

Ecole Nationale Polytechnique  
Département de Génie Métallurgie

République Algérienne Démocratique  
ET Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique

5/04



*Projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur  
d'état en Métallurgie*

Thème:

*Etude des conditions d'obtention des  
dépôts épais  
d'un alliage or – argent 18 carat par  
voie électrolytique  
dans le cadre d'un projet  
d'électroformage*

*Proposé par : AGENOR  
Dirigé par : M. Abadli Kamel  
Réalisé par: M. Itim Mohamed*

*Promotion 2003/2004*

*ENP; 10 Avenue Hassen Badi – El Harrach, Alger*

**ملخص:**

الكهروتشكيل تقنية لتصنيع القطع الميكانيكية ذات الأشكال المعقدة والمفرغة من الداخل بواسطة توضع طبقات من المعدن على سندا ناقل أو غير ناقل للكهرباء عن طريق الكهروكيمياء. هدفنا هو تحقيق توضع طبقات سميكة من مزيج معادن مكون من ذهب وفضة 18 قيراط، أي 75% من الذهب.

**كلمات مفتاحية:**

كهر وتشكيل، أشكال معقدة، مفرغة، معدن، سندا، ذهب، فضة، قيراط.

**Résumé :**

L'électroformage est un procédé de fabrication de pièces creuse et de forme très complexes par une déposition électrochimique d'une couche épaisse de métal sur un support qui peut être conducteur ou non d'électricité. Notre but est de réaliser des dépôts épais d'un alliage or-argent 18 carat, c'est-à-dire à 75% en or.

**Mots clefs :**

électroformage , creuse , déposition électrochimique, support, dépôt, carat, or, argent.

**Abstract:**

Electroforming process is how to produce a wax complex form by an electro deposition of metal over a subs tract which can be conductor or not of electricity. Our object is to realise a deposition of a 18 carat gold-silver alloy hence 75% of gold.

**Key words:**

Electroforming, wax, electro deposition, metal, subs tract, conductor, carat, gold, silver.

## Sommaire

| Titre             | Page |
|-------------------|------|
| Avant-propos..... | 01   |
| Introduction      | 02   |

### PARTIE A ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### CHAPITRE I

##### La déposition métallique par voie électrolytique

|  |    |
|--|----|
| I-1- L'électrolyse .....   | 04 |
| I-1-1- Principe de l'électrolyse .....   | 04 |
| Cas des ions métalliques en solution.....  | 05 |
| Cas d'une anode soluble .....  | 05 |
| I-1-2- Lois de Faraday .....   | 06 |
| I-1-2-1- première loi de Faraday.....  | 06 |
| I-1-2-2- deuxième loi de Faraday.....  | 06 |
| I-1-3 Loi de Nernst .....  | 06 |
| I-2 Dépôt Métallique.....  | 07 |
| I-2-1 préparation mécanique des objets à recouvrir.....                          | 07 |
| I-2-2- Préparation chimique .....  | 07 |
| I-2-2-1- dégraissage .....   | 07 |
| I-2-2-2- Décapage.....   | 08 |
| I-2-3- Bains électrolytiques en général. Processus à la cathode .....            | 08 |
| I-2-4- Adhérence des dépôts .....  | 09 |
| I-2-5- Propriétés des dépôts .....   | 10 |
| I-2-5-1 Densité de courant .....   | 11 |
| I-2-5-2 Agitation du bain .....  | 11 |
| I-2-5-3 Influence de la température .....  | 11 |
| I-2-5-4 Concentration de la solution .....                                       | 11 |
| I-2-5-5 Addition éventuelle de colloïde .....                                    | 11 |
| I-2-5-6 Influences diverses sur la structure des dépôts .....                    | 11 |
| I-3- Modifications des dépôts obtenues par l'utilisation d'un régime pulsé ..... | 12 |
| I-3-1 Modifications morphologiques et structurales .....                         | 13 |
| I-3-2 Uniformité de l'épaisseur des dépôts .....                                 | 13 |
| I-3-3 Influence sur la structure cristalline .....                               | 15 |

#### CHAPITRE 2 :

##### L'électroformage

|  |    |
|--|----|
| II-1- Définition .....                                   | 15 |
| II-2- Le procédé d'électroformage.....                   | 16 |
| II-2-1 Première étape « remplissage des mandrins » ..... | 16 |
| II-2-2- Deuxième étape « préparation chimique » .....    | 19 |
| II-2-2-1- lavage .....                                   | 19 |
| II-2-2-2- dégraissage électrolytique .....               | 19 |
| II-2-2-3- immersion dans un acide.....                   | 20 |
| II-2-2-4- cuivrage .....                                 | 20 |
| II-2-2-5- pré dorage.....                                | 24 |

|  |    |
|--|----|
| II-2-3- Troisième étape « l'électroformage » .....   | 23 |
| II-2-4-Quatrième étape « vidage » .....  | 25 |
| II-2-4-1- extrusion thermique .....  | 26 |
| II-2-4-2- attaque chimique .....   | 27 |
| <b>CHAPITRE III</b>  |    |
| <b>L'or et ses alliages : propriétés et applications</b>   |    |
| III-1- l'or .....  | 31 |
| III-1-1- : Minerais d'or.....  | 31 |
| III-1-2- Histoire d'or.....  | 31 |
| III-1-3- : Métallurgie extractive de l'or :.....   | 32 |
| III-1-3-1- Procédés anciens :.....   | 32 |
| III-1-3-2 - Procèdes modernes :.....   | 32 |
| III-2- Métallographie de l'or et de ses alliages .....   | 32 |
| Introduction .....   | 32 |
| III-2-1- Alliages d'or de bijouterie .....   | 32 |
| III-2-2- Classification des alliages d'or .....  | 33 |
| III-2-2-1- Alliages d'or jaunes .....  | 33 |
| III-2-2-2 : Les alliages à bas carat (8 à 10ct) .....  | 33 |
| III-2-2-3- Les alliages d'or blancs .....  | 33 |
| III-2-3- Préparations métallographiques .....  | 34 |
| III-2-3-1- Échantillonnage et enrobage .....   | 34 |
| III-2-3- 2- Meulage et polissage .....   | 34 |
| III-2-3-3- l'attaque chimique .....  | 34 |
| III-2-4- Exemples de quelques microstructures .....  | 36 |
| III-2-4-1-l'or fin 24ct .....  | 36 |
| III-2-4-2- l'or jaune (coulé) .....  | 36 |
| III-2-4-3- l'or jaune et rouge écroui et recuit .....  | 37 |
| III-2-4-4- l'or blanc .....  | 38 |
| III-3 Applications de l'or et de ses alliages .....  | 38 |
| III-3-1- Métal monétaire .....   | 38 |
| III-3-2- Joaillerie, médaille.....   | 38 |
| III-3-3- Contact électrique .....  | 39 |
| III-3-4- Odontologie : couronne dentaire .....   | 39 |
| III-3-5- Thérapie anti-rhumatismale.....   | 40 |
| III-3-6- Applications sous forme d'une substance indécomposable (élément)<br>ou sous forme d'alliage ..... | 40 |
| III-3-7- Applications sous forme d'une substance décomposable<br>( composé) .....                          | 40 |

**PARTIE B**  
**ETUDE EXPERIMENTALE**

**CHAPITRE III :**

|   |    |
|---|----|
| <b>Procédure expérimentale</b>          |    |
| Introduction .....                      | 43 |
| III-1- principe de la méthode.....      | 43 |
| III-2- le montage expérimental.....     | 43 |
| III-3- préparation des électrodes ..... | 45 |
| III-4- préparation du bain.....         | 46 |
| III-5- les traitements thermiques.....  | 46 |

III-5- les traitements thermiques..... 46

III-6 -méthodes de contrôle..... 47

**CHAPITRE IV**

**Influence de la température sur la qualité du dépôt :**

IV-1- Essai a 20 °C ..... 48

IV-2-: Essai a la température 60°C..... 49

IV-3- Essai a la température 50°C..... 49

IV-4- Essai a la température de 37°C avec correction du bain..... 49

IV-5- Essai a la température de 40°C avec correction du bain..... 50

**CHAPITRE V**

**Influence de la densité de courant**

V-1- Essai avec une densité de 0.5 A/dm ..... 51

V-2- Essai avec la densité de 0.7 A/dm<sup>2</sup>, avec correction du bain..... 51

V-3- Essai avec une densité de 0.2 A/dm<sup>2</sup>, avec une correction en argent..... 51

V-4- Essai avec une densité de 1A/dm<sup>2</sup>, avec correction ..... 52

V-5- Essai a la densité de  $i = 1.5 \text{ A/dm}^2$ ..... 52

**CHAPITRE VI**

**Etude de l'influence de la composition du bain**

VI-1-Bain N°1 ..... 53

VI-2-Bain N°2:..... 53

VI-3-Bain N°3..... 54

**Chapitre VII**

**Interprétation des résultats**

VII-1- interprétation sur l'influence de la température..... 55

*Conclusion*..... 56

VII-2- interprétations sur l'influence de la densité de courant ..... 56

*Conclusion*..... 57

VII-3- interpretation sur l'influence de la composition du bain..... 57

*Conclusion*..... 61

*Conclusion générale*..... 62

*Annexe*..... 63

*Bibliographie*..... 67

## Avant-propos:

Je tiens à remercier Monsieur Abadli Kamel d'avoir accepté de diriger ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Ben Mira Bellila directeur des projets "AGENOR" pour avoir proposé ce sujet et pour toute l'aide qu'il m'a offert, ainsi que Monsieur Saadi Madjoudje directeur de l'unité de production d'"AGENOR" pour son accueil et son soutien

Ma reconnaissance et mes remerciements vont également à Monsieur Nader Youcef directeur de commercialisation et de maintenance et Monsieur Guerouahen Salim chef d'atelier GPC pour leurs grand soutien et leurs aides et pour les bon moment de recherche qu'on a passer ensemble, ainsi que tout le personnel d'AGNOR .

Je tiens a remercier le président et les membres du jury d'avoir accepter d'analyser et de juger ce travail

Enfin je tiens a remercier chaleureusement tous les enseignants du département du génie métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique pour le riche savoir qu'ils nous on transmis à travers cette discipline.

## **Introduction:**

Avant la fabrication de bijoux les procédés classiques utilisaient des méthodes archaïques qui ont l'inconvénient de causer plus des pertes significatives. De nos jours avec l'apparition de nouveaux procédés d'élaboration on arrive à parfaire le style et la forme des bijoux, augmenter la production tout en minimisant les pertes.

L'électroformage est un des procédés qui permet la production des bijoux en masse, c'est un procédé d'élaboration de pièces de forme complexes, creuses en or 18ct. Son grand avantage est l'épaisseur fine des pièces, on peut ainsi élaborer à des épaisseurs microscopiques (de 100 à 500  $\mu\text{m}$ ) qu'on ne pourra jamais réaliser en métallurgie conventionnelle. Ainsi les bijoux électroformés auront plus de volume et beaucoup moins de poids donc le plus bas prix de vente.

L'Agence nationale pour la transformation et la distribution de l'or et des autres métaux précieux "AGENOR" (unité de production de BARAKI) a proposé un sujet d'étude ayant pour thème " optimisation des paramètres de réalisation des dépôts épais de couches d'or de qualité 18ct par voie électrolytique) dans le cadre du lancement de l'activité "bijouterie industrielle", pour relever les secrets et ambiguïtés que cache ce procédé.

Les travaux sont dirigés par Monsieur Abadli Kamel de l'Ecole Nationale Polytechnique, et les travaux expérimentaux ont été réalisés aux laboratoires de l'unité de production d'AGENOR Baraki. Le procédé d'électroformage contient deux problèmes principaux:

- le premier est comment élaborer un alliage à bas points de fusion qui n'est pas agressif pour l'or;
- le second est le plus grand secret de l'électroformage et l'objet de cette étude est : comment arriver à réaliser un dépôt épais d'or de 18 carat.

Les travaux réalisés sont présentés dans ce mémoire qui est composé des parties suivantes :

- Première partie : Etude bibliographique, cette partie comprend les études suivantes :
  - 1- la déposition métallique par voie électrolytique
  - 2- l'électroformage
  - 3- L'or et ses alliages : propriétés et applications

Deuxième partie : Etude expérimentale

Cette partie comprend la méthode expérimentale adoptée ainsi que les résultats réalisés

Troisième partie : Interprétation des résultats

**PARTIE A**

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## CHAPITRE I

# La déposition métallique par voie électrolytique

## I-1- L'électrolyse :

### I-1-1- Principe de l'électrolyse :

Lorsque deux plaques d'un métal convenable sont immergées dans une solution bien définie et reliées aux bornes d'une source d'électricité de tension suffisamment élevée, on observe dans la solution le passage d'un courant qui s'accompagne de toute une série de réactions chimiques. On peut obtenir le même résultat en répétant l'expérience sur des substances dont la constitution chimique est celle des sels, des acides ou des bases. Par exemple si le courant traverse une solution d'acide chlorhydrique, on observe un dégagement de chlore au pôle positif et un dégagement d'hydrogène au pôle négatif.

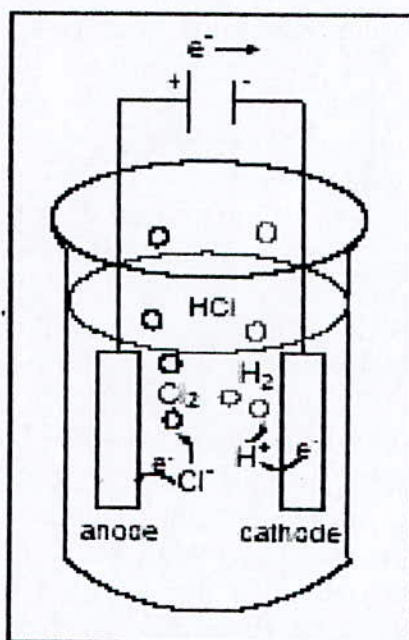


Figure 1 : Schéma de principe de l'électrolyse

En renouvelant l'expérience sur une solution de sulfate de cuivre en utilisant des plaques de cuivre il se dépose du cuivre à l'état métallique au pôle négatif, tandis que le pôle positif se dissout partiellement. Dans les deux cas on peut observer instantanément les réactions chimiques résultant du passage du courant, on constate, en fait, que ces réactions ont lieu exclusivement à la surface de contact du métal et de la solution on les appelle « réactions primaires » puisqu'elles sont directement provoquées par le passage du courant. Dans des cas plus complexes comme par exemple, celui d'une solution d'un composé alcalin, on peut observer dans la solution d'autres réactions provoquées indirectement par le passage du courant. En fait elles ont lieu même en l'absence de courant, quand les produits de la réaction primaire sont présents, on les appelle réactions secondaires. Les réactions primaires interviennent entre les particules existant initialement dans la solution et les charges électriques prises ou cédées au circuit extérieur, tandis que les réactions secondaires font intervenir les produits des réactions primaires. Elles peuvent réagir entre eux, sur les particules

initialement en solution, les plaques métalliques, le solvant ou avec les charges électriques du circuit extérieur (en termes strictes, la réaction serait dans ce cas une réaction primaire concomitante), etc.

Nous avons déjà mentionné que sous l'effet de la tension électrique entre deux plaques métalliques immergées dans une solution, les constituants des molécules de cette solution migrent séparément, les uns vers la cathode et les autres vers l'anode ou ils sont transformés en molécules élémentaires. Il faut souligner que, par exemple pour l'acide chlorhydrique :

- 1) le chlore migre en totalité vers le pôle positif où il réagit, puis se dégage à l'état élémentaire, et que l'hydrogène migre en totalité vers le pôle négatif où une réaction anodique produit un dégagement d'hydrogène élémentaire.
- 2) que le passage du courant est instantané, dès que la tension électrique est appliquée

Ces deux faits montrent que dans une solution ils n'existent pas des molécules et des atomes, mais seulement des particules chargées d'électricité positive et négative, qu'on appelle ions.

La première observation permet en effet de conclure que les particules sont chargées car, s'il n'en était pas ainsi, le champ électrique créé par la tension électrique serait incapable de les faire migrer vers un pôle. De plus le fait que le passage du courant soit immédiat dès l'application de la tension électrique, montre que les ions préexistent dans la solution. Ceci peut être démontré sans possibilité de contradiction par le fait qu'il n'existe pas une limite inférieure de tension pour que le courant traverse une solution d'un sel, dans des conditions appropriées. Ceci implique que la dissociation en ions de la molécule du sel ne nécessite aucun travail de la part du courant et que ces ions existent initialement dans la solution indépendamment du passage du courant [1].

Lorsque les ions de la solution viennent au contact de la surface de l'extrémité métallique du circuit extérieur, ils se déchargent en réagissant avec la charge électrique de ces extrémités métalliques. Le passage de courant s'accompagne donc d'un transport de matière ou autrement dit, les charges électriques entraînent les particules matérielles vers l'un ou l'autre pôle selon leur signe. Faraday propose d'appeler, électrolytes, le conducteur ou le passage du courant s'accompagne d'une migration simultanée de matière et de désigner l'ensemble des phénomènes qui en résultent et les réactions chimiques qui leur sont associés, par le terme électrolyse. L'électrode reliée au pôle + du générateur est le siège de réactions d'oxydation. Cette électrode est appelée anode. L'électrode reliée au pôle - du générateur est le siège de réactions de réduction. Cette électrode est appelée cathode. Dans le cas d'une déposition métallique, le métal à déposer se trouve sous forme d'ions hydratés en solution aqueuse ou sous forme d'une anode soluble (ou les deux à la fois)

#### **Cas des ions métalliques en solution :**

Les cations  $M^{n+}$  sont attirés par le pôle négatif (cathode) et captent les électrons arrivant à la surface de la cathode par le circuit extérieur pour être réduits en métal M qui se dépose sur la cathode selon la réaction de réduction;  $M^{n+} + ne \rightarrow M$

#### **Cas d'une anode soluble :**

Le métal M de l'anode passe en solution sous forme de cation  $M^{n+}$  par perte d'électrons selon la réaction d'oxydation :  $M \rightarrow M^{n+} + ne$

### **I-1-2- Lois de Faraday :**

Michael Faraday a établi la relation entre la quantité d'espèces chimiques formées à l'électrode (produit obtenu) et la quantité d'électricité (ou d'électrons) passée durant une électrolyse.[1]

### I-1-2-1-Première loi de Faraday:

- Pour une quantité d'électricité d'un Faraday (F), un équivalent gramme de produit est obtenu

$$F = NA * e$$

Un équivalent gramme étant la masse molaire par le nombre d'électrons mis en jeu. Le Faraday F étant la quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons

$$1 F = 96 485 C/mol$$

### I 1-2-2- Deuxièmes lois de Faraday:

- Cette loi relie la masse de produit formée à une électrode avec la quantité d'électricité passée

$$m = \frac{MQ}{nF} = \frac{Mit}{nF}$$

où m et M sont respectivement la masse de produit formée à l'électrode et la masse moléculaire molaire

### I-1-3 Loi de Nernst:

Cette loi relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique d'un couple donné ( $E_{eq}$ ), à celle des paramètres de l'état de l'électrode ( concentrations, activités des espèces températures, PH,...) Dans le cas considéré de l'électrode métallique avec un électrolyte contenant des ions métalliques, l'expression s'écrit:

$$E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_{Me^{n+}})$$

Avec

$E_{eq}^0$  : potentiel standard de l'équilibre (repéré par rapport à la même réf.),

R : constante molaire des gaz ( J/ mol.°K )

T : température thermodynamique ( °K )

$a_{Me^{n+}}$  : activité de  $Me^{n+}$  (mol/ L).

À la température ambiante ( 23°C), la loi de Nernst s'écrit

$$E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{0,060}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

## **I-2 Dépôt Métallique:**

### **I-2-1 préparation mécanique des objets à recouvrir:**

Pour que le dépôt tien bien et longtemps il est nécessaire de nettoyer la surface du métal de façon telle que le métal apparaisse chimiquement pur. Même une couche d'oxyde ou de graisse invisible amènera à la longue le dépôt à peler, à se fissurer et finalement à se détacher. [3]

La préparation mécanique consiste en un polissage avec des abrasifs de plus en plus fins : corindon électrofondu, obtenu par fusion au four électrique d'alumine très pure ; carborundum ou SIC ; carbure de bore  $B_4C$  ; nitrure de vanadium VN ; grenat ; pierre ponce ; dolomie cuite ; rouge d'Angleterre (oxyde de fer). Ces différentes substances se distinguent par la grosseur des grains qui doivent passer dans des tamis normalisés. [2]

Pour permettre d'effectuer le polissage rapidement les abrasifs sont agglomérés sous forme de disques avec des agents de liaison divers. Dans la liaison céramique la plus employée, l'agglomération a lieu vers 1300\_1500°C avec des verres fusibles contenant de petites quantités de feldspath, quartz, calcaire, etc. . D'autres modes de liaison sont possibles avec des résines synthétiques, la gomme laque, le ciment, le au besoin magnésien. La liaison céramique s'emploie presque exclusivement pour le corindon et le carborundum qui ne sont pas attaqués à chaud, les disques céramiques peuvent s'employer à sec ou mouillés. Les divers autres modes de liaison s'emploient pour les autres abrasifs, ils sont plus élastiques que la liaison céramique et peuvent être mus à des vitesses de rotation plus grandes. Suivant la nature et le grain de l'abrasif, on emploie tel ou tel mode de liaison. Au commencement et à la fin du polissage, on emploie des disques en bois recouverts de cuir. Pour le polissage brillant, les disques sont recouverts de diverses étoffes ou même de papier. Pour les détails se reporter aux ouvrages spéciaux. [3]

### **I-2-2- Préparation chimique :**

#### **I-2-2-1-dégraissage:**

Tous les objets métalliques qui ont été touchés soit avec les mains soit avec les diverses huiles et pâtes employées pour le polissage doivent être soigneusement dégraissés. De nouveau un film de graisse même invisible est très nuisible pour la solidité du dépôt. La graisse s'enlève par trois procédés principaux :

- triage dans une solution alcaline ou pulvérisation de la solution ;
- nettoyage alcalin électrolytique ;
- emploi de solvants organiques.

Les solutions alcalines employées sont de la soude caustique les carbonates de sodium et potassium additionnés éventuellement d'émulsifiants. La soude saponifie les graisses animales, les émulsifiants débarrassent la surface des graisses minérales. La pulvérisation de la solution sur le métal est très efficace ; on peut aussi tremper le métal et le brosser.

Dans le nettoyage alcalin électrolytique, on emploie un bain alcalin ; l'objet à nettoyer est à la cathode la plupart du temps plus rarement à l'anode. Le bac d'électrolyse ou des lames de fer suspendues dans le bain servent d'électrode de signe opposé. Les dégagements gazeux à la cathode ou à l'anode détachent mécaniquement les particules de graisse ; le dégagement d'oxygène à l'anode semble plus efficace pour un même courant que le dégagement d'hydrogène pourtant deux fois plus abondant. Certains métaux doivent être dégraissés à la cathode, par exemple l'aluminium. [4]

Les solvants organiques employés dans le dégraissage sont actuellement des solvants chlorés ininflammables comme le trichloréthylène et le tétrachlorure de carbone. On opère par trempage, pulvérisation où même on vaporise le solvant qu'on parfume ensuite avec un bain alcalin. Il faut s'assurer que le dégraissage est bien réel ; l'essai à l'eau ou la fluorescence sous la lumière ultraviolette servent à la vérification.

### **I-2-2-2- Décapage:**

Sur tous les métaux, le contact, même pendant peu de temps de l'atmosphère produit des couches d'oxyde dont l'épaisseur est de l'ordre de  $0.01\mu$  [2]. Si le métal a été porté à plus haute température, la couche d'oxyde peut être plus épaisse ; elle est alors colorée. Sur le fer, suivant l'épaisseur, la couche est orangée, rouge ou bleue ; l'épaisseur est alors d'une fraction de millimètre. Quelle que soit son épaisseur, même si elle est invisible, cette couche d'oxyde est préjudiciable à la solidité du dépôt. L'oxyde se forme par action de l'oxygène de l'air sur le métal ; mais les autres constituants de l'atmosphère ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , éventuellement les vapeurs acides) attaquent le métal en donnant des hydroxydes, carbonates, etc. il faut enlever tous ces produits ; c'est le but du décapage. Suivant le métal ce décapage a lieu par différents procédés. Le fer et les aciers peuvent s'attaquer par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ; la fonte par l'acide fluorhydrique qui demande un certain nombre de précautions. De nouveau la vitesse d'attaque peut être augmentée par électrolyse et dégagement de gaz à la cathode ou à l'anode. [4]

Le cuivre et ses alliages s'attaquent aussi à l'acide sulfurique additionné de substances qu'on trouvera dans les ouvrages spéciaux. Le zinc et l'aluminium seront attaqués soit à l'acide soit aux bases, à cause du caractère amphotère de leurs oxydes. Les installations de décapage comprennent des bacs, assez souvent en bois, quelquefois en céramique. Dans les installations modernes la protection du personnel est assurée en pompant les vapeurs acides au-dessus des bacs. Pour accélérer le décapage, des installations plus ou moins automatiques sont prévues ; on régénère les bains d'attaques à l'aide de cycles convenables. Les objets décapés sont finalement abondamment lavés soit par trempage, soit par pulvérisation. Les dernières traces d'acide ou de base sont soigneusement neutralisées après le lavage ou par addition d'un alcali convenable à l'eau de lavage. De nouveau les traites spéciales doivent être consultés pour les détails.

