

9/90

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

----- 000 -----

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : *METALLURGIE*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*ETUDE DE LA TENACITE
ET DE
L'ECAILLEMENT D'UN DEPOT
ELECTROLYTIQUE DE CHROME*

PROPOSE PAR :

LA B.C.A

ETUDIE PAR :

M.OULD BABAALI

DIRIGE PAR :

N.MESRATI

PROMOTION : *JUIN 90*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

3/90

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

----- 000 -----

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT : *METALLURGIE*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*ETUDE DE LA TENACITE
ET DE
L'ECAILLEMENT D'UN DEPOT
ELECTROLYTIQUE DE CHROME*

PROPOSE PAR :

LA B.C.A

ETUDIE PAR :

M.OULD BABAALI

DIRIGE PAR :

N.MESRATI

PROMOTION : *JUIN 90*



**A MES TRES CHERS PARENTS
A MON FRERE ET A MES SOEURS
AUX HOMMES DE SCIENCES**

JE DEDIE CE MEMOIRE

M. OULD BARBAÏ

REMERCIEMENTS

***Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Galvanoplastie de la B.C.A en étroite collaboration avec les techniciens et ingénieurs; ainsi qu'au Laboratoire de Metallurgie de la C.V.I Rouiba.*

***Avec celui de notre école, ces trois laboratoires ont constitué les lieux de réalisation de ce modeste travail.*

***Je tiens au tout début à remercier Mr N. MESRATI mon enseignant et mon promoteur qui m'a fait l'honneur de diriger mon travail et qui a su me faire partager son expérience scientifique et son enthousiasme*

***Que tous les professeurs et enseignants du département métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique trouve ici l'expression de mes sincères gratitudee pour les efforts qui n'ont cessé de me prodiguer pour ma bonne formation.*

***Mes remerciements vont tout particulièrement à Mr BOURAHLA, Melle KERBOUB et Mr SEBBIHI tous ingénieurs de la B.C.A qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux et avec lesquels j'ai eu des discussions scientifiques fructueuses.*

***Je tiens également à remercier les responsables Mrs KOUADRIA, LAMRAOUI ainsi que les ingénieurs et techniciens Abdelkrim, Djamel et Rabah du laboratoire de la C.V.I qui m'ont beaucoup aidé à effectuer mes essais mécaniques.*

***J'exprime toute ma gratitude à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et en particulier à Melle CHERMAT.*

***Je ne voudrais pas laisser dans l'ombre tous mes amis avec lesquels et pendant trois années j'ai partagé des moments agréables.*

***J'allais oublier mon oncle Smail qui a sacrifié son temps pour l'impression de ce modeste mémoire.*

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 INTRODUCTION	3
CHAPITRE 2 REVETEMENT METALLIQUES PAR VOIE ELECTROLYTIQUE	5
2.1 INTRODUCTION	5
2.2 MECANISMES DE FORMATION DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES	5
2.2.1 TRANSPORT DE MASSE	6
2.2.2 TRANSFERT DE CHARGE ET INTEGRATION AU RESEAU CRISTALLIN	7
CHAPITRE 3 THEORIE DE LIAISON	9
3.1 ENERGIE DE COHESION	9
3.2 ENERGIE DE SURFACE	12
3.3 PROPRIETES DES SURFACES ET INTERFACES	13
3.4 ADHERENCE DU DEPÔT DE CHROME	15
3.5 NATURE DE L'ADHERENCE	15
3.6 ADHESION MOLECULAIRE	15
CHAPITRE 4 MECANISMES REACTIONNELS DU CHROMAGE	17
4.1 MECANISMES REACTIONNELS	17
4.2 TECHNIQUE DU CHROMAGE	19
4.2.1 PARAMETRES DE DEPOT ELECTROLYTIQUE DE CHROME	19
4.2.2 Propriétés et caractéristiques de la couche déposée	23
CHAPITRE 5 FROTTEMENT ET USURE	29
5.1 Usure adhésive	29
5.2 Usure Abrasive	30
5.3 Usure érosive	30
5.4 Usure par fatigue	30
5.4.1 Usure par fatigue dans le cas du roulement	31
5.4.2 Fissures et écailles	31
5.4.3 Changement de structure métallurgique	31
5.4.4 Déplacement des couches superficielles	31
5.5 Usure corrosive	32
CHAPITRE 6 INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT MECANIQUE SUR LA TENUE A LA CORROSION	35

CHAPITRE 7 REALISATION DES DEPÔTS DE CHROME ET DE NICKEL	47
7.1 MATERIAUX UTILISES	47
7.2 EQUIPEMENTS UTILISES	55
7.2.1 Une cuve à électrolyse	55
7.2.2 Redresseurs de courant	55
7.2.3 Chauffage	55
7.2.4 L'agitation	55
7.3 Préparation de surface	56
7.3.1 Polissage	56
7.3.2 dégraissage	56
7.3.3 Décapage	56
7.4 La Déposition	56
7.4.1 Les bains	56
7.4.2 Anodes	57
7.4.3 Température et densité de courant	57
7.5 VITESSE DE DEPOSITION	58
7.5.1 Détermination de l'épaisseur des dépôts	58
7.5.2 Variation de l'épaisseur en fonction du temps de traitement	61
CHAPITRE 8 QUALITE ET NATURE DE LA COUCHE DE CHROME	63
8.1 STRUCTURE DE LA COUCHE DE CHROME :	63
8.2 INTERPRETATION	65
8.3 DURETE DE LA COUCHE DE CHROME	65
8.3.1 RESULTATS D'ESSAI DE DURETE	66
8.4 INTERPRETATION	67
8.5 L'ADHERENCE DE LA COUCHE DE CHROME	67
8.5.1 MESURE DE L'ADHERENCE TANGENTIELLE PAR ESSAI DE TRACTION	67
8.5.2 Eprouvettes utilisées	67
8.5.3 Essai de traction	68
8.5.4 Résultats obtenus	68
8.6 Essais qualitatifs de contrôle de l'adhérence	74
8.6.1 OBSERVATION	74
8.6.2 Interprétations	74

CHAPITRE 9 ESSAI D'USURE	75
9.1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	75
9.2 CARACTERISTIQUES DE LA MACHINE D'USURE ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	75
9.3 Forme et dimensions des échantillons	77
9.4 charge	77
9.5 Température	77
9.6 Le débit de l'abrasif	77
9.7 Nature et caractéristiques de l'abrasif utilisé	77
9.8 Influence de la durée d'usure	78
9.8.1 Interprétation	81
9.9 Influence de la pression	81
9.9.1 Interprétation	84
9.10 Evolution de la dureté avec l'usure	84
9.10.1 Interprétation	87
9.11 Comportement structural du chrome dans l'usure	87
CHAPITRE 10 CONCLUSION	89



INTRODUCTION



CHAPITRE 1

INTRODUCTION

___ Un des procédés les plus importants de l'électro-déposition fonctionnelle est le chromage dur. Il est connu depuis longtemps, largement utilisé, mais aussi fréquemment appliqué de façon erronée. On ne peut pas dire que les principes de base de la technique de chromage dur soient universellement connus. Dans la mesure où plusieurs problèmes sont confrontés dans l'utilisation des pièces chromées dans l'industrie, en particulier les problèmes d'usure, d'écaillage et de mauvaise adhérence.

___ Les objectifs poursuivis avec le chromage dur ont quelque peu évolué avec les années. Bien entendu on applique toujours ce chromage comme protection contre l'usure, comme on le faisait dans les premiers temps. Mais on s'intéresse aussi maintenant à la question de corrosion.

___ Ce problème présente des aspects très divers, beaucoup plus nombreux que dans le chromage décoratif. Où l'on a affaire surtout à des influences atmosphériques, même si celles-ci sont très variées.

___ Il faut tenir compte dans bien des cas, non seulement des influences atmosphériques et mécaniques mais aussi d'autres effets complètement différents.

___ Nous donnerons dans ce travail l'exemple d'une virole d'impressions en cuivre chromé qui pendant l'impression doit avoir une bonne tenue à la corrosion et à l'usure.

___ Mais on a constaté assez souvent une usure prématurée du chrome et un écaillage local et parfois général du chrome sous l'effet des conditions "hydro-dynamiques" exceptionnelles et de l'action mécanique de la teinture d'impression et de la raclette sur la virole.

Notre travail consiste à étudier :

1. LA THEORIE DE LIAISON.
2. LE MECANISME DE DEPOSITION.
3. L'ADHERENCE DU CHROME SUR LE CUIVRE.
4. *L'USURE DE LA COUCHE DE CHROME.*
5. L'EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES APRES USURE.



PARTIE

THEORIQUE



CHAPITRE 2

REVETEMENT METALLIQUES PAR VOIE ELECTROLYTIQUE

2.1 INTRODUCTION

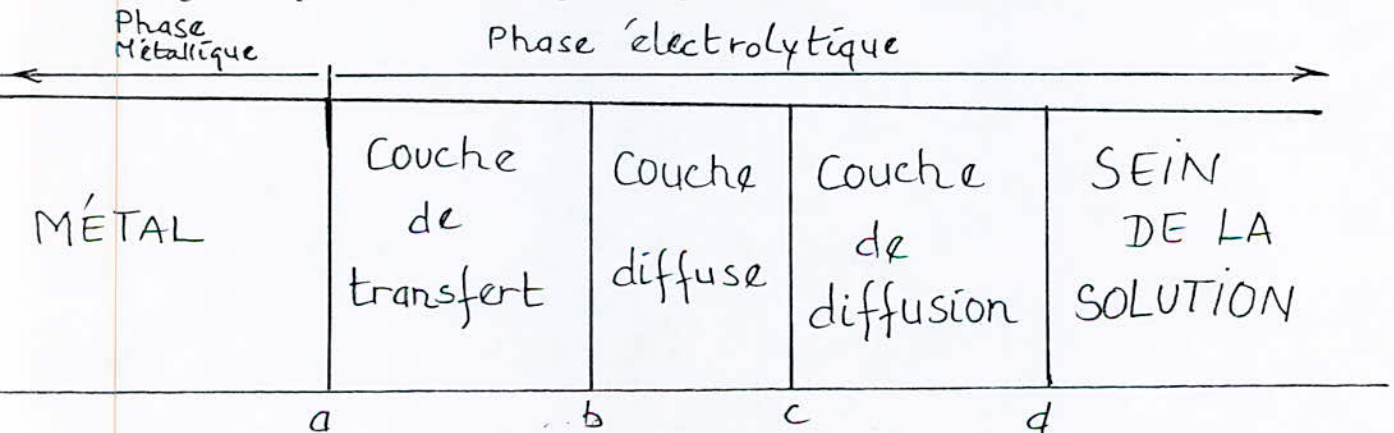
Les techniques qui consistent à obtenir par voie électrolytique, sur une surface conductrice ou rendue conductrice, un ou plusieurs revêtements métalliques, composés d'un ou plusieurs métaux relèvent de la galvanotéchnique. Ces opérations ont pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont :

- ** Résistance à la corrosion.
- ** Aspect (mat, semi brillant, brillant, satinée).
- ** Propriétés optiques.
- ** Résistance à l'usure, à la corrosion, au frottement.
- ** Dureté.

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

2.2 MECANISMES DE FORMATION DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES

La région interphase métal-solution peut se représenter selon le schéma suivant :



I. *ab*: Couche de transfert : couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent aux réactions d'électrodes.

II. *bc*: Couche diffuse: portion de solution électrolytique dans laquelle (tant à courant nul, qu'à courant non nul) il existe en tout point une densité de charge et des gradient de potentiel électrique et de potentiel chimique.

III. *cd*: Couche de diffusion : portion de la solution dans laquelle en présence de courant la composition est différente à celle de la phase II

___ Dans la zone *ac* ou couche double se reproduisent les phénomènes d'électrodes; dans la zone *cd* les phénomènes de diffusion.

...lors d'un dépôt électrolytique on distingue :

1. L'apport de l'ion hydraté, du sein de la solution jusqu'à l'électrode
2. Le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

___ Ces deux mécanismes difficilement dissociables et encore mal connus interviennent lorsque l'ion hydraté se trouve dans la zone *ac*.

2.2.1 TRANSPORT DE MASSE

Le transport de masse peut se faire suivant trois modes:

- **MIGRATION** : —Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes, placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champs électrique le déplacement des particules chargées sous l'influences de ce champ s'appelle la migration; Le mouvement de charge est équivalent à un courant *I*.
- **CONVECTION** : —La convection peut être forcée si une agitation est crée; elle peut être naturelle en raison de différences de densité et de température qui engendrent un mouvement de la solution le long de l'électrode. En galvanotéchnique, on favorise généralement le transport de masse par agitation.
- **DIFFUSION** :—La diffusion est due aux modifications de concentration au niveau de l'électrode en raison du passage du courant; lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de réaction électrochimique, la substance électroactive est consommée au fur et à mesure; Il en résulte une limitation de l'intensité.

6 REVETEMENT METALLIQUES PAR VOIE ELECTROLYTIQUE

2.2.2 TRANSFERT DE CHARGE ET INTEGRATION AU RESEAU CRISTALLIN

*** A) ANCIENNE THEORIE :

Lors d'un processus de décharge on considère les étapes suivantes :

1. Deshydratation de l'ion ou perte des molécules d'eau de solvatation.
2. Neutralisation de l'espèce ionique par saut d'un ou plusieurs électrons du métal suivant la réaction



3. Fixation de l'atome sur un centre actif et réunion d'un certain nombre de ces atomes pour construire un germe de cristallisation sans aucune structure et finalement à partir de ces germes, élaboration de l'édifice cristallin.

La formation cristalline d'un dépôt cathodique est le résultat de deux phénomènes

- Formation de germe.
- Grossissement cristallin de ces germes.

—si la vitesse de grossissement de ces germes est supérieure à leur vitesse de production, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de petits cristaux.

*** B) NOUVELLE THEORIE :

___ Les théories actuelles sur la formation des dépôts infirment le processus dit de neutralisation, il a en effet été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve, lors de cette réaction à plusieurs angstrômes du réseau cristallin. Au cours de transfert de charge. il ne se forme pas d'atomes à proprement parler.

___ En effet on schématise le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution suivante.



M: ne désigne peut-être pas un atome, on le désigne sous le nom d'adion; Par abréviation des ions adsorbés.

___ Dans la théorie actuelle on admet que les particules gardent un caractère ionique et forment un dipôle avec l'électron. Le transfert d'un ion de sa couche d'hydratation à un point de la surface métallique demande en effet d'autant plus d'énergie que dans le site où s'effectue le dépôt et encaissé, et malgré la grande stabilité d'une particule déposée dans un encaissement et sa grande cohésion avec les autres atomes, l'énergie dans le cas de transfert de charge sur une surface plane est plus faible.

___ A sa formation sur un site plan l'adion diffuse vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer l'imperfection peut-être une dislocation ou imperfection du réseau cristallin due à une maille incomplète.

CHAPITRE 3

THEORIE DE LIAISON

3.1 ENERGIE DE COHESION

___ L'utilisation conjointe de deux métaux quelconque est rendu très simple du fait des propriétés mécanique, électrique, thermique et des états de stabilité thermodynamique similaire.

___ Il n'est pas donc inutile de rappeler à chaque utilisation conjointe de matériaux, les propriétés de ces derniers induite par leurs structures et leurs énergies de liaison.

___ Si on compare les énergies réticulaires des atomes de deux métaux utilisés conjointement, on s'aperçoit que celle-ci sont étroitement liée aux propriétés physiques de ces métaux, à leur module d'élasticité, température de fusion etc ... Elles sont généralement très proches entre le substrat et le métal à déposer.

___ L'énergie de cohésion d'un solide U peut toujours s'exprimer par la somme de deux énergies quelque soit le type de liaison (Ionique, Covalente, Métallique) (fig 1 a)

- Energie de répulsion proportionnelle à $+\frac{1}{R^m}$
- Energie d'attraction proportionnelle à $-\frac{1}{R^n}$

et par conséquent :

$$U = \frac{A}{R^m} - \frac{B}{R^n} \dots (1)$$

ou

R : La distance entre deux atomes

A, B : Constantes

m, n : exposants reliés à la structure électronique des atomes de chaque réseaux.

