

Chapitre II

CHROMATAGE ELECTROLYTIQUE

CHROMAGE ELECTROLYTIQUE

INTRODUCTION :

Les techniques qui consistent à obtenir par voie électrolytique, sur une surface conductrice ou rendue conductrice, un ou plusieurs revêtements métalliques, relèvent de la galvanotechnique. Ces opérations ont pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [14]

Le dépôt électrolytique s'élabore lorsque la pièce en contact avec un électrolyte approprié, est suffisamment polarisée négativement, l'anode polarisée positivement.

II.1 MECANISMES DE FORMATION DES DÉPÔTS ELECTROLYTIQUES :

Le dépôt électrolytique est engendré par deux mécanismes difficilement dissociables et encore mal connus. L'apport de l'ion hydraté, du sein de la solution jusqu'à l'électrode. Le transfert de charges et l'intégration au réseau cristallin.

En général, lorsqu'un métal est en contact avec une solution électrolytique, il s'établit en sa surface une couche formée d'une succession de charges ioniques qui est responsable des phénomènes interfaciaux. Cette couche est formée de plusieurs sous couches dont la représentation est donnée par la figure II-1 [15].

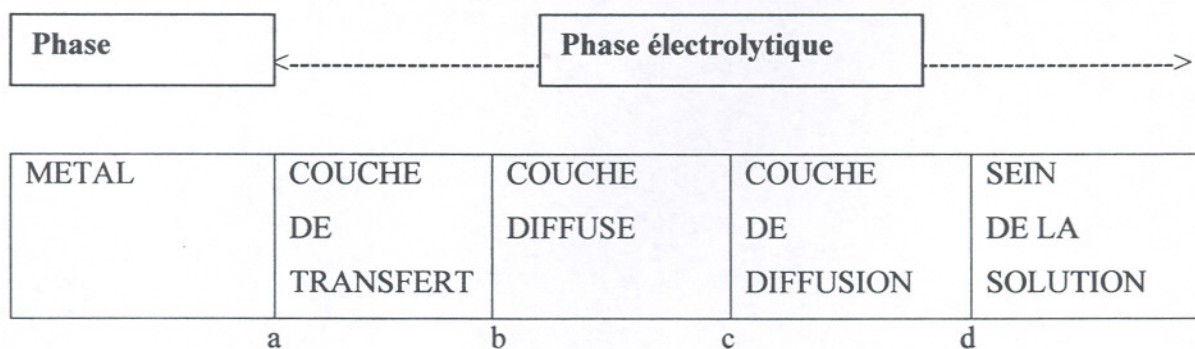


Figure II-1 Interface métal-solution [15]

Le trajet ionique s'effectue de la solution vers la surface du métal. La sous-couche externe « cd » est spécifique aux phénomènes de diffusion. Les deux autres sous-couches caractérisent les phénomènes d'électrode.

Le premier mécanisme ou transport de masse peut se faire suivant 3 modes : migration, convection et diffusion.

Migration :

Le déplacement des particules est influencé par le champ électrique engendré par une différence de potentiel entre deux électrodes placées à une certaine distance. Le mouvement des charges est équivalent à un courant I

Convection :

La convection assure le transport des ions de la solution vers la couche de diffusion tout en laissant la solution homogène. Elle est influencée par l'agitation et la température.

Diffusion :

La diffusion permet le transport de l'espèce électroactive jusqu'à l'électrode où elle est consommée. Cette consommation crée le gradient de concentration responsable de la diffusion.

Le deuxième mécanisme peut s'expliquer à l'aide de deux théories :

a) *L'ancienne théorie* : admet que le transfert de charge et la cristallisation s'accomplissent simultanément.

b) *La théorie actuelle* : admet deux réactions séparées : transfert et cristallisation ; l'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin.

II-2 CHROMAGE ELECTROLYTIQUE :

Le chromage électrolytique est l'un des procédés les plus employés dans le domaine de traitement de surface [16]. Il est destiné soit à des fins de protection contre l'usure et l'abrasion soit à des fins esthétiques. Le premier cas caractérise les dépôts de chrome « dur », le second les dépôts « décoratifs ».

II.2.1 Propriétés du chrome

Le Chrome est un métal à reflet bleuté qui s'allie par voie thermique avec d'autres métaux tels que le Fer, le Nickel ou le Cobalt permettant d'obtenir des alliages métalliques aux caractéristiques variées.

II.2.1.1 Constantes physiques du chrome [17]

Symbole : Cr.

Isotopes stables : 50 Cr (4,35 % en masse), 52 Cr (83,79 %), 53 Cr (9,50 %), 54 Cr (2,36 %).

Masse atomique : 52,01.

Masse volumique : 7,2 g.cm⁻³.

Température de fusion : 1 830°C.

Coefficient de dilatation : à 20°C $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Conductivité thermique du dépôt brut : 23 Wm⁻¹k⁻¹.

Résistivité du dépôt brut : $(30 \text{ à } 65) \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

Cristallisation : cubique centré.