### **I-2-3- Bains électrolytiques en général. Processus à la cathode :**

Les bains de galvanisation sont des solutions assez concentrées d'un sel du métal qui doit être déposé sur la cathode. On y ajoute généralement des additions minérales ou organiques dont l'effet est assez mal connu théoriquement ; l'art des dépôts métalliques renferme beaucoup d'empirisme [1].

Le sel lui-même peut être un sel normal comme le sulfate de cuivre ; il est souvent un sel complexe, par exemple un cyanure complexe. Le courant est amené à la solution par des électrodes métalliques ou à conductibilité métallique, comme le graphite, nous avons expliqué à différentes reprises le mécanisme du dépôt ; rappelons le rapidement. Dès qu'on met la tension sur les électrodes les anions se plaquent sur l'anode les cations sur la cathode ; les anions donnent leurs électrons à l'anode ; les cations reprennent ces électrons à la cathode grâce à leur champ considérable. Divers auteurs ont montré que la constitution au voisinage des électrodes n'est pas circonstance accessoire ; composition et concentration de la solution, polarisation des électrodes, surtensions, etc. C'est la loi de Faraday qui donne le poids de métal déposé à la cathode ; l'expression renferme le poids atomique du métal et la valence

avec laquelle a lieu le dépôt. Le tableau suivant donne pour les principaux métaux le poids atomique et la valence.

Tableau I : quantité du dépôt par ampère heure pour différents éléments [2]

| éléments  | Poids atomique | Valence | g par amper-heur |
|-----------|----------------|---------|------------------|
| Sb        | 121.76         | 3       | 1.5140           |
| Pb        | 207.22         | 2       | 3.8853           |
| Cd        | 112.41         | 2       | 2.0969           |
| Cr        | 52.01          | 6       | 0.3233           |
| Fe        | 55.64          | 2       | 1.0410           |
|           |                | 3       | 0.6941           |
| Au        | 197.20         | 1       | 7.3560           |
|           |                | 3       | 2.4520           |
| Co        | 58.94          | 2       | 1.0990           |
| Cu        | 63.57          | 1       | 2.3700           |
|           |                | 2       | 1.1850           |
| Ni        | 58.69          | 2       | 1.0950           |
| Pt        | 195.23         | 4       | 1.8209           |
| Rh        | 102.91         | 3       | 1.2800           |
| Ag        | 107.87         | 1       | 4.0248           |
| Zn        | 66.38          | 2       | 1.2190           |
| Sn        | 118.70         | 2       | 2.2142           |
| Hydrogène | 1.0078         | 1       | 0.03769          |
| oxygène   | 16.000         | 2       | 0.29846          |

Les rendements faraday dans le tableau précédent sont supposés de 100 p 100 ; ce n'est pas toujours le cas ; mais les rendements sont assez souvent au moins de 95 p 100. [2]

#### I-2-4- Adhérence des dépôts :

La protection offerte par un dépôt galvanique dépend principalement de l'épaisseur du dépôt ; pour des raisons économiques évidentes, celle-ci doit être aussi faible que possible. Il faut aussi qu'elle soit bien égale sinon le dépôt ne tient pas. Aujourd'hui on fait des dépôts sur feuillard ; ces dépôts sont réalisés par des appareils à marche continue ; l'épaisseur du dépôt a tendance à être moindre sur les bords.

On peut essayer de calculer la densité de courant en chaque point et l'épaisseur correspondante à l'aide de considérations simples. L'anode est supposée plane, figure (2) la cathode peut avoir une forme plus compliquée, dans la figure (2) présente des saillies et des renforcements ; la densité de courant variera d'un point à l'autre et l'épaisseur du dépôt aussi.

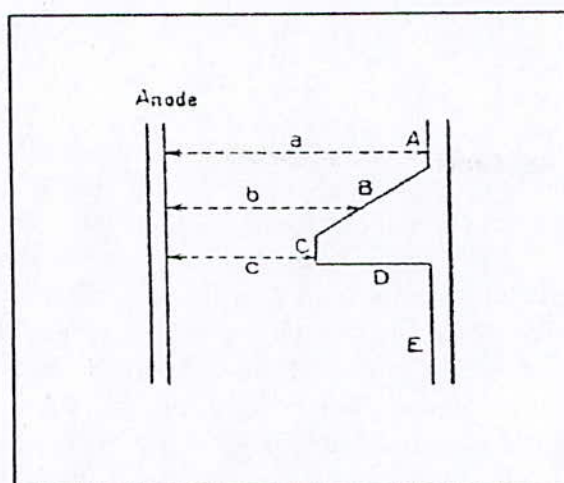


Figure (2) : une cathode qui représente des saillies et des renforcements

Supposons d'abord que la loi d'ohm s'applique sans complications sur la plage A, la densité sera inversement proportionnelle à  $a$ ; sur C à  $c$ ; les épaisseurs des dépôts en A et C devront être, elles, comme  $C/a$ . sur la face inclinée B, la distance  $b$  sera variable, l'épaisseur également. Si D est perpendiculaire à l'anode, il n'y aura aucun dépôt, sur la plage E, l'épaisseur sera égale à celle de A.

La plupart du temps, la loi d'ohm ne s'appliquera pas. Au voisinage de l'anode ou le métal rentre en solution, il y aura enrichissement de la solution; au voisinage de la cathode au contraire un appauvrissement, d'où l'apparition d'une f.e.m. de polarisation sera particulièrement importante aux arêtes et saillies d'où une baisse d'épaisseur en ces points; la polarisation agira en sens inverse de ce qu'on aurait pu prévoir par la loi d'Ohm. Cette infraction aux prévisions de la loi caractérise ce qu'on appelle le pouvoir de pénétration de l'électrolyte. Le pouvoir de pénétration est positif quand il agit dans le sens d'une égalisation des épaisseurs, négatif en sens inverse. La polarisation augmentera le pouvoir de pénétration.

Cette polarisation est faible dans les sels normaux, nettement plus forts dans les sels complexes; par exemple le pouvoir de pénétration du sulfate de cuivre est beaucoup moindre que celui du cyanure double de potassium et de cuivre.

Quand on désire estimer rapidement le pouvoir de pénétration, on emploie assez souvent un fil recourbé comme cathode, c'est un fil de cuivre de 1 millimètre environ de diamètre; les parties hachurées sont isolées (figure 3) le fil est perpendiculaire à l'anode. On mesure au microscope sa variation de diamètre ou on pèse des morceaux. Beaucoup d'autres dispositifs ont été proposés. [2]

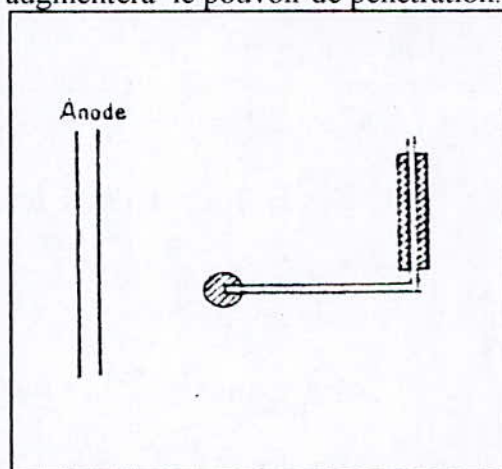


Figure 3: mesure du pouvoir de pénétration

### I-2-5- Propriétés des dépôts :

Dès qu'on met la tension sur l'électrolyseur, les ions se déposent sur les cathodes; en particulier les cations sur la cathode. Ces cations sont hydratés; dans les bains d'électrolyse assez concentrés, le nombre des molécules d'eau à la disposition des molécules de sel est assez faible; les ions sont donc peu hydratés. Leur rayon de « stokes » est de quelques

angströms ; leur champ est donc très important et ce champ est capable de faire sortir « à froid » les électrons du métal de la cathode ; ces électrons neutralisent le cation et donnent l'atome métallique. La croissance des cristaux du métal sur la cathode se produisait en trois stades et les différents facteurs qui agissaient sur cette croissance sont divisés en deux catégories : facteurs faisant intervenir le métal support et facteurs relatifs au bain. Pendant le premier stade, le cristal déposé s'oriente sur le support ; le deuxième stade est un stade de transition ; le troisième est le stade de dépôt influencé uniquement par le bain. [7]

En résumé il semble qu'on puisse dire ce qui suit à propos des dépôts. L'ion métallique arrive sur la cathode ; il s'y promène quelque temps avant de se fixer ; dans la fixation interviennent à la fois le champ électrostatique des ions et la texture de la cathode. On peut prévoir à l'aide de ces données simples, l'influence de la densité de courant, de la température, de l'agitation, de l'addition éventuelle de certaines substances organiques au bain.

#### **I-2-5-1 Densité de courant :**

Les densités de courant faibles déposent de très petits cristaux ; l'aspect du dépôt est brillant. Dans la plupart des cas, il faut aller aussi vite que possible ; on emploiera donc la densité de courant maximum compatible avec le bon aspect du dépôt. Si on dépasse cette densité maximum, les cristaux seront gros, tiendront mal ; on aura des dendrites et quelquefois de la poudre métallique. L'augmentation de la densité de courant déterminera une augmentation de la polarisation cathodique, donc une diminution de la densité, donc favorisera la finesse du dépôt. A surveiller les dépôts sur les arêtes, les pointes, etc. [2]

#### **I-2-5-2 Agitation du bain :**

Elle égalise les concentrations, favorise la diffusion à travers la couche de diffusion, diminue la polarisation. Pour que l'effet de la polarisation se fasse nettement sentir il faut réaliser des très grandes vitesses de la solution sur la cathode ; ces grandes vitesses s'obtiennent par pompage de la solution, injection de bulles d'air ; on a quelquefois employé les ultrasons. Se méfier de l'agitation par l'air dans le cas où on emploie des bains au cyanure ; le gaz carbonique de l'air convertit les cyanures en carbonates.

#### **I-2-5-3 Influence de la température :**

L'élévation de la température diminue la viscosité, favorise la diffusion, mais donne des cristaux plus gros qui tiennent moins bien. [2]

#### **I-2-5-4 Concentration de la solution :**

Aux faibles concentrations en ions correspond une faible taille des cristaux, une forte polarisation à la cathode, donc une augmentation du pouvoir de pénétration. Il semble qu'il y ait avantage dans ces conditions. Cette faible concentration en ions peut s'atteindre de deux façons. Si on a affaire à un électrolyte fort, entièrement dissocié, il faudra que la concentration en sel soit faible et dans ce cas la diffusion des ions à travers la couche cathodique sera lente. On peut aussi avoir affaire à un électrolyte faible, peu dissocié la concentration en sel doit être dans ce cas beaucoup plus forte et la diffusion sera aussi plus forte.

#### **I-2-5-5 Addition éventuelle de colloïde :**



En ajoutant de la gélatine et des albuminoïdes, on améliore les dépôts de cuivre et d'étain qui deviennent plus brillants, plus homogènes et plus durs. On a généralisé cette action en ajoutant des colloïdes ; ceux-ci peuvent être inorganiques ou organiques. Les auteurs sont généralement d'accord pour admettre qu'il n'y a pas d'action chimique. Pour expliquer l'action des colloïdes, deux explications ont été proposées.

Dans la première, on admet que les micelles du colloïde adsorbent des ions et surtout des cations, les micelles sont donc transportées à la cathode. Elles s'y déposent et s'y orientent, tapissant la cathode d'un dépôt avec des canaux ou progressent les cations métalliques qui forcément se déposent en une certaine orientation. D'après MACHU (1939) telle serait l'explication de l'augmentation de brillance des dépôts. Une deuxième explication admet que le colloïde occupe un emplacement « actif », bloquant ainsi un emplacement ou serait venu s'adsorber un cation par suite d'une chaleur d'adsorption plus grande. La surtension augmente de ce fait et les cristaux mesure de l'épaississement du dépôt, il faut admettre que le même mécanisme continue à jouer ; des analyses ont montré que le colloïde s'incorpore au dépôt. Les additions trop importantes sont nocives et les dépôts ne tiennent plus. [4]

### **I-2-5-6 Influences diverses sur la structure des dépôts :**

Le pH de la solution est assez important. Les dépôts obtenus sont en général moins durs ; en solution très acide ( $\text{pH} < 1$ ) on peut augmenter beaucoup la densité de courant, d'où l'usage de solutions très acides quand on veut aller vite. Les solutions alcalines telles que les cyanures complexes ont été moins étudiées. On y a mis toutefois en évidence une variation du rendement Faraday avec le pH. Dans les solutions de sels normaux, si le pH devient trop grand, des sels basiques, ou des hydroxydes peuvent se précipiter sur le dépôt. [4]

Nous avons déjà dit que la structure du métal de base est importante ; le dépôt tend à prolonger cette structure, nous rappelons également que le dépôt ne teint que sur un métal de base exempt de graisse, aussi bien poli que possible. Quand la température de dépôt surpasse le point de fusion du métal déposé il peut y avoir formation d'un alliage ; ce cas est très rare ; la plupart du temps, le dépôt tient par les attractions des atomes entre eux. Différents procédés d'essais ont été proposés pour essayer la solidité du dépôt.

Finalement suivant le métal l'épaisseur du dépôt peut varier de 5 à 50/1000 de millimètre. A certains endroits (pores) le métal ne se dépose pas ; il semble que la structure du métal de base soit responsable de ce fait. Nous avons vu plus haut que la présence de pores n'a pas d'inconvénient si le métal déposé est moins noble que le métal de base ; toute fois la dimension des pores est importante, s'ils sont trop grands, la corrosion se produit quand même.

Il n'y a pas que la résistance à la corrosion qui joue dans les dépôts galvaniques. La résistance à l'usure joue aussi, donc la dureté du métal. Cette dureté se mesure par des essais du type Brinell ; les différents dépôts ont des duretés très différentes ; le chrome est d'habitude le plus dur, le plomb le moins dur. Dans ces essais de dureté interviennent les tensions internes qui se développent entre le métal de base et le dépôt et qui sont souvent la cause du pelage des dépôts de nickel par exemple. Différents procédés ont été inventés pour la mesure de ces tensions internes. [7]

### **I-3- Modifications des dépôts obtenues par l'utilisation d'un régime pulsé :**

### **I-3-1 Modifications morphologiques et structurales**

Ces effets des courants pulsés sont les plus connus ; ils portent principalement sur l'uniformité d'aspect et d'épaisseur des dépôts, mais également sur leur structure cristalline. [9]

### **I-3-2 Uniformité de l'épaisseur des dépôts :**

Les régimes pulsés permettent de limiter les surépaisseurs dues au resserrement des lignes de courant sur certaines parties des pièces à traiter, ce qu'on appelle communément les « effets de bord ou de pointe ». Dans ce cas, le régime pulsé avec inversion du courant est d'une très bonne efficacité puisque pendant la phase anodique, la dissolution porte préférentiellement sur les parties en relief du dépôt. Cependant, un réglage fin de l'intensité et/ou de la durée de la phase anodique se révèle indispensable.

Les régimes de courant pulsé inversé sont particulièrement bien adaptés pour « gommer » les effets de bords dans le cas des dépôts localisés de taille micronique. Ces dépôts sont réalisés dans des motifs gravés dans une couche isolante qui masque la surface et est éliminée ultérieurement. Le problème de la distribution du courant, donc de l'épaisseur du dépôt, se situe non seulement sur les bords de l'électrode comme discutée au début de ce paragraphe, mais également au niveau de chaque motif et d'un motif à l'autre. Cette difficulté spécifique peut se décrire schématiquement de la façon suivante. Pour une même densité de courant moyenne, donc une même densité des lignes de courant loin de la surface cathodique :

— d'une part, pour des motifs de même aire, le resserrement des lignes de courant sur les bords des surfaces conductrices est plus important lorsque les motifs sont très éloignés les uns des autres que lorsqu'ils sont très proches ; les effets de bord, et donc la densité de courant moyenne sur chaque motif, sont ainsi plus grands dans les zones où la densité des motifs est plus faible ;

— d'autre part, on conçoit que l'effet sur la densité de courant moyenne par motif est d'autant plus important que l'aire du motif est plus faible.

Cette technique de dépôt localisé, utilisée notamment en cuivrage pour les circuits imprimés, concerne des formes et des distributions de motifs très versatiles ; dans ces conditions, il est difficile d'assurer une épaisseur égale et uniforme du métal sur tous les motifs.

Les régimes pulsés permettent également de pallier les irrégularités dues à une vitesse d'apport de matière, de la solution vers l'électrode, variable d'un point à un autre de la pièce (c'est ce qu'on appelle la distribution tertiaire du courant). Dans ce cas, la notion de couche de diffusion pulsée est le paramètre essentiel. [9]

En régime de courant continu, sur les aspérités dont la hauteur est de l'ordre de grandeur ou inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion (figure 4),

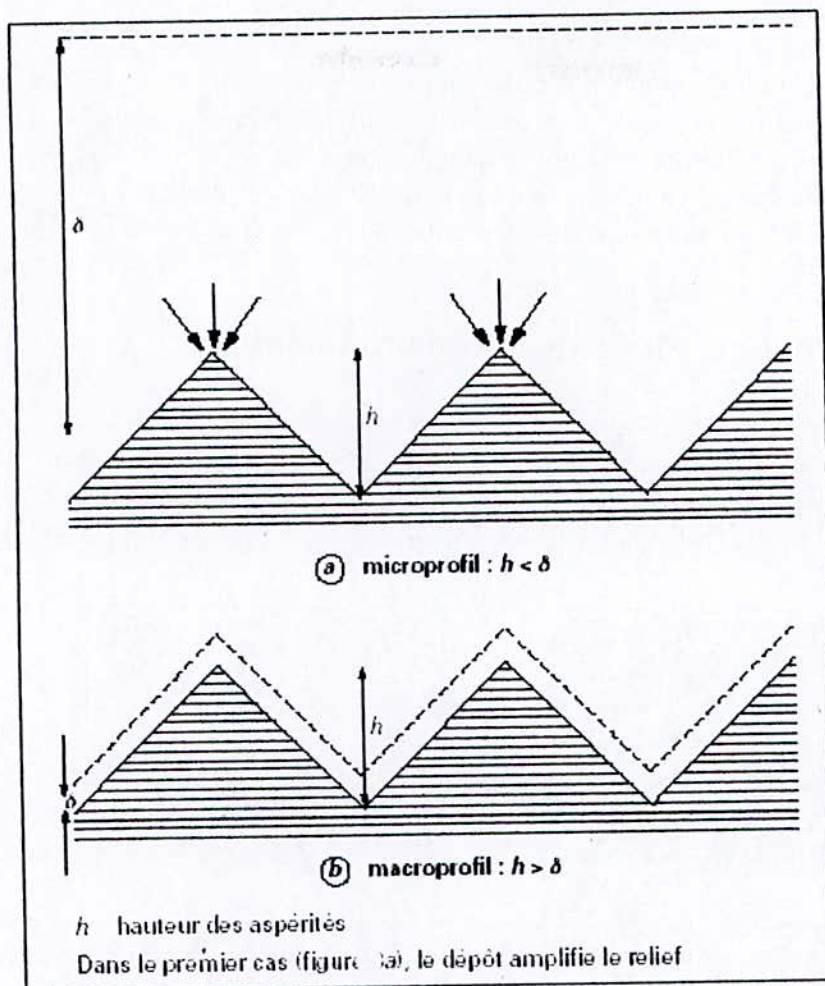


Figure 4: Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  sur la distribution de l'épaisseur du dépôt

L'apport de matière est favorisé (gradient de concentration élevé) ; en revanche, les creux sont mal alimentés : la croissance préférentielle du dépôt sur les aspérités aboutit à un mauvais état de surface du revêtement ; cela est particulièrement important sur les pièces de forme complexe.

Une agitation plus efficace, en réduisant l'épaisseur de la couche de diffusion (figure 4 b), assure une alimentation plus régulière de la surface. Cependant, en pratique, l'agitation ne suffit pas lorsque l'on considère les défauts de surface à l'échelle micrométrique.

C'est dans ce cas que le régime pulsé permanent démontre son efficacité : la couche de diffusion pulsée où se localisent les fortes variations de concentration peut être d'épaisseur très faible si la période est suffisamment petite. Ainsi le micropouvoir de répartition est amélioré sur les défauts de l'ordre de quelques micromètres.

Une application importante concerne les dépôts « through holes », c'est-à-dire réalisés pour recouvrir les parois internes de trous de grande profondeur par rapport à leur diamètre. Ce cas est souvent rencontré en connectique lorsqu'il s'agit d'assurer un contact électrique entre les deux faces d'un circuit imprimé par exemple. À l'intérieur de la cavité, la résistance de l'électrolyte est importante et, de plus, la solution est difficilement accessible à la convection. En courant continu, elle s'appauvrit rapidement : le dépôt ne se produit pratiquement plus au milieu des orifices de très faible diamètre.

On conçoit qu'un courant pulsé de courte période, caractérisé en régime permanent par une couche de diffusion pulsée d'épaisseur très inférieure au diamètre du trou, permet de maintenir de bonnes conditions de dépôt le long des parois. Cependant l'optimisation du régime est plus délicate que ces données pourraient le laisser penser, en particulier en présence d'additifs dans le bain, qui modifient son pouvoir de nivellement.

### I-3-3 Influence sur la structure cristalline

Aux effets précédents qui homogénéisent l'épaisseur et l'état de surface d'un revêtement sur une électrode de forme complexe, il convient d'ajouter la meilleure qualité cristalline des dépôts. La forte densité de courant impulsionnelle, en facilitant le processus de germination, conduit généralement à des dépôts à grains très fins, comme le montre la figure 5. [9]

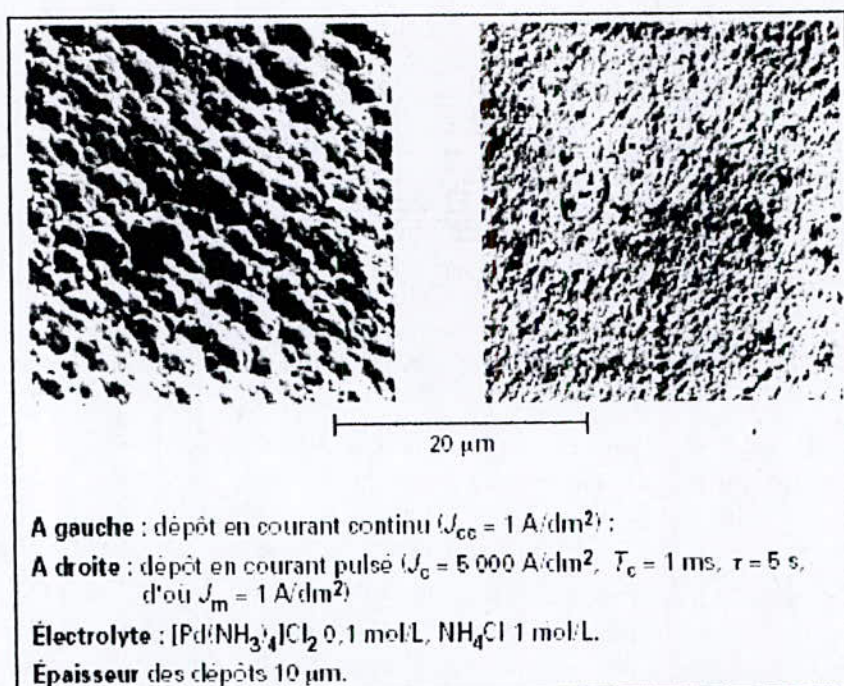


Figure 5 : affinement des grains d'un dépôt de palladium par l'utilisation d'un régime de courant pulsé de forte amplitude.

## CHAPITRE 2

### L'électroformage

#### II-1- Définition :

L'électroformage est un procédé de fabrication de pièce à partir d'une déposition électrochimique d'une couche épaisse de métal sur un support qui peut être conducteur ou non d'électricité (par exemple des formes en cire ou bien organique comme support). [11]

L'électroformage est utilisé pour obtenir des pièces creuses, trop légères et de forme complexes qu'elle sont impossible à réaliser par les autres méthodes traditionnelles de la métallurgie, c'est le procédé idéal pour construire des pièces irrégulières et très légères à la fois.

#### II-2- Le procédé d'électroformage :

La fabrication de pièces de forme complexes par le procédé d'électroformage dans l'industrie des bijoux se fait par quatre étapes :

##### II-2-1 Première étape « remplissage des mandrins » :

On doit tout d'abord designer la forme du bijou par un artiste et de façon convenable, puis sculpter cette forme soigneusement par une main experte sur un matériau résistant.



Figure 6 : désignation du bijou



Figure 7 : sculpture



Figure 8 : les mandrins sont fabriqués par un matériau résistant.

Puis on effectue une vulcanisation dans des disque en silicone que l'on remplit avec un alliage eutectique à bas point de fusion (en général on utilise l'alliage (Sn-Sb-Bi) on effectuant une coulée avec centrifugation pour avoir des surfaces lisses qui permettent de performer les résultats.