___ On déduit de cette expression, la force agissante sur les atomes et qui est la dérivée du potentiel U . (Fig 1 b)

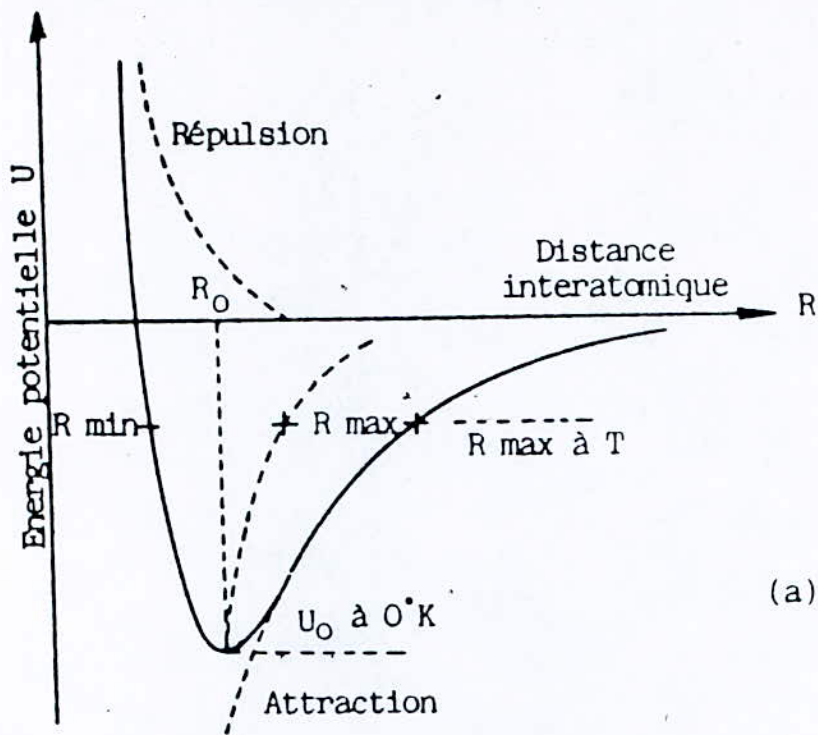
$$F = - \frac{dU}{dR} = \frac{nB}{R^{n+1}} - \frac{mA}{R^{m+1}} \dots (2)$$

— A l'équilibre à 0°k où l'énergie potentielle est minimale et la force F est nulle, on peut donc déterminer une distance interatomique moyenne.

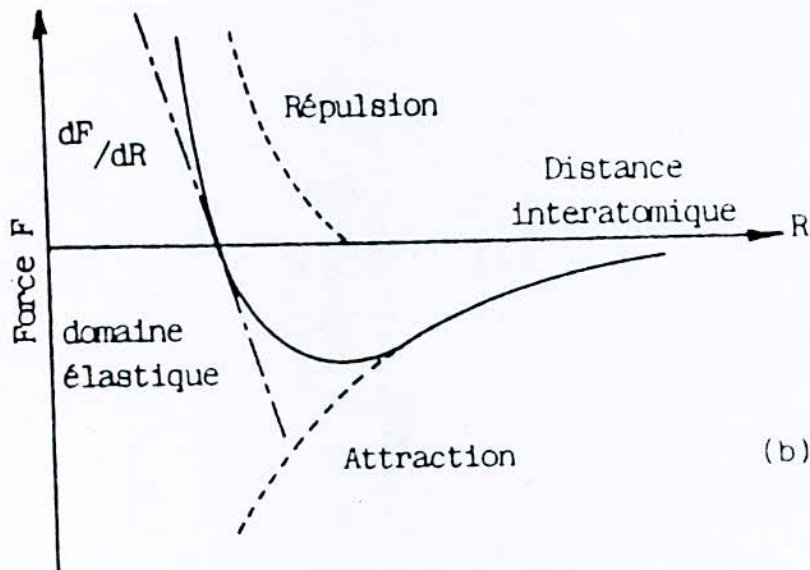
$$R = R_0 = \left(\frac{mA}{nB} \right)^{\frac{1}{n-m}} \dots (3)$$

— Cette distance correspond au minimum de la courbe d'énergie potentielle, on peut alors tirer de (1) & (2) la valeur du puit de potentiel

$$U_0 = \frac{B \left(\frac{n}{m} - 1 \right)}{R_0} \dots (4)$$



(a)



(b)

Figure 1 : Courbes de Condon Morse relatives à l'énergie (a) et la force (b) de liaison de deux atomes d'un solide

3.2 ENERGIE DE SURFACE

--- Une surface ou une interface est donc une discontinuité de la structure massive d'une phase condensée. A cause de ce défaut il apparait un excès d'énergie libre que l'on appelle énergie de surface, d'interface ou de joint de grains selon les cas.

--- L'existence même de cette grandeur suffit à elle seule pour comprendre qu'une liaison métal-métal puisse exister.

--- GIBBS (1878) définit l'énergie de surface ou d'interface comme étant l'enthalpie libre de formation de ce défaut; le terme tension de surface désignant la quantité de travail nécessaire pour l'étendre. Dans le cas des liquide, elle à la même unité que l'énergie de surface pour les solides (dyn/cm)

--- Pour les solides, ces grandeurs ne tendent à être égales qu'à une très haute température à proximité du point de fusion.

--- Pour les problèmes d'adhésion il est primordiale de connaitre ces énergies car les forces de liaisons au niveau de l'interface sont liées à elles par la relation de DUPRE:

$$E_a = \gamma_{m1} + \gamma_{m2} - \gamma(i) \dots \dots \dots (5)$$

où

γ_{m1} l'énergie de surface du métal 1

γ_{m2} l'énergie de surface du métal 2

$\gamma(i)$ l'énergie d'interface entre le métal 1 et et le metal 2

--- Cependant il n'y aura formation d'interface i que si son énergie spécifique est plus faible que la somme des énergies de surfaces.

$$\gamma(i) \leq \gamma_{m1} + \gamma_{m2} \dots \dots \dots (6)$$

--- D'après la relation (5) il est claire que pour avoir une liaison métal-métal forte, on aura interet à minimiser $\gamma(i)$ et inversement.

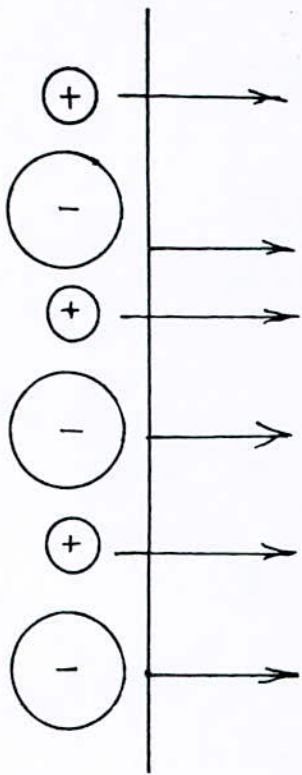
3.3 PROPRIETES DES SURFACES ET INTERFACES

__La composition et la structure d'une surface dépendant fortement de son passé thermique et mécanique; une surface fraîchement créée possède une réactivité importante qu'elle perd au cours du temps, car sa configuration s'adapte afin de minimiser l'excès d'énergie, et de rendre le bilan total le plus faible possible.

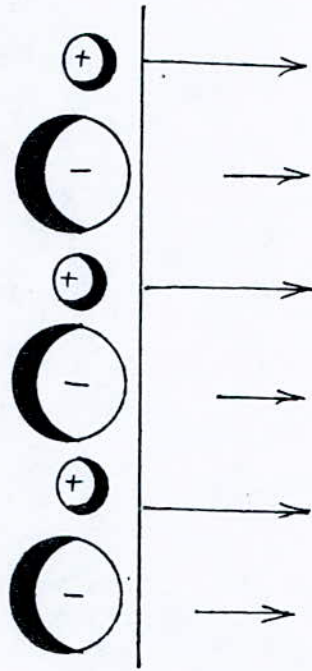
__Ceci est réalisé par migration, (adsorptions d'atomes) ce réarrangement peut-être décrit comme un changement structural de la surface. Les champs anioniques et cationiques égaux au départ (fig 2a) se modifient sous l'effet de la polarisation (fig 2b) et conduisent à une diminution du champs positifs après relaxation (fig 2c).

—La surface est donc constituée d'un film de dipôles orientés dont la partie négatives est dirigée vers l'extérieur du solide.

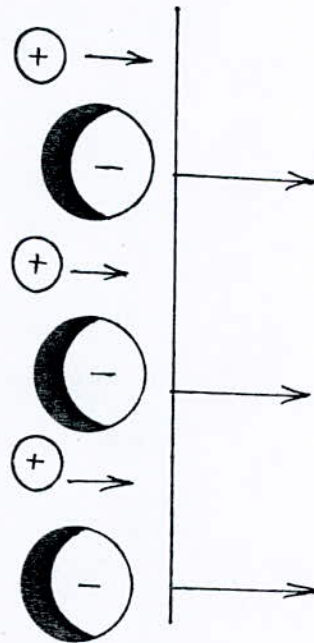
—Il est donc clair que les liaisons insaturées vont rendre la surface hautement réactive.



a) surface théorique



b) surface polarisée



c) Surface Réarrangée

FIG -2- Rearrangement ionique des surfaces.

3.4 ADHERENCE DU DEPÔT DE CHROME

__L'adhérence des dépôts de chrome dur a une nature particulière, de fait qu'elle est d'ordre moléculaire et que les opérations de chromage ont lieu à froid .

__Il y a ainsi indépendance entre le métal de base et la couche de chrome. Divers avantages en résultent pour les applications industrielles et notamment la faculté de récupérer plusieurs fois les pièces usées ou sous-côtées d'usinage.

3.5 NATURE DE L'ADHERENCE

__L'adhérence du dépôt de chrome dépend essentiellement de la nature du métal de base et de ses qualités de surface: qualité d'ordre géométrique et adaptation judicieuse au décapage par attaque anodique dit aussi anodisation.

__L'adhérence est effectivement d'ordre moléculaire et réside dans la continuité et la régularité du réseau cristalin du métal de base et du chrome lui même. Elle est ainsi d'autant meilleure que la surface du métal-support est plus saine, voire même plus lisse. Toutes opérations tendant à ménager des rugosités dans le but d'assurer un meilleur accrochage du chrome est en général superflue.

__Sur une surface finement usinée ou rectifiée, on obtient une excellente adhérence, elle est de même que sur la surface ayant un degré de polissage très poussé allant jusqu'au superfin.

__Ce caractère d'adhérence provient du fait que le dépôt est réalisé pratiquement à froid. Donc il n'ya ni déformation mécanique, ni modification structurale du métal de base; la liaison ne peut-être donc que d'ordre moléculaire.

3.6 ADHESION MOLECULAIRE

__On a vu que les surfaces possèdent des sites cristallographiques où la valence des anions n'était pas respectée. Ces défaut se neutralisent par adsorption de molécules étrangères à la surface qui forme un film. Si ce film est détruit avant d'effectuer le dépôt, ces sites peuvent être occupés par des atomes de la surface du métal à déposer. L'interaction est très importante; Elle conduit à une liaison chimique très forte; Quant à la liaison sur les sites non actifs est de type VAN DER WAALS, elle est plus faible.

__L'énergie interfaciale décroît avec la diminution de la désorientation des interfaces, on a pu vérifier ceci grace a l'énergie de rupture qui est directement liée à l'énergie interfaciale.

__D'après la relation (5) on a donc intérêt à diminuer la désorientation des interfaces pour assurer une liaison excellente .

CHAPITRE 4

MECANISMES REACTIONNELS DU CHROMAGE

___ Les dépôts de chrome s'effectuent à partir de solutions acides de chromates, ou de sels chromiques et chomeux.

___ On peut envisager deux groupes de théories; celles qui expliquent la déposition directe du chrome hexavalent en chrome métallique, et celles qui supposent des réductions successives par divers états de chrome trivalent, ect...

a. Dépôt à partir du chrome trivalent.

Le dépôt de chrome métallique directement de l'état hexavalent est impossible. Le dépôt ne peut s'effectuer qu'à partir du chrome trivalent, ce dernier se forme par action d'acide sulfurique présent dans le bain, sur l'hydrate chromique produit à la cathode par réduction de l'acide chromique. Par suite le chrome divalent est réduit partiellement à l'état de chrome trivalent qui se décharge à la cathode pour donner du chrome métallique.

b. réductions successives.

Il se produit une succession de réductions et d'oxydations entre acide chromique, oxyde chromique et le chrome métallique.

4.1 MECANISMES REACTIONNELS

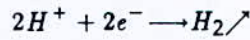
___ Le dépôt de chrome s'accompagne d'un important dégagement d'hydrogène du fait de l'acidité et de la faible surtension d'hydrogène sur le chrome.

___ L'électrolyte est une solution de trioxyde de chrome CrO_3 donnant l'acide chromique H_2CrO_4 selon les réactions.



a. A la cathode

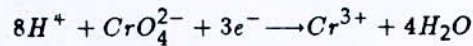
*** Dégagement d'hydrogène



*** Dépôt de chrome Métallique

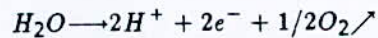


*** Réduction du chrome hexavalent



b. A l'anode (considérée comme insoluble)

*** Dégagement d'oxygène



*** Réoxydation du chrome trivalent

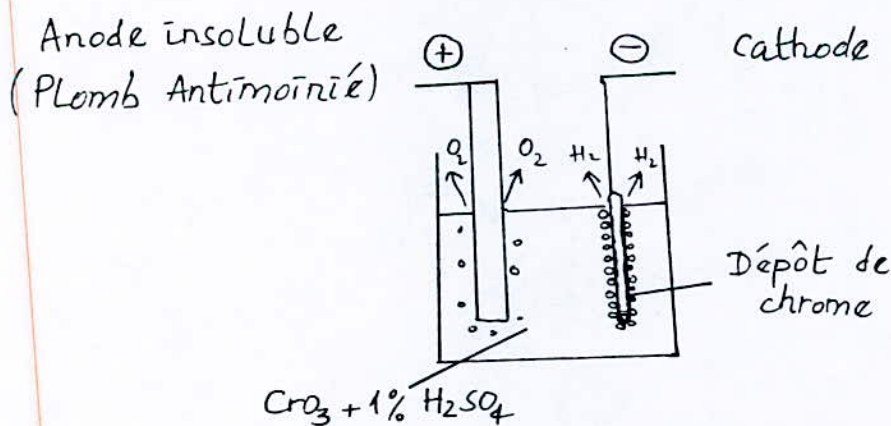
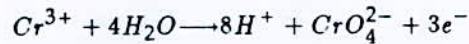


FIG -3- Schema de principe de l'électrolyte d'un bain de chromage.

4.2 TECHNIQUE DU CHROMAGE

4.2.1 PARAMETRES DE DEPOT ELECTROLYDIQUE DE CHROME

les paramètres de dépôt électrolytique de chrome sont :

- -La densité de courant
- -La température de bain
- -La concentration du bain
- -La teneur du bain en H_2SO_4

---La détermination de ces facteurs est en fonction des qualités que doit posséder le dépôt de chrome
dépôt adhérent, d'aspect brillant et de grande dureté.

Le graphe de la fig (4). détermine approximativement pour un bain classique de 250g/l de CrO_3 ; 2,5g/l de H_2SO_4 , les valeurs correspondantes de la température, de la densité de courant, de la vitesse de déposition de la dureté des dépôts et de leurs aspects.

Vitesse de déposition théorique (microns/h.

