

**CHAPITRE III : REVETEMENTS PAR VOIE HUMIDE – électrodéposition**

Galvanoplastie : c'est la réduction électrolytique d'un métal (M) qui va se déposer sur un substrat (généralement métallique) :  $M^+ + e^- \rightarrow M$  ; le métal est placé en cathode.

**1/ condition de dépôt :**

- Pour qu'il y ait réduction, il faut que le potentiel imposé soit inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction :



Le potentiel imposé dépend de la  $[M^+]$  car le potentiel d'équilibre dépend de la  $[M^+]$  selon la loi de NERNST :

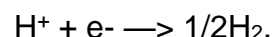
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \text{Log}(M^{n+})$$

- \* Pour un potentiel donné, il peut correspondre des potentiels d'équilibre de plusieurs métaux, donc on a toujours un risque de Co-précipitation si la solution au préalable n'est pas purifiée.

Exemple : pour avoir un dépôt de Ni, on utilise un  $E = -0,30V$ ,

or le Ni ( $E = -0,25V$ ) est plus électropositif que le Pb ( $-0,126 V$ ). Donc, si la quantité du Pb est supérieure à  $10^{-6}M$ , c'est le Pb qui va précipiter.

- \* Un autre problème plus grave est la décharge des ions  $H^+$  :



Si  $[H^+] > 10^{-5}$  c'est-à-dire à  $pH < 5$ , parallèlement à la réduction du Ni, on va avoir réduction des ions  $H^+$ .

Si on a comme impureté des cations métalliques, on peut purifier la solution, mais le problème des ions  $H^+$  c'est qu'ils proviennent du milieu :  $E = -0,06 pH$  ; si  $pH = 7$  alors  $E = -0,42 V$ . Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre est inférieur à  $-0,42V$  ne peuvent pas être électrodéposés sans qu'il ait dégagement de  $H_2$ . Si on se place en milieu acide, on aura beaucoup plus de restriction (élimination d'autres métaux).

On peut réaliser des revêtements du Fe, Ni, Co en milieu neutre. La limite de l'électrodéposition est le Mn (déjà un dégagement sérieux de  $H_2$ ).

Les inconvénients du dégagement de l'hydrogène sont :

- La fragilisation du métal.
- La perte du rendement (une partie du courant sert à dégager l'hydrogène et non à réduire le métal).

**2/ Caractéristiques électriques :**

\* Loi de Faraday :  $m = It M/ZF$

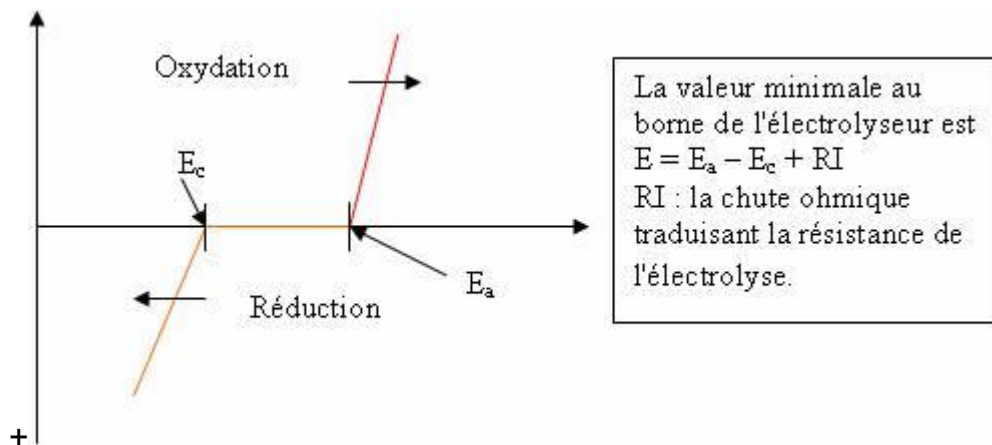
M: masse atomique ; I : intensité ; t : temps ; Z : nombre d'oxydation (valence de l'élément) ; m : la quantité de matière

Certains éléments se présentent sous plusieurs degrés d'oxydation (n), on dépoélectrolyse le métal pour n le plus bas.

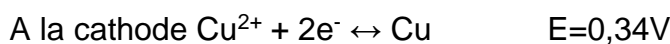
Exemple : pour le chrome, on utilise  $Cr^{3+}$  au lieu de  $Cr^{6+}$ .