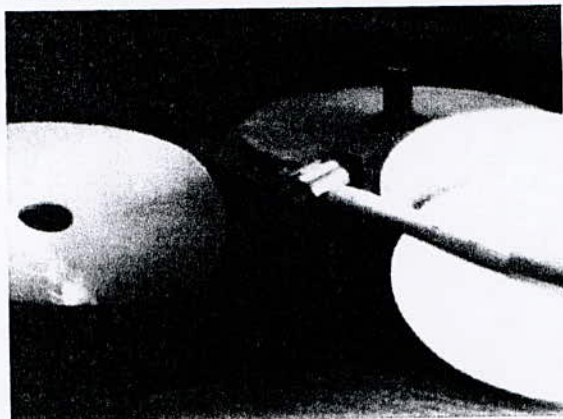


Figure 9 :préparation des disques en silicone

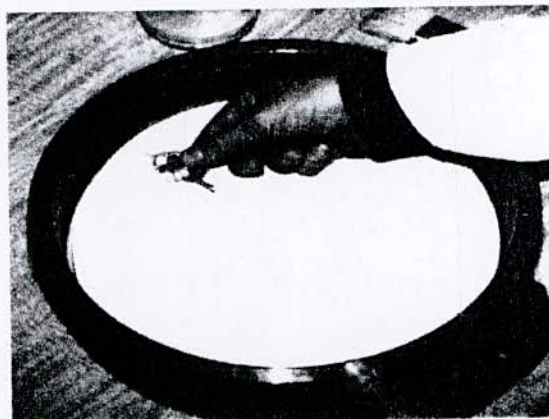


Figure 10,11 : disposition des mandrins

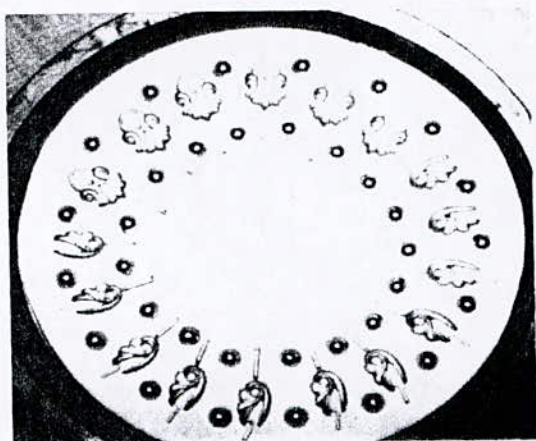


Figure 11

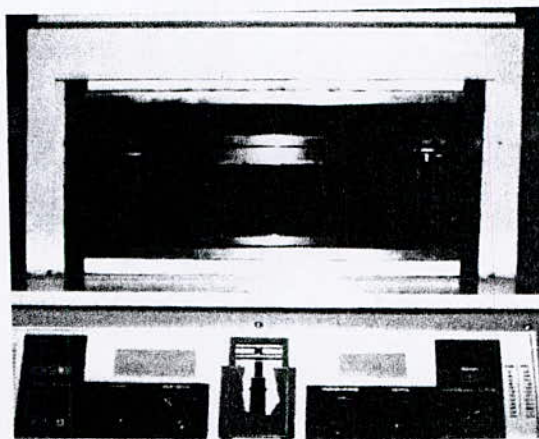


figure 12 : vulcanisation à 180°C  
Pendant 1 heure.

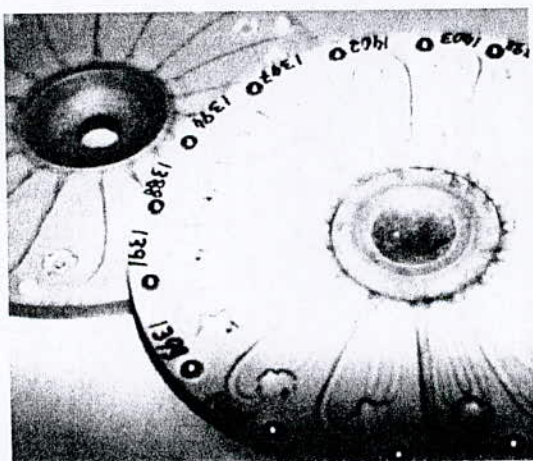


Figure13. forme des disques après vulcanisation



figure 14 : coulée avec centrifugation

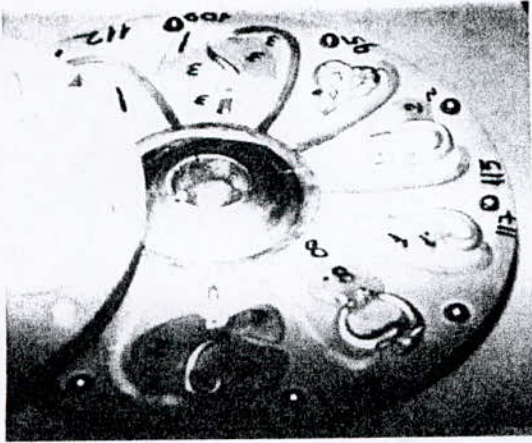


Figure 15 : les résultats homogènes de la coulée.

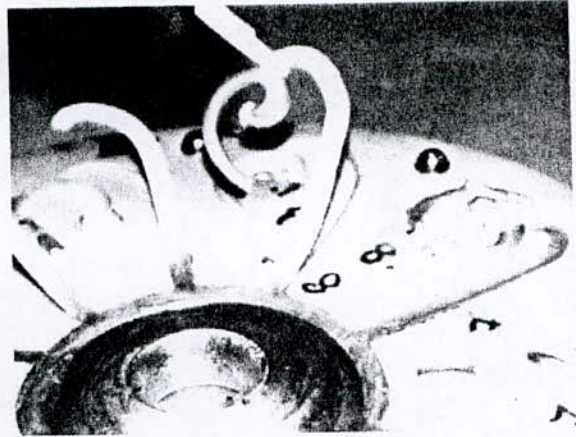


figure 16 : retraitage des mandrin avec facilité.

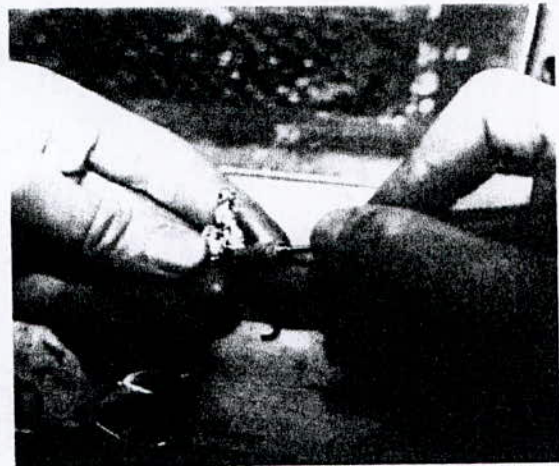
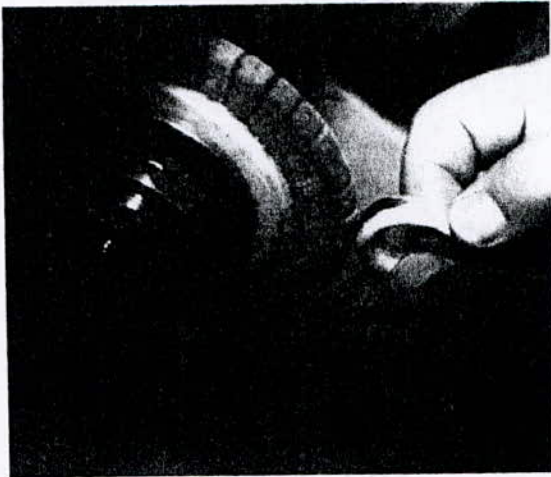


Figure 17 : finition des mandrins pour augmenter les performances des résultats.

On se moment les mandrins sont prêts à assembler sur la cathode.



Figure 18 : assemblage des mandrins à la cathode.

## II-2-2- Deuxième étape « préparation chimique » :

### II-2-2-1- lavage :

On lave premièrement au ultrason pour enlever toutes les perturbations physiques des mandrins, et à chaque fois on fait un rinçage avec l'eau déminéralisée pour augmenter les performances dans le procédé chimique.

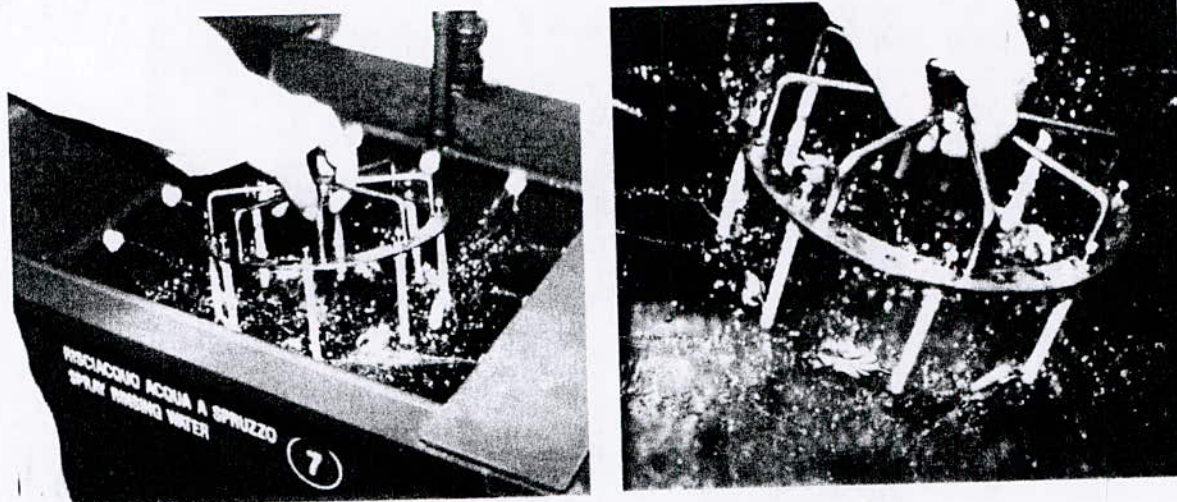


Figure 19 : lavage aux ultrasons et rinçage à l'eau déminéralisée

### II-2-2-2- dégraissage électrolytique :

Pour enlever tous les précipités chimiques de la surface des mandrins ainsi que toutes les graisses.

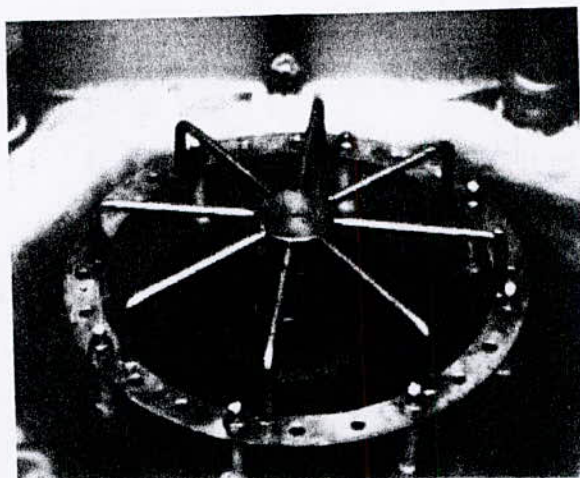


Figure 20 - dégraissage électrolytique.



### **II-2-2-3- immersion dans un acide :**

Pour enlever le film alcalin qui reste sur la surface des mandrins après le dégraissage électrolytique.

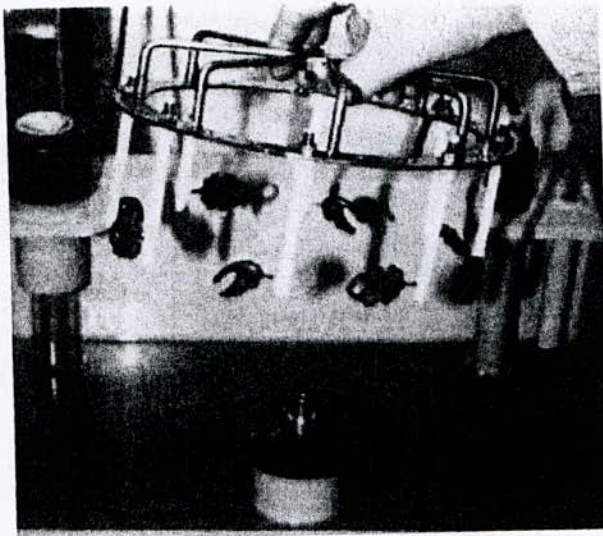


Figure 21 : immersion dans un bain acide.

### **II-2-2-4-cuivrage :**

Il est très rare de pouvoir revêtir directement les pièces avec le métal noble. Dans la plupart des cas, il faudra interposer une sous couche de métal, commun ou non, dont le rôle sera d'améliorer l'adhérence des revêtements à venir et de protéger les pièces contre la corrosion électrochimique dans les bains, tout en préservant ceux-ci de la pollution par les métaux du substrat.

D'autres propriétés sont également attendues des sous-couches, comme le brillantage de la surface, le nivellement, l'addition d'une protection contre la corrosion, ou des propriétés électriques ou mécaniques particulières.

Les sous-couches les plus courantes sont le cuivre et le nickel. Cependant, l'usage du nickel est de plus en plus abandonné dans les produits qui viennent en contact avec la peau, en raison des allergies de contact provoquées par les ions de ce métal. Le remplacement du nickel des sous-couches par des alliages de cuivre ou par du palladium se fait cependant parfois au détriment de la résistance du produit dans les conditions d'utilisation.

L'alliage eutectique utilisé comme substrat pour l'électroformage est chimiquement agressif pour l'or, donc pour éviter la contamination on est obligé d'isoler les mandrins par une fine couche de cuivre. Et le cuivrage est effectué par 2 étapes :

#### ***1- cuivrage alcalin :***

Pour augmenter rapidement l'épaisseur de la couche d'isolation des mandrins par une déposition globale.

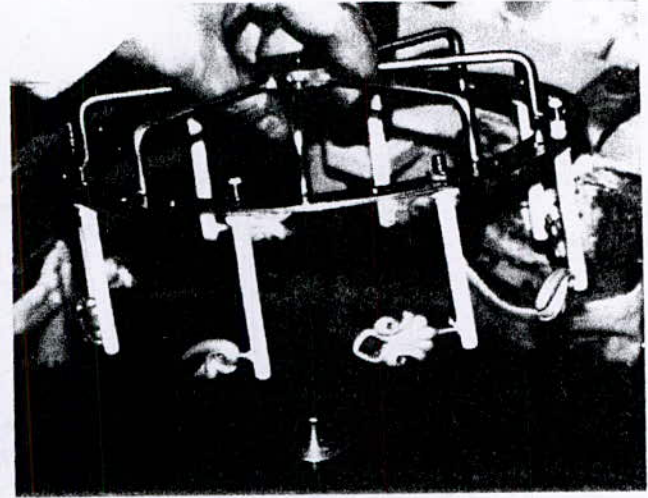
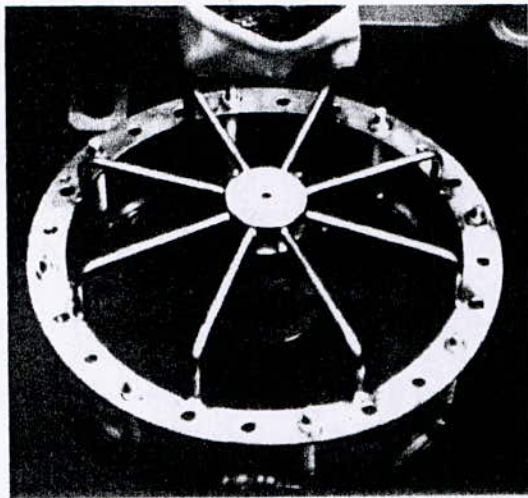


Figure 22 : le cuivrage alcalin

Le tableau II donne la composition d'électrolyte du cuivrage cyanure [10]

Tableau II - Composition d'électrolytes de cuivrage cyanuré

| Types de bain  | I<br>Pré-cuivrage<br>(g/litre) | II<br>Cuivrage au sel de Seignette |                      | Tonneau<br>(g/litre) | III<br>Cuivrage à haut rendement |                      |
|--|--------------------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|
|  |                                | Moyenne<br>(g/litre)               | Limites<br>(g/litre) |                      | Moyenne<br>(g/litre)             | Limites<br>(g/litre) |
| Cyanure cuivreux $CuCN$                                      | 15                             | 26                                 | 19-45                | 37 à 52              | 65                               | 40-127               |
| Cuivre   | 11                             | 19                                 | 15-30                | 26 à 37              | 60                               | 35-90                |
| Cyanure de sodium $NaCN$<br>ou<br>Cyanure de potassium $KCN$ | 25                             | 35                                 | 26-53                | 50 à 77              | 100                              | 62-154               |
| Cyanure libre  | 6 à 10                         | 6                                  | 4-9                  | 7,5 à 19             | 10                               | 10-19                |
| Carbonate de sodium $Na_2CO_3$                               | 15 à 60                        | 20                                 | 15-60                | 15 à 60              | 30                               | 0-90                 |
| Soude $NaOH$<br>ou<br>Potasse $KOH$                          |                                |                                    |                      | 8 à 15               | 42                               | 22-37                |
| Sel de Seignette $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$                  |                                | 45                                 | 30 à 60              | 45 à 75              |                                  | 31-52                |
| pH   | 11 à 12                        | 12-6                               | 12-2-12-8            |                      |                                  |                      |

### 2- cuivrage acide :

Le cuivrage acide est effectué pour ajuster la surface des mandrins par une déposition brillante.

La plus simple des solutions de cuivrage acide est formulée à partir de sulfate de cuivre  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (150 à 250 g/litre) et d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (15 à 100 g/litre). Le tableau III donne la composition des électrolytes au sulfate de cuivre.

Tableau III - Composition des électrolytes au sulfate de cuivre (g/litre)

| Type de bain               | Usage général | Semi-brillant | Brillant I | Brillant II |
|----------------------------|---------------|---------------|------------|-------------|
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ..... | 210           | 248           | 210        | 200         |
| $H_2SO_4$ .....            | 53            | 11            | 60         | 30          |
| HCl.....                   |               |               | 0-015      |             |
| Thiouree.....              |               | 0-008         | 0-01       | 0-04        |
| Dextrine.....              |               |               | 0-01       |             |
| Additifs.....              |               |               |            | 0-75        |
| Mouillant.....             |               | 0-2           |            |             |

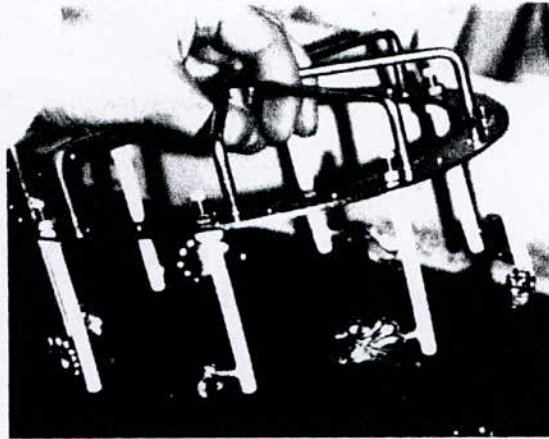
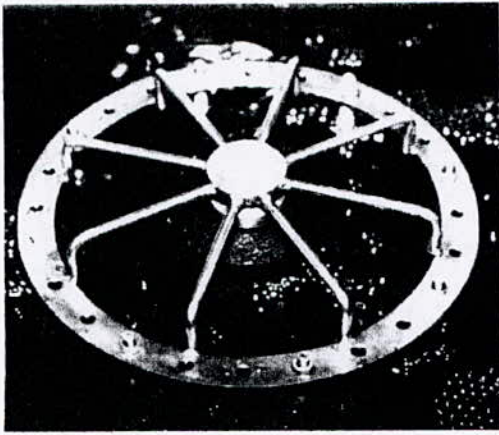


Figure 23 : le cuivrage acide

#### II-2-2-5- pré-dorage:

Les bains de préargentage et de pré-dorage sont utilisés lorsqu'il faut éviter les dépôts par déplacement et la pollution des bains. Certaines gammes de traitement appliquent systématiquement ces préparations pour plus de sécurité, mais il en résulte une augmentation des coûts qui n'est pas toujours justifiée. Lorsque c'est possible, il faut introduire les pièces sous tension et limiter le temps de traitement au temps nécessaire pour recouvrir toute la pièce. Un dépôt pendant 30 s suffit habituellement.

Les bains de préargentage et de pré-dorage fonctionnant avec des concentrations métalliques faibles et des anodes insolubles, il est essentiel de recharger régulièrement les bains avec des sels du métal déposé et de contrôler leur composition.

Juste avant le début de l'électroformage, la déposition d'un film d'or est nécessaire.

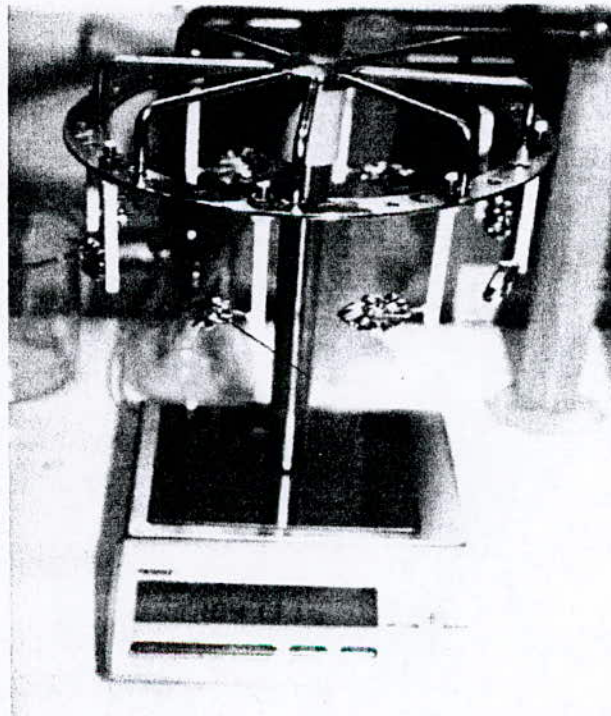


Figure 24 : la couche de pré-dorage.

### II-2-3- Troisième étape « l'électroformage » :

On va ajuster les paramètres on se basant sur la surface totale des mandrins.  
Les figures suivantes vont montrer le déroulement du phénomène de l'électroformage :

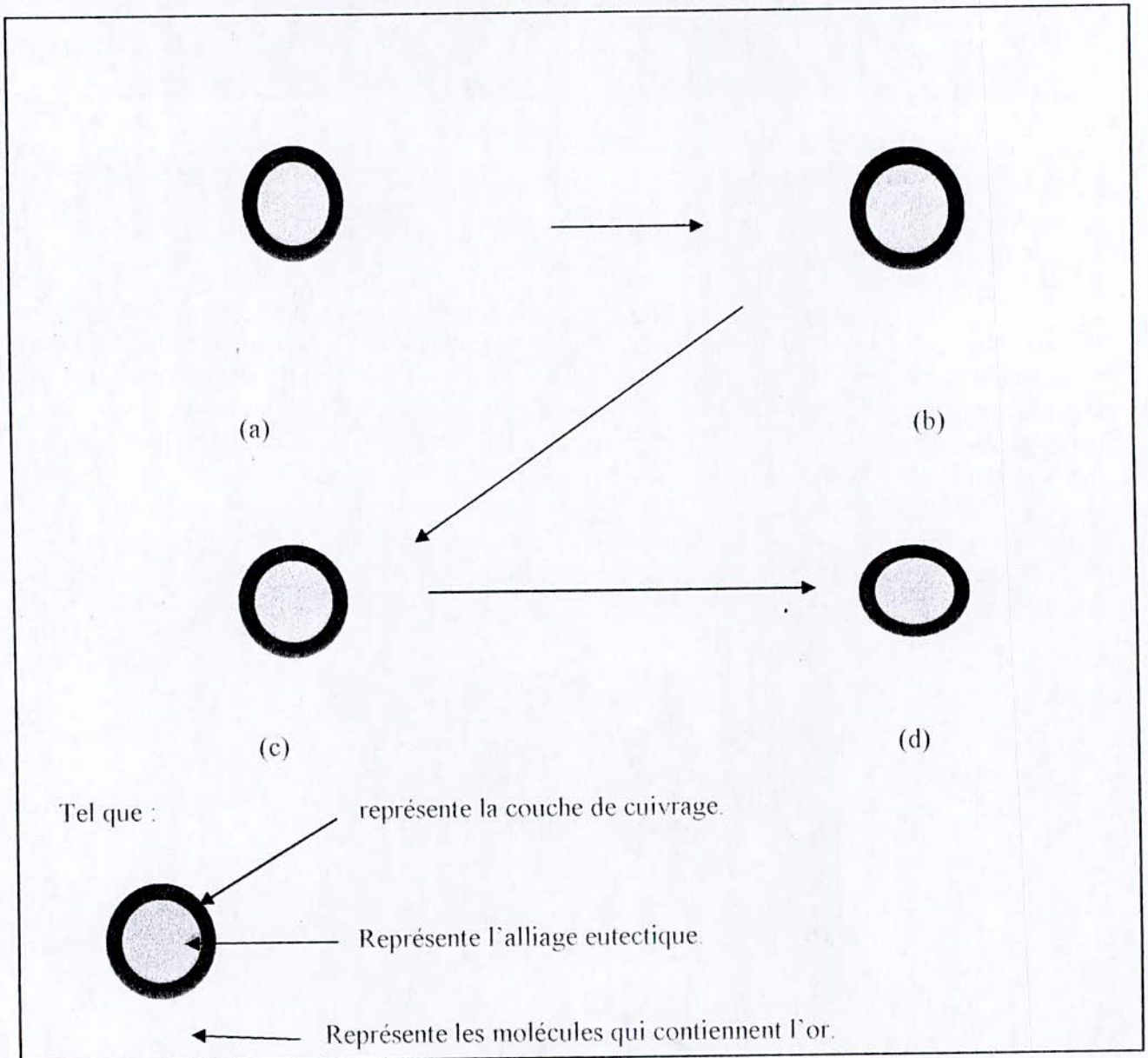


Figure 25: les étapes de l'opération d'électroformage

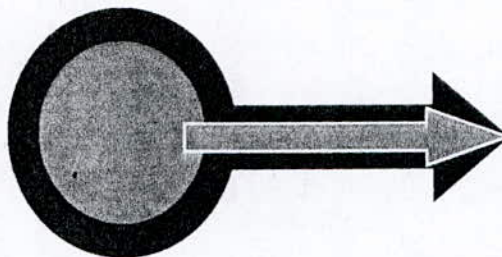
Pour l'électroformage, l'or est utilisé sous forme de sels  $K[Au(CN)_2]$ .