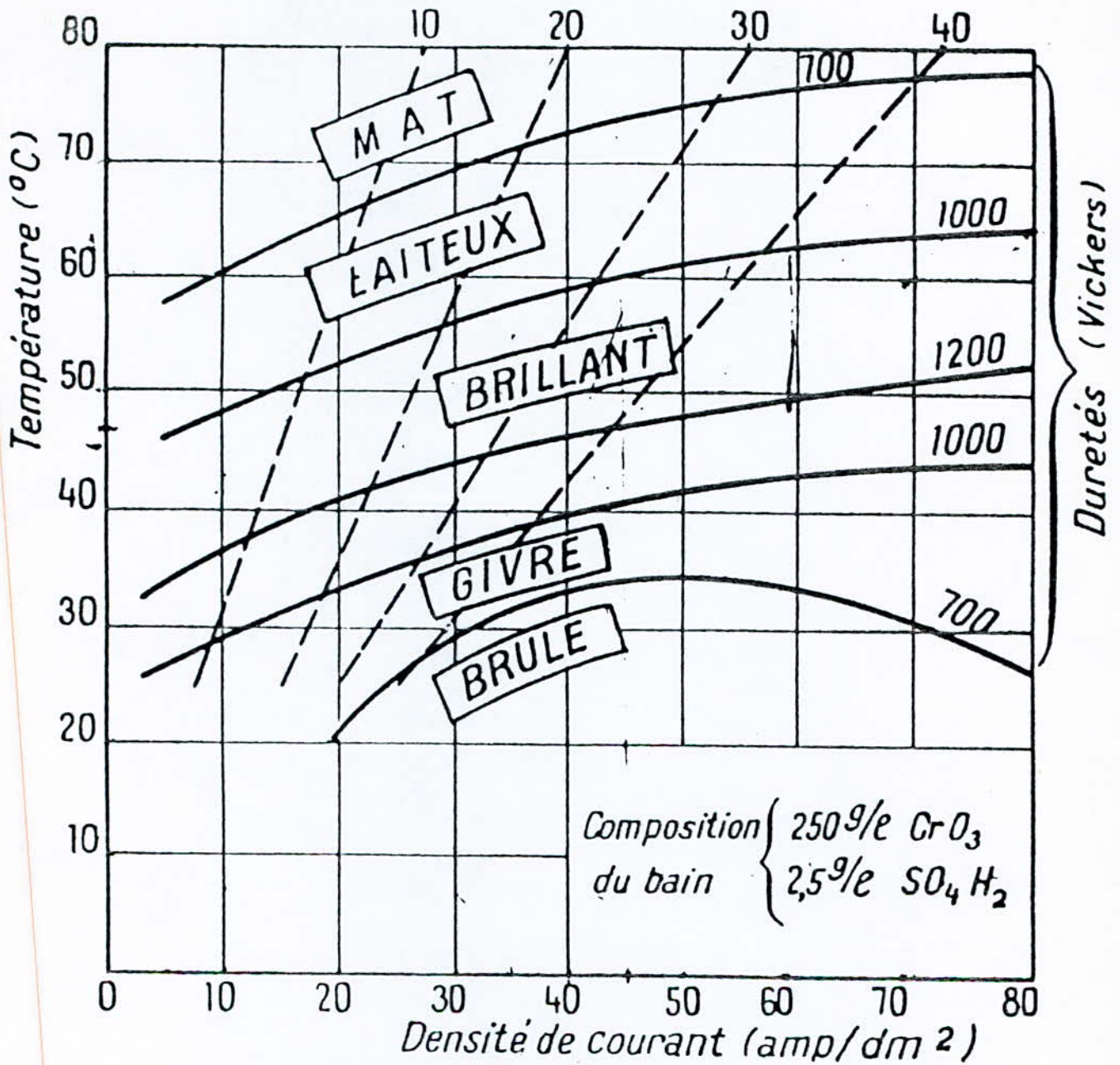


FIG -4- Graphe reliant les principaux facteurs du chromage aux propriétés des dépôts.

A - Composition du bain de chromage

La composition standard du bain de chromage est :

- 250g/l CrO_3
- 2,5g/l H_2SO_4

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

de 150g/l—400g/l de CrO_3

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

B - Densité de courant

___ On fixe à priori la densité de courant et la température en fonction des caractéristiques du bain, des qualités recherchées pour le dépôt et des caractéristiques de la pièce à chromer par exemple :

Pour les pistons, arbres, cylindres, avec bonne résistance à l'usure et grande tenacité du dépôt ayant une surface d'aspect brillant, les conditions de chromage sont les suivantes :

-densité de courant : 35 - 55 A/dm^2

-température : 65 + 2 °c (Voir Figure 5)

Le tableau suivant nous résume les paramètres d'électrolyse.

Tableau 1- Déposition en chromage dur

Vitesses théoriques de dépositions en microns/heure

pour un bain de concentration: $\left\{ \begin{array}{l} 250 \text{ g/l } \text{CrO}_3 \\ 2,5 \text{ g/l } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$

Pour une augmentation de 100 g/l de CrO_3
diminuer les nombres du Tableau de 5 microns/heure

Température (°C)	70				11	15	20	23	27	30	34	37	40	45	50	55
	65			8	12	17	22	25	29	33	37	40	45	50	56	62
	60			10	14	19	24	27	32	36	40	49	50	55	60	66
	55			12	16	21	26	30	35	39	44	50	58	62	66	72
	50		8	14	19	23	28	33	38	43	50	58	62	70	73	78
	45		10	16	22	27	32	38	44	50	56	65	68	75		
	40		12	18	24	30	37	42	50	60	64					
	35	8	14	22	28	35	42	50								
	30	10	18	25	32	42	50									
	25	12	20	30	38	50										
	20															
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75

densité de courant (amp/dm²)

C - Calcul de l'intensité du courant

___ 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 :

$$I = D \times S \dots \dots \dots (7)$$

où :

I en ampères

D en ampères/dm²

S en dm.²

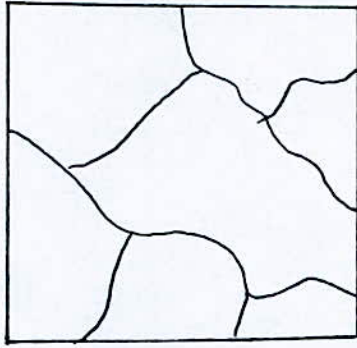
4.2.2 Propriétés et caractéristiques de la couche déposée

___ Même à faible épaisseur de 0,5 à 1 μm , le dépôt de chrome se fissure car les tensions internes du dépôt qui sont de l'ordre de 100 MPa sont supérieures à la tenacité du chrome qui est elle de 14-15 MPa.

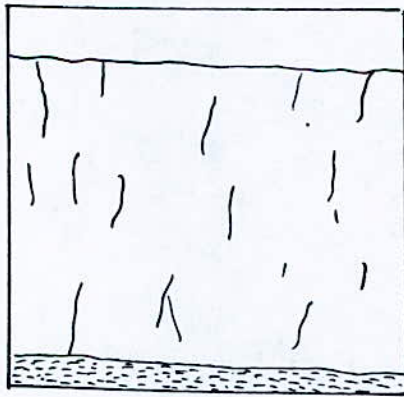
___ L'examen au microscope montre ainsi des réseaux de fissures caractéristiques qui se superposent sans continuité au fur et à mesure de l'accroissement du dépôt. fig (5)

___ La dureté et la résistance à l'usure sont deux propriétés essentielles du chrome déposé, des dépôts de dureté intermédiaire 750 - 800 Hv donneraient la meilleure résistance à l'usure.

___ Le faible coefficient de frottement du chrome électrolytique permet de très nombreux usages mécaniques



a) fissuration en surface révélée par anodisation
(grossissement 250)



b) Coupe micrographique : Vue en coupe
(grossissement 400)

FIG -5- Structure d'un dépôt de chrome standard.

A - TENSIONS INTERNES

___ Les tensions internes du dépôt de chrome ne sont pas à proprement parler une propriété physique de ces dépôts.

___ la cause des tensions internes est assez controversée et il est difficile d'en justifier une cause unique telle l'occlusion d'hydrogène. Il est vraisemblable que plusieurs phénomènes interviennent; concernant notamment la formation des cristaux : changement de réseau cristalin, variations dimensionnelles des cristaux, formation de combinaison chimique dans le dépôt

B - TENSION INTERNE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DU DÉPÔT DE CHROME

___ Les Tensions internes de traction croissent très rapidement dès le début de la déposition du chrome; elles passent par un maximum dans une zone d'épaisseur allant de 1-5 microns, puis elles décroissent pour atteindre une valeur constante aux environs de 50 microns - voir fig (7)

C - CORRELATION ENTRE LES TENSIONS INTERNES ET LES FISSURES

___ Les tensions internes des dépôts sont en relation directe avec leur état plus ou moins fissuré. Les dépôts à fortes tensions sont peu fissurés; tandis que les dépôts à faibles tensions voire même à tensions négatives (compression) sont très fissurés cette corrélation est mise en évidence dans le tableau :

Tableau 2- Correlation entre les tensions internes et les fissures.

Bain de chromage	Conditions d'électrolyse		Tensions internes (kg/cm ²) pour une épaisseur de 50 microns	Fissures Nombre de fissures par 25 mm de longueur
	Température	Densité de courant		
(Cr 110) CrO ₃ 180 g/l.....	43°C	16 A/dm ²	- 1 200	3 500
(Cr 110) CrO ₃ 225 g/l.....	54°C	32 —	- 210	1 300
Chrom. classique.	43°C	16 —	+ 210	1 200
Chrom. classique.	54°C	32 —	- 2 800	400
Chrom. classique.	66°C	46 —	+ 3 290	50
(Cr 110) CrO ₃ 315 g/l.....	60°C	48 —	+ 4 200	22

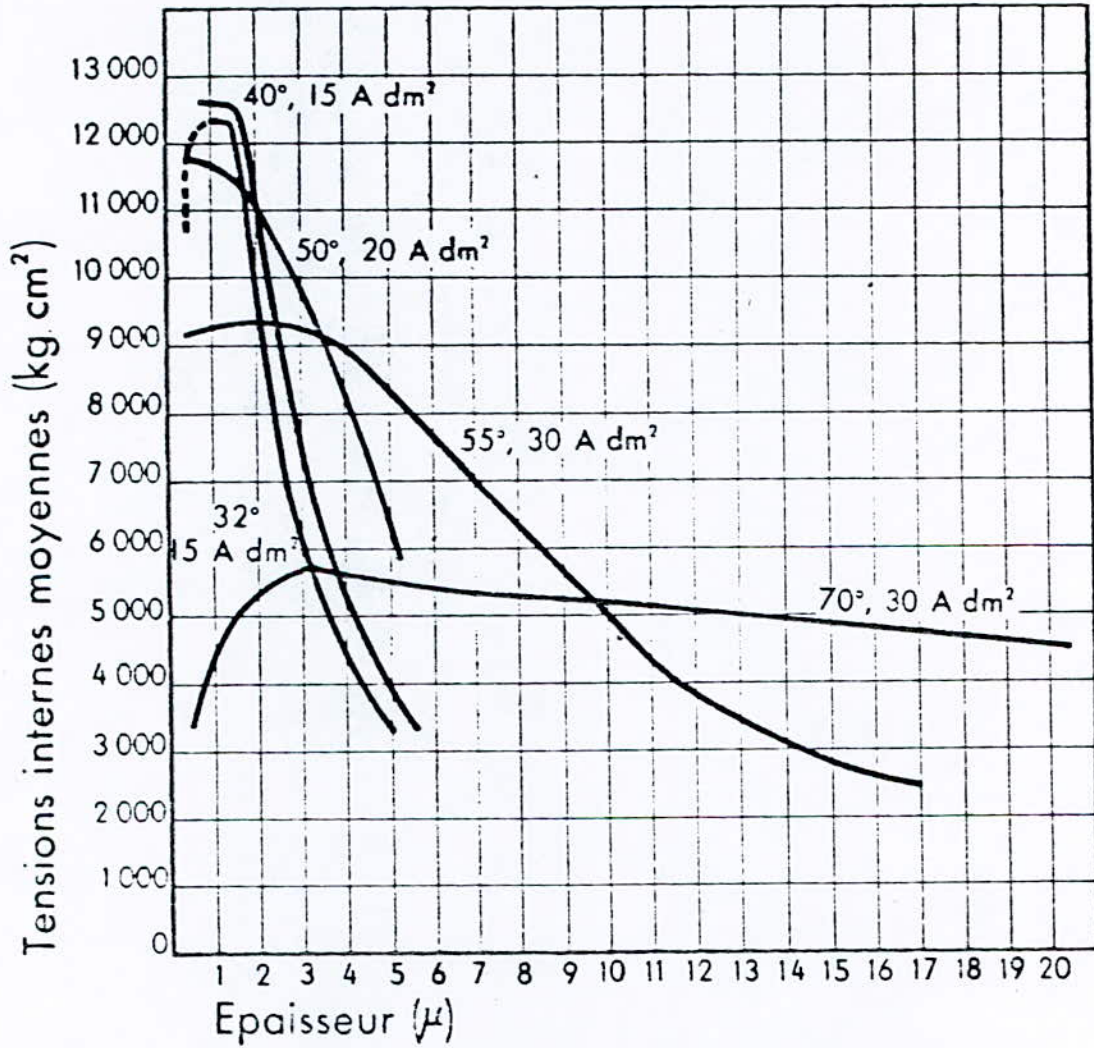


FIG. 6. Tensions internes moyennes en fonction de l'épaisseur pour diverses températures et densités de courant en bain de chromage classique.

CHAPITRE 5

FROTTEMENT ET USURE

1-INTRODUCTION

--Quelle que soit la perfection des polishes et la nature du dépôt il existe toujours une échelle suffisamment petite où les défauts deviennent mesurables; à cette échelle, on constate que :

--Les surfaces concrètes d'une pièce n'ont plus qu'un lointain rapport avec la géométrie prévue.

--la répartition des charges se fait qu'en quelques points seulement de la surface portante.

--La température augmente considérablement et engendre instantanément des phénomènes physiques (fusion, diffusion, trempe), des phénomènes chimiques. (solutions solides, formations de composés ioniques, oxydation), des transformations allotropiques (soudure, des arrachements, un concassage de la structure cristalline aboutissant quasiment à un état amorphe de l'épiderme).

2-MECANISMES D'USURE

5.1 Usure adhésive

--La manifestation première de l'usure adhésive est le transfert du matériau des pièces frottantes sur la surface du corps antagoniste.

--Les surfaces des corps réels comportent des aspérités dont les dimensions sont très grandes si on les compare à la maille atomique. Ces aspérités existent quelque soit le soin apporté à la préparation des surfaces.

-- Le contact des deux corps s'établit par l'intermédiaire de ces aspérités, et l'aire réelle de contact n'est donc qu'une faible partie de l'aire apparente. Certains aspérités sont en déformation plastique sous une pression de contact égale à la dureté du métal le plus mou. Le rapprochement des atomes de chacun des corps métalliques est suffisant pour donner naissance à des jonctions métalliques.

5.2 Usure Abrasive

-- L'usure abrasive est défini comme étant l'usure par déplacement de matières, produit par des particules dure. Les particuls dures peuvent se trouver entre les deux surfaces en mouvement relatif ou être encastrées dans l'une des surfaces.

-- L'usure abrasive se manifeste par des polissages; des arrachement de copeaux. Les conditions principales d'obtention de l'abrasion son :

-- Les particules abrasives doivent-être plus dures que les surfaces abrasées.

-- les particules doivent avoir des coins ou des angles aigus et être convenablement orientée.

5.3 Usure érosive

-- L'usure par érosion est définit comme étant la perte de matière d'une surface solide, due à un fluide en mouvement relatif contenant des particules solides.

-- l'usure par érosion se manifeste sur les matériaux fragiles par des écailles et des fissures et sur les matériaux ductils par des piqûres, des polissages, des rayures et des copeaux.

5.4 Usure par fatigue

-- Des charges trop fortes peuvent détériorer les surfaces. On peut observer des déformations plastiques sur les métaux ductiles et des cassures sur les matériaux fragiles. Dans le cas du roulement l'effet des contraintes peut se faire sentir après plusieurs millions de passages - On considère l'usure pendant le glissement comme la conséquence d'un phénomène de fatigue des couche superficielles.

5.4.1 Usure par fatigue dans le cas du roulement

--les phénomènes de fatigue dans le cas du roulements se manifestent par des fissures, des écailles, des changement de structure métalliques et des déplacements des couches superficielles.

5.4.2 Fissures et écailles

--Lors du roulement sous forte charge, des fissures profondes se propagent et rejoignent la surface, soit obliquement, soit perpendiculairement.

--En se propageant, les fissures donnent naissance à de particules d'usure appelées écailles. Les écailles ont des formes et des dimensions égales ou voisines à celles de l'aire de contact.

--On admet que les fissures prennent naissance dans les régions où la contrainte hertzienne de cisaillement est la plus forte.

5.4.3 Changement de structure métallurgique

--Sous forte charge, il se produit des modifications structurales dans la zone située en dessous du chemin de roulement.

5.4.4 Déplacement des couches superficielles

--Dans le cas de roulement sous forte charge de deux cylindres métalliques l'un contre l'autre, les couches superficielles des cylindres ont tendance à se déplacer en avant par rapport à la rotation des rayon OM sur la base du cylindre, ce rayon se courbe lors du roulement dans le sens indiqué sur la figure(7)

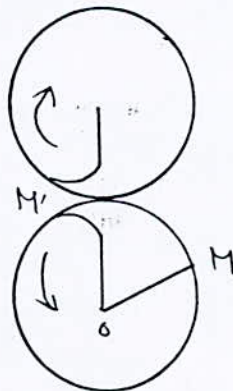


FIG -7- Déplacement des couches superficielles dans le cas de roulement sans glissement.

5.5 Usure corrosive

__ Elle se définit comme un processus d'usure dominé par une réaction chimique ou électrochimique avec le milieu environnant.