\* Tension : la tension E appliquée aux bornes de l'électrolyseur peut être calculée par  $G = - nFE$  ; or  $\Delta G$  est mal connue. La valeur de E obtenue de cette façon est théorique car elle ne peut tenir compte des phénomènes qui se passent aux électrodes (surtension).

Pour déterminer E, on utilise la courbe  $I = f(V)$



Exemple : Réaliser un dépôt de cuivre à partir de  $Cu SO_4$  molaire ( $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mole/l}$ )



A l'anode, oxydation de  $H_2O$  :



Donc  $E = E^0 - 0,06 \text{ pH}$  ; si  $\text{pH} = 7$  alors  $E = 0,81 V$

Pour obtenir un dépôt de cuivre :  $E = E_a - E_c = 0,47 \text{ V}$

Pour RI, on admet en générale d'ajouter 1 V. Donc, la tension appliquée à la borne de l'électrolyseur doit être supérieure à 1,47 V.

### 3/ Formation d'un dépôt protecteur :

Le dépôt ne doit pas avoir trop de tensions internes, ni trop de microporosités. Il doit être adhérent.

#### a) Germination et croissance :

L'adhérence dépend de la grosseur des grains. Quand les grains sont gros, ils sont issus de quelques germes seulement. Il y aura donc une possibilité de croissance dirigée et une texture de cristallisation.

Les dépôts à gros grains ne conviennent pas en galvanoplastie à cause de manque de cohésion entre eux et le dépôt obtenu est peu couvrant.

Il faut chercher les facteurs qui favorisent l'obtention de petits cristaux pour maximiser l'adhérence.

#### On a deux phénomènes :

- Germination qui est caractérisée par la vitesse de germination  $V_G$ .  $V_G$  est une grandeur scalaire donc le développement de ces germes est isotrope (identique dans toutes les directions de l'espace).
- Croissance des germes à la vitesse  $V_C$  ( $V_C$  est une grandeur vectorielle, donc la croissance est en générale orientée).

Si  $V_G \gg V_C \rightarrow$  grand nombre de cristaux qui ne vont pas ou peu se développer, on obtient donc un ensemble de cristaux cohérents et isotropes.

Si  $V_C \gg V_G \rightarrow$  peu de germes mais les cristaux sont importants et orientés et qui adhérent mal.

#### b) Paramètres qui structurent la morphologie du dépôt :

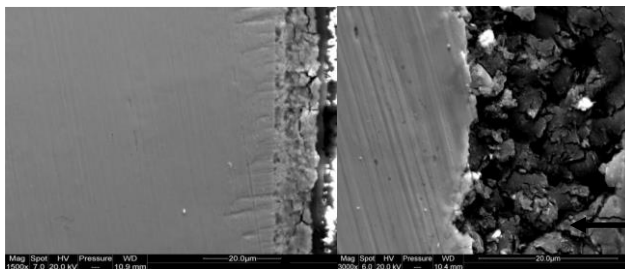
- \* *Nature de la surface de la cathode (substrat)*
- \* Nature du matériau substrat : Plus les matériaux (celui déposé et la cathode) sont différents, moins est bonne l'adhérence.
  - Cas limite : on dépose du métal sur du métal de même nature, on a donc 2 réseaux identiques. A l'interface on a des liaisons métalliques et une bonne adhérence car nous avons une continuation du réseau.

- Deux métaux différents ayant la même structure (se sont des bonnes conditions) :  
A l'interface on aura des liaisons métalliques, mais avec des distorsions pour accommoder les paramètres.
- Deux métaux avec des structures différentes : la distorsion est encore plus grande donc l'adhérence est moins bonne.
- Deux matériaux différents (ex : céramique sur métal, céramique sur polymère) : il n'y aura pas de possibilité d'une liaison. On cherche l'adhérence par une autre voie, par exemple créer artificiellement une rugosité pour favoriser l'imbrication.

\* Etat physico-Chimique du matériau

- Il faut une surface propre : si on a un oxyde qui passive, la liaison métal-métal ne va pas se réaliser, le film va s'interposer. Il faut faire des traitements préalables : dégraissage, décapage...
- Il faut éviter l'existence d'inclusions de type céramique (moins conducteur).
- Il faut éviter les tensions internes pour éviter la fissuration : si un bain d'électrolyte n'est pas tout à fait pur, on va avoir l'électrodéposition du métal avec d'autres métaux qui s'ajoutent au réseau, ce qui provoque des tensions.

D'après ces travaux de recherche sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe



La figure à gauche présente un alliage Zn-Fe à faible pourcentage en fer, par contre celui de droite un pourcentage élevé de fer ce qui provoque trop de tensions internes d'où l'éclatement du dépôt.