Structure électronique : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹.

En fait, il est admis que pour cet élément à l'état solide, il y a un échange continu entre les électrons 3d et 4s (on pourrait s'attendre à un remplissage du type 3d⁴ 4s² par exemple) et que par suite le nombre d'électrons moyens dans ces bandes d'énergie n'est pas un nombre entier ce qui explique probablement les caractéristiques particulières du chrome d'un point de vue magnétique, température de fusion, ...etc.

II.2.1.2 Propriétés électrochimiques

Le chrome présente les degrés d'oxydation (+II), (+III), (+VI), il est peu noble (potentiel standard Cr/Cr^{+3} -0,913 V/ENH), et doit ses propriétés anticorrosives au fait qu'il se passive très facilement en milieu oxydant par recouvrement du métal par un oxyde Cr_2O_3 ou un hydroxyde à très faible solubilité.

II.2.2 Electrolyse d'une solution d'acide chromique.

Quoique l'acide chromique soit un oxydant énergique, facilement réductible par voie chimique, la solution d'acide chromique pur n'est pas réduite directement par électrolyse, ni à l'état de Chrome trivalent, ni à l'état de Chrome métallique [15]. On observe simplement une décomposition en Hydrogène et Oxygène.

Le dépôt de Chrome ne peut se produire qu'en présence d'un anion tel SO_4^{2-} ou SiF_6^{2-} , jouant un rôle catalytique.

II.2.2.1 Schéma des phénomènes d'électrolyse.

Les phénomènes qui interviennent lors d'une électrolyse sont très complexes, et peuvent être schématisés, comme suit : (figureII-1)

1° A la cathode :

Dégagement de l'hydrogène,
Dépôt de Chrome métallique,
Réduction du Chrome hexavalent en Chrome trivalent.

2° A l'anode :

Oxydation du Chrome trivalent en Chrome hexavalent, c'est-à-dire régénération de l'acide chromique. Ces phénomènes se produisent en présence d'anions tels SO_4^{2-} ou SiF_6^{2-} qui jouent un rôle de catalyseurs. Le fonctionnement du bain se traduit donc par le dépôt du Chrome d'une part et l'appauvrissement de la solution en acide chromique d'autre part, les

autres constituants pouvant conserver en fonctionnement normal une concentration constante par suite d'un équilibre entre phénomène d'oxydation et de réduction

II.2.2.2 Bain standard acide chromique – acide sulfurique.

Les bains acide chromique – acide sulfurique donnent d'excellents résultats [17]. Ils sont en outre, les plus stables et les plus faciles à manipuler.

Le bain le plus couramment utilisé dans l'industrie est généralement composé de :

-acide chromique (CrO_3) : 250 g/l

-acide sulfurique (H_2SO_4) : 2,5 g/l

Les limites dans lesquelles on peut faire varier ces concentrations sont :

de 150 g/l à 400 g/l de CrO_3 , et

de 1/80 à 1/120 pour le rapport $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Industriellement, il existe deux types de dépôt de chrome, décoratif et dur:

II.2.2.3 Chromage décoratif

Il s'effectue sur des surfaces généralement revêtues au préalable d'une couche de nickel (ou éventuellement de couches de cuivre et de nickel) et il a pour but essentiel de donner au revêtement les caractéristiques de brillance du chrome. La résistance au ternissement de ce métal, associée à sa dureté, font que cette couche décorative permet de donner un aspect brillant qui peut être entretenu pendant de longues années.

II.2.2.4 Chromage dur

Il diffère du précédent par le fait que son épaisseur est plus importante (de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres). Ce procédé de traitement des surfaces a pour objectif d'utiliser les caractéristiques fondamentales des dépôts de chrome, à savoir :

- Dureté élevée ;
- Résistance à l'usure ;

- Faible coefficient de frottement ;
- Bonne résistance à la corrosion.

Le chromage dur est un traitement dont sont justiciable la plupart des aciers. On peut obtenir un bon dépôt de chrome dur sur tous les aciers au carbone trempés ou non trempés

II.2.2.5 Paramètres et facteurs conditionnant l'exécution du dépôt

Le dépôt de chrome et le dégagement d'hydrogène se produisant simultanément, n'ont lieu que lorsque la tension d'une part et l'intensité du courant d'autre part ont atteint des valeurs suffisantes [18].

a- Potentiel de chromage

On entend par « potentiel de chromage » la tension à partir de laquelle le dépôt a lieu.

b- Densité de courant critique

On entend par « densité de courant critique » la densité de courant correspondante au potentiel de chromage.

La densité de courant étant choisie, on calcule l'intensité de courant nécessaire pour obtenir cette densité de courant.

Si S est la surface à chromer, l'intensité est donnée par la formule :

$$I = D \times S$$

Où : I en Ampères

D en Ampères/dm²

S en dm²

Les densités de courant utilisées dans le chromage dur varient de 20 à 80 Amp/dm², les valeurs courantes étant de l'ordre de 40 Amp/dm².

c- Température

L'intérêt principal d'une évaluation de température est d'accroître le maximum admissible la densité de courant, ainsi que toutes les vitesses, aussi bien que la vitesse des réactions électrochimiques, celle de la diffusion ainsi que la mobilité des ions.