__ Cette forme d'usure, est en général modérée. Elle peut cependant devenir très prononcée surtout aux températures élevées ou des atmosphères humides.

__ Dans certains cas il y a d'abord une réaction chimique, suivie d'un enlèvement des produits de corrosion par une action mécanique. Le processus comprend donc deux stades distincts :

1. Il se produit une corrosion des surfaces métalliques selon le processus classique de corrosion fig(8).
2. Le film de matériau corrodé est enlevé lors du mouvement relatif des pièces en contact, le matériau sous-jacent est mis à nu et le processus recommence. Selon la nature du film superficiel on peut schématiquement prévoir deux types de destructions :
 - a. Si le film superficiel est fragile, c'est le cas de nombreux oxydes, il est enlevé par plaque dès que son épaisseur dépasse une certaine valeur critique. Le taux d'usure est important fig (9a)
 - b. Si le film superficiel est ductile, c'est le cas de certains sulfures le cisaillement se produira dans l'épaisseur du film fig (9b) et le taux d'usure sera faible.

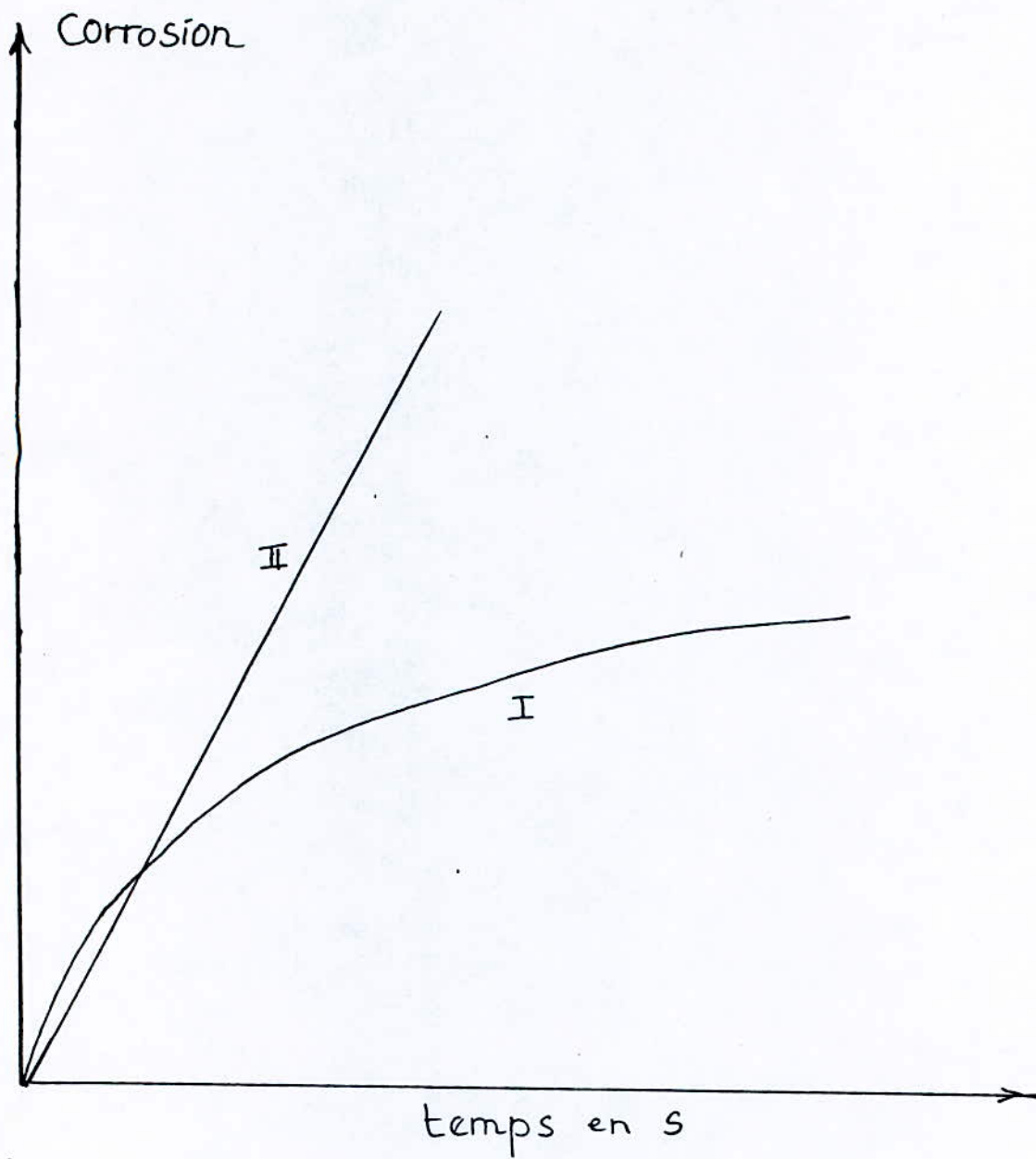
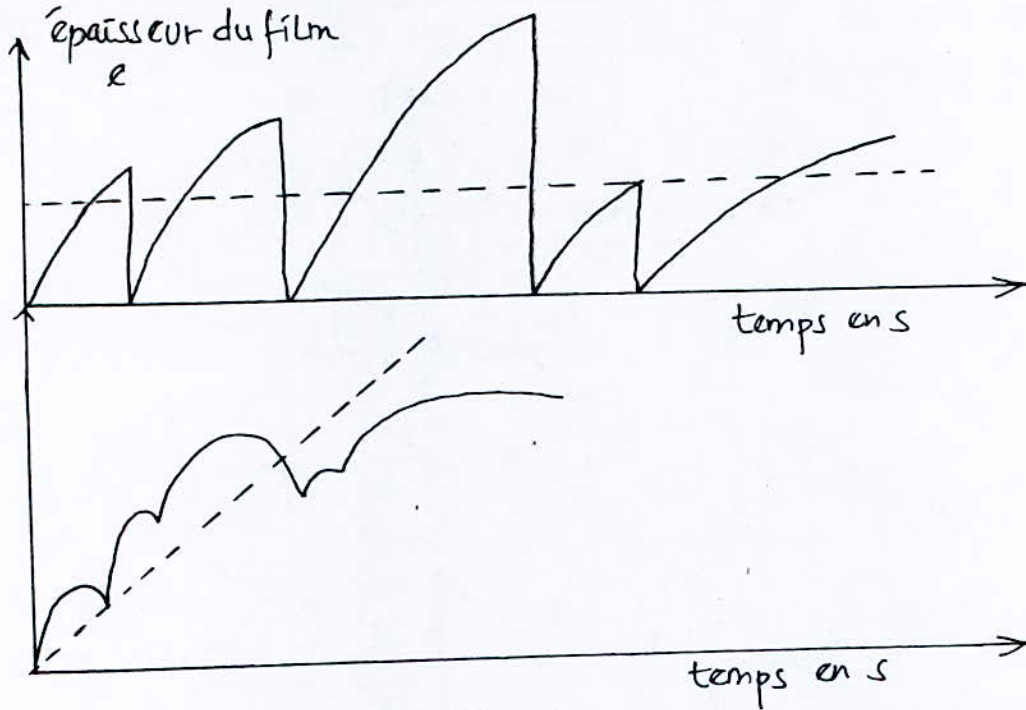


FIG 8.

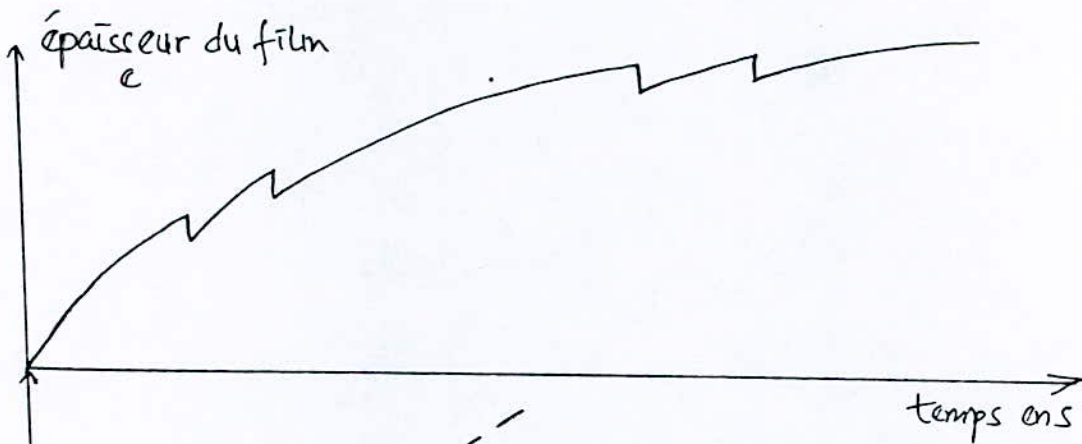
I : Quand il se forme un film protecteur

II : Quand le film produit par la corrosion ne protège pas la surface.

FIG -9- Film ductile, et fragile



a) Film Fragile



b) Film ductile , temps en s

CHAPITRE 6

INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT MECANIQUE SUR LA TENUE A LA CORROSION

1. INTRODUCTION

___ Les phénomènes de corrosions des métaux en présence d'un électrolyte (corrosion électrochimique) peuvent se manifester sous des formes multiples et notamment se présenter comme une dégradation locale. La présence d'un effort mécanique a tendance à aggraver la ruine du matériau et peut même provoquer une rupture à la suite d'une fissuration déclenchée dans ces conditions. Dans ce cas la seule connaissance des caractéristiques mécaniques conventionnelles du matériau est insuffisante pour prédire un tel comportement : la rupture peut se produire en dessous des limites élastiques du matériau.

___ Réciproquement dans la plupart des cas, le métal est dans des conditions telles que, théoriquement, il n'est pas soumis à une attaque possible par le milieu : il n'est pas actif.

___ Il convient donc d'aborder les problèmes posés avec une approche pluridisciplinaire où tous les paramètres doivent être pris en considération, qu'ils soient thermodynamiques (condition d'équilibre du couple matériau-milieu), mécaniques (action des contraintes, ruptures, fissuration), chimiques (composition du milieu), ou métallurgiques (structure du matériau état de surface).

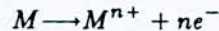
2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

__ Un métal plongé dans un électrolyte donné constitue au sens thermodynamique une électrode. Dans ces conditions, le système adopte spontanément un certain potentiel appelé potentiel d'électrode. Ce potentiel dépend :

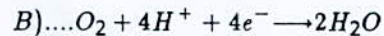
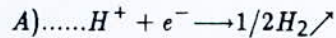
- De la nature du métal.
- De l'activité des espèces chimiques en présence (liées à la concentration des ions en solution).
- De la température.

2.1 Diagramme de POURBAIX

___ Pour que la corrosion se produise, il doit y avoir passage du métal à l'état ionisé (donc oxydation du métal) :



___ Cette réaction n'est possible que si une autre réaction a lieu, la réduction qui est considérée comme le moteur de la corrosion. Elle peut-être écrite sous trois formes différentes :



___ Dans ce cas, on constitue une pile dont le métal subissant la corrosion se trouve être l'anode. L'équilibre du couple rédox correspondant est donc soumis à la loi de NERSNT, qui s'écrit d'une façon générale.

$$E - E_{ref} = \frac{\sum \nu_i \mu_i}{nf} + \frac{\mu_e^0}{f} + \frac{RT}{nf} \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} \dots (8)$$

ν_i : est le coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans l'équation globale, d'oxydo-réduction.

μ_i : Le potentiel chimique standard de cette espèce i .

μ_e^0 : Le potentiel chimique standard des électrons.

a_i : L'activité de cette espèce i .

T : Température absolue.

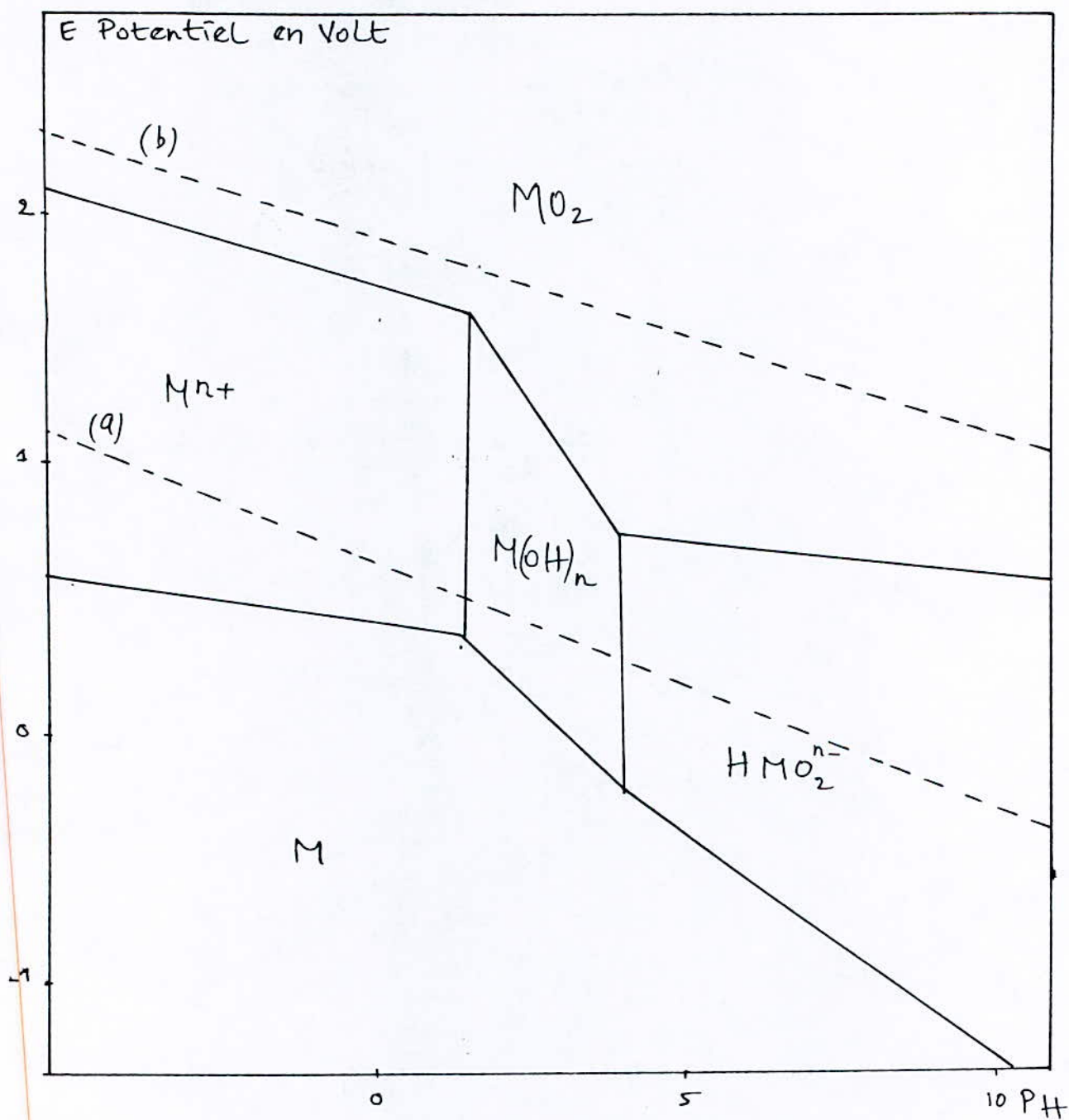
n : Nombre d'électrons échangés.

R : La constante de gaz parfait.

F : La constante de FARADAY.

___ Si on porte sur un diagramme ayant pour chaque axe le PH et le potentiel les domaines de stabilité de l'espèce majoritaire, on construit un diagramme de POURBAIX du type :

FIG -10- Diagramme de POURBAIX.



2.2 Immunité, activité, passivation

___ Si l'on se réfère au diagramme de POURBAIX on peut définir les caractéristiques correspondant à l'état d'équilibre du système dans l'eau :

- S'il apparaît un domaine commun à la stabilité du métal M et à celle de l'eau, dans ces conditions, le métal est sans réaction : il y a IMMUNITÉ du métal dans l'eau.
- Si entre les droites (a) et (b), on fait apparaître des domaines où les formes stables sont des oxydes ou des hydroxydes, on parle de PASSIVATION THERMODYNAMIQUE.
- Si on trouve des domaines où se trouvent des états ionisés, le métal passe en solution, et dans ce cas il y a ACTIVITÉ.

2.3 La passivité et la piqûration

___ La passivité est le phénomène, qui aboutit à la formation d'une couche passive, protectrice à l'interface métal-milieu, cette couche peut-être détruite lorsque la polarisation augmente.

