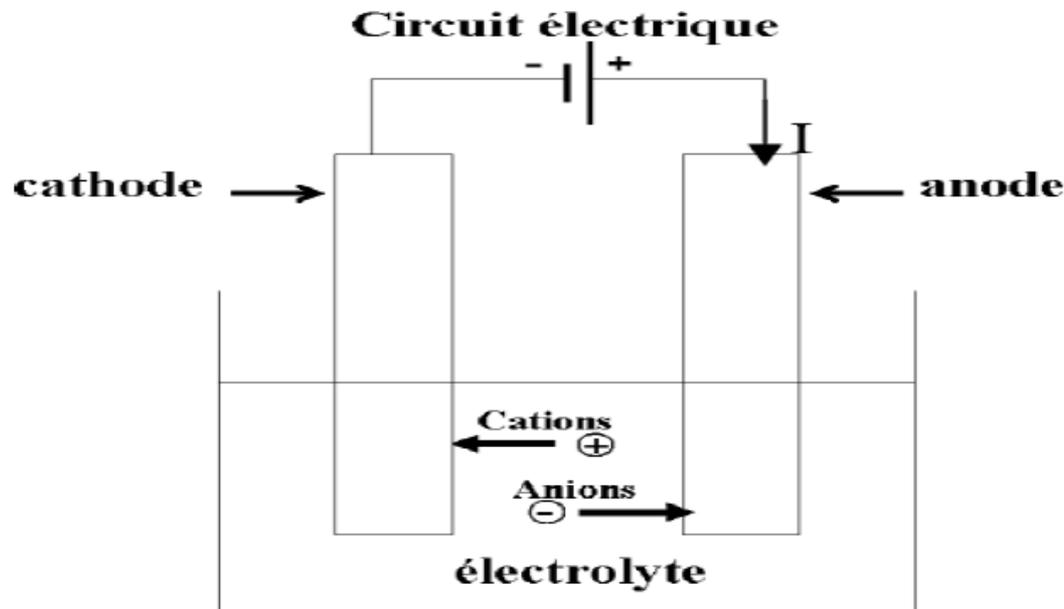


Figure 1: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

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

V.2- Dépôt électrolytique

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

•

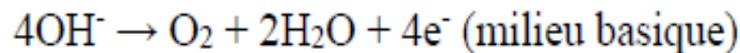
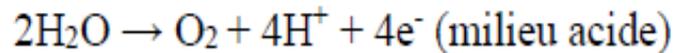
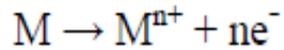
La vitesse de dépôt est directement liée à la densité du courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte.

- Les anodes soluble: ils donnent les ions métalliques dans le bain électrolytique et repoussent les ions positifs vers le substrat (pièce à la cathode) pour être déposés. Ce type d'anode est consommée au cours du traitement donc il doit être remplacé régulièrement.

-Les anodes insolubles (inerte) : ces anodes ne fournissent pas d'ions métalliques, mais elles ont une seule fonction : repousser les ions positifs vers la cathode. Elles sont fabriquées dans les matériaux conducteurs qui ne participent pas à la réaction de la solution.

Le dépôt électrolytique est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à être déposés (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...).

Les réactions possibles à l'anode (oxydation) :



Les réactions possibles à la cathode (réduction):

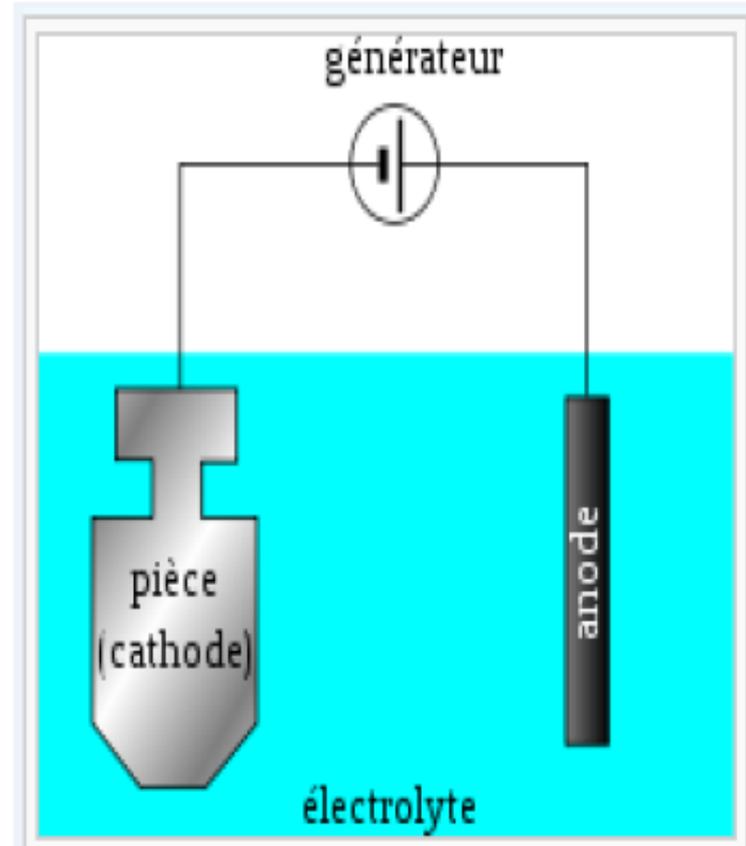
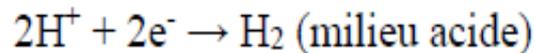
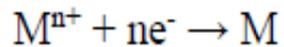