- Si on a réduction des ions  $H^+$ , on aura formation de  $H_2$  qui peut se dissoudre dans le réseau donc fragilisation par l'hydrogène.
- Pour les métaux qui donnent des dépôts durs mais avec des tensions internes fortes (exemple : le Cr), on peut faire plusieurs dépôts successifs pour atténuer ces tensions.

\* Conditions d'électrolyse :

En faisant varier les conditions d'électrolyse, on va influencer sur  $V_G$  ou  $V_C$ .

- \* Densité de courant : on privilégie la germination  $V_G$  en augmentant la densité de courant. Les germes formés vont être de plus en plus nombreux et leur croissance va diminuer (augmentation de la finesse des grains).

**Loi de TAFEL** :  $E - E_{eq} = a + b \log I$ , quand on augmente la densité du courant, on s'éloigne du  $E_{eq}$ . Ce qui en résulte l'augmentation de la polarisation et par suite l'augmentation du nombre de germe. On opère avec une densité de courant aussi grande que possible.

Facteur limitatif : à partir d'une certaine densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou caviteux.

Si la densité de courant est trop faible, le dépôt obtenu est mat (gros cristaux).

- \* Agitation du bain : Elle permet d'augmenter l'intensité limite anodique ou cathodique car elle permet d'amener le plus rapidement les espèces aux électrodes et facilite la diffusion.

Inconvénient : s'il y a des boues au fond, l'agitation remue le tout et par conséquent la quantité de matière qui arrive à la cathode augmente. L'agitation favorise, donc, le phénomène qui consomme le plus de matière, c'est à dire la croissance et diminue  $V_G$ .

- \* Température : Elle a pour conséquence d'augmenter la vitesse de diffusion et d'augmenter le flux de matière se présentant à la cathode, donc de favoriser la croissance et de diminuer  $V_G$ .

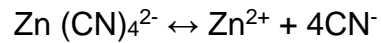
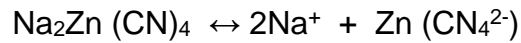
- \* Concentration en ions électro actif : Elle n'est pas favorable, car si on augmente la concentration des ions électro actif on augmente la quantité de matière et donc  $V_G$  diminue.

Si on met très peu d'électrolyte, la résistance devient trop élevée. Il faut opérer avec une concentration d'électrolyte actif pas trop importante.

1<sup>ère</sup> solution : rapporter un sel conducteur qui a le même anion que le sel métallique (ex :  $K^+Cl^-$  si on a  $ZnCl_2$ ) pour augmenter la conductibilité et donc diminuer la résistivité de l'électrolyte.

*Problème* : Si on met peu de  $ZnCl_2$ , le phénomène s'arrête vite car il n'y aura plus de  $Zn^{2+}$ .

2<sup>ème</sup> solution : Utilisation des Cyanures



La constante de dissociation est faible, donc  $[\text{Zn}^{2+}]$  est faible.

L'électrolyse va se faire à  $[\text{Zn}^{2+}]$  constante car quand il y a réduction, il y aura un déplacement de l'équilibre.

*Avantage* : les cyanures sont très complexant donc les constantes de dissociation sont faibles.

*Inconvénient* : la toxicité des cyanures nécessite une dépollution très importante des eaux.

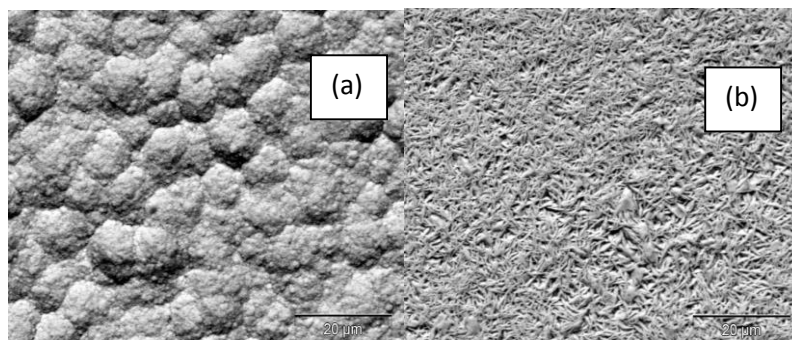
- \* Nature du métal : Des métaux ont tendance à donner des dépôts grossiers et d'autre des dépôts à grains fins, à conditions d'électrolyse égales.