___ Si la couche passive se détruit localement la surface est alors ponctuellement dépassivée.

___ Lorsque une cavité existe (cas d'une piqûre) le potentiel diminue de telle sorte que la couche passe de l'état passif à l'état actif, provoquant ainsi une corrosion. Pour faire cesser cette corrosion, le potentiel doit descendre en dessous d'une valeur appelée potentiel de protection. Donc lorsque une piqûre est formée les conditions locales du potentiel sont modifiées. Il se peut que même si les conditions générales correspondant à l'existence d'une passivation, une corrosion puisse se propager à partir d'une piqûre.

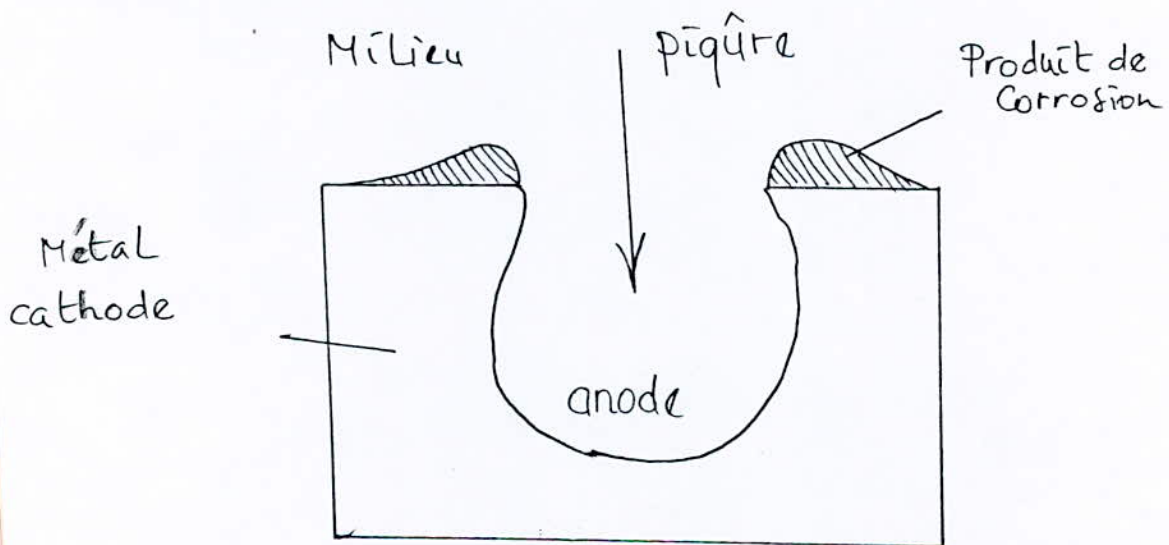


FIG -11- Piqûration.

2.4 La dépassivation

La corrosion localisée suppose donc une dépassivation. Cette dépassivation peut avoir des origines chimiques, métallurgiques ou mécaniques. Prenons comme exemple les dépassivations chimiques et mécaniques

a. **DEPASSIVATION CHIMIQUE

La couche passive formée est généralement de faible épaisseur. Cette couche est déstabilisée par la présence d'ions agressifs qui viennent s'adsorber, en certains points, provoquant en ces endroits une agressivité accrue.

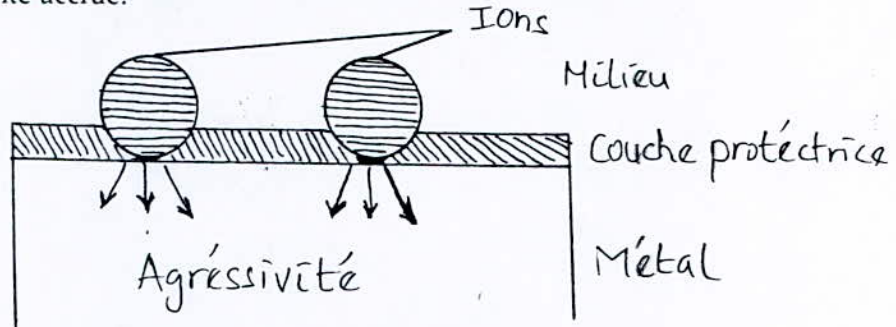


FIG -12- Dépassivation chimique.

b. **DEPASSIVATION MECANIQUE

- Actions des contraintes :

Une contrainte provoquant une déformation, fait migrer les dislocations à l'intérieur d'un grain du métal. Ces dislocations se propagent suivant des plans de glissement qui sont ainsi activés puis débouchent aux joints des grains et à la surface du matériau où elles provoquent des marches microscopiques. Ce sont ces marches qui sont la manifestation de la déformation plastique.

Lorsqu'une dislocation débouche en surface elle provoque la rupture locale de la couche passive et met à nu une nouvelle surface soumise à l'action du milieu

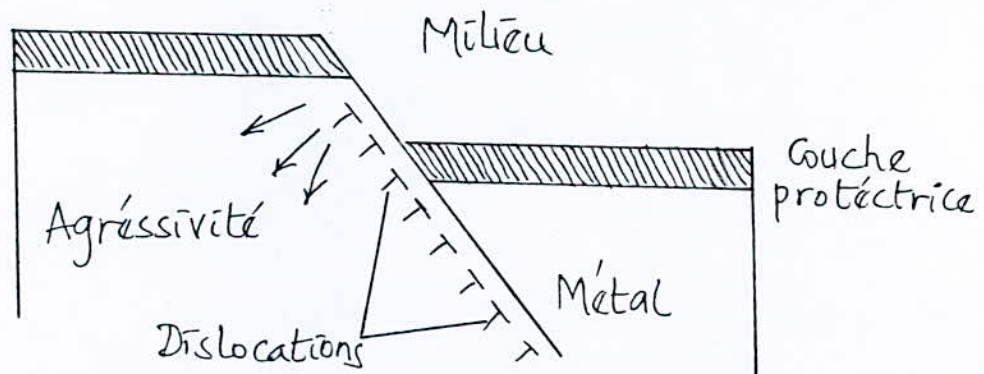


FIG -13- Dépassivation mécanique par émergence de dislocation.

2.5 La fissuration

___Lorsqu'une piqûre, une cavité, une crevasse se forment, la présence d'un effort mécanique peut conduire à un " effet d'entaille " favorisant ensuite la propagation des fissures.

___Si les contraintes sont en régime stationnaire, on parle de corrosion sous contraintes.

3- LA CORROSION SOUS CONTRAINTES

3.1 DEFINITION

__Phénomène de corrosion localisée dû à l'action simultanée de contraintes mécaniques et d'un environnement corrosif, et conduisant à la formation de fissures.

3.2 CARACTERES

__Ce phénomène à un caractère synergique : c'est l'action conjointe des deux paramètres qui provoque plus de dégâts que l'action additionnée de l'environnement et de contraintes.

__La contrainte peut être appliquée de l'extérieur ou provenir de la pièce elle même (contraintes résiduelles).

3.3 MECANISMES

a. STADE DE L'AMORÇAGE :

- - LES HÉTÉROGÉNÉITÉS: Les potentiels différents de dissolution conduisent à des effets de piles susceptibles d'engendrer une dissolution locale en surface, site possible de l'amorçage d'une fissure.

- - LA DÉFORMATION PLASTIQUE : fait apparaître des marches à la surface qui sont dûes à l'émergence des lignes de dislocations le long des plans de glissement. A cet endroit, les couches de passivations sont rompues et une surface neuve est mise à nu. Cette surface tend à se répassiver. Il y a alors compétition entre trois facteurs :

- ** La vitesse de formation des marches

- ** La vitesse de répassivation du matériau. (Si la vitesse de répassivation est grande on observera pas de corrosion sous contraintes).

- ** La vitesse de dissolution du métal de base (si ce facteur est prépondérant, on aura très vite une corrosion caverneuse, voire généralisée).

- - LA SENSIBILISATION

- *** La piqûration

- L'abaissement du potentiel au fond des piqûres conduit à une situation où, lorsqu'un confinement est créé, la corrosion se développe avec dégagement possible d'hydrogène.

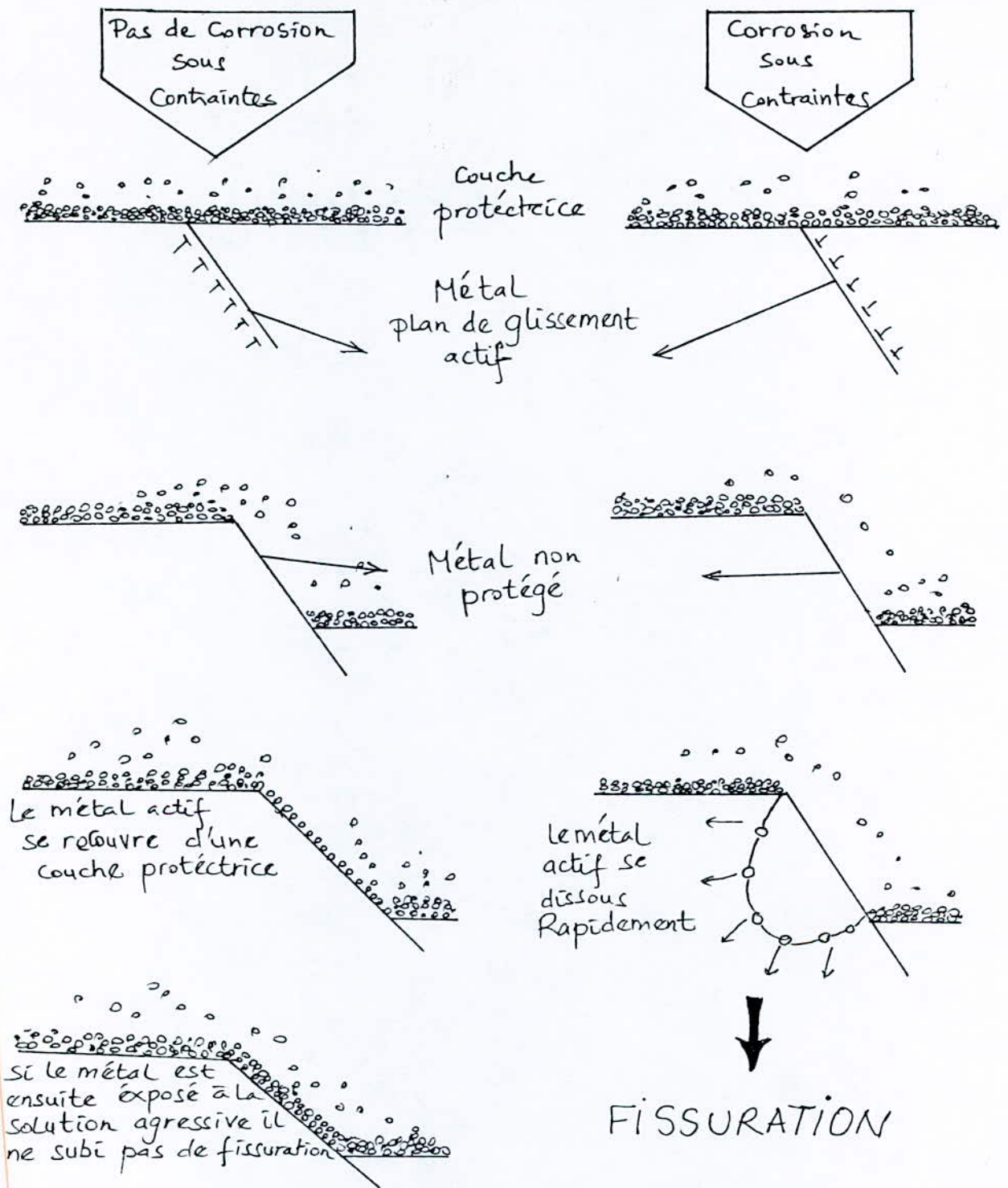


FIG -14- Mécanisme d'amorçage d'une fissure sur une marche

b. STADE DE LA PROPAGATION

** FRAGILISATION PAR HYDROGÈNE

1. L'hydrogène atomique produit à fond de fissure diffuse rapidement.
2. La zone plastique à fond de fissure entraîne à cet endroit une grande triaxialité des contraintes.
3. Le potentiel chimique de l'hydrogène passe à cet endroit par un minimum. L'hydrogène va s'y concentrer.
4. La présence de défauts physiques ou chimiques va d'abord piéger les atomes d'hydrogène, puis favoriser la recombinaison moléculaire.
5. Les quantités d'hydrogène piégées peuvent alors provoquer des décohésions locales susceptibles d'initier les miro-fissures en avant de la pointe de la fissure principale.

FIG -15- Fragilisation par hydrogène.