Figure 26 : image qui représente le  $K [Au (CN)_2]$  « les auro cyanure de potassium ».

À la fin de l'opération L'objet obtenu doit être vidé du cuivre et de l'alliage eutectique,

Figure 27: la façon dont on doit vidé



et pour éviter la contamination de l'or durant l'extrusion de l'alliage eutectique l'or doit être protégé par un second cuivrage protecteur.



Figure 28 : cuivrage acide

Et les schémas suivants vont décrire les étapes du cuivrage :

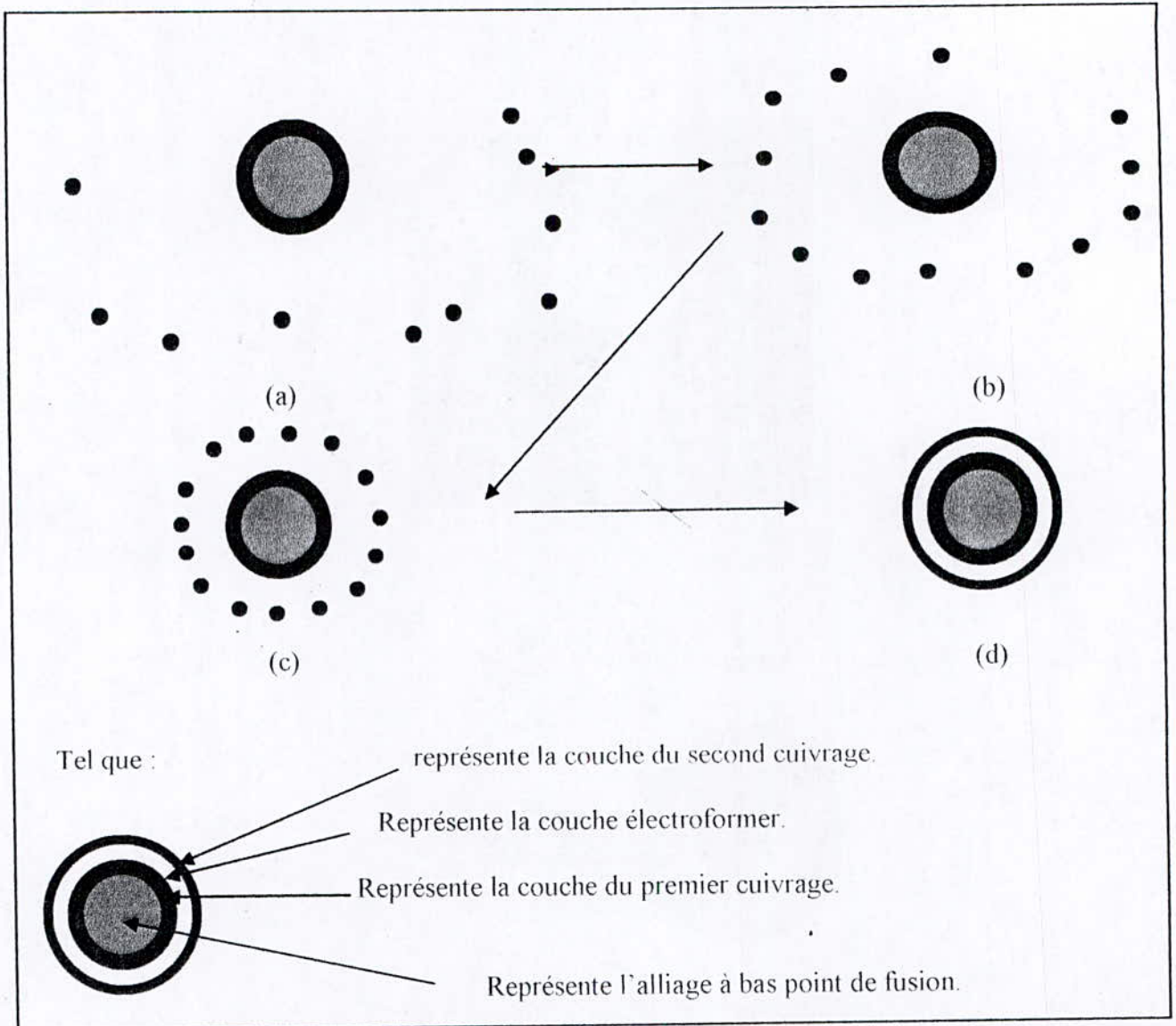


Figure 29: les étapes du second cuivrage  
 Maintenant l'objet est prêt pour passer à la quatrième étape.

### II-2-4-Quatrième étape « vidage » :

Après avoir effectué l'opération d'électroformage, on est obligé de retirer l'alliage utilisé comme substrat et toute les couches de cuivre utilisés pour la protection

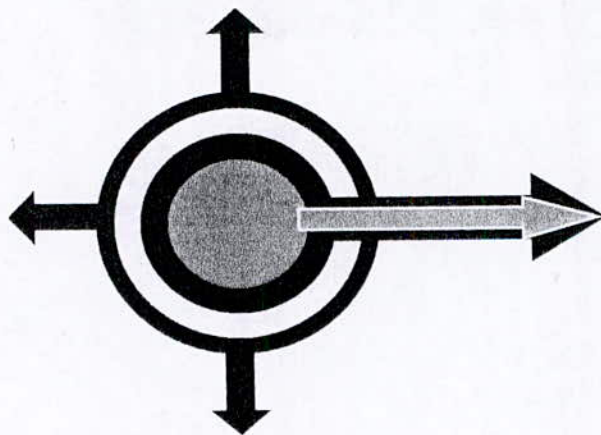


Figure 30: méthode de vidage

afin d'obtenir un bijoux en or fin. pour cela on suit les étapes suivantes :

#### II-2-4-1- extrusion thermique :

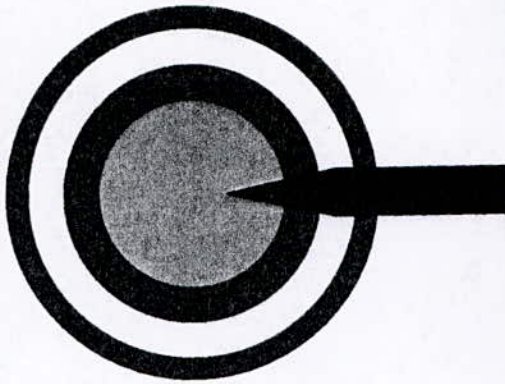


Figure 31 : perçage des pièces.

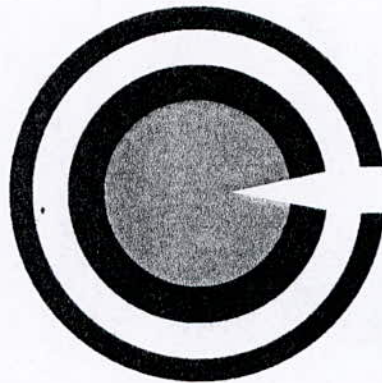


Figure 32 : forme de l'objet après perçage.

Elle consiste à chauffer les pièces au dessus de  $150^{\circ}\text{C}$  (au dessus du point de fusion de l'alliage eutectique) après avoir percé un petit trou afin de laisser passer l'alliage en fusion.

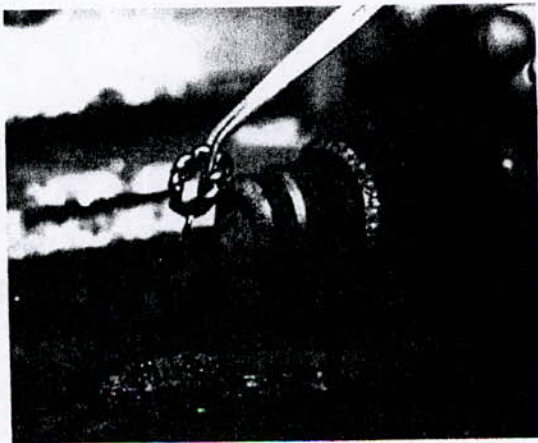


Figure 33 : extrusion thermique

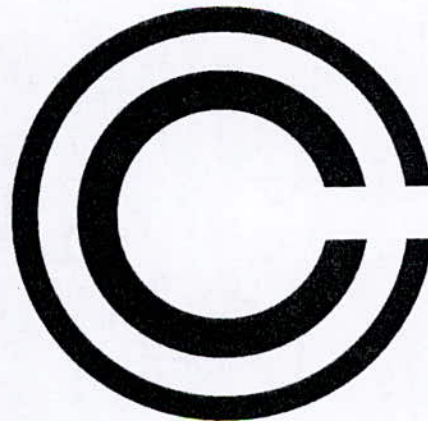
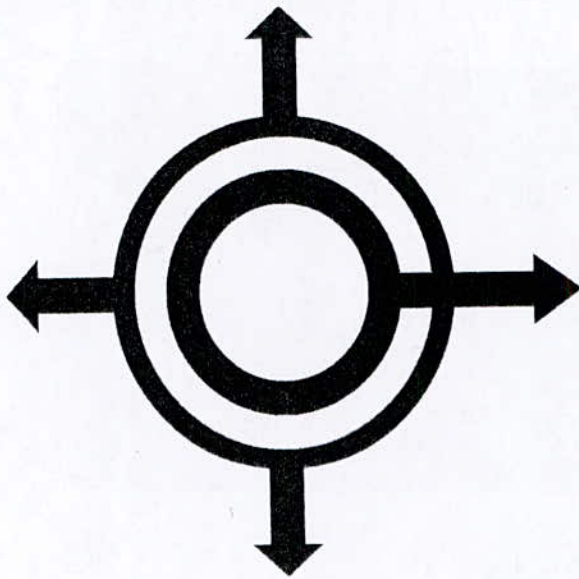


figure 34 : forme de l'objet après l'extrusion thermique

### II-2-4-2- attaque chimique :



Pour éliminer les couches interne et externes du cuivre, on utilise une attaque à l'acide nitrique.

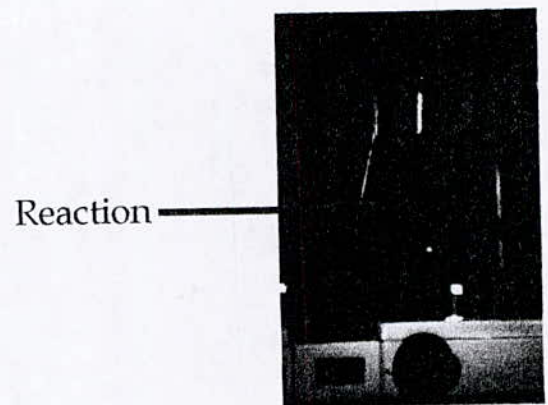
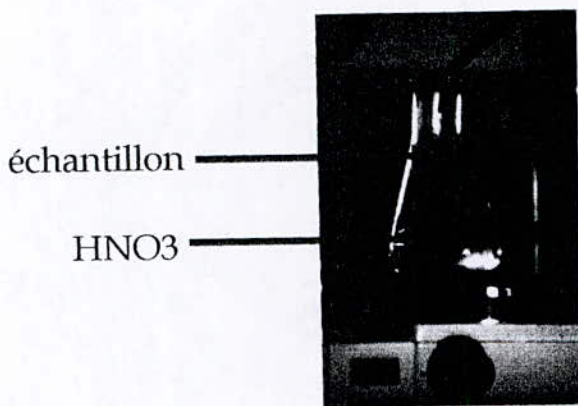
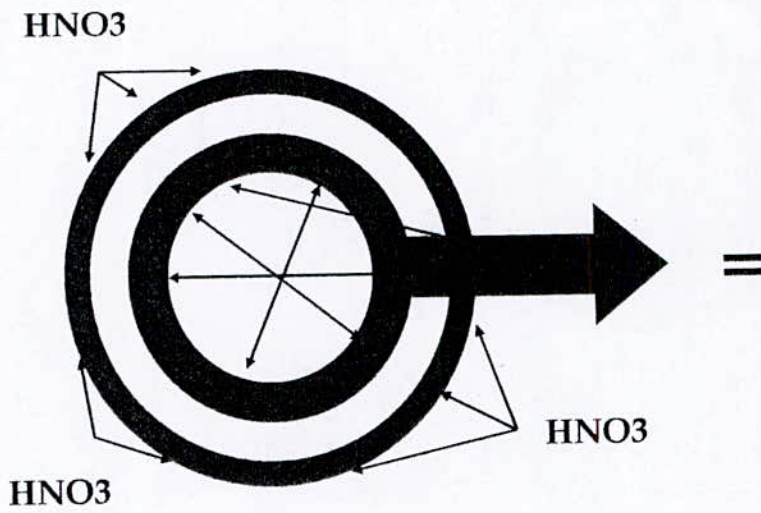


Figure 35 : figures qui montrent les étapes de l'attaque chimique.



Après avoir effectué l'attaque chimique, on est obligé d'effectuer un recuit pour avoir une bonne recristallisation et une bonne diffusion entre les éléments (c'est un recuit d'homogénéisation).

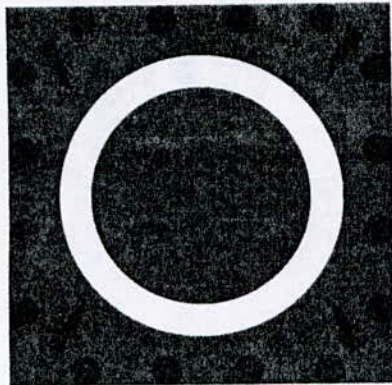


Figure 36 : recuit d'homogénéisation

Maintenant les objets électroformés sont prêts pour les finitions de bijouteries :

- ajout de diamant ;
- avoir de la finition satiner ;
- ajouter des pierres ;
- colorer.

Pour finalement obtenir des bijoux de grande qualité que voici quelques exemples :

Figure37 : Des pendants



figure38 : Des bracelets



figure39 : Des anneaux

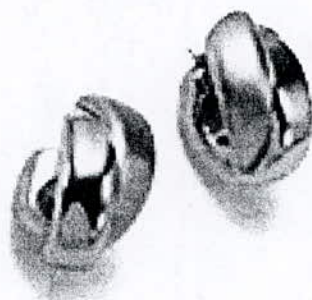


Figure 40: Des boucles

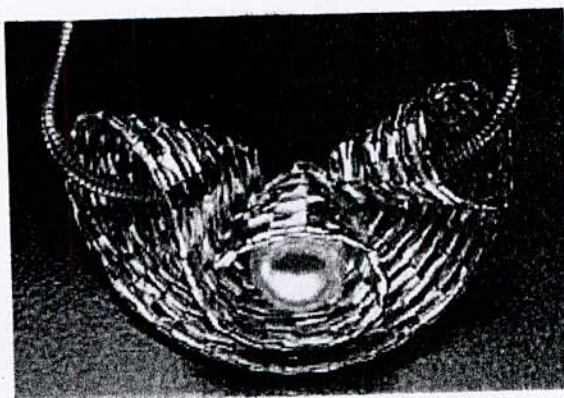


Figure 41 : Des chaînes de différentes formes

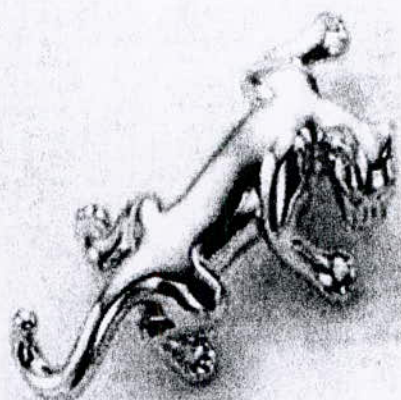


Figure 42: Des broches de formes imaginaires

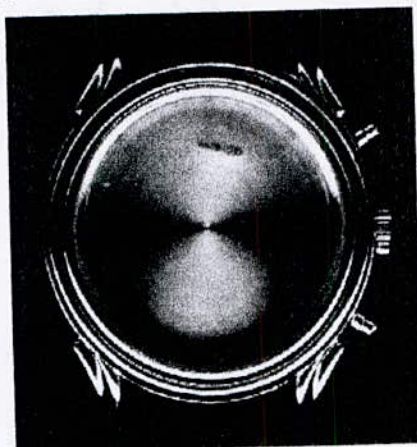


Figure 43: Des montres



Figure 44: Des objets de grande forme

## CHAPITRE III

### L'or et ses alliages : propriétés et applications :

#### III-1- l'or :

##### III-1-1- : Minerais d'or

L'or est, par importance, le 75ème élément constituant l'écorce terrestre; cette dernière en contient  $4.10^{-7}$  % jusqu'à une profondeur de 16 km. On le rencontre principalement à l'état natif (sous forme de métal) par exemple dans des minerais d'argent, de cuivre, de fer et de métaux de la famille du platine. Il existe quelques minéraux dans lesquels l'or apparaît, par exemple:

| Minéraux      | symbole                      |
|---------------|------------------------------|
| l'aurostibite | AuSb <sub>2</sub>            |
| l'auricupride | Cu <sub>3</sub> Au           |
| la calavérite | AuTe <sub>2</sub>            |
| la nagyagite  | AuTe <sub>2</sub> .6Pb(S,Te) |
| la sylvanite  | AgAuTe <sub>4</sub>          |

Tableau IV: les différents minerais d'or [11]

**Remarque :** les structures est toutes les caractéristiques physiques seront fournies en annexe.

Les régions d'exploitation les plus importantes se situent en Afrique du Sud (Witwatersrand), en Russie (Sibérie), au Canada, aux Etats-Unis d'Amérique (Californie, Colorado, Alaska), au Brésil, en Australie, au Chili, en Irian Barat (Irian Occidental), au Zimbabwe, en Colombie et en République Dominicaine.

##### III-1-2- Histoire d'or

Le symbole dérive du mot latin "aurum" qui signifie scintiller ou briller. Le nom "aurum" est encore utilisé dans le langage scientifique. Le mot "goud" en néerlandais dérive de l'allemand "ghel" qui signifie jaune. En saxon ancien, on le désigne par le mot gold. [10]

L'or représente le plus vieux métal connu et il était déjà utilisé comme bijou et comme monnaie d'échange avant l'an 4000 avant Jésus-Christ. La force d'attraction intense de l'or est décrite dans différents mythes (le roi Midas, Jason et les Argonautes et Dionysos qui transformait tout ce qu'il touchait en or).

Les premières pièces (alliage d'argent et d'or) ont été frappées par Crésus approximativement en 550 avant Jésus-Christ. Les Egyptiens et les Chinois utilisaient de l'or pour les dents (ou pour les dentiers). Des composés à base d'or étaient utilisés comme colorants. En 1252, on a frappé la première pièce florentine, la "Fiorino d'oro", qui contenait environ 2 grammes d'or. [14]

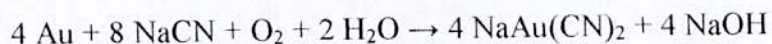
### III-1-3- : Metallurgie extractive de l'or :

#### III-1-3-1-Procédés anciens :

On obtenait autrefois l'or en lavant avec de l'eau du sable aurifère (pensons à la "ruée vers l'or" entre autres aux Etats-Unis d'Amérique) et par extraction de roche contenant de l'or dans du mercure; ce procédé a déjà été utilisé approximativement en 1500 avant Jésus-Christ (voir également 80 - Mercure). Pour la séparation, on utilisait de fines peaux, des non-tissés, qui permettaient de récupérer de très petites particules d'or. Cette pratique est à l'origine de l'expression "Toison d'or".

#### III-1-3-2- Procédés modernes :

La production d'or est rentable en présence d'environ 4 g d'or par tonne de roche. L'or, dans les minerais aurifères, est dissous dans du mercure. Ensuite, on sépare le mercure par distillation, si bien que l'on obtient de l'or brut (pureté de 90 %) que l'on purifie ultérieurement par remise en fusion. On peut également extraire l'or par lixiviation avec une solution de cyanure en introduisant de l'air, si bien que l'on obtient un complexe de cyanure:



On peut libérer l'or du complexe par électrolyse ou par réduction avec du zinc.



A partir de l'or brut obtenu, on obtient de l'or pur (>99,95 %) par voie électrolytique. Comme substance de base, on utilise de plus en plus de la boue anodique que l'on obtient lors de l'exploitation d'argent et d'autres métaux. Après extraction liquide-liquide ou échange d'ions, on obtient de l'or par électrolyse. La production mondiale s'élève à environ 2500 tonnes par an dont 25 % proviennent du recyclage. [10]

### III-2-Métallographie de l'or et de ses alliages :

#### Introduction

La préparation des échantillons pour la recherche métallographique sur des alliages d'or est connue. Le procédé comporte l'enrobage d'échantillon, meulage, polissage et attaque chimique à l'eau-régale de la surface témoin. Les Paramètres (semi-automatique) du meulage et du polissage sont tabulés.

Les Solutions d'attaque à l'eau-régale pour indiquer la microstructure sont également données. Certains exemples des microstructures typiques des alliages d'or sont présentés à illustrer leur utilisation. [6]

La caractérisation métallurgique des alliages de bijoux et la recherche des défauts surgissant en fabrication de bijoux exigent une connaissance détaillée de la microstructure. .

#### III-2-1- Alliages d'or de bijouterie :

La production peut avoir un éventail de composition. Nous avons essayé de donner les procédures qui peuvent être appliquées à la plupart des alliages pour la préparation des échantillons, pour l'examen sous le microscope optique. Des Exemples de microstructures de différentes sortes de ces alliages sont données dans les figures 45 et 46. [6]

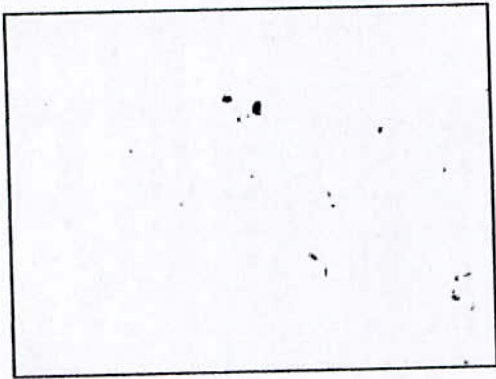


Figure 45 : Or 18 carat avec quelques pores fine sans pailles, avec des souillures non faible autour des pores. [6]



Figure 46 : OR blanc, poli avec un tissu inadéquat (rapport optique 100 X) [6]

### III-2-2- Classification des alliages d'or :

Les alliages d'or peuvent être classifiés comme suit :

#### III-2-2-1-Alliages d'or jaunes :

De milieu à finesse élevée (14 à 22ct, 585 à 916 ‰) basé sur le système or- argent - cuivre. L'état de La structure après un recuit doux est habituellement homogène. Les jumeaux peuvent être détectés fréquemment. Les alliages de 14ct dans l'état recuit (par exemple recuit à la température 700C, et trempée dans l'eau) sont également homogènes. Recuit à une plus basse température (par exemple 300 à 400°C) cause la formation des phases riches en cuivre et en argent et ces phases durcissent avec le temps par la formation des phases commandées.

Les alliages riches en cuivre, particulièrement, peuvent subir un durcissement avec le temps. Les alliages riches en argent et à carat élevée sont habituellement mous, ils ont besoin par conséquent d'un plus sensible procédé de meulage et de polissage. L'attaque chimique des alliages riches en argent devrait être exécuté seulement avec des acides qui libèrent des chlorures.

#### III-2-2-2- Les alliages à bas carat (8 à 10ct)

Sont normalement basé sur le cuivre-zinc comme composants principaux autres que l'or. Leur microstructure est semblable à celle du laiton, à l'exception qu'on a fréquemment, une ségrégation aux frontières de grain qui se produit. La Corrosion intergranulaire et d'effort est leur défaut le plus fréquent.

#### III-2-2-3- Les alliages d'or blancs

On a une grande variété de compositions. L'or blanc au Nickel est dur. Le Meulage et le polissage peut être exécuté avec un fort graduellement de force. On contraste, les ors blancs doux de palladium ont besoin d'un plus sensible procédé de meulage et de polissage.

Récemment d'autres types d'or blanc basés sur le manganèse ou le chrome sont disponibles sur le marché. Les deuxièmes phases peuvent se produire avec tous les types d'or blanc, selon la composition et la température de recuit.

### **III-2-3- Préparations métallographiques**

#### **III-2-3-1- Échantillonnage et enrobage**

Le but du prélèvement et d'enrobage doit produire un détail prélever qui peut être manipulé et préparé à l'examen, habituellement sous un microscope optique. Les règles Spécifique pour prélever l'article de bijoux ne peuvent pas être donné. Le prélèvement dépend fortement sur le problème réel à être résolu et exige une mesure de bon sens. Il doit noter cela la microstructure et les défauts peuvent être orientés et d'emplacement dépendant, traiter selon l'itinéraire.