Ag, Pb, Sn donnent des dépôts grossiers en général : cristallisation arborescente (filaments dans toutes les directions). Le dépôt est non intéressant. Co, Ni, Fe ont tendance à donner des dépôts fins.

La différence se situe au niveau de la surtension. Les métaux qui ont tendance à donner des dépôts grossiers ont une faible surtension.

On met des agents brillanters pour favoriser la finesse du grain. Ils sont très nombreux.

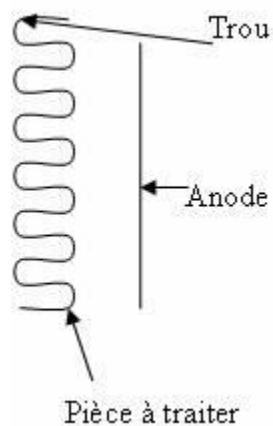
D'après certaines recherches une morphologie de type nodulaire très tourmentée est obtenue pour le dépôt réalisé dans le bain sans additif. En présence de saccharine (utilisée comme brillanteur et affineur de grains), le dépôt est plus lisse et un affinement considérable de la morphologie des cristaux est observé.



## Micrographie des dépôts Zn-Fe obtenus a- sans additif, b- en présence de saccharine. Agrandissement X 2000.

### 4/ Dispositifs expérimentaux de la galvanoplastie

Un autre problème qui est souvent rencontré, en plus de l'adhérence, est le pouvoir de pénétration c'est à dire l'aptitude d'un dépôt à bien recouvrir le fond d'une pièce creuse. C'est un problème technique important.



- Surépaisseur sur les parties les plus proches de l'anode.
- le dépôt est plus mince dans les trous car la densité de courant est plus faible.

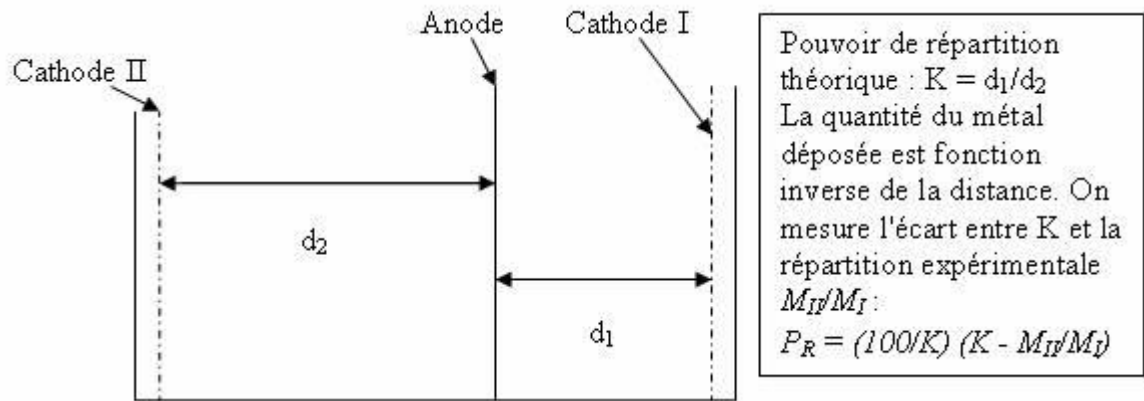
Le pouvoir de pénétration dépend de deux facteurs :

- Le pouvoir couvrant  $P_C$  : densité de courant minimale à laquelle un dépôt commence à se former.
- Le pouvoir de répartition ( $P_R$ ) : aptitude du bain à répartir le dépôt de haute et basse densité de courant, c'est à dire faire en sorte que la différence d'épaisseur entre parties basses et creuses soit aussi faible que possible.

S'il y a plus de dépôt dans les parties creuses que ne le laisse supposer le calcul de densité de courant dans ces parties, c'est qu'on a un bon pouvoir de répartition.

#### \* Mesure du pouvoir de répartition: Cellule de HARING

C'est un dispositif où on fait varier les conditions de façon à obtenir le meilleur  $P_R$  possible. C'est un bac rectangulaire constitué d'une anode fixe et de deux cathodes à des distances variables de l'anode.