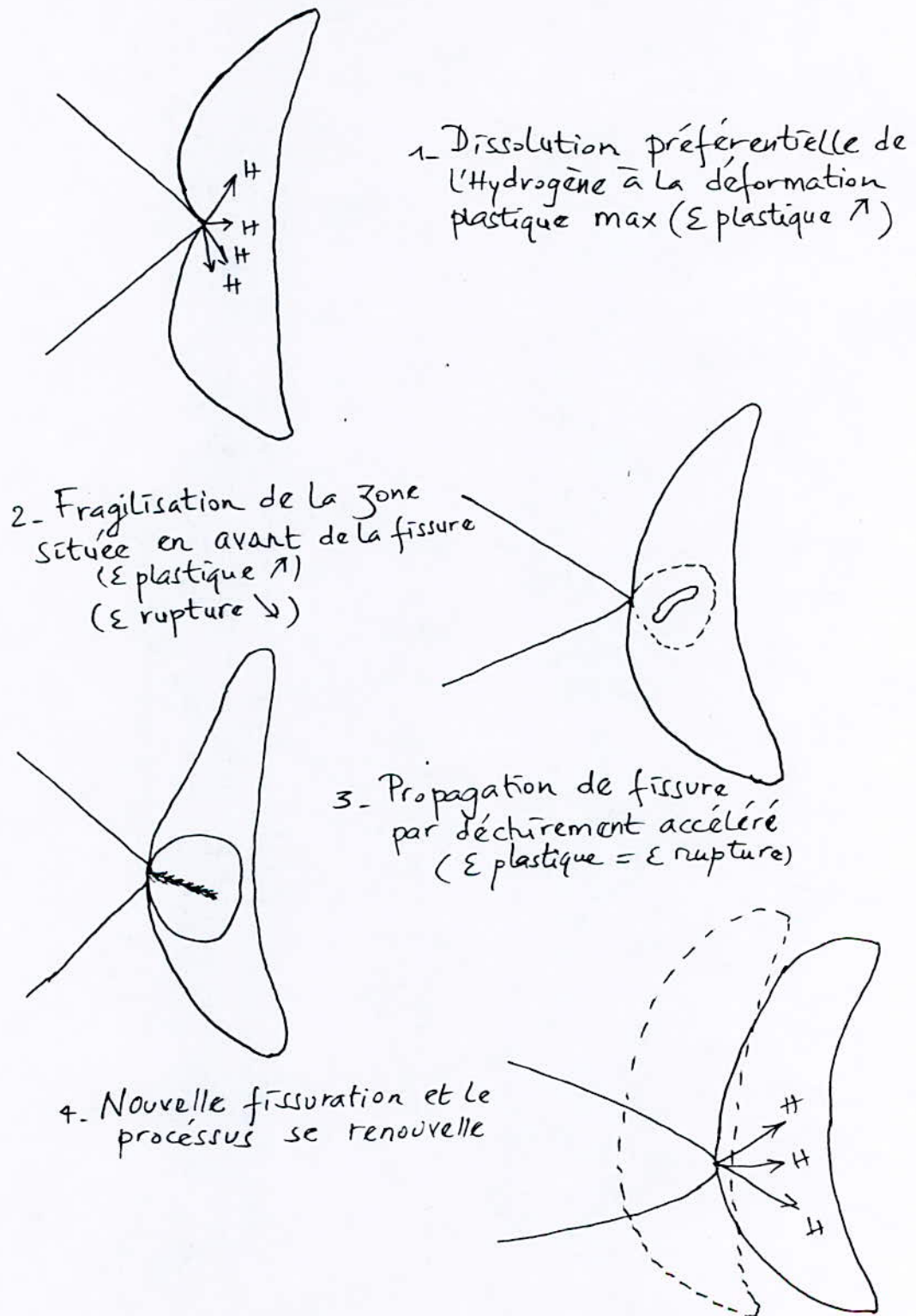
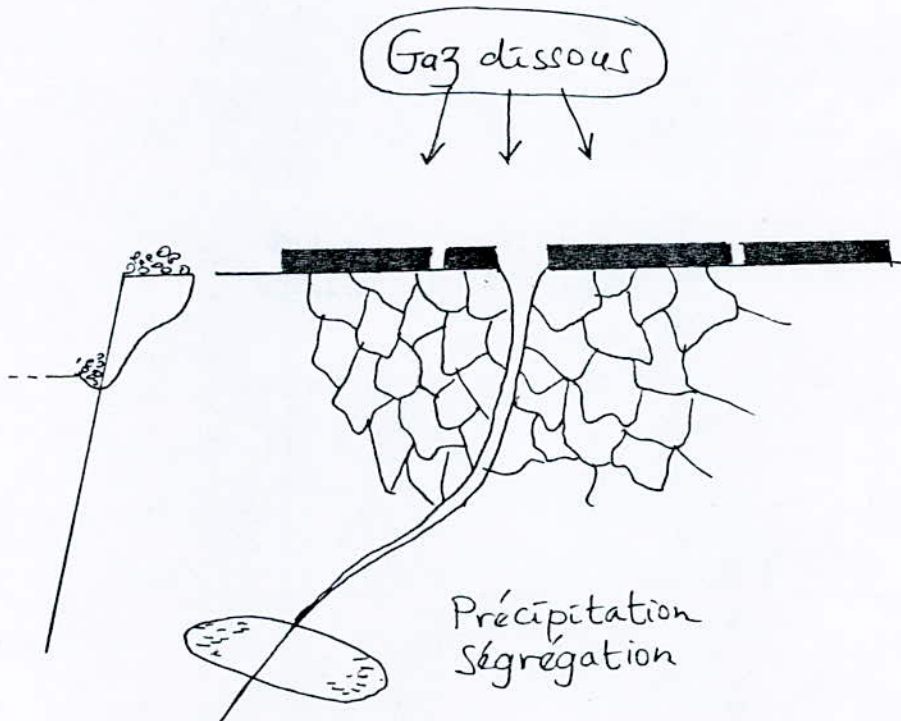
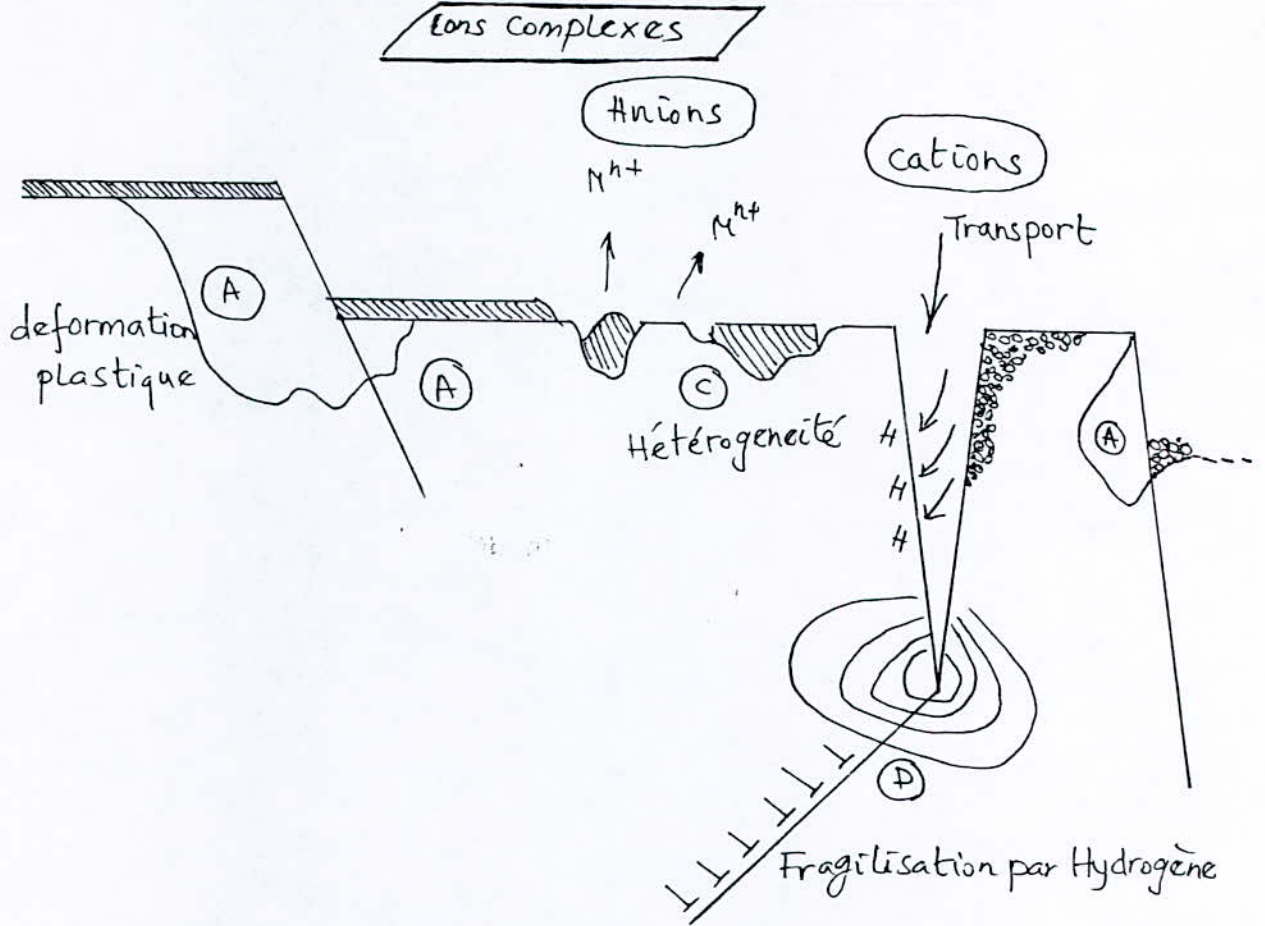


FIG -16- Vue d'ensemble des mécanismes en corrosion sous contraintes.





EXTRA
PARTIE

EXPERIMENTALE



EXTRA

CHAPITRE 7

REALISATION DES DEPÔTS DE CHROME ET DE NICKEL

___ Notre travail consiste à étudier un dépôt de chrome, déposé sur du cuivre, électrolytiquement. La première étape de notre étude était donc la réalisation de ce dépôt.

___ ** Deux types de dépôt ont été réalisés :

- 1 -Un dépôt électrolytique de chrome sur du cuivre
- 2 -Un dépôt électrolytique de nickel sur du cuivre suivi d'un autre dépôt de chrome.

7.1 MATERIAUX UTILISES

LE CHROME

I-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DE CHROME

1. L'ATOME DU CHROME :

L'atome de chrome occupe la 24^{ème} case du tableau de MENDELEEFF; Faisant partie du groupe VI a et de la période 4.

Sa masse atomique est $M_a = 52,01$

Son nombre atomique est de $Z = 24$.

on l'écrit ${}_{24}^{52}\text{Cr}$

2. DISTRIBUTION ELECTRONIQUE :

$1s^1 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

3. PROPRIETE PHYSIQUE DU CHROME :

- La densité : $D = 7,2$
- Température de fusion $T_f = 1800^\circ \text{C}$
- Température d'ébullition $T_e = 2200^\circ \text{C}$
- Structure cristalline : CC (d'arête $2,8 \text{ \AA}$)
- Dilatation thermique :

Le coefficient de dilatation linéaire du chrome est $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-5}$

λ : représente l'allongement par dilatation thermique de l'unité de longueur par $^\circ\text{C}$ de température d'élévation, si on le compare au coefficient de dilatation linéaire des autres métaux, on constate que le coefficient de dilatation linéaire du chrome est légèrement supérieur à celui de la fonte, et inférieur à celui de l'acier. La valeur de $0,8 \cdot 10^{-5}$ n'est valable qu'à des températures à 300°C .

- Conductivité thermique :

La conductivité thermique; qui caractérise l'aptitude des métaux à transmettre la chaleur, est le coefficient K de l'équation fondamentale de la conduction calorifique .

$$dQ = \frac{K \cdot S \cdot d\theta \cdot dt}{dx}$$

Exprimant la quantité de chaleur dQ traversant une surface S pendant le temps dt , entre deux surfaces parallèles distantes de dx , la variation de température entre ces deux plans étant $d\theta$. la conductivité thermique du chrome varie dans de larges limites suivant le dépôt est bruto du bain ou a subi des traitements thermiques à des températures différentes .

$$K = 0,23 \text{ Watts/cm/}^\circ\text{C}$$

- Résistivité électrique :

La résistivité électrique du chrome est relativement faible, la valeur $\rho = 50 \mu\Omega/\text{cm}$ correspond à un dépôt bruto de bain obtenu dans des conditions classiques.

- Paramagnétisme :

Le chrome est paramagnétique, c'est à dire qu'il s'aimante dans la même direction que le champ magnétique, où il se trouve, mais d'une manière très faible que cette aimantation peut-être considérée comme négligeable. La susceptibilité magnétique du chrome est $K = 3,7 \cdot 10^{-6}$ qui demeure invariable dans un grand intervalle de température.

- Dureté et fragilité :

Le chrome dans l'état où il est utilisé industriellement, est un métal dur et cassant.

À l'état de dépôt électrolytique normale, sa dureté est très élevée, de l'ordre de 1000 HV correspondant à 70 HRC. et par extrapolation à 800 HB.

- Module d'élasticité et résistance à la traction :

On peut admettre que pour des dépôts obtenues dans les conditions normales classiques les valeurs approchées de modules d'élasticité et de résistance à la rupture du chrome sont :

- Module d'élasticité $E = 15000 \text{ kg/mm}^2$

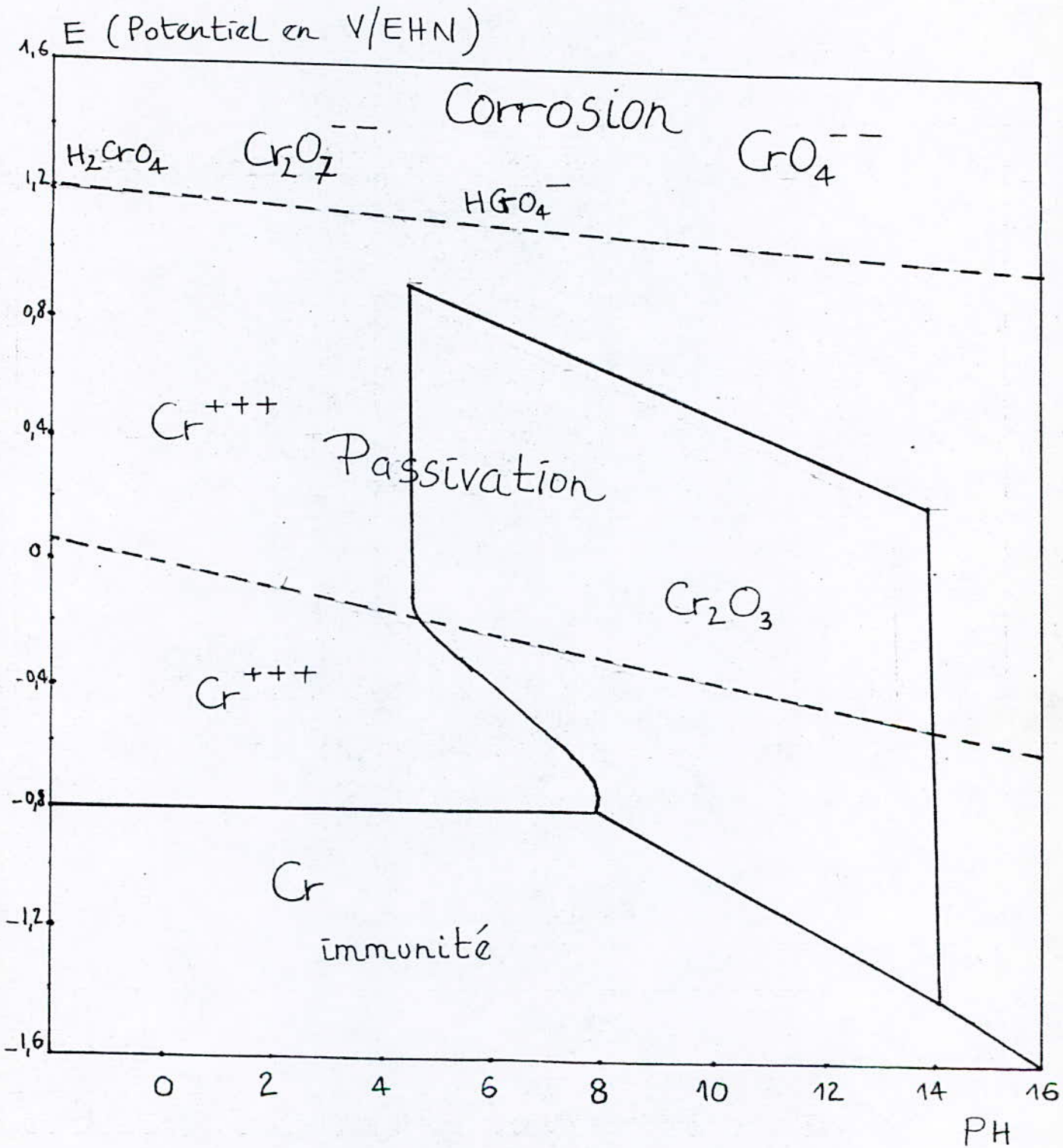
- Résistance à la rupture $R = 15 \text{ kg/mm}^2$

Toutefois des études détaillées sur ces mesures ont mis en évidence une grande dispersion dans les résultats, celle-ci résulte probablement de la structure même du dépôt de chrome qui est fissurée. Il en résulte des comportements discontinus de la matière, avec essentiellement des ruptures prématurées dans des dépôts en cours d'essai.

II-PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DU CHROME

—Le chrome présente les degrés d'oxydation +II, +III, ET +VI (FORME TOXIQUE) Les deux dernières formes étant stables, c'est un métal très peu noble son potentiel standard est de $\text{Cr/Cr}^{++} + -0,913\text{V/EHN}$, le chrome doit ces propriétés anticorrosives au fait qu'il passive très facilement en milieu oxydant par recouvrement du métal par oxyde Cr_2O_3 ou un hydroxyde à très faible solubilité le diagramme E-PH rend compte des propriétés électrochimiques du chrome selon les structures.

Fig 17-Diagramme E-PH du chrome



LE CUIVRE

___ Le cuivre est un métal rougeâtre, sa couleur fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration, l'air sec et l'eau pure n'ont aucun effet sur le cuivre ce qui confirme le caractère relativement noble de ce métal.