En général, les échantillons seront petits. On doit couper un morceau approprié pour la préparation des échantillons avec une scie fine ou une amende roue de diamant. La sciure devrait être rassemblé pour réduire au minimum les pertes en métal.

La Déformation et l'augmentation lourdes de la température doivent être évitées pour empêcher le changement de la structure. Si les structures et les couches extérieures (par exemple plaquent)

Sont d'intérêt spécial, la surface devrait être protégée par une couche additionnelle en cuivre ou en nickel appliqué par la galvanoplastie.

La Manipulation de petits échantillons pour le meulage et le polissage exige d'enrober en résine. On recommande vivement à l'utilisation d'une résine traitante relativement lente (résine d'époxyde) ce qui est moins pour affecter.

#### **III-2-3-2- Meulage et polissage**

Le but du meulage et le polissage est de préparer une surface très appropriée plate, pour examen qui est exempt de déformation induite dans la couche de surface par la coupure et le meulage. Ainsi, la déformation induite à chaque étape de meulage doit être complètement enlevé à l'étape de polissage finale.

Une surface très plate est nécessaire pour examen sous un microscope dû à sa profondeur limitée de foyer, en particulier au rapport optique élevé. Le meulage et le polissage doivent être exécuté selon la norme.

La figure 45 montre un exemple de préparation bien finie. La Très légère souillure autour des pores est causée par le liquide maintenu dans les pores après avoir rincé et séché l'échantillon. des disques de meulage et de polissages sont employés. Pour rectifier, l'eau est employée comme un agent lubrifiant. le processus de meulage est de préférence a exécuté à la main. Naturellement, pour une plus grande série d'échantillons, un équipement semi-automatique peut être utilisé.

#### **III-2-3-3- l'attaque chimique :**

Le tableau suivant contient des informations sur les principaux produits utiliser pour l'attaque chimique des alliages d'or :

Tableau V: différentes solutions à utiliser pour l'attaque chimique de l'or [6]

| produit d'attaque  | remarques  |
|--|--|
| 1) 60 ml acide chlorhydrique HCl (concentré)+20 ml acide nitrique HNO <sub>3</sub> (concentrer)  | l'eau régale peut être utiliser diluer   |
| 2) solution 1 :<br>100 ml H <sub>2</sub> O déioniser +10 g cyanure de potassium KCN<br><br>solution 2 :<br>100 ml H <sub>2</sub> O déioniser<br>10 g peroxodisulphate, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | mixer la solution 1 et 2 en parts égales juste avant leur utilisation.<br><br>pour l'utilisation générale. |
| 3) 100 ml H <sub>2</sub> O déioniser.<br>100 ml peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3%)<br>32 g chlorure de fer FeCl <sub>3</sub>  |  |
| 4) 100 ml H <sub>2</sub> O déioniser<br>1- 5 g oxyde de chrome CrO <sub>3</sub>  | pour l'or fin et l'or blanc 18ct   |

Les exemples suivant vont monter l'influence de l'attaque chimique sur le développement de l'échantillon :

- l'eau régale développe fortement la structure dendritique du matériau. Les éléments de ségrégation peuvent être nettement détecté sur la figure 49.
- les cyanures plus l'agent d'oxydation rend la structure du grain plus apparente. Par contre la ségrégation dendritique est peut développe. Dépendant du type de l'agent oxydant de la concentration l'effet de ségrégation sera beaucoup ou peut étendue, figures 47 et 48. [6]

Figure 47 : or jaune 18ct (coulé) attaqué par cyanure / peroxosulfate d'ammonium (2) (50 X)  
[6]



Figure 48: or jaune 18ct (coulée) attaqué par les cyanures (50X). [6]

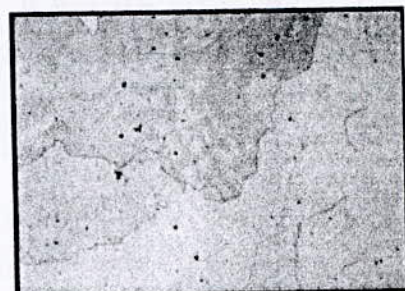




Figure 49 : or jaune 18ct (coulé) attaqué par l'eau régale diluée ½ avec l'eau déioniser (50 X). [6]



### III-2-4- Exemples de quelques microstructures :

Les figures suivantes donnent quelques microstructures des alliages d'or typiques à la bijouterie. Tous les échantillons sont attaqués par des solutions de cyanures.

#### III-2-4-1-l'or fin 24ct :

La figure 50 montre la structure typique de l'or fin 24ct ou bien l'or pure à l'état coulé. Les grains sont extrêmement larges. La figure 51 montre la microstructure d'or fin qui a recristallisé durant le recuit. Il y a une large variation de la taille des grains.

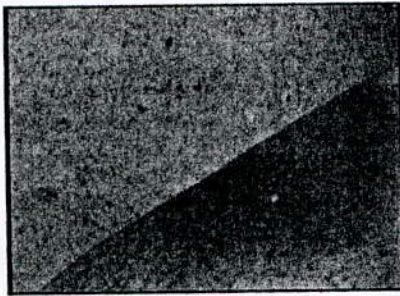


Figure 50 : or fin (50X). [6]



Figure 51 : or fin recuit à 300°C 1h. [6]

#### III-2-4-2- l'or jaune (coulé) :

La figure 52 est exemple de macrostructure de l'or jaune 14ct, le temps d'attaque était plus long un plus grand agrandissement révèle une forte ségrégation. Bien sur l'augmentation de ségrégation est influencée par les conditions de coulée, figure 53.

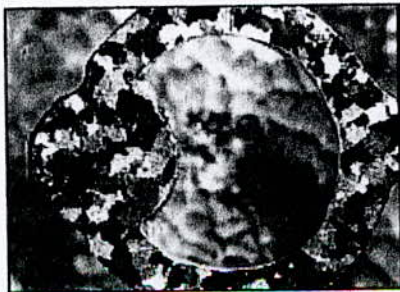


Figure 52 : macrostructure d'un alliage 14ct d'or jaune (anneau de diamètre 20mm) [6]

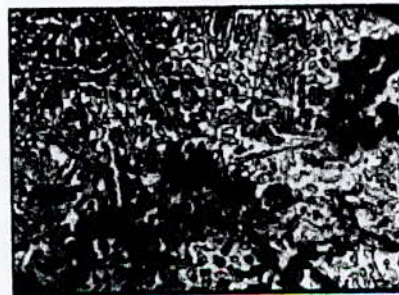


Figure 53 : forte ségrégation dendritique l'or jaune 14ct par coulée investi (200X) [6]

La figure 54 montre la structure d'un échantillon de l'or jaune 18ct .la ségrégation est faible,et on remarque la présence de très petits pores interdendritiques.

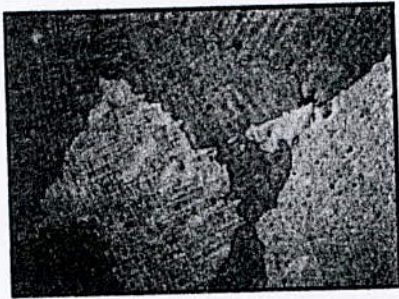


Figure 54 : or jaune 18ct (50X) [6]



figure 55 : grain raffiner d'or jaune 18ct [6]

La structure coulée peut être distinguée d'une structure obtenue par un recuit doux par le manque des grain jumeaux, figure 56.la structure coulée de l'or à haut carat est semblable à celle des alliages d'or 18 carat.

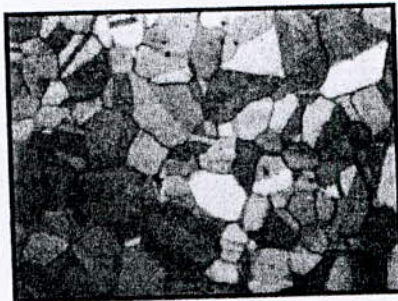


Figure 56 : fil d'or rouge 21ct, écroui à froid et recuit à 700°C pendant 1 heure (200X) [6]



figure 57 : fil d'or rouge 21ct écroui à froid (200X) [6]

### III-2-4-3- l'or jaune et rouge écroui et recuit :

Un or rouge 21ct est utilisé comme un exemple de structure déformée par laminage ou tréfilage et recuit. Les grains relativement grossiers subissent une elongation par la déformation, figure 57, et la recrystallisation à une taille moyenne se fait par le recuit, figure 56.

La figure 58 montre la microstructure de l'or jaune 14ct après un recuit à 700°C pendant 1 heure. La précipitation d'une seconde phase a été évitée par trempe dans l'eau pour maintenir les conditions de ductilité.

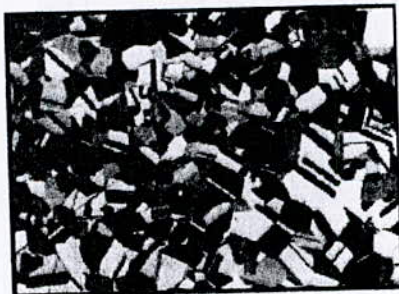


Figure 58 : recuit doux (et trempe) structure d'or jaune 14ct (100X) [6]



Figure 59 : vieillissement de l'or 18ct [6]

Les alliages 14ct recuits à des températures modérées (au dessous de 500°C au tour de 300°C) cause la formation de deux phases, une phase riche en cuivre et une phase riche en argent. La précipitation de la phase riche en cuivre cause un durcissement de l'alliage (vieillissement). Le phénomène de vieillissement apparaît aussi dans les alliages 18ct. le vieillissement peut être détecté dans les microsections par une série de bandes parallèles à l'intérieur des grains, figure 60.



Figure 60 : or blanc à base de palladium recuit à 700°C [6]

#### III-2-4-4- l'or blanc :

Les structures de l'or blanc peuvent varier largement dépendant de la composition et de la température de recuit. Là seulement deux exemples sont donnés.

La figure 44 montre la structure de l'or blanc à base de palladium (contenant un peu de zinc) dont la température de recuit est 700°C. La présence d'une seconde phase est probablement due à la présence du zinc.

La figure 61 démontre la microstructure de l'or blanc à base de nickel, recuit à 800°C. La structure est homogène mais les grains sont grossiers.

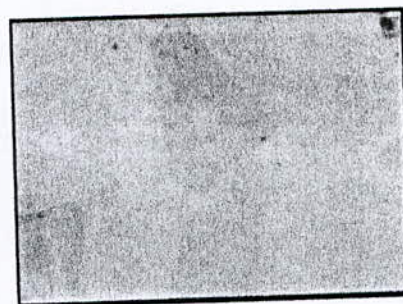


Figure 61 : or blanc 18ct à base de nickel recuit à 800°C [6]

### III-3 Applications de l'or et de ses alliages :

#### III-3-1- Métal monétaire

Comme métaux monétaires, on utilise des métaux (nobles) précieux. Ces métaux monétaires servent - conformément à un accord international - de contre-valeur pour le papier-monnaie. Ces métaux - la plupart du temps l'or - sont conservés en lingots dans les banques nationales. Environ la moitié de tout l'or se trouve dans des coffres bancaires. Les lingots entreposés doivent contenir de l'or possédant une pureté minimale de 99,6 %. Des pièces en or contiennent en général encore 10 % de cuivre, étant donné que de l'or pur est trop tendre et par conséquent n'est pas approprié comme matériau pour de la monnaie. [11]

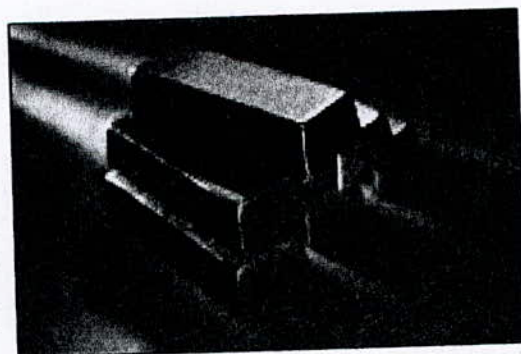


Figure 62 : lingot d'or destiné pour pour la monnaie. [11]

#### III-3-2- Joaillerie, médaille

Le métal que l'on utilise pour la joaillerie doit en principe être anticorrosif et dur et malgré tout malléable. Il doit également posséder un bel aspect (une jolie couleur). L'or qui, en

fonction des propriétés requises, entre autre la dureté, est allié avec d'autres métaux - par exemple le cuivre et l'argent - est très approprié à cet effet.

On exprime la plupart du temps le pourcentage d'or en carat: 24 carats représente de l'or pur à 100 %. De l'or à 18 carats et à 14 carats, que l'on utilise généralement pour de la joaillerie, comprend respectivement 75 et 58,5 % d'or. L'or jaune fréquemment utilisé contient 75 % d'or, 12,5 % d'argent et 12,5 % de cuivre.

On utilise également de l'or blanc, c'est-à-dire de l'or mélangé avec le nickel (15%) peu coûteux ou avec le palladium (12%) beaucoup plus coûteux. [12]



Figure 63 : médaille [12]

Pour des bijoux moins coûteux, on applique une mince couche d'or sur un métal non noble (on parle alors d'un "plaqué"). On utilise également de "l'or anglais", un alliage d'or avec 40 % de cuivre et de 12 à 20 % d'argent.

Des alliages uniquement avec du cuivre sont de couleur rose-rouge, avec de l'argent ils sont de couleur jaune et avec du zinc ils sont verts.

### III-3-3- Contact électrique

Des contacts électriques dans des appareils de mesure de précision, dans des relais, etc. doivent posséder une résistance élevée à la corrosion et une bonne électroconductibilité. Pour cette raison, on utilise des métaux dorés ou des alliages contenant environ 40 % d'argent.

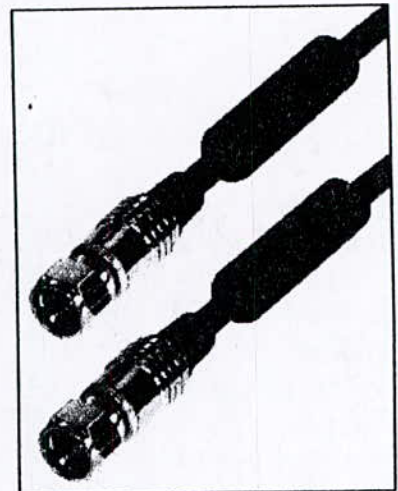


Figure 64 : appareil à contacte électrique.[11]

### III-3-4- Odontologie : couronne dentaire

La matière d'une couronne doit répondre à des exigences élevées. Elle doit être dure; elle ne peut subir de corrosion; elle ne peut être à l'origine d'aucune toxicité; elle ne peut ni se dilater, ni rétrécir lors de la consommation d'aliments ou de boissons chaudes ou froides; elle doit être raisonnablement esthétique

Pour des couronnes dentaires, on utilise un alliage constitué par de l'or (de 65 à 85 %), de l'argent (de 10 à 15 %), du platine (de 1 à 10 %), du cuivre (de 0 à 10 %), du palladium (de 1

à 4 %). Parfois, on ajoute une petite quantité de zinc. Une variante moins coûteuse concerne un alliage constitué par de l'or (de 40 à 60 %), de l'argent (de 23 à 35 %), du cuivre (de 10 à 12 %), de l'étain (de 0 à 5 %), du palladium (de 3 à 10 %) et du platine (de 0 à 2%). [11]

### III-3-5- Thérapie anti-rhumatismale

Pour le traitement des rhumatismes, on utilise des médicaments qui stimulent la formation d'anticorps. On utilise pour cela de l'or métallique dans une solution colloïdale et des composés d'or à titre d'aurothioglucose ( $C_6H_{11}O_5SAu$ ) et d'aurofine.[11]

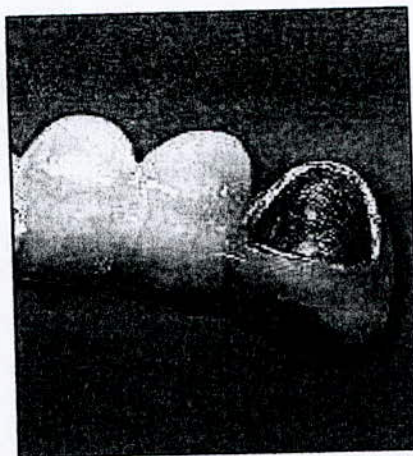


Figure 64 : couronne dentaire.[11]

### III-3-6- Applications sous forme d'une substance indécomposable (élément) ou sous forme d'alliage :

L'or en feuille, par exemple pour la dorure de livres (dos ou tranche): 1 gramme d'or peut être aminci par laminage à un point tel que l'on obtient une surface correspondant à deux terrains de tennis ( $500 m^2$ ); on peut également l'étirer sur une longueur de 3.000 m. et voici quelques applications supplémentaires :

- points de contact dans un (micro) commutateur intégré ;
- feuille (appliquée sur le côté interne des fenêtres; elle réfléchit le rayonnement IR non désiré et la chaleur en été et économise l'énergie en hiver; on l'utilise également dans l'astronautique)
- teinture du verre (rouge - avec de l'or colloïdal) ;
- médaille commémorative ;
- réflecteur infrarouge (dans des satellites) ;
- catalyseur pour la préparation d'acide nitrique à partir de  $NH_3$  (allié avec Pt) ;
- résistance normale (pour des unités d'enregistrement, avec Cr) ;
- pigment pour cosmétiques ;
- fusibles pour fours (avec Pd) ;
- soudure pour appareils à vide poussés (avec 20 % de Cu) ;
- filière dans l'industrie du textile (avec 30 ou 50 % de Rh ou de Pt) ;
- thermo élément (avec 35 ou 46 % de Pd) ;
- dorure (voir or en feuille) ;
- plume de stylo (59 % de Au, 23 % de Cu, 14 % de Ag, 4 % de Zn) ;
- thermomètre de résistance (avec Mn) ;
- verre solaire (couche superficielle) ;

### III-3-7- Applications sous forme d'une substance décomposable (composé) :

Le tableau suivant résume les principales applications de l'or sous forme d'une substance décomposable :

Tableau VI: quelques applications de l'or sous forme d'espèces décomposables [14]

| Applications  | Remarques   | Formule chimique                    |
|---|---|-------------------------------------|
| Médicament  | mordant utilisé lors d'une augmentation maligne de la teneur en eau de la cavité thoracique et de la cavité péritonéale et en présence d'eau dans des articulations enflammées composés de $198\text{Au}$ | $\text{HAuCl}_4$                    |
| teinture du verre   |   | $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$       |
| Céramique   |   | sulforésinate de Au                 |
| Sensibilisateur en photographie   |   | bis(thiosulfato)aurate(I) de sodium |
| toner en photographie   |   | $\text{HAuCl}_4$                    |
| dorure (l'application par voie galvanique d'une mince couche d'or sur des métaux) |   | $\text{HAuCl}_4$                    |

**PARTIE B**

**ETUDE EXPERIMENTALE**

# CHAPITRE III

## Procédure expérimentale

### Introduction :

Le procédé d'électroformage pose trois types de problèmes techniques :

Le premier problème est la détermination de la composition chimique de l'alliage eutectique (Sn-Bi-Sb) qui n'est connue (la composition est détenue par un brevet) le deuxième problème est l'agressivité de cet alliage pour l'or, donc on est obligé d'effectuer à chaque fois un cuivrage protecteur. Et le troisième problème qui est l'objet de notre étude, est l'obtention d'une couche épaisse de l'or à 18 carats c'est-à-dire à 75% en or.

Pour réaliser notre étude nous avons réalisé un montage expérimental qui permet une électrodéposition d'alliages d'or avec possibilité de variation des paramètres comme :

- la composition du bain
- le potentiel appliqué
- la densité de courant
- La température

### III-1- principe de la méthode:

La réalisation d'un objet (par exemple un bijoux) par électroformage est en réalité une déposition électrolytique d'une couche relativement épaisse d'un métal ou d'un alliage.

Nous avons organisé notre travail en trois parties

- 1- étude et réalisation du montage expérimental qui permet la déposition de couches épaisses (jusqu'à 500  $\mu\text{m}$  d'alliages d'or)
- 2- étude des conditions de déposition d'alliages (75 % or- 25 % argent ) avec variation des paramètres : température du bain , densité de courant et composition du bain.
- 3- Caractérisation du dépôt

### III-2- le montage expérimental:

Le montage expérimental de l'électrodéposition est composé des éléments suivants (figures 65 ,66) :

- 1- un générateur de courant continu qui a les caractéristiques électriques suivantes :

$$U_{\text{max}} = 15\text{V}$$

$$I_{\text{max}} = 10 \text{ A}$$

- 2- Récipient de déposition constitué par un bêcher en pyrex de volume de 500 ml
- 3- La cathode est une électrode qui a été réalisée (voir figures 67,68 )
- 4- L'anode est constituée par une plaque en acier inoxydable austénitique de nuance 304  
De dimensions : surface utile 50x10  $\text{mm}^2$  épaisseur 1.5 mm
- 5- une plaque chauffante avec agitation (agitateur magnétique)



- 6- résistances électriques variables
- 7- ampèremètre
- 8- voltmètre
- 9- connexions en cuivre

L'utilisation des deux résistances variables  $R_1$  et  $R_2$  a un double objectif :

- 1- possibilité de faire varier l'intensité du courant en maintenant le potentiel constant
- 2- stabiliser l'intensité du courant

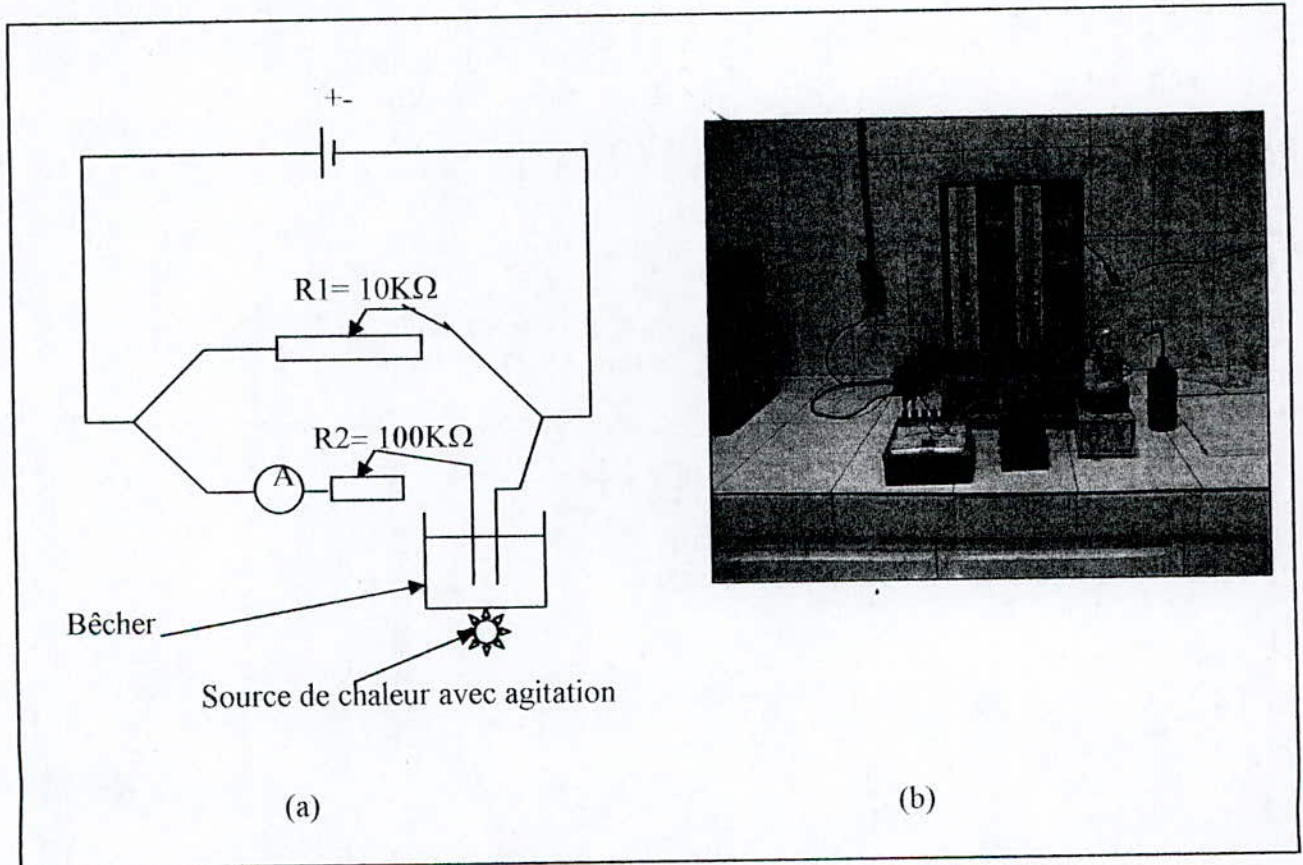


Figure 65 : le montage expérimental

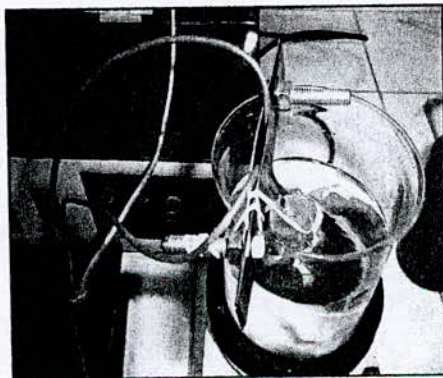


Figure 66: Dispositions des électrodes dans le bécher

### III-3- préparation des électrodes :

Comme l'électroformage des alliages d'or s'effectue sur un alliage eutectique à base d'étain sur lequel on réalise un dépôt de cuivre. Nous avons réalisé des cathodes en cuivre qui ont subi les préparations suivantes:

- laminage jusqu'à une épaisseur de 1mm; et découpés sous forme de plaques de 10 mm de largeur.
- On relie la plaque à des fils électriques en cuivre avec une soudure d'étain.
- On mesure une surface de 1cm<sup>2</sup> sur la cathode
- on effectue un enrobage avec une résine méca prex.
- Polissage avec des papiers abrasifs (400, 600, 1000)

Après l'enrobage on exécutera les opérations suivantes dans l'ordre indiqué:

1-lavage des électrodes au trichloréthylène, puis séchage au papier filtre.