Figure 6: Schéma général du bain d'un dépôt électrolytique

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

On note que dans l'exemple ci-dessus, M est un métal au cours de dépôt électrolytique.

VI- Facteurs influençant un dépôt électrolytique

VI.1- Température

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

VI.2- Agitation

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. D'un autre côté, cela facilite la diffusion des ions.

VI.3- pH du bain

Par ex dans des bains de nickelage, un **pH trop grand** donne un **dépôt mat (qui ne brille pas)**.

Pour éviter ces inconvénients, 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.

VI.4- La densité du courant

La densité du courant à appliquer dépend du métal à déposer et du type d'application recherché.

Si la densité du courant augmente, un effet favorable peut être constaté au début : en augmentant la densité du courant, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions et donc une accélération de l'électrolyse.

Cependant, si la densité du courant est trop grande, la croissance de revêtement devient irrégulière.

Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent se réduisant facilement en poudre qui ne tarde pas à se désagréger.

VI.5- Nature de l'électrolyte

Un électrolyte c'est un composé qui produit une solution ionique quand il est dissous dans une solution aqueuse. En effet, on désigne par le terme électrolytique toute substance qui augmente la conductivité de la solution lorsqu'elle est dissoute dans cette dernière.

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples.

VI.6- 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.

VII- Loi de Faraday

La masse du revêtement est proportionnelle à l'intensité du courant (**I**) et à la durée de l'électrolyse (**t**). Elle est donnée par la loi de Faraday:

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

m : masse théorique du métal déposé (g)

F : constante de Faraday (96500 C/mole)

n: valence du métal.

I : courant d'électrolyse (A).

t : temps d'électrolyse (s).

M : masse molaire (g/mole)

On peut utiliser la loi de faraday pour calculer le rendement électrolytique.

Ce rendement permet de déterminer l'efficacité du dépôt électrolytique et de déterminer les conditions opératoires permettant d'optimiser le rendement pour avoir un meilleur revêtement métallique.

Le rendement est calculé par :

$$R = \frac{m_{exp}}{m} \times 100$$

VIII- Préparation de la surface de dépôt

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

**Il y a trois opérations de préparations des surfaces :
Dégraissage, Décapage et Polissage**

1/ Dégraissage : Il constitue un simple nettoyage, il n'y a pas d'attaque du métal. Les pellicules de graisse sont éliminées. Le dégraissage peut être divisé en 2 parties :

- **Dégraissage au solvant ou pré-dégraissage** : on fait appel au pouvoir dissolvant.
- **Dégraissage chimique** : implique une réaction chimique qui permet d'éliminer les huiles et les graisses.

2/ Décapage : Opération qui consiste à se débarrasser des oxydes formés naturellement ou lors de forrages à haute température. Il existe 3 types de décapage : Décapage chimique ; Décapage mécanique ; Décapage électrolytique.

- **Décapage chimique** : Action d'un réactif chimique qui va dissoudre l'oxyde. On utilise des acides : HCl , H_2SO_4 . Il faut dissoudre le moins possible le métal. On adjoint un inhibiteur de corrosion qui ralentit beaucoup la vitesse de corrosion. Il intervient par un mécanisme d'adsorption sur le métal et bloque les sites réactifs.

- **Décapage mécanique** : se fait par voie abrasive. Il faut dégraisser au préalable. Exemple : grattage, brossage. Industriellement, on réalise une projection d'abrasif : sablage (projection de sable avec une lance à la pression de 2 à 5 Kg, ce qui entraîne l'enlèvement de la rouille et des oxydes). On peut aussi faire un grenailage (sable remplacé par de petites billes d'acier).

- **Décapage électrolyte** : on utilise la turbulence du dégagement gazeux obtenu par électrolyse, ce qui facilite le décollement des couches d'oxyde. Cette méthode est très utilisée pour éliminer les couches minces.

3/ Polissage : A pour but d'obtenir le polie spéculaire (élimination de toutes les imperfections au niveau de la surface géométrique et microscopique afin de pouvoir observer au microscope les constituants de l'alliage).

Il existe trois types de polissage :

- **Mécanique (disques abrasifs).**
- **Chimique** : trempe de la pièce dans un bain chimique de façon à enlever les irrégularités.
- **Électrolytique** : dissolution anodique des irrégularités de la surface.