___ Il est relativement mou et ductile et s'allie facilement avec d'autres métaux, c'est un métal peu oxydable présentant deux degrés d'oxydation seulement (Cu^+ et Cu^{++})

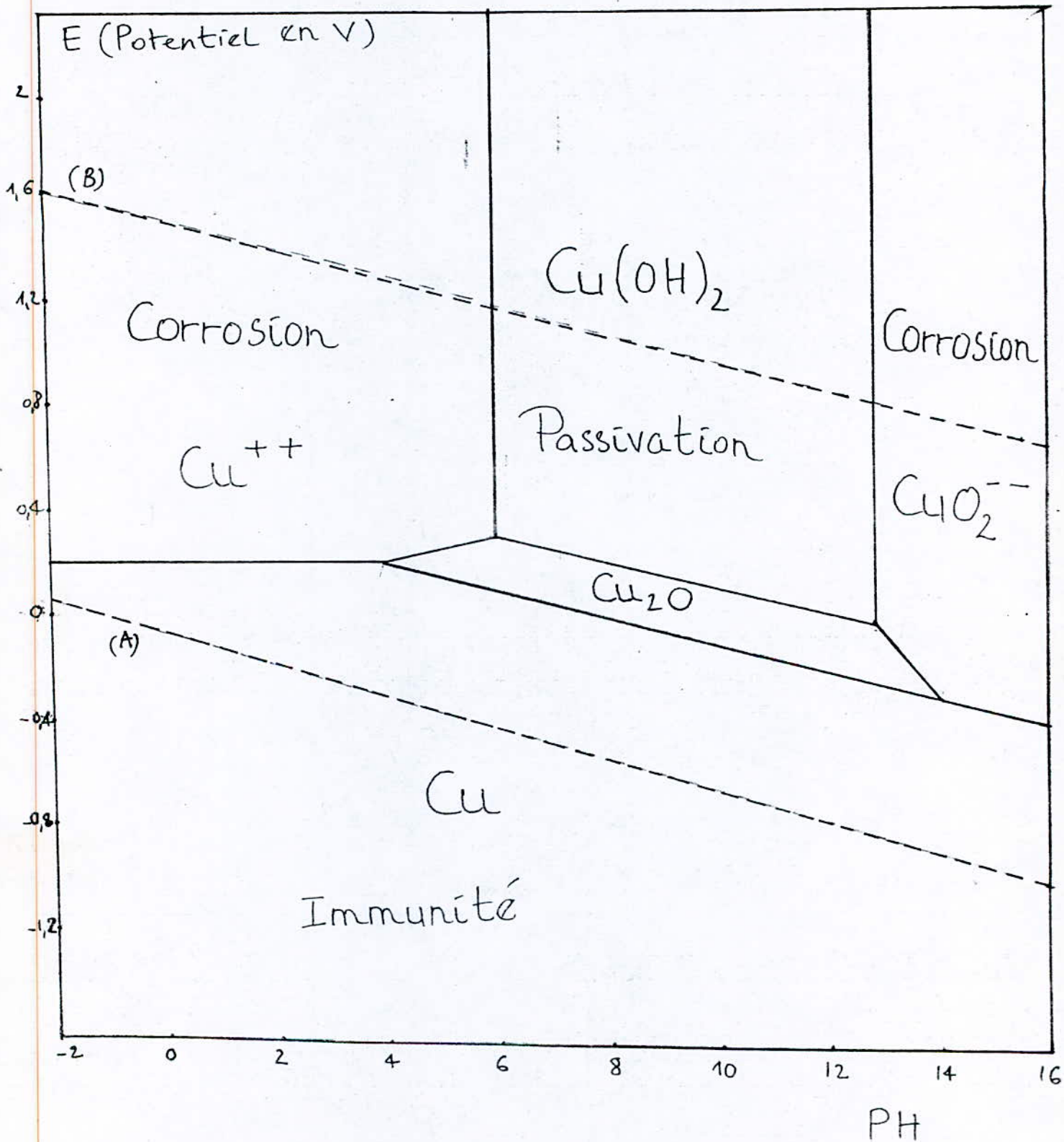
___ Le potentiel standard du couple Cu/Cu^{++} est supérieur à celui de l'hydrogène : 0,337 V

Cu/Cu^+ : 0,52 V

___ Les propriétés physiques et mécaniques du cuivre sont résumés dans tableau :

- Masse atomique.....(u)..... 63,54
- Masse volumique.....(g/cm^3)..... 8,9 à 8,95
- Température de fusion.....($^{\circ}\text{C}$)..... 1083
- Coefficient de dilatation..(k^{-1})..... $16,5 \times 10^{-6}$
- Conductivité thermique.....($\text{w.m}^{-1}\text{.k}^{-1}$)..... 403 (à 273°K)
- Résistivité électrique.....($\mu\text{s}/\text{cm}$)..... 1,72 (à 20°C)
- Résistance à la rupture.....(MPa)..... 220
- Limite élastique.....(MPa)..... 50
- Allongement.....(%)..... 40
- Dureté VICKERS.....(Hv)..... 50
- Le diagramme E-PH du système cuivre-eau nous résume les propriétés électrochimiques du cuivre.

FIG -18- Diagramme de POURBAIX DU CUIVRE.



Tab 3-Comparaison des propriétés physico-chimique du cuivre et du chrome

propriétés physico-chimiques.	chrome	Cuivre
masse atomique _{ma}	52,01	63,54
température de fusion _{°C}	1880	1083
propriétés cristallines	c c	c f c
propriétés atomiques	$3d^5 4s^1$	$3d^{10} 4s^1$
distance interatomique _Å	2,493	2,551
diamètre atomique _Å	2,57	2,551
Valence	2 . 3 . 6	1 . 2
Volume atomique _{l_c}	7,23	7,09
Coefficient de dilatation	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$
dureté _{Hv}	500 - 1200	50
Conductivité thermique _{W/m.k}	69	403
Resistance à la Rupture _{MPa}	60	220

LE NICKEL

1-PROPRIETES DU NICKEL

A-Propriétés physiques

___Le nickel est un métal gris-blanc qui cristallise dans le système cubique et dont les principales caractéristiques physiques sont résumées ci-après.

- Masse atomique.....58,69
- Masse volumique.....8900 kg/m³
- Dureté brinell.....85
- Module d'young à la T°c ordinaire.....20000
- Point de fusion :1454 °C
- Chaleur massique.....460 J/deg.kg. entre 0-100 °c
- Coefficient de dilatation linéaire.....12,8 10. K. à 273 °c
- Résistance électrique..... 7.10^{-8}
- Conductivité thermique : 83,7 w/deg.m

B-Propriétés chimiques

___Le nickel possède plusieurs isotopes stables de masse atomique comprises entre 57,96 et 63,95. Il absorbe facilement l'hydrogène qui le rend fragile. Son affinité pour l'hydrogène n'est pas très grande.

___Le nickel résiste bien à la corrosion par les halogènes, les acides les bases et par des produits chimiques variés, on utilise cette propriété dans les revêtements protecteurs : Nickelage.

7.2 EQUIPEMENTS UTILISES

___lors de la réalisation des dépôts, on a utilisé un équipement très simple à manipuler.

Il est constitué de :

7.2.1 Une cuve à électrolyse

___La cuve d'électrolyse possède la caractéristique particulière de résister à l'attaque des acides et des bains très agressifs.

7.2.2 Redresseurs de courant

___Pour l'exécution des dépôts électrolytiques on doit disposer du courant continu; on a donc souvent intérêt à transformer le courant alternatif de 220 volts en courant continu. Pour cette transformation on utilise des redresseurs.

***Un redresseur de courant est constitué de deux composants.

1 - UN TRANSFORMATEUR :

Le primaire du transformateur est alimenté par le courant alternatif et le secondaire débite un courant alternatif sous faible tension.

2 -UN REDRESSEUR

Le redresseur proprement dit ne laisse passer le courant alternatif que dans un seul sens.

7.2.3 Chauffage

___Le chauffage des bains s'effectue par des résistances chauffantes liées à un système de régulation qui nous permet de maintenir la température à une valeur précise qui est la température de traitement.

7.2.4 L'agitation

___Elle est assurée par un système rotatif qui permet l'homogénéisation des bains.

PROCEDES

7.3 Préparation de surface

7.3.1 Polissage

___ Il est employé pour améliorer l'aspect général des surfaces, le polissage, dans sa phase finale est destiné à effacer les imperfections microgéométriques.

7.3.2 dégraissage

___ Cette technique est employée pour débarasser les surfaces des corps gras et de toutes les matières qui les souillent. Elle est effectuée manuellement par un désoxydant, suivi par un rinçage au trichlorethylène.

___ On a effectué ensuite un dégraissage électrolytique dans un bain cyanuré pendant 10 secondes avec une densité de courant de 12 A/dm² suivi d'un rinçage à l'eau en circulation.

7.3.3 Décapage

___ Son but est principalement d'éliminer des surfaces les couches chimiques adhérentes.

___ on l'a effectué à l'acide sulfurique à 5% suivi d'un rinçage à l'eau distillée pour éviter la contamination du bain.

7.4 La Dépôtion

7.4.1 Les bains

a)- Le bain de chomage

___ La dépôtion du chrome a été effectuée à partir d'un bain classique, appelé de SARGENT de composition :

Acide chromique CrO_3 (g/l).....250
Acide sulfurique H_2SO_4 (g/l).....2,5

b)- Le bain de Nickelage :

Les bains de Nickelage ont généralement une composition variant dans les limites suivantes :

- Sulfate de Nickel 200.....300 g/l
- Chlorure de nickel 20.....30 g/l
- Acide borique 10.....20 g/l

pour les concentration les plus basses la densité de courant est d'environ 2A/dm²

7.4.2 Anodes

- Pour le chomage, l'anode est en plomb antimoinier à 6% (Pb-Sb).
- pour le nickelage l'anode est en nickel soluble.

7.4.3 Température est densité de courant

___le chromage a été effectué à des températures de 63°C, 55°C et des densités de courant allant de 35-40 A/dm².

___le choix de ces valeurs (ou de ces conditions) a été effectué judicieusement de manière à obtenir un dépôt brillant et surtout dur (ch 4 fig 4) ainsi que pour obtenir une bonne vitesse de déposition

ch 4 tab N° 1

7.5 VITESSE DE DEPOSITION

7.5.1 Détermination de l'épaisseur des dépôts

___ La détermination de l'épaisseur du dépôt, nécessite bien sûr une grande précision. Notre choix s'est porté sur deux méthodes simples qui sont celle de la détermination indirecte de l'épaisseur par pesée de l'échantillon et celle de la détermination par profilométrie au microscope qui est encore plus difficile vu les erreurs de lecture qui sont souvent importantes.

a) Méthode indirecte de pesée

___ L'épaisseur des dépôts est dans ce cas déterminée par la formule.

$$e = \frac{\Delta P}{\mu \cdot S} \dots (9)$$

ΔP : représente le gain de poids de l'échantillon après dépôt,

S la surface revêtue

μ la masse volumique du chrome.

___ Les échantillons sont pesés sur une balance mono-plateau de portée maximale de 160g et de précision (0,1 mg).

___ Compte tenu du fait que la détermination de l'épaisseur par pesée nécessite la connaissance de la masse volumique du revêtement obtenu électrolytiquement et implique une répartition uniforme du dépôt, Nous avons choisi pour la masse volumique une valeur de 7,1 g/cm³ proche de celle relevée en bibliographie (7,2 g/cm³). [11]

b) méthode de la coupe micrographique

___ Pour vérifier la validité de la méthode précédente, on utilise la dernière citée qui consiste à mesurer l'épaisseur directement par coupe micrographique.

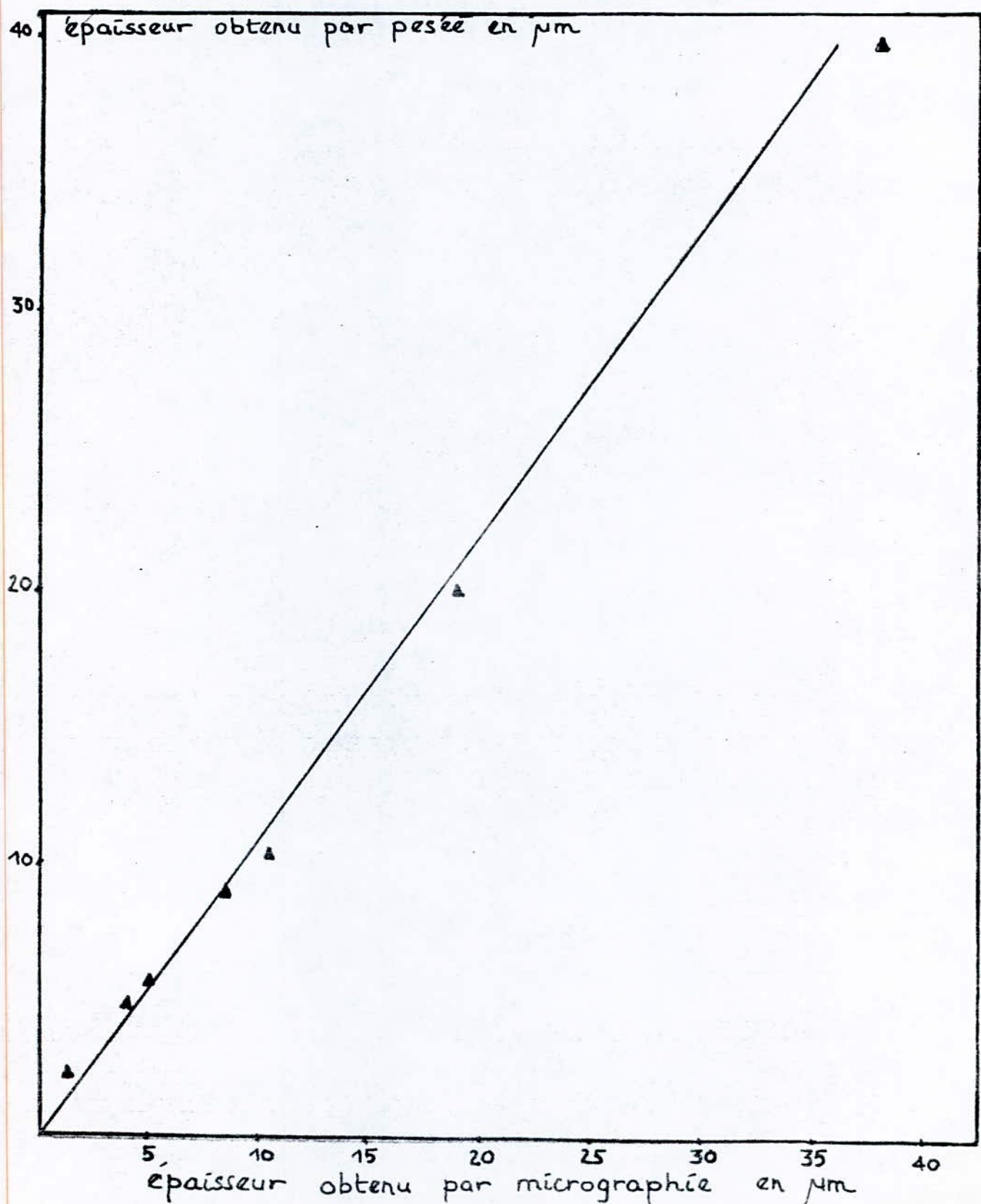
___ Les résultats obtenus par les deux méthodes sont résumés dans la tableau suivant. (tab 4)

__ La corrélation entre épaisseur obtenue par coupe micrographique et l'épaisseur déduite de la pesée est satisfaisante (fig 19).

__ Si l'écart relatif peut être très grand au faible épaisseurs, au delà de $5\mu\text{m}$, il n'excède pas 5,5% et sa valeur moyenne est de 5,16 % la méthode de mesure par pesée, qui est d'une mise en oeuvre simple est donc d'une précision suffisante pour des épaisseurs supérieures à $5\mu\text{m}$.

Épaisseur Deduite de la pesée en (μm)	2,5	4,8	5,8	9	10,5	20	40
Épaisseur obtenu par Coupe micro- graphique en (μm)	1,5	4,0	5,0	8,5	10,5	19	38

Fig 19-Corrélation entre les mesures d'épaisseurs par pesée et par coupe micrographique



7.5.2 Variation de l'épaisseur en fonction du temps de traitement

___ On relève le temps de traitement à l'aide d'un chronomètre, puis on a déduits des épaisseurs par pesée.

___ On a dressé un tableau à partir duquel on trace la variation de l'épaisseur en fonction du temps.

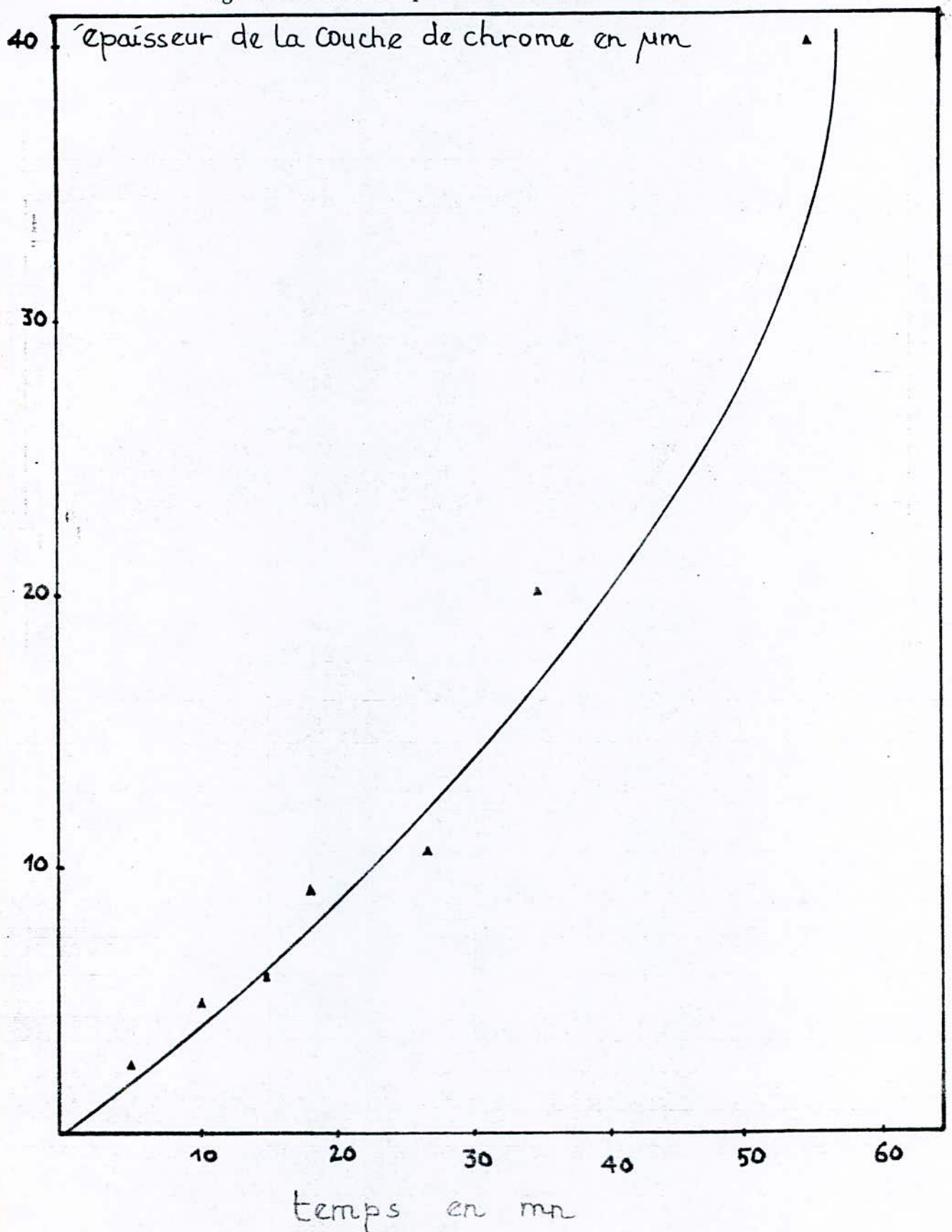
tab 5

D = 35 - 40 A/dm ² ; T _c = 55 - 63 °C							
Temps en minutes	5	10	15	18	27	35	55
Épaisseurs en microns	2,5	4,8	5,8	9	10,5	20	40

___ La variation de l'épaisseur en fonction du temps suit une loi parabolique croissante fig (20).

___ La connaissance de l'épaisseur en fonction du temps permet ainsi de déterminer la vitesse de déposition qui est en $\mu\text{m/h}$. Cette vitesse varie avec la densité de courant et la température

Fig 20- variation de l'épaisseur en fonction du temps.