Les températures utilisées dans le chromage dur varient de 40°C à 60°C, la valeur moyenne étant de l'ordre de 55°C.

d- Agitation

Favorise le transport du sein de la solution jusqu'à l'électrode.

e- Pouvoir de répartition

Le pouvoir de répartition est l'aptitude pour un bain d'électrolyse à produire des dépôts uniformes sur une cathode dont les points sont inégalement distants de l'anode.

Pratiquement, pour avoir un bon pouvoir de répartition, il faut agir surtout sur :

- ✓ *La conception de la pièce* : les angles ne doivent jamais être à arêtes vives, mais arrondis avec le plus grand rayon de courbure possible.
- ✓ *La disposition des anodes par rapport aux pièces* : le fait de raccourcir une anode et de la rendre plus courte que la cathode évite une trop grande concentration de lignes de courant à l'extrémité de la pièce.
- ✓ *La disposition des pièces* : elles doivent être disposées de telle sorte que les lignes de courant se répartissent le plus uniformément à leurs surfaces.

Un dépôt de chrome est qualifié d'acceptable dans le cas où il possède les caractéristiques suivantes :

- Brillance à la sortie du bain.
- Adhérence
- Dureté.
- Porosité minimale.

Les dépôts de chrome dur présentent comme caractéristiques importantes, outre bien sûr leur dureté, le fait qu'ils soient microfissurés, et qu'ils soient aussi le siège de contraintes résiduelles de traction

Les caractéristiques importantes des dépôts de chrome sont données par la figure II-2.

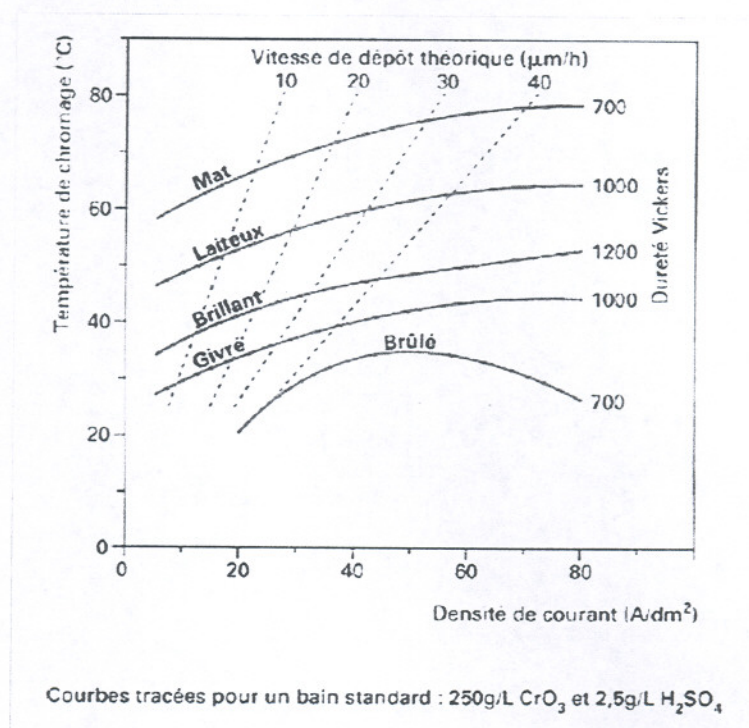


Figure II-2 Variation des caractéristiques avec les paramètres de chromage [17]

II.3 RESISTANCE A LA CORROSION DU CHROME DUR [18] :

La résistance à la corrosion du dépôt électrolytique de chrome dépend d'une part de la résistance à la corrosion du chrome-métal, d'autre part des caractéristiques même du dépôt : épaisseur, structure, ...etc.

Le dépôt de chrome résiste à un grand nombre d'agents chimiques et aux hautes températures. Cette résistance dépend d'abord des propriétés chimiques du métal déposé qui offre peu d'affinités pour les oxydants et les réducteurs.

Cette résistance est également fonction des qualités physiques et mécaniques du dépôt : homogénéité qui influe sur la porosité du dépôt limitant ainsi l'attaque possible du métal de base par action galvanique. Il est donc indispensable que le dépôt présente non seulement cette absence de porosité, mais également une bonne adhérence.

Le chrome est toujours passif, et il subit une activation lorsque les impuretés permettent le dégagement de l'hydrogène en dessous de la surface. S'il y a détérioration du revêtement ou même porosité, il se produira donc une oxydation locale provoquant l'éclatement de la couche de chrome, puis l'attaque de toute la surface, le substrat jouant le rôle d'électrode soluble.

Il en résulte que, pour que le dépôt de chrome dur assure une bonne protection anti-corrosion, celui-ci doit être :

- Le moins poreux possible,
- Suffisamment épais,
- D'une adhérence impeccable.