2-dégraissage cathodique pendant 2 minutes dans KOH 15 g/l et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 g/l à la cathode (température 50°C) et ( $i = 4A/dm^2$ ).

3-rinçage dans HCl 10% puis dans l'eau distillée.

4-polissage électrolytique anodique pendant 1 minute avec la même densité de courant dans un bain de 1/3 d'acide sulfurique et 2/3 d'eau.

5-rinçage à l'eau distillée, puis dans HCl 10%, puis dans l'eau distillée. [3]

Après ces traitements, les électrodes sont prêtes à l'emploi, et ne doivent pas être touchées par la main.

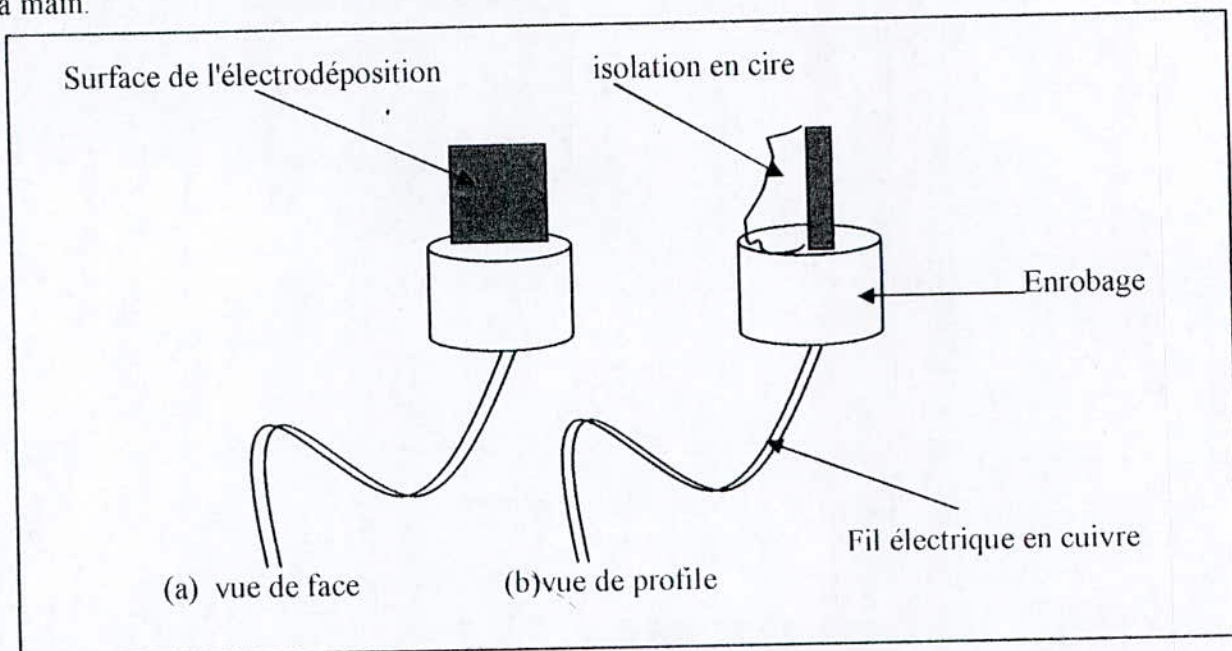


Figure 67: schémas détaillés des cathodes



Figure 68: cathode prête à l'emploi

Pour être dans les mêmes conditions de L'électroformage, la déposition métallique doit être effectué sur une seule surface de la cathode, pour trois raisons :

- 1- la couche déposée sera retirée facilement de la cathode.
- 2- Pour simuler un électroformage (la déposition sur une seule face)
- 3- Pour calculer l'épaisseur de la couche déposée

Pour cela on a isolé une face de la cathode avec du vernis et de la cire pour obtenir finalement une surface de 100 mm<sup>2</sup>.

Après avoir isolé la cathode on effectue une opération de pré-dorage dans le bain suivant:

**Tableau VII: composition du bain de pré-dorage [8]**

| Composition                                     | Quantité              |
|---|-----------------------|
| Concentration en or sous forme de $K[Au(CN)_2]$ | 2 g/l                 |
| Température                                     | 45°C                  |
| pH  | 11                    |
| Densité de courant                              | 1.5 A/dm <sup>2</sup> |
| Anode   | Platine               |
| Durée   | 2 minutes             |

Maintenant les électrodes sont prêtes à être immergées dans le bain.

#### **I-4) préparation du bain:**

La plupart des bains de dorage sont à base d'auro cyanure de potassium  $K[Au(CN)_2]$  mais ils fonctionnent dans des domaines de pH qui ont fortement évolués dans le temps. Les bains sont des solutions aqueuses qui contiennent les composés suivants :

- auro cyanure de potassium  $K[Au(CN)_2]$
- cyanoargentate de potassium  $K[Au(CN)_2]$
- bicarbonate de potassium  $K_2CO_3$
- cyanure de potassium KCN
- la soude caustique KOH

#### **I-5) les traitements thermiques:**

Les pièces électroformées doivent subir un traitement thermique d'homogénéisation pour que les éléments d'alliage diffusent bien entre eux et la répartition des espèces sera équivalente sur toute la pièce; on a essayé plusieurs températures et plusieurs durées de maintien qui seront détaillés par suite.

## I-6 méthodes de contrôle:

### 1- Composition chimique du dépôt:

Les méthodes d'analyse des métaux nobles sont principalement la coupellation, la spectrométrie d'absorption atomique ou la spectrométrie d'émission plasma "ICP" (inductively coupled plasma). [7]

Dans cette étude on a utilisé la coupellation pour contrôler le titrage des dépôts.

### 2- Composition chimique du bain :

On a utilisé l'ICP (Optical Emission Spectrometry ICP.EOS "Perkin Elmer optima 4300DV") pour le contrôle des bains, les résultats des analyses sont données en annexe.

### 3- Mesure de l'épaisseur du dépôt :

Pour mesurer les épaisseurs des dépôts, nous avons utilisé deux méthodes :

Mesure directe par un micromètre et mesure indirecte par la détermination du poids du dépôt à l'aide d'une balance de précision ( $10^{-6}$  g).

## CHAPITRE IV

### Influence de la température sur la qualité du dépôt :

Dans cette partie nous avons fixé la composition du bain (tableau XVIII). On a fixé une plage de température entre l'ambiante et 60°C. Les paramètres fixés sont les suivants:

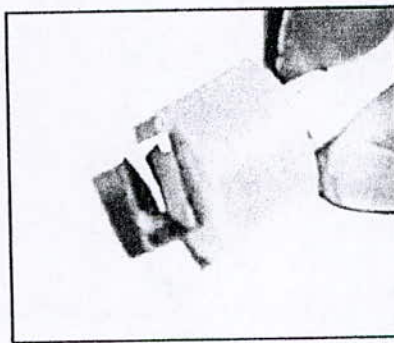
- densité de courant fixé à 0.8 A/dm<sup>2</sup>
- la tension est de 7 volts
- agitation constante
- durée des dépôts 7 heures.

#### IV-1- Essai a 20 °C :

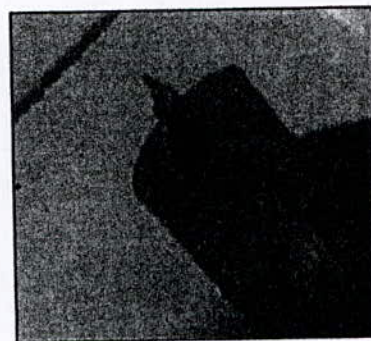
Cette cathode de cuivre n'a pas subi les étapes de préparation que les autres cathodes, elle a été lavée avec du trichloréthylène puis décapée avec de l'acide sulfurique, puis rincée avec l'eau déminéralisée. On plonge les électrodes dans le bain sous tension. Dès l'immersion dans l'électrolyte on remarque le changement de la couleur du cuivre du rouge vers le jaune. Normalement l'expérience se déroule jusqu'à 7 heures, mais on était obligé de l'arrêter à 1h:50min dès son début car on a constaté un détachement de la couche déposée du substrat comme le montre les figures 69.



(a)



(b)



(c)

Figure 69 : photos qui montrent l'échec du premier dépôt

L'échantillon a été expédié au laboratoire d'analyse.

**Tableau VIII: résultats du premier essai**

| Caractéristiques | résultats |
|------------------|-----------|
| Masse (g)        | 0.0864    |
| Epaisseur (µm)   | 70        |
| Titre en or (%)  | 90.856    |

Toujours à température ambiante, mais cette fois on a suivie toutes les étapes de préparation d'électrode (III-3). On démarre l'expérience et on remarque qu'un dépôt s'effectue dès les premiers instants. Après 7 heures, fin de l'expérience. On a obtenu un dépôt uniforme avec une bonne qualité de surface. Le dépôt est dur et cassant (il a besoin d'un recuit). Après attaque

chimique à l'acide nitrique on a effectué un recuit de 10 minutes à 700°C, mais le dépôt reste toujours dur. **Tableau IX: second résultat du premier essai**

| Caractéristiques | Résultats |
|------------------|-----------|
| Caractéristique  | Résultats |
| Masse (g)        | 0.4187    |
| Epaisseur (µm)   | 250       |
| Titre en or (%)  | 91.000    |

#### IV-2-: Essai a la température 60°C:

On a arrêté l'expérience avant son début car le bain commence à s'évaporer

#### IV-3- Essai a la température 50°C :

On remarque que le dépôt est granulaire et d'une autre couleur (peut être dû à l'absence de l'argent). figure 70

**Tableau X: résultats du troisième essai**

| Caractéristiques | Résultats |
|------------------|-----------|
| Masse (g)        | 0.4298    |
| Epaisseur (µm)   | 320       |
| Titre en or (%)  | 91.000    |

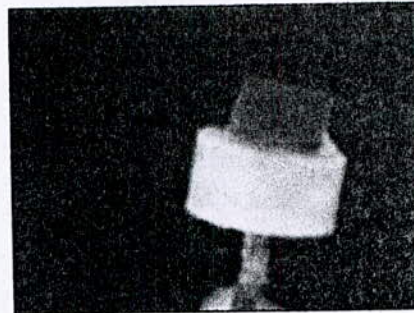


Figure 70: dépôt granulaire de couleur orange

- 1) on peut considérer l'épaisseur de ce dépôt comme fausse car la surface avait une grande rugosité qui gêne dans la mesure d'épaisseur.
- 2) après les 4 premiers essais on remarque que le titre en or est le même donc on peut tirer la conclusion que la température n'influence pas la composition de l'alliage obtenu, mais seulement la quantité déposée. Donc on peut se permettre de modifier le bain (toute en gardent les concentration des éléments qui se déposent constante).

#### IV-4- Essai a la température de 37°C avec correction du bain

Cette fois on remarque que dès l'immersion des électrodes dans le bain il y a déposition d'une couche verte au lieu jaune qui devienne blanche (miroir) après 2 heures d'électrodéposition puis de couleur matte a la fin de l'expérience.

**Tableau XI: résultats du quatrième essai**

| Caractéristiques | Résultats |
|------------------|-----------|
| Masse (g)        | 0.3200    |
| Epaisseur (µm)   | 210       |
| Titre en or (%)  | 63.414    |

#### IV-5- Essai a la température de 40°C avec correction du bain :

Dépôt de couleur vert – jaune jusqu'à la fin des 7 heures, mais la surface contient des microcavité. Le dépôt est toujours dur et a le caractère cassant mais après un recuit de 30 minute à 700°C la pièce est devenu ductile sauf qu'elle s'est pliée. Figure 71

**Tableau XII : résultats du cinquième essai**

| Caractéristiques            | Résultats |
|-----------------------------|-----------|
| Masse (g)                   | 0.374     |
| Epaisseur ( $\mu\text{m}$ ) | 240       |
| Titre en or (%)             | 72.814    |

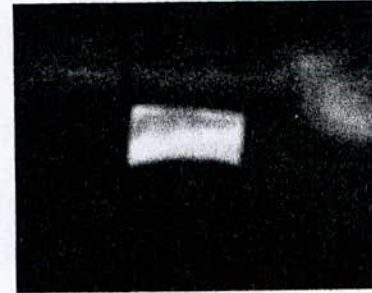


Figure 71: forme du dépôt  
Après recuit de 30 minutes à 700°C

## CHAPITRE V

### Influence de la densité de courant

Après la série des premières expériences, nous avons fixé la température à 30 °C

#### V-1- Essai avec une densité de 0.5 A/dm<sup>2</sup> :

Dépôt uniforme de très bonne qualité de surface. Figure(72)

Les résultats sont présentés dans le tableau : Le titre obtenu se rapproche de la composition recherchée

**Tableau XIII: résultats de l'essai à 0.5 A/dm<sup>2</sup>**

| Caractéristiques | Résultats |
|------------------|-----------|
| Masse (g)        | 0.2470    |
| Epaisseur (µm)   | 160       |
| Titre en or (%)  | 73.314    |

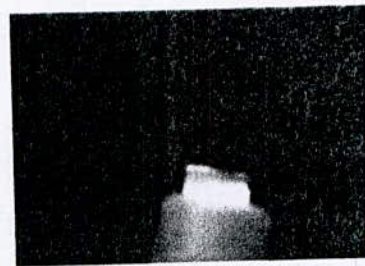


Figure 72: photo qui montre la brillance du dépôt à 0.5 A/dm<sup>2</sup>

#### V-2- Essai avec la densité de 0.7 A/dm<sup>2</sup>, avec correction du bain :

Nous obtenons un dépôt présentant une bonne qualité de surface. Figure 73 La composition est supérieur au titre recherché a cause de la correction en cyanure

**Tableau XIV : résultats de l'essai à 0.7 A/dm<sup>2</sup>**

| Caractéristiques | Résultats |
|------------------|-----------|
| Masse (g)        | 0.3002    |
| Epaisseur (µm)   | 190       |
| Titre en or (%)  | 79.008    |

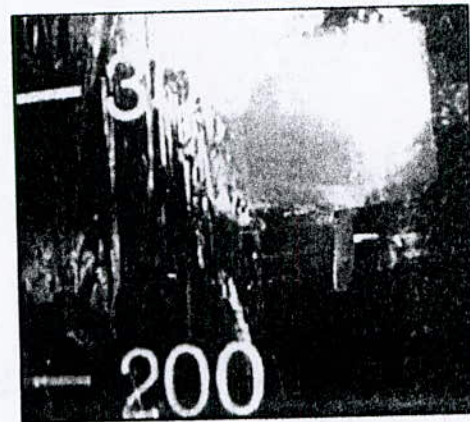


Figure 73: cette photo montre l'essai à 0.7 A/dm<sup>2</sup> au cour de l'électrodéposition, on remarque l'aspect miroir du dépôt.

#### V-3- Essai avec une densité de 0.2 A/dm<sup>2</sup>, avec une correction en argent:

Après l'immersion des électrodes dans le bain on remarque qu'il n'y a presque aucun dépôt pour les premiers instants (par rapport aux essais précédents). Après 15 minutes on remarque que la surface n'est pas entièrement recouverte. A la fin de l'expérience on obtient un dépôt de grande qualité de surface, mais qui n'est pas assez volumineux. Figure 74



**Tableau XV: résultats de l'essai à 0.2 A/dm<sup>2</sup>**

| Caractéristiques | Résultats |
|------------------|-----------|
| Masse (g)        | 0.1314    |
| Epaisseur (µm)   | 80        |
| Titre en or (%)  |           |

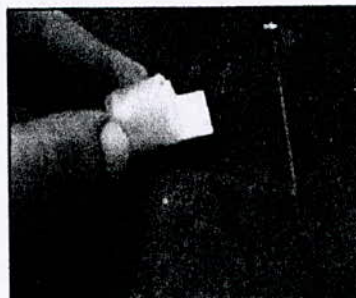


Figure 74: cette photo montre la qualité du dépôt à 0.2 A/dm<sup>2</sup>, le dépôt a une brillance très élevée, on a l'impression qu'il est blanc sur la figure, mais ce n'est que le reflet de la lumière.

Nous n'avons pas pu obtenir le titre pour cet échantillon car il s'est produit un accident lors de la coupellation qui a faussé les résultats.

#### **V-4- Essai avec une densité de 1A/dm<sup>2</sup>, avec correction "**

La qualité de surface obtenue est très inférieure par rapport aux essais précédents. Figure 75  
La densité de courant employée est très forte. Le titre du dépôt est élevé mais l'épaisseur est bonne ( tableau XVI)

**Tableau XVI: résultats de l'essai à 1 A/dm<sup>2</sup>**

| Caractéristiques | Résultats |
|------------------|-----------|
| Masse (g)        | 0.4741    |
| Epaisseur (µm)   | 300       |
| Titre en or (%)  | 80.142    |



Figure 75: la mauvaise qualité Du dépôt à 1A/dm<sup>2</sup>.

#### **V-5- Essai a la densité de i = 1.5 A/dm<sup>2</sup>:**

Le dépôt est sous forme de poudre d'une granulométrie élevée (sous forme de bille)  
On a arrêté l'expérience après 3h:8min.

**Tableau XVII: résultats de l'essai à 1.5 A/dm<sup>2</sup>**

| Caractéristiques | Résultats     |
|------------------|---------------|
| Masse (g)        | 0.2358        |
| Epaisseur (µm)   | Pas mesurable |
| Titre en or (%)  | 78.668        |

## CHAPITRE VI

### Etude de l'influence de la composition du bain:

#### VI-1-Bain N°1 :

La composition du premier bain est présentée dans le tableau XVIII  
**Tableau XVIII: composition du premier bain utilisé.**

| Composition                           | quantité     |
|---------------------------------------|--------------|
| Or sous forme de<br>$K[Au(CN)_2]$     | 12 g/l       |
| Argent sous forme de<br>$K[Ag(CN)_2]$ | 4 g/l        |
| KCN(libre )                           | 100 g/l      |
| $K_2CO_3$                             | 10 g/l       |
| Anode                                 | Acier inox   |
| PH                                    | De 11.5 à 12 |

Pour ce bain on a obtenu un alliage de 91.0% en or. Apres l'analyse du bain par ICP (les résultats des analyses seront fournies en annexe) on trouve que le bain manque énormément d'argent car il y'avait une erreur de calcul lors de la production du  $K[Ag(CN)_2]$  car ce dernier n'était pas pur et le KCN contenait 8.24% d'humidité.

#### VI-2-Bain N°2:

Nous avons procédé a la correction du premier bain pour augmenter la teneur en argent en préparant un double sel d'argent pur. La composition du bain est présentée dans le tableau XVIII:

**Tableau XIX: composition du premier bain.**

| Compositions  | Concentration |
|---|---------------|
| Or sous forme de<br>$K[Au(CN)_2]$                   | 12 g/l        |
| Argent sous forme de<br>$K[Ag(CN)_2]$ (en solution) | 4 g/l         |
| KCN(libre )   | 70 g/l        |
| $K_2CO_3$   | 10 g/l        |
| Anode   | Acier inox    |
| pH  | De 11.5 à 12  |

En utilisant ce bain a la température de  $37^{\circ}C$  avec une densité de courant de  $0.8 A/dm^2$  nous avons obtenue un alliage à 63.414% en or.

### **VI-3-Bain N°3:**

Pour ce bain nous avons juste changé la concentration des cyanures libres de 70 g/l à 120 g/l. Les résultats obtenus donnent un alliage titrant à 72.814% en or puis dans une deuxième expérience un titre de 73.314% en or a cause de la consommation d'argent au cours de la première expérience.

Nous avons gardé ce dernier bain jusqu'à la fin des essais en le corrigeant chaque fois après analyse tel que le rapport entre or et argent reste :  $Au/Ag = 3$ .

## Chapitre VII

### Interprétation des résultats

#### VII-1- interprétation sur l'influence de la température:

D'après les résultats expérimentaux on peut dire que la température a une influence quantitative et non qualitative sur les dépôts. La température ne semble pas avoir un effet sur la composition du dépôt mais à partir de 40°C la qualité du dépôt se détériore. Les figures (76) et (77) illustrent les résultats de la première expérience:

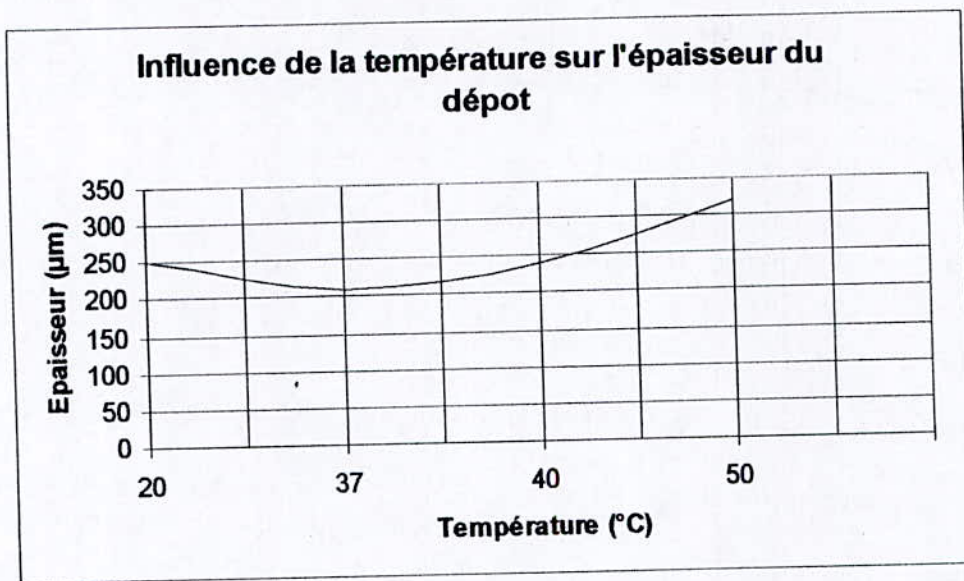


Figure 76

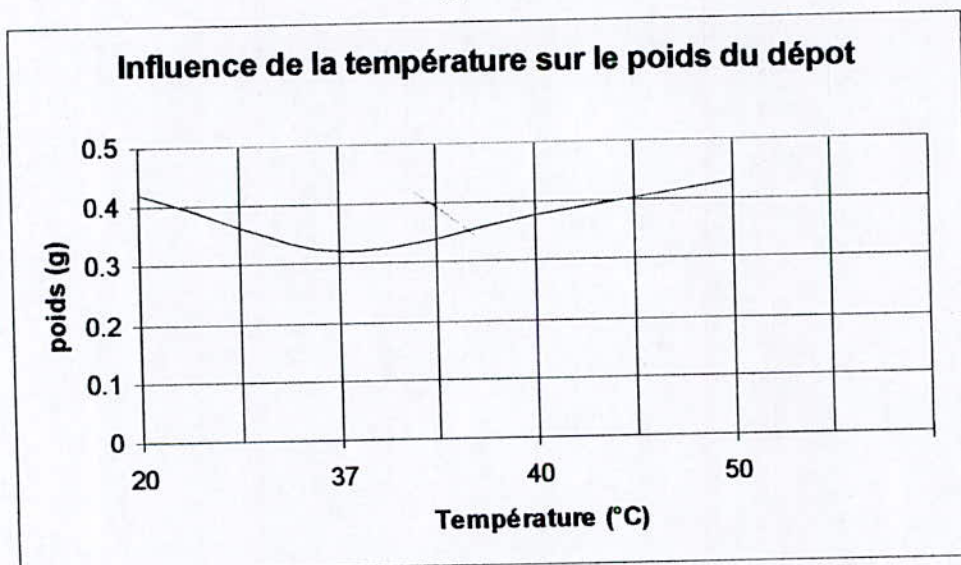


Figure 77

On remarque que les deux graphes se composent de deux parties, bien distinctes:  
 De 20°C à 37°C : décroissance de l'épaisseur et du poids;  
 De 37°C à 50°C : croissance continue du poids et de l'épaisseur;

Pour les premiers essais (avant 37°C) on avait utilisé un faux bain qui contenait une quantité faible en argent, donc une très grande concentration en or par rapport à l'argent; et on sait que l'or est plus dense que l'argent. Mais par contre à partir de 37°C le bain était corrigé, et le rapport entre l'or et l'argent est rentré dans l'ordre et il est resté constant jusqu'à la fin des essais de température, ce qui explique que l'épaisseur et le poids des dépôts à 20°C sont supérieurs à ceux à 37°C.

En comparant les échantillons obtenus à chaque température on peut facilement distinguer ceux qui ont été réalisés aux faibles températures, avec ceux des températures élevées qui tiennent moins bien.