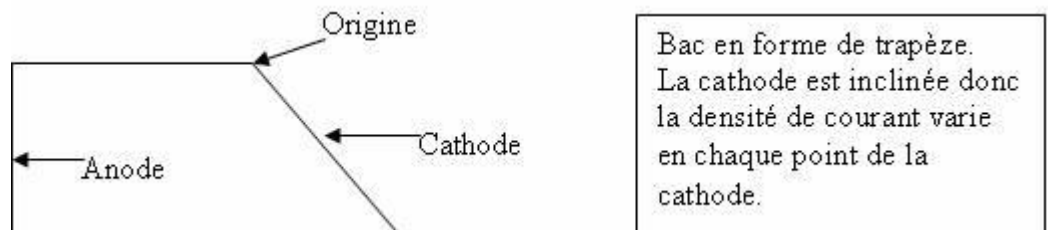


$M_I$  et  $M_{II}$  sont les quantités de masse déposées sur les électrodes I et II.

$P_R$  est maximum quand  $M_I = M_{II}$ , quelle que soit la distance.

Quand  $K = 5$ , alors  $P_R = 80 \%$ .

- Cellule de Hull : c'est une méthode universelle. Elle a pour but d'étudier rapidement quelle est l'influence de la densité de courant sur la quantité du dépôt, les autres conditions d'électrolyse étant fixées.

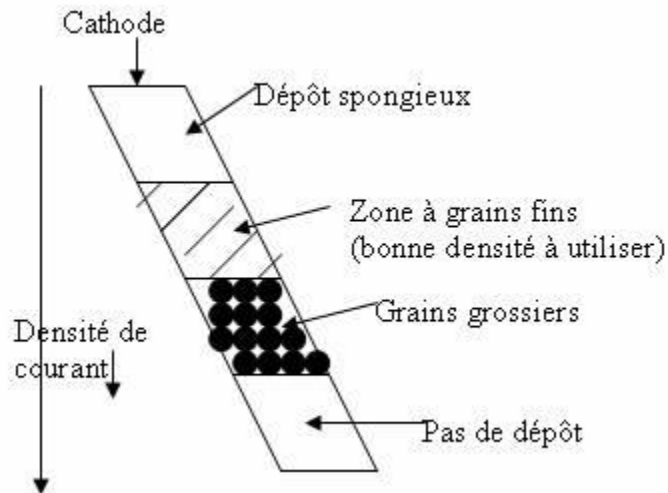


Densité de courant :  $i = I (C_1 - C_2 \log d)$

Avec :  $I$  = intensité totale ;  $d$  = distance du point considéré à l'origine de la cathode.

Pour  $I$  donnée, on peut faire des courbes de répartition  $i = f(d)$ . On peut ainsi étudier l'influence de la densité de courant sur la qualité du dépôt.





### 5/ Avantages de la galvanoplastie

- Grandes possibilités dans le choix des dépôts de métaux ou alliages.
- On peut réaliser des épaisseurs variables, faciles à contrôler (ex : électrozincage sur les voitures plutôt que galvanisation (zinc au trempé)).
- Préparation préalable des surfaces très rigoureuse.
- Nécessité dans certains cas de faire des sous-couches avant dépôt final.

### Applications :

- **Ni** : Utilisé essentiellement comme couche protectrice de l'acier, du laiton et de pièces coulées de Zn.

Le Ni intervient aussi comme sous-couche du Cr. En effet le Cr est un agent anti-corrosif et il est difficile d'obtenir des dépôts de Cr brillants (plats) et exempts de tensions (lorsqu' on réalise des dépôts de Cr à grains fins, il y a des tensions internes, ce qui provoque la fissuration). Ce phénomène est atténué lorsqu'on dépose le Cr sur le Ni lui-même déposé sur le matériau.

On réalise une triple couche : Cu-Ni-Cr : ceci est utilisé en carrosserie automobile.

- **Cr** : il durcit superficiellement, anticorrosion, aspect esthétique : ne ternit pas à l'air, reste très brillant jusqu'à 400°C.
- **Cd** (cadmiage) : remplace dans certaine condition le Cr car moins cher. Il résiste bien aux agents chimiques surtout en milieu basique. Il est utilisé

pour la protection des machines à laver ou de l'acier noyé dans le béton (pH basique).

- **Zn** : résiste bien à la corrosion et c'est un revêtement sacrificiel / Fe.
- **Sn** (Etain) : sur l'acier s'appelle le fer blanc (l'intérieur des boîtes de conserve). Sn est utilisé parce qu'il n'est pas toxique l'épaisseur de Sn est faible entre 0,75 à 1,5  $\mu\text{m}$ . Le problème, c'est que les revêtements sont fins donc poreux.
- **Pb** : Les revêtements de Pb sont utilisés en automobile (protection des réservoirs d'essence).
- **Métaux précieux** : Ag, Au, Rh : utilisés en mécanique de précision, électronique.