**Conclusion :**

- 1) l'élévation de température favorise la diffusion mais donne des cristaux plus gros qui tiennent moins bien.
- 2) Ce qui considère le choix de la température optimal pour ce procédé on peut dire il vaut mieux procéder à température ambiante si la durée exigée le permet, sinon la température de 30°C donne de très bons résultats entre qualité de surface et quantité du dépôt.

**VII-2- interprétations sur l'influence de la densité de courant :**

On remarque, après l'étude des paramètres électriques que la densité de courant n'intervient pas dans la composition de l'alliage (par exemple si on compare le 7<sup>ième</sup> et le 8<sup>ième</sup> essai) on a une différence de 0.005% dans la composition en or qui est relative au bain. La densité de courant elle a une influence quantitative sur les dépôts obtenus. Les figure (78) et (79) illustrent les résultats de la deuxième expérience :

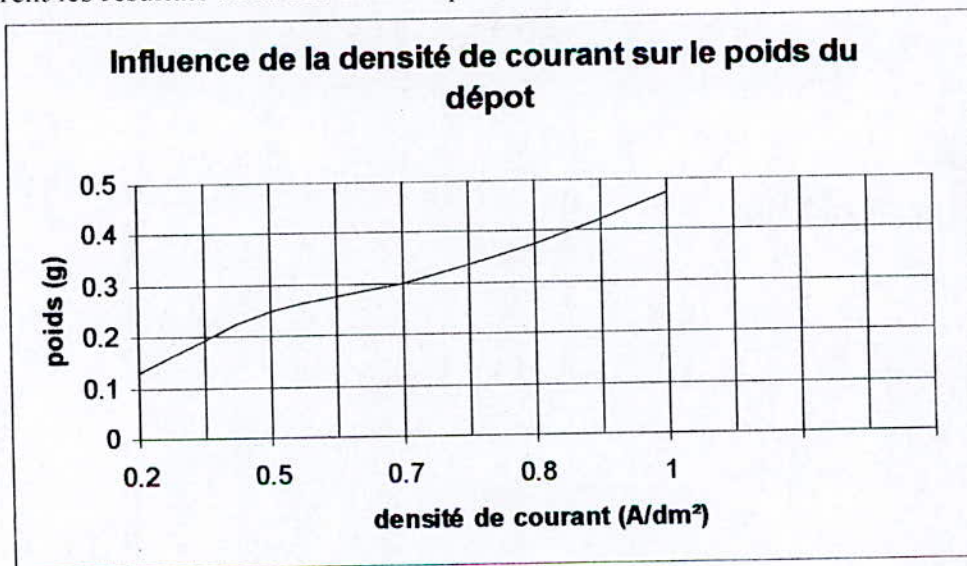


Figure 78

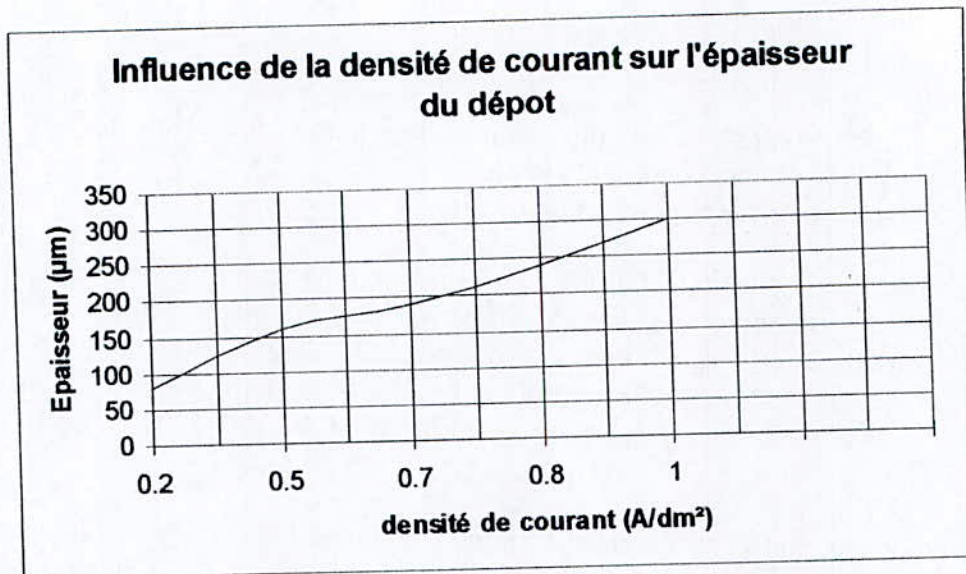


Figure 79

On remarque que les deux graphes ont la même allure et que l'épaisseur et/ou le poids des dépôts augmente avec l'augmentation de la densité de courant.

En comparant les différents échantillons obtenus à chaque essai de densité de courant on remarque que les échantillons élaborés aux basses densités de courant ont un aspect brillant, mais dès qu'on passe à des densités de courant élevées (1.5 A/dm<sup>2</sup>, par exemple) on constate un mauvais dépôt qui ressemble à de la poudre métallique.

**Conclusion:**

- 1) les faibles densités de courant déposent de très petits cristaux, l'aspect du dépôt est brillant mais de faible quantité.
- 2) Dans la plupart des cas il faut aller aussi vite que possible, on emploiera donc la densité de courant maximum compatible avec le bon aspect du dépôt qui est de 0.8 A/dm<sup>2</sup>.

**VII-3- interprétation sur l'influence de la composition du bain:**

Mis à part le premier bain on remarque que l'ajout des cyanures libres est le responsable de la composition de l'alliage déposé comme le montre la figure (80). pourquoi?

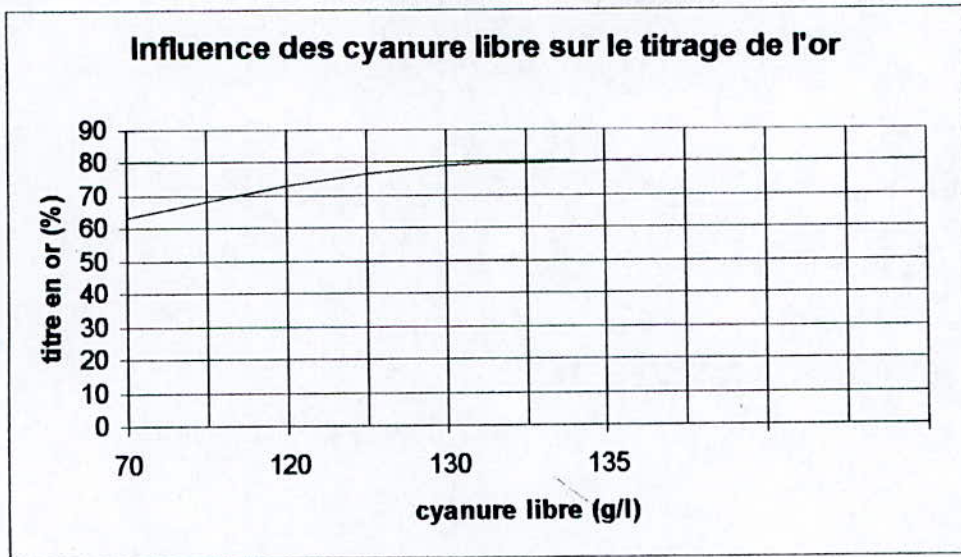


Figure 80

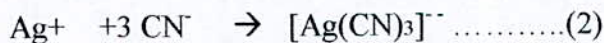
On remarque d'après la figure 80 que l'augmentation de la concentration des cyanures libres engendre une augmentation du titrage d'or.

L'argent forme trois complexes différents avec les cyanures qui ont des constantes de stabilité très proches:



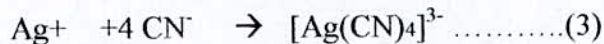
Soit K2 la constante de stabilité de (1):

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{CN}^-]^2 * [\text{Ag}^+]} = 10^{21.1}$$



Soit K3 la constante de stabilité de (2):

$$K_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_3]^-}{[\text{CN}^-]^3 * [\text{Ag}^+]} = 10^{21.3}$$



Soit K4 la constante de stabilité de (3):

$$K_4 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}}{[\text{CN}^-]^4 * [\text{Ag}^+]} = 10^{20.7}$$

En remarque que les constantes de stabilité des trois complexes sont très proches, donc les trois espèces peuvent exister au même moment.

Nous allons calculer la présence de chaque espèce dans le bain en fonction des cyanures libres:

Soit  $[\text{Ag}]_T$  l'argent total ; on a:

$$[Ag]_T = [Ag^+] + K_2 * [CN^-]^2 * [Ag^+] + K_3 * [CN^-]^3 * [Ag^+] + K_4 * [CN^-]^4 * [Ag^+]$$

$$= [Ag^+] * [1 + K_2 * [CN^-]^2 + K_3 * [CN^-]^3 + K_4 * [CN^-]^4]$$

Posant .

$$A = [1 + K_2 * [CN^-]^2 + K_3 * [CN^-]^3 + K_4 * [CN^-]^4]$$

$$\text{Donc: } [Ag^+] / [Ag]_T = 1/A \rightarrow K_n * [CN^-]^n * [Ag^+] / [Ag]_T = K_n * [CN^-]^n / A$$

$$\text{Donc: } \% [Ag(CN)_n]^{1-n} = 100 * K_n * [CN^-]^n / A$$

On trace les courbes  $\% [Ag(CN)_n]^{1-n} = f([CN^-])$  sur le même graphe on aura les figures suivantes:

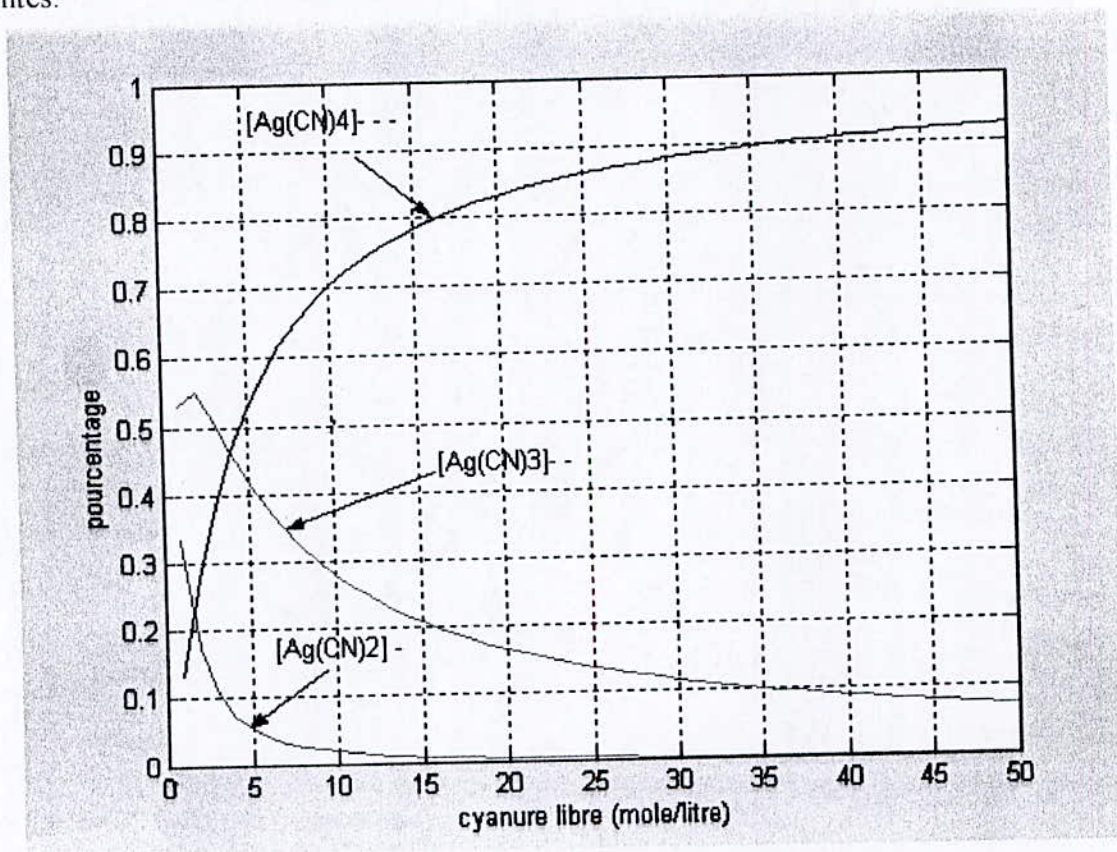


Figure 81 : présence des différentes espèces en fonction des cyanures libres



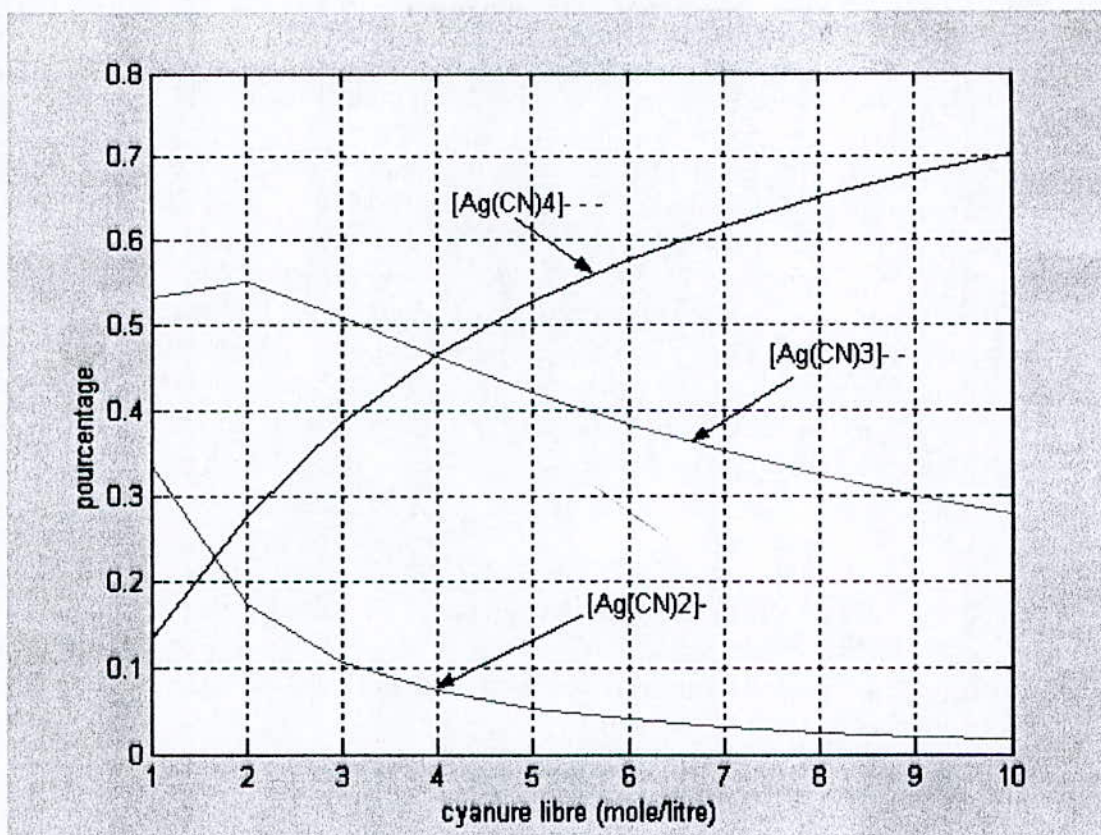


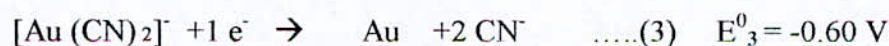
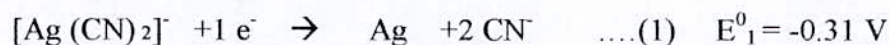
Figure 82 : agrandissement de la figure dans l'intervalle [0,10]

On remarque sur le graphe qu'il y'a coexistence de toutes les espèces en même temps mais à des pourcentages différents.

Ce qui nous concerne, on a utilisé une solution de 2 Mole/litre en cyanure libre et on a vu le titre augmenter.

A 2 mole/ litre on a: 55% de  $[Ag(CN)_3]^{2-}$ , 27.5% de  $[Ag(CN)_4]^{3-}$ , et 17.5% de  $[Ag(CN)_2]^{-}$   
 On remarque que la présence de  $[Ag(CN)_2]^{-}$  est faible par rapport au deux complexes  $[Ag(CN)_3]^{2-}$  et  $[Ag(CN)_4]^{3-}$ .

Ces 3 réactions:



On remarque que à chaque fois que l'argent passe d'un complexe à un autre son potentiel standard se rapproche de plus en plus de celui de la déposition de l'or, et l'électronégativité du complexe augmente chaque fois d'une charge.

Le potentiel standard de la déposition de l'argent est très supérieur à celui de l'or, donc si l'argent ne forme pas de complexes il va se déposer en premier lieu, et l'or ne se dépose qu'après.

Mais nous, on voulait qu'il y ait une codéposition de l'or avec l'argent, ou même que l'or se dépose plus que l'argent. Pour cela on a utilisé une concentration de 2 mole/ litre de cyanure libre qui favorise la présence de  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$  et  $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ , qui non seulement leurs potentiel standard sont trop près de celui de l'or, mais encore sont chargés deux et trois fois négativement, ce qui va leur créer une plus grande force de répulsion au voisinage de la cathode par rapport au  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  qui a une seule charge négative, donc l'argent va trouver plus de problème que l'or pour se déposer; et en plus, la concentration en or est trois fois plus supérieure que celle de l'argent, ce qui implique que l'or se dépose beaucoup plus que l'argent jusqu'à une composition au voisinage de 75% en or.

### **Conclusion:**

- 1) La composition des dépôts or- argent ne varie que si l'on varie la composition du bain, et le facteur principal est le cyanure libre.
- 2) La concentration optimale des cyanures libres est de 2 mole / litre ce qui permet d'arriver à un alliage de 73.314% en or.

## Conclusion générale:

La bijouterie est un art dont l'histoire suit celles des civilisations humaines depuis des millénaires. Ce métier a ses us et coutumes. Actuellement deux métiers très différents se côtoient.

La bijouterie artisanale suit cette tradition et ne vit essentiellement que par la réparation ou quelquefois la création d'objets uniques de grande qualité. Parallèlement un nouveau métier voit le jour : la bijouterie industrielle qui utilise tous les moyens modernes de la rationalisation et de la production en grande série pour fabriquer des pièces identiques à un coût le plus faible possible, afin de conquérir une nouvelle clientèle. C'est une autre culture.

Le procédé d'électroformage est méconnu en Algérie Alors qu'il au stade de fabrication industriel dans les pays avancés en bijouterie et dans l'industrie électronique et de la mécanique de précision.

C'est la première fois que ce sujet est proposé et traité en vue de son exploitation par l'entreprise AGENOR dans le domaine de la bijouterie.

Ce travail, nous a permis une maîtrise des paramètres pour réaliser des dépôts épais de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$  avec un titre de 73.32 % ce qui est considéré comme un bon résultat et ce qui permet de continuer pour la fabrication du bijoux

Notre souhait est que ce travail sera poursuivi pour réaliser toute la chaîne de l'électroformage c'est à dire au produit fini. Les travaux devront se réaliser dans les domaines suivants :

- élaboration de l'alliage eutectique à base d'étain
- moulage de l'alliage eutectique a base d'étain
- dépôts d'alliages d'or sur des surfaces complexes
- dépôts d'autres alliages d'or (Au-Cu-Cd, Au-Ni,.....)

## Annexe

### Propriétés physiques de l'or:

**Name:** Gold  
**Symbol:** Au  
**Group:** Trans. Met.  
**Crystal Structure:** Cubic face centered  
**Atomic number:** 79  
**Atomic weight:** 196.9665  
**Shells:** 2,8,18,32,18,1  
**Filling orbital:** 5d10  
**Melt:** 1064.43°C  
**Boil:** 2807°C  
**Electronegativity:** 2.54  
**Covalent radius:** 1.34 Å  
**Atomic radius:** 1.79 Å  
**Atomic volume:** 10.2 cm<sup>3</sup>/mol  
**First ionization potential:** 9.225 V  
**2nd ionization potential:** 20.521 V  
**3rd ionization potential:** ?  
**Oxidation states:** (3 ) 1  
**Density @ 293 K:** 19.32 g/cm<sup>3</sup>  
**Specific heat:** 0.128 J/gK  
**Heat of vaporization:** 334.40 kJ/mol  
**Heat of fusion:** 12.550 kJ/mol  
**Electrical conductivity:** 0.452 10<sup>6</sup>/cm ohm  
**Thermal conductivity:** 3.17 W/cmK

### Propriétés physique de l'argent:

**Name:** Silver  
**Symbol:** Ag  
**Group:** Trans. Met.  
**Crystal Structure:** Cubic face centered  
**Atomic number:** 47  
**Atomic weight:** 107.868  
**Shells:** 2,8,18,18,1  
**Filling orbital:** 4d10  
**Melt:** 961.93°C  
**Boil:** 2212°C  
**Electronegativity:** 1.93  
**Covalent radius:** 1.34 Å  
**Atomic radius:** 1.75 Å  
**Atomic volume:** 10.3 cm<sup>3</sup>/mol  
**First ionization potential:** 7.576 V  
**2nd ionization potential:** 21.49 V  
**3rd ionization potential:** 34.83 V

**Oxidation states:** 1

**Density @ 293 K:** 10.5 g/cm<sup>3</sup>

**Specific heat:** 0.235 J/gK

**Heat of vaporization:** 250.580 kJ/mol

**Heat of fusion:** 11.30 kJ/mol

**Electrical conductivity:** 0.630 10<sup>6</sup>/cm ohm

**Thermal conductivity:** 4.29 W/cmK

Effets des additions du cuivre et de l'argent sur la couleur des alliages l'or

| Type  | Gold % wt | Silver % | Copper % | Colour          |
|-------|-----------|----------|----------|-----------------|
| 22 ct | 91.6      | 8.4      | -        | Yellow          |
|       | 91.6      | 5.5      | 2.8      | Yellow          |
|       | 91.6      | 3.2      | 5.1      | Deep yellow     |
|       | 91.6      | -        | 8.4      | Pink/rose       |
| 18 ct | 75.0      | 25.0     | -        | Green-yellow    |
|       | 75.0      | 16.0     | 9.0      | Pale yellow, 2N |
|       | 75.0      | 12.5     | 12.5     | Yellow, 3N      |
|       | 75.0      | 9.0      | 16.0     | Pink, 4N        |
|       | 75.0      | 4.5      | 20.5     | Red, 5N         |
| 14 ct | 58.5      | 41.5     | -        | Pale green      |
|       | 58.5      | 30.0     | 11.5     | Yellow          |
|       | 58.5      | 9.0      | 32.5     | Red             |
| 9 ct  | 37.5      | 62.5     | -        | White           |
|       | 37.5      | 55.0     | 7.5      | Pale yellow     |
|       | 37.5      | 42.5     | 20.0     | Yellow          |
|       | 37.5      | 31.25    | 31.25    | Rich yellow     |
|       | 37.5      | 20.0     | 42.5     | Pink            |
|       | 37.5      | 7.5      | 55.0     | Red             |

### Propriétés physiques des alliages d'or connues

| Carat | Composition % |        | Colour      | Density g/cm <sup>3</sup> | Melting °C | Range |
|-------|---------------|--------|-------------|---------------------------|------------|-------|
|       | Silver        | Copper |             |                           |            |       |
| 24    | -             | -      | Yellow      | 19.32                     | 1064       |       |
| 22    | 5.5           | 2.8    | Yellow      | 17.9                      | 995-1020   |       |
|       | 3.2           | 5.1    | Dark yellow | 17.8                      | 964-982    |       |
| 21    | 4.5           | 8.0    | Yellow-pink | 16.8                      | 940-964    |       |
|       | 1.75          | 10.75  | Pink        | 16.8                      | 928-952    |       |
|       | -             | 12.5   | Red         | 16.7                      | 926-940    |       |
| 18    | 16.0          | 9.0    | Pale yellow | 15.6                      | 895-920    |       |
|       | 12.5          | 12.5   | Yellow      | 15.45                     | 885-895    |       |
|       | 9.0           | 16.0   | Pink        | 15.3                      | 880-885    |       |
|       | 4.5           | 20.0   | Red         | 15.15                     | 890-895    |       |

## Propriétés mécaniques des alliages d'or connu

| Carat | Composition %, wt. |        | Condition | Hardness HV | Tensile Strength N/mm <sup>2</sup> |
|-------|--------------------|--------|-----------|-------------|------------------------------------|
|       | Silver             | Copper |           |             |                                    |
| 24    | -                  | -      | Annealed  | 20          | 45                                 |
|       | -                  | -      | Worked    | 55          | 200                                |
| 22    | 5.5                | 2.8    | Annealed  | 52          | 220                                |
|       |                    |        | Worked    | 138         | 390                                |
|       | 3.2                | 5.1    | Annealed  | 70          | 275                                |
|       |                    |        | Worked    | 142         | 463                                |
| 21    | 4.5                | 8.0    | Annealed  | 100         | 363                                |
|       |                    |        | Worked    | 190         | 650                                |
|       | 1.75               | 10.75  | Annealed  | 123         | 396                                |
|       |                    |        | Worked    | 197         | 728                                |
| 18    | 12.5 0             | 12.5   | Annealed  | 150         | 520                                |
|       |                    |        | Worked    | 212         | 810                                |
|       | 4.5                | 20.5   | Annealed  | 165         | 550                                |
|       |                    |        | Worked    | 227         | 880                                |

## Propriétés mécanique de l'or 18ct

| Composition, wt% |        |        | Hardness, HV |             | Elongation, % |      |
|------------------|--------|--------|--------------|-------------|---------------|------|
| Gold             | Silver | Copper | Annealed     | Cold worked | Annealed      | c.w. |
| 75               | 25     | -      | 36           | 98          | 36.1          | 2.6  |
| 75               | 21.4   | 3.6    | 68           | 144         | 39.3          | 3.0  |
| 75               | 16.7   | 8.3    | 102          | 184         | 42.5          | 3.2  |
| 75               | 12.5   | 12.5   | 110          | 192         | 44.8          | 3.3  |
| 75               | 8.3    | 16.7   | 129          | 206         | 47.0          | 2.6  |
| 75               | 3.6    | 21.4   | 132          | 216         | 42.0          | 1.5  |
| 75               | -      | 25     | 115          | 214         | 41.5          | 1.4  |

Effets du refroidissement de l'or 18ct après recuit à 650°C

| Composition, wt% |        |        | Hardness, HV       |                |
|------------------|--------|--------|--------------------|----------------|
| Gold             | Silver | Copper | Slow cooled in air | Water quenched |
| 75               | 25     | -      | 56                 | 56             |
| 75               | 22     | 3      | 90                 | 88             |
| 75               | 17     | 8      | 138                | 136            |
| 75               | 12.5   | 12.5   | 160                | 160160         |
| 75               | 8      | 17     | 170                | 165            |
| 75               | 3      | 22     | 196                | 177            |
| 75               | -      | 25     | 242                | 188            |

## Effets des traitements thermiques sur l'or 18ct

| Composition %, wt |        | Colour | Condition          | Hardness HV | Tensile Strength N/mm <sup>2</sup> |
|-------------------|--------|--------|--------------------|-------------|------------------------------------|
| Silver            | Copper |        |                    |             |                                    |
| 12.5              | 12.5   | Yellow | Annealed, quenched | 150         | 520                                |
|                   |        |        | Aged               | 230         | 750                                |
| 4.5               | 20.5   | Red    | Annealed, quenched | 165         | 550                                |
|                   |        |        | Aged               | 325         | 950                                |

## Les températures de recuit

| Alloy                  | Annealing temperature °C | Colour          |
|------------------------|--------------------------|-----------------|
| Pure gold, 24 carat    | 200                      | Black heat      |
| 21 - 22 carat          | 550 - 600                | Very dark red   |
| 18 carat               | 550 - 600                | Very dark red   |
| 14 carat               | 650                      | Dark red        |
| White gold (palladium) | 650 - 700                | Dull cherry red |
| White gold (nickel)    | 700 - 750                | Cherry red      |
| Sterling silver        | 600 - 650                | Dark red        |

## Les alliages d'or blanc au nickel

|      | Gold, % wt | Copper, % wt | Nickel, % wt | Zinc, % wt | Hardness Hv | Liquidus °C |
|------|------------|--------------|--------------|------------|-------------|-------------|
| 18ct | 75         | 2.2          | 17.3         | 5.5        | 220         | 960         |
|      | 75         | 8.5          | 13.5         | 3.0        | 200         | 955         |
|      | 75         | 13.0         | 8.5          | 3.5        | 150         | 950         |
| 14ct | 58.5       | 22.0         | 12.0         | 7.4        | 150         | 995         |
| 10ct | 41.7       | 32.8         | 17.1         | 8.4        | 145         | 1085        |
| 9ct  | 37.5       | 40.0         | 10.5         | 12.0       | 130         | 1040        |

## Les alliages d'or à base de palladium

|      | Gold | Pd  | Ag   | Cu   | Zn  | Ni  | Hardn Hv | Liq, °C |
|------|------|-----|------|------|-----|-----|----------|---------|
| 18ct | 75   | 20  | 5    | -    | -   | -   | 100      | 1350    |
|      | 75   | 15  | 10   | -    | -   | -   | 100      | 1300    |
|      | 75   | 10  | 15   | -    | -   | -   | 80       | 1250    |
|      | 75   | 10  | 10.5 | 3.5  | 0.1 | 0.9 | 95       | 1150    |
|      | 75   | 6.4 | 9.9  | 5.1  | 3.5 | 1.1 | 140      | 1040    |
|      | 75   | 15  | -    | 3.0  | -   | 7.0 | 180      | 1150    |
| 14ct | 58.3 | 20  | 6    | 14.5 | 1   | -   | 160      | 1095    |
|      | 58.5 | 5   | 32.5 | 3    | 1   | -   | 100      | 1100    |
| 10ct | 41.7 | 28  | 8.4  | 20.5 | 1.4 | -   | 160      | 1095    |
| 9ct  | 37.5 | -   | 52   | 4.9  | 4.2 | 1.4 | 85       | 940     |

Mean Data: SPC

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       | RSD |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|-----|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. |       |     |
| Pb 328.068 | 31878.3        | 0.310 mg/L  | 0.0017   | 3.10 wt%    | 0.017    | 0.56% |     |
| Ag 338.289 | 19848.8        | 0.301 mg/L  | 0.0011   | 3.01 wt%    | 0.011    | 0.38% |     |
| Au 267.595 | 487.6          | 0.032 mg/L  | 0.0018   | 0.320 wt%   | 0.0185   | 5.77% |     |
| Cu 242.795 | 436.1          | 0.033 mg/L  | 0.0020   | 0.335 wt%   | 0.0201   | 6.00% |     |

Sequence No.: 5

Sample ID: SPC  
Analyst:  
Sample Wt: 0.1 g  
Dilution: 100X

Autosampler Location:  
Date Collected: 30/05/04 16:16:38

Sample Prep Volume: 100 mL  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:41:51,

Mean Data: SPC

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |        | RSD |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|--------|-----|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. |        |     |
| Pb 328.068 | 32982.6        | 0.321 mg/L  | 0.0019   | 3.21 wt%    | 0.019    | 0.59%  |     |
| Pb 338.289 | 20428.9        | 0.310 mg/L  | 0.0024   | 3.10 wt%    | 0.024    | 0.77%  |     |
| Au 267.595 | 222.4          | 0.015 mg/L  | 0.0017   | 0.146 wt%   | 0.0169   | 11.59% |     |
| Cu 242.795 | 196.9          | 0.015 mg/L  | 0.0014   | 0.151 wt%   | 0.0141   | 9.31%  |     |

Sequence No.: 6

Sample ID: Bain d'electroformage  
Analyst:  
Sample Wt:  
Dilution: 100X

Autosampler Location:  
Date Collected: 30/05/04 16:19:39

Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:41:51,

Mean Data: Bain d'electroformage

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       | RSD |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|-----|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. |       |     |
| Pb 328.068 | 309003.4       | 3.00 mg/L   | 0.014    | 0.300 g/L   | 0.0014   | 0.46% |     |
| Pb 338.289 | 191892.7       | 2.91 mg/L   | 0.011    | 0.291 g/L   | 0.0011   | 0.39% |     |
| Au 267.595 | 985162.0       | 64.7 mg/L   | 0.30     | 6.47 g/L    | 0.030    | 0.47% |     |
| Au 242.795 | 854645.5       | 65.6 mg/L   | 0.30     | 6.56 g/L    | 0.030    | 0.46% |     |

Sequence No.: 7

Sample ID: Bain d'electroformage  
Analyst:  
Sample Wt:  
Dilution: 100X

Autosampler Location:  
Date Collected: 30/05/04 16:22:34

Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:41:51,

Mean Data: Bain d'electroformage

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       | RSD |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|-----|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. |       |     |
| Pb 328.068 | 588775.3       | 5.72 mg/L   | 0.079    | 0.572 g/L   | 0.0079   | 1.37% |     |
| Pb 338.289 | 367176.5       | 5.57 mg/L   | 0.078    | 0.557 g/L   | 0.0078   | 1.40% |     |
| Au 267.595 | 1854388.8      | 122 mg/L    | 1.7      | 12.2 g/L    | 0.17     | 1.37% |     |
| Au 242.795 | 1590566.7      | 122 mg/L    | 1.6      | 12.2 g/L    | 0.16     | 1.35% |     |



Sequence No.: 1  
 Sample ID: Calib Blank  
 Analyst:  
 Sample Wt:  
 Dilution:

Autosampler Location: 1  
 Date Collected: 31/05/04 11:05:05  
 Sample Prep Volume:  
 Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:50:31,

Mean Data: Calib Blank

| Analyte    | Mean Corrected |          | RSD    |             | Calib |
|------------|----------------|----------|--------|-------------|-------|
|            | Intensity      | Std.Dev. | RSD    | Conc. Units | Units |
| Ag 328.068 | 6225.8         | 23.83    | 0.38%  | [0.00]      | mg/L  |
| Ag 338.289 | 3859.4         | 15.54    | 0.40%  | [0.00]      | mg/L  |
| Au 267.595 | 152.9          | 24.25    | 15.86% | [0.00]      | mg/L  |
| Au 242.795 | -72.4          | 7.57     | 10.45% | [0.00]      | mg/L  |

Sequence No.: 2  
 Sample ID: Le Blanc  
 Analyst:  
 Sample Wt:  
 Dilution:

Autosampler Location: 2  
 Date Collected: 31/05/04 11:06:43  
 Sample Prep Volume:  
 Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:50:31,

Mean Data: Le Blanc

| Analyte   | Mean Corrected |             | Calib       | Std.Dev. | Sample      | Std.Dev. | RSD    |
|---|----------------|-------------|-------------|----------|-------------|----------|--------|
|   | Intensity      | Conc. Units | Conc. Units |          | Conc. Units |          |        |
| Ag 328.068  | 47873.4        | 0.370 mg/L  | 0.0407      | 0.370    | wt%         | 0.0407   | 10.99% |
| Saturated within auto integration window (code 4) |                |             |             |          |             |          |        |
| Ag 338.289  | 34929.1        | 0.414 mg/L  | 0.0557      | 0.414    | wt%         | 0.0557   | 13.47% |
| Au 267.595  | 2178.7         | 0.115 mg/L  | 0.0213      | 0.115    | wt%         | 0.0213   | 18.49% |
| Au 242.795  | 1953.1         | 0.117 mg/L  | 0.0212      | 0.117    | wt%         | 0.0212   | 18.09% |

Sequence No.: 3  
 Sample ID: Mixt Ag-Au (CN)2 40/120  
 Analyst:  
 Sample Wt:  
 Dilution:

Autosampler Location: 3  
 Date Collected: 31/05/04 11:09:17  
 Sample Prep Volume:  
 Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:50:31,

Mean Data: Mixt Ag-Au (CN)2 40/120

| Analyte    | Mean Corrected |          | RSD   |             | Calib |
|------------|----------------|----------|-------|-------------|-------|
|            | Intensity      | Std.Dev. | RSD   | Conc. Units | Units |
| Ag 328.068 | 5174909.8      | 38959.87 | 0.75% | [40]        | mg/L  |
| Ag 338.289 | 3376960.1      | 27926.13 | 0.83% | [40]        | mg/L  |
| Au 267.595 | 2270418.7      | 20304.48 | 0.89% | [120]       | mg/L  |
| Au 242.795 | 1999060.1      | 18034.91 | 0.90% | [120]       | mg/L  |

Calibration Summary

| Analyte    | Stds. | Equation      | Intercept | Slope  | Curvature | Corr. Coef. | Reslope |
|------------|-------|---------------|-----------|--------|-----------|-------------|---------|
| Ag 328.068 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 129400 | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Ag 338.289 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 84420  | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Au 267.595 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 18920  | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Au 242.795 | 1     | Lin, Calc Int | -0.0      | 16660  | 0.00000   | 1.000000    |         |

Sequence No.: 4  
 Sample ID: Spc 1/10  
 Analyst:  
 Sample Wt: 0.1 g  
 Dilution: 10X

Autosampler Location:  
 Date Collected: 31/05/04 11:13:46  
 Sample Prep Volume: 100 mL  
 Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:50:31,

Mean Data: Spc 1/10

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib       | Std.Dev. | Sample      | Std.Dev. | RSD   |
|------------|----------------|-------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|
|            | Intensity      | Conc. Units | Conc. Units |          | Conc. Units |          |       |
| Ag 328.068 | 1128024.9      | 8.35 mg/L   | 0.051       | 8.35     | wt%         | 0.051    | 0.61% |
| Ag 338.289 | 710119.3       | 8.00 mg/L   | 0.050       | 8.00     | wt%         | 0.050    | 0.62% |
| Au 267.595 | 679.9          | -0.079 mg/L | 0.0036      | -0.079   | wt%         | 0.0036   | 4.56% |

Sequence No.: 5

Sample ID: Bain electroformage1/10

Analyst:

Sample Wt:

Dilution: 10X

Autosampler Location:

Date Collected: 31/05/04 11:16:26

Sample Prep Volume:

Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:50:32,

Mean Data: Bain electroformage1/10

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       |  |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|--|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. | RSD   |  |
| Ag 328.068 | 5569586.4      | 42.7 mg/L   | 0.25     | 0.427 g/L   | 0.0025   | 0.57% |  |
| Ag 338.289 | 3694026.2      | 43.3 mg/L   | 0.25     | 0.433 g/L   | 0.0025   | 0.59% |  |
| Au 267.595 | 13991934.7     | 739 mg/L    | 3.3      | 7.39 g/L    | 0.033    | 0.45% |  |
| Au 242.795 | 10051989.3     | 603 mg/L    | 2.0      | 6.03 g/L    | 0.020    | 0.34% |  |

Sequence No.: 6

Sample ID: AgCN 1/100

Analyst:

Sample Wt: 0.1017 g

Dilution: 100X

Autosampler Location:

Date Collected: 31/05/04 11:21:42

Sample Prep Volume: 100 mL

Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:50:32,

Mean Data: AgCN 1/100

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       |  |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|--|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. | RSD   |  |
| Ag 328.068 | 970848.9       | 7.13 mg/L   | 0.070    | 70.1 wt%    | 0.69     | 0.98% |  |
| Ag 338.289 | 614461.1       | 6.86 mg/L   | 0.071    | 67.5 wt%    | 0.70     | 1.03% |  |
| Au 267.595 | 1429.4         | -0.040 mg/L | 0.0011   | -0.389 wt%  | 0.0112   | 2.87% |  |
| Au 242.795 | 1279.0         | -0.040 mg/L | 0.0023   | -0.398 wt%  | 0.0229   | 5.76% |  |

Sequence No.: 7

Sample ID: Sample004

Analyst:

Sample Wt:

Dilution:

Autosampler Location:

Date Collected: 31/05/04 11:27:09

Sample Prep Volume:

Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:50:32,

Mean Data: Sample004

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       |  |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|--|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. | RSD   |  |
| Ag 328.068 | 5313.1         | -0.329 mg/L | 0.0028   |             |          | 0.85% |  |
| Ag 338.289 | 3104.6         | -0.377 mg/L | 0.0025   |             |          | 0.65% |  |
| Au 267.595 | 308.0          | -0.099 mg/L | 0.0006   |             |          | 0.57% |  |
| Au 242.795 | 261.4          | -0.102 mg/L | 0.0003   |             |          | 0.31% |  |

Sample conc. not calculated. Initial Wt. AND Prep. Volume required OR sample units incorrect.

Sequence No.: 8

Sample ID: Le Blanc

Analyst:

Sample Wt:

Dilution:

Autosampler Location:

Date Collected: 31/05/04 11:29:55

Sample Prep Volume:

Data Type: Reprocessed on 16/06/04 09:50:32,

Mean Data: Le Blanc

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       |  |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|--|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. | RSD   |  |
| Ag 328.068 | 20869.6        | -0.209 mg/L | 0.0002   |             |          | 0.11% |  |
| Ag 338.289 | 13091.4        | -0.259 mg/L | 0.0005   |             |          | 0.21% |  |
| Au 267.595 | 1378.0         | -0.042 mg/L | 0.0009   |             |          | 2.03% |  |
| Au 242.795 | 1226.2         | -0.044 mg/L | 0.0011   |             |          | 2.57% |  |

Sample conc. not calculated. Initial Wt. AND Prep. Volume required OR sample units incorrect.

Sequence No.: 1  
Sample ID: Calib Blank  
Analyst:  
Sample Wt:  
Dilution:

Autosampler Location: 1  
Date Collected: 07/06/04 13:38:41  
Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 10:02:57,

Mean Data: Calib Blank

| Analyte    | Mean Corrected |          |       | Calib  |       |
|------------|----------------|----------|-------|--------|-------|
|            | Intensity      | Std.Dev. | RSD   | Conc.  | Units |
| Ag 328.068 | 28272.1        | 270.51   | 0.96% | [0.00] | mg/L  |
| Ag 338.289 | 16917.2        | 180.11   | 1.06% | [0.00] | mg/L  |
| Au 267.595 | 686.1          | 19.14    | 2.79% | [0.00] | mg/L  |
| Au 242.795 | 364.1          | 14.50    | 3.98% | [0.00] | mg/L  |

Sequence No.: 2  
Sample ID: Mixt Ag-Au (CN)2 40/120  
Analyst:  
Sample Wt:  
Dilution:

Autosampler Location: 3  
Date Collected: 07/06/04 13:40:39  
Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 10:02:57,

Mean Data: Mixt Ag-Au (CN)2 40/120

| Analyte    | Mean Corrected |          |       | Calib |       |
|------------|----------------|----------|-------|-------|-------|
|            | Intensity      | Std.Dev. | RSD   | Conc. | Units |
| Ag 328.068 | 5324801.6      | 29225.44 | 0.55% | [40]  | mg/L  |
| Ag 338.289 | 3351526.7      | 19515.09 | 0.58% | [40]  | mg/L  |
| Au 267.595 | 2288913.6      | 12044.29 | 0.53% | [120] | mg/L  |
| Au 242.795 | 2073868.8      | 10159.78 | 0.49% | [120] | mg/L  |

Calibration Summary

| Analyte    | Stds. | Equation      | Intercept | Slope  | Curvature | Corr. Coef. | Reslope |
|------------|-------|---------------|-----------|--------|-----------|-------------|---------|
| Ag 328.068 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 133100 | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Ag 338.289 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 83790  | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Au 267.595 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 19070  | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Au 242.795 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 17280  | 0.00000   | 1.000000    |         |

Sequence No.: 3  
Sample ID: Bain d'electroformage  
Analyst:  
Sample Wt:  
Dilution: 100X

Autosampler Location:  
Date Collected: 07/06/04 13:44:59  
Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 10:02:57,

Mean Data: Bain d'electroformage

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       |  |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|--|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. | RSD   |  |
| Ag 328.068 | 4134708.0      | 30.7 mg/L   | 0.09     | 3.07 g/L    | 0.009    | 0.28% |  |
| Ag 338.289 | 2583120.9      | 30.4 mg/L   | 0.08     | 3.04 g/L    | 0.008    | 0.27% |  |
| Au 267.595 | 1876752.0      | 98.3 mg/L   | 0.28     | 9.83 g/L    | 0.028    | 0.28% |  |
| Au 242.795 | 1710744.0      | 98.9 mg/L   | 0.27     | 9.89 g/L    | 0.027    | 0.27% |  |

Sequence No.: 4  
Sample ID: Sample002  
Analyst:  
Sample Wt:  
Dilution:

Autosampler Location:  
Date Collected: 07/06/04 13:47:43  
Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 10:02:57,

Mean Data: Sample002

| Analyte    | Mean Corrected |             | Calib    |             | Sample   |       |  |
|------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------|--|
|            | Intensity      | Conc. Units | Std.Dev. | Conc. Units | Std.Dev. | RSD   |  |
| Ag 328.068 | 5344389.6      | 39.8 mg/L   | 0.31     | 0.040 g/L   | 0.0003   | 0.79% |  |
| Ag 338.289 | 3366641.3      | 39.8 mg/L   | 0.34     | 0.040 g/L   | 0.0003   | 0.85% |  |
| Au 267.595 | 2296771.6      | 120 mg/L    | 1.3      | 0.120 g/L   | 0.0013   | 1.05% |  |
| Au 242.795 | 2082574.5      | 120 mg/L    | 1.1      | 0.120 g/L   | 0.0011   | 0.90% |  |

Reprocessing Begun

Logged In Analyst: Administrateur

Technique: ICP Continuous

Results Data Set (original): Electro F4

Results Library (original): C:\pe\Administrateur\Results\Results.mdb

Results Data Set (reprocessed):

Results Library (reprocessed):

Sequence No.: 1  
Sample ID: Calib Blank  
Analyst:

Autosampler Location: 1  
Date Collected: 14/06/04 10:45:20

Sample Wt:  
Dilution:

Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 10:04:45,

Mean Data: Calib Blank

| Analyte    | Mean Corrected Intensity | Std.Dev. | RSD   | Calib Conc. Units |
|------------|--------------------------|----------|-------|-------------------|
| Ag 328.068 | 2288.0                   | 37.78    | 1.65% | [0.00] mg/L       |
| Ag 338.289 | 1366.5                   | 13.41    | 0.98% | [0.00] mg/L       |
| Au 267.595 | 878.5                    | 18.28    | 2.08% | [0.00] mg/L       |
| Au 242.795 | 549.1                    | 4.93     | 0.90% | [0.00] mg/L       |

Sequence No.: 2  
Sample ID: Mixt Ag-Au (CN)2 40/120  
Analyst:  
Sample Wt:  
Dilution:

Autosampler Location: 3  
Date Collected: 14/06/04 10:48:34  
Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 10:04:45,

Mean Data: Mixt Ag-Au (CN)2 40/120

| Analyte    | Mean Corrected Intensity | Std.Dev. | RSD   | Calib Conc. Units |
|------------|--------------------------|----------|-------|-------------------|
| Ag 328.068 | 5413551.4                | 23727.54 | 0.44% | [40] mg/L         |
| Ag 338.289 | 3431624.9                | 16826.37 | 0.49% | [40] mg/L         |
| Au 267.595 | 2346500.8                | 11424.22 | 0.49% | [120] mg/L        |
| Au 242.795 | 2105332.7                | 10077.06 | 0.48% | [120] mg/L        |

Calibration Summary

| Analyte    | Stds. | Equation      | Intercept | Slope  | Curvature | Corr. Coef. | Reslope |
|------------|-------|---------------|-----------|--------|-----------|-------------|---------|
| Ag 328.068 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 135300 | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Ag 338.289 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 85790  | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Au 267.595 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 19550  | 0.00000   | 1.000000    |         |
| Au 242.795 | 1     | Lin, Calc Int | 0.0       | 17540  | 0.00000   | 1.000000    |         |

Sequence No.: 3  
Sample ID: Bain d'electroformage  
Analyst:  
Sample Wt:  
Dilution: 100X

Autosampler Location:  
Date Collected: 14/06/04 10:52:56  
Sample Prep Volume:  
Data Type: Reprocessed on 16/06/04 10:04:45,

Mean Data: Bain d'electroformage

| Analyte    | Mean Corrected Intensity | Calib Conc. Units | Std.Dev. | Sample Conc. Units | Std.Dev. | RSD   |
|------------|--------------------------|-------------------|----------|--------------------|----------|-------|
| Ag 328.068 | 4900370.1                | 35.8 mg/L         | 0.13     |                    |          | 0.38% |
| Ag 338.289 | 3101495.0                | 35.7 mg/L         | 0.16     |                    |          | 0.44% |
| Au 267.595 | 2012267.3                | 103 mg/L          | 0.5      |                    |          | 0.44% |
| Au 242.795 | 1812976.1                | 103 mg/L          | 0.4      |                    |          | 0.41% |

Sample conc. not calculated. Initial Wt. AND Prep. Volume required OR sample units incorrect.

Sequence No.: 4  
Sample ID: L'etalon  
Analyst:  
Sample Wt:

Autosampler Location:  
Date Collected: 14/06/04 10:55:29  
Sample Prep Volume:

## **Bibliographie**

- [1] G.MILAZZO "Bases théoriques-Applications analytiques- Electrochimie des colloïdes" Tome 1 DUNOD 1969
- [2] E.DARMOIS,G.DARMOIS" Electrochimie théorique " Le MASSON &CIE 1960
- [3] Jean BESSON et Jacques GUITTON "Manipulations d'électrochimie :introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique" MASSON & CIE 1972
- [4] DONG-HYOUN KIM "Electroless Gold plating solution" Himeji institute of technology 2001
- [5] A.R.KER,N.HORNER,and V.SUMMERS" Fabrication of small metal parts by electroforming through a photomask" NARO Electronics division technical 2003
- [6] DIFTER OTT AND ULRIK SCHIDLER "Metallography of gold and gold alloys" FEM,Schwäbisch gmünd,Germany 2001
- [7] Jean-Paul TERRAT& Michel CARTIER " comment poser un problème de traitement de surface" M1423 Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques
- [8] Jean PICAUT "Dépôt électrolytique des métaux nobles " M1625 Technique de l'ingénieur, traité des matériaux métalliques
- [9] Bernadette NGUYEN "Electrodéposition par courant pulsés" M1627 Technique de l'ingénieur,traité des matériaux métallique
- [10] Yves BADE " cuivrage " M 1605 Technique de l'ingénieur, traité des matériaux
- [11] [http://www .periodic table.com](http://www.periodic table.com)
- [12] <http://www.feel the metal.com>
- [13] <http://www.world gold council jewellery.com>
- [14] <http://www.gold.org>
- [15] <http://www.TechMart-honkong productivityconcil.com>