CHAPITRE 8

QUALITE ET NATURE DE LA COUCHE DE CHROME

8.1 STRUCTURE DE LA COUCHE DE CHROME :

--- La cristallisation de chrome est si fine qu'elle ne peut être perçue par le microscope métallographique, la bibliographie[1] estime l'ordre de grandeur des cristaux à 10^{-7} cm. L'étude micrographique ne peut donc descendre jusqu'à l'échelle du cristal de chrome.

--- Le dépôt de chrome montre à la micrographie une structure fissurée; Ces fissures n'étaient pas des éléments de structure cristalline. Elles ont la forme d'un réseau à mailles, leur allure est définie par la série de clichés ci-joints.

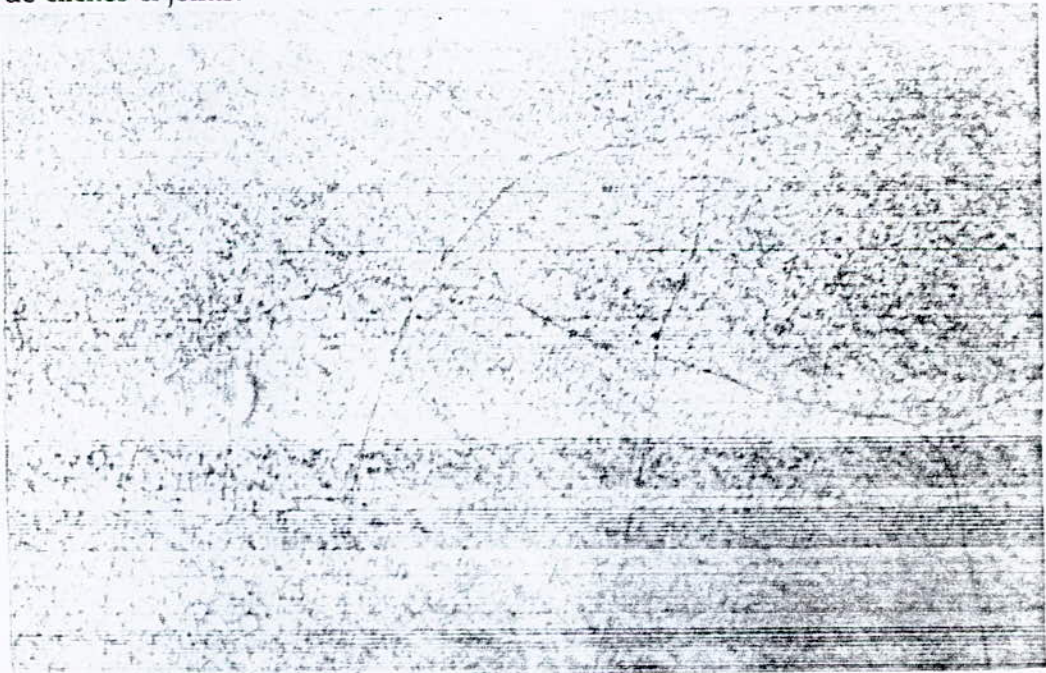


Fig -21-

Fig 22-La surface de dépôt de montre une structure fissurée sur un échantillon (poli à la patte diamantée avant chromage)-grossissement 500

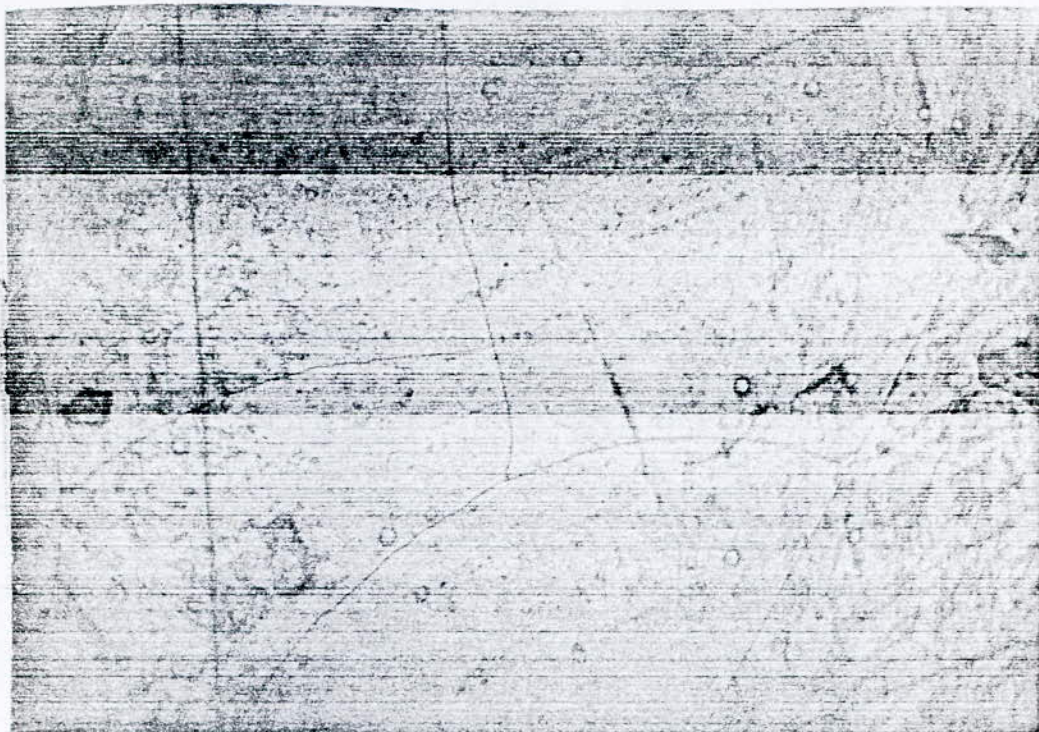


Fig 22-La surface de dépôt de montre une structure fissurée sur un échantillon (poli au papier 600 avant chromage)-grossissement 650

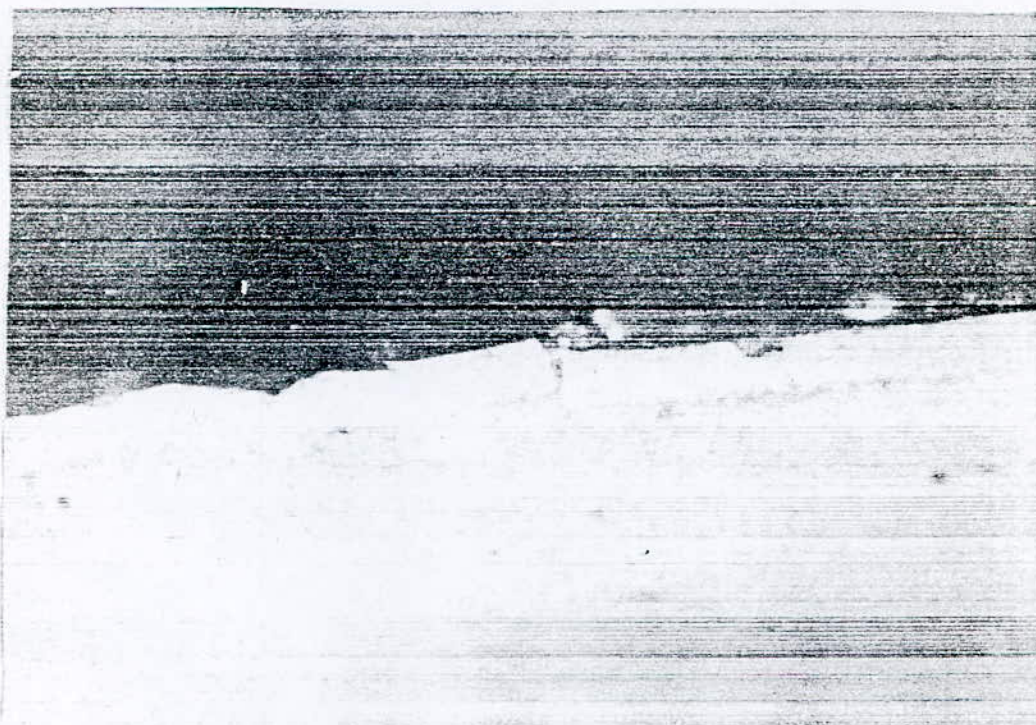


Fig 23- La coupe transversale du dépôt de chrome montre le profile d'une fissure -Grossissement 1000-

8.2 INTERPRETATION

___ La micrographie des photos (fig 21-22) montre l'influence de la préparation de surface sur la qualité de la surface de la couche de chrome qui révèle une meilleure homogénéité, pour les surfaces polies finement (fig 21) que pour des surfaces moins finies (fig 22).

___ Elle montre aussi sur le dépôt de chrome un réseau de fissures.

___ L'hydrogène semble être en grande partie le responsable de cette fissuration [1] de la couche de chrome. En effet l'hydrogène piégé sous les couches de chrome provoque des tensions internes; la couche de chrome qui pour se relaxer se fissure pour libérer celui-ci.

___ Cette fissuration n'est possible que pour une certaine épaisseur pour laquelle les tensions internes sont suffisamment grandes pour pouvoir provoquer la fissuration [1]; C'est pour cette raison qu'on remarque des fissures en voie de disparition, et d'autres clairement visibles représentant des fissures fraîchement créées.

___ Le réseau de fissure ainsi observé est en réalité une superposition de plusieurs réseaux de fissures.

8.3 DURETE DE LA COUCHE DE CHROME

___ La difficulté d'adaptation des méthodes usuelles de mesure des duretés des couches de chrome provient du fait que ces couches sont dures et minces, et qu'avec des charges trop élevées on risque de fausser les résultats en faisant intervenir la dureté du métal de base dans la mesure.

___ Seul l'essai VICKERS avec ces charges plus faibles de 5,10,20g permet de mesurer la dureté des dépôts électrolytiques de chrome sans plus au moins faire intervenir la dureté du métal support (le cuivre).

___ La méthode VICKERS consiste à imprimer dans le métal sous une charge P, un pénétrateur pyramidal droit à base carrée d'angle au sommet 160° et à mesurer la diagonale de l'empreinte laissée sur la face après enlèvement de la charge - Fig (24)

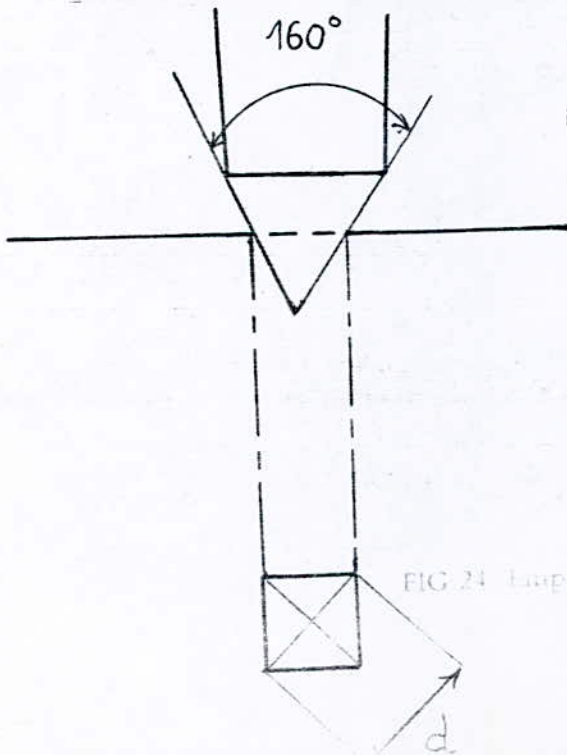


FIG 24 Empreinte avec pyramide VICKERS

8.3.1 RESULTATS D'ESSAI DE DURETE

___ Sur le microduremètre on a prélevé la microdureté de deux échantillons de différentes préparations de surface avant chromage.

**Le premier échantillon a été poli à 120 avant chromage .

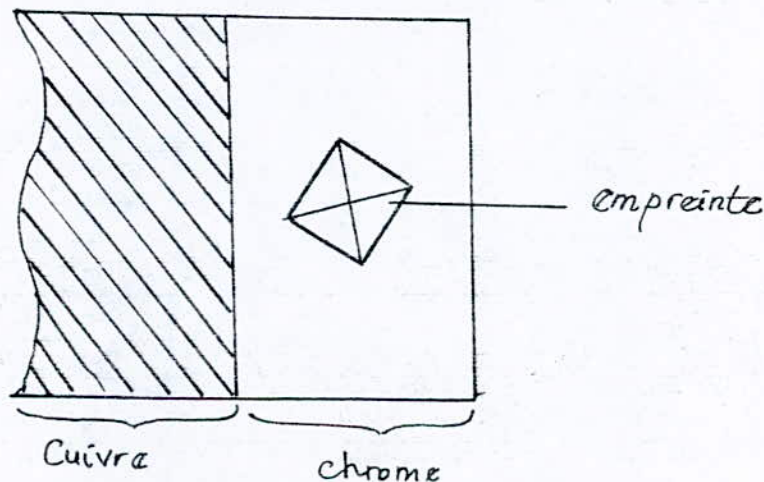
**Le second a été poli à la patte diamantée avant chromage toujours.

___ La couche de chrome est d'épaisseur respective 20 μm et 40 μm .

___ La charge appliquée est de 20g; Plusieurs mesures ont été effectués, nous les présentons dans le tableau ci-après.(tab 6)

Charge 20g						
échantillon	épaisseur en μm	Dureté Vickers en Hv				
I	20	370	548	548	514	642
II	40	724	642	1097	1033	874

-Pour une mesure de microdureté à partir d'une coupe transversale.(Fig 25)



__ La dureté de la couche de chrome obtenue est de 1000 HV, qui est en parfait accord avec la bibliographie (950-1000 HV)[1]

8.4 INTERPRETATION

__ Nous remarquons une grande dispersion dans les résultats obtenus.

__ La ductilité du cuivre est en grande partie responsable de cette grande dispersion dans les résultats; malgré la faible charge appliquée 20g, la microdureté du chrome obtenue est de moitié inférieure à celle obtenue par profilométrie et qui s'accorde avec la bibliographie [7].

8.5 L'ADHERENCE DE LA COUCHE DE CHROME

__ L'adhérence des revêtements est une qualité qu'on voudrait bien pouvoir contrôler en tout point du revêtement et évidemment d'une manière non destructive.

__ L'adhérence n'est pas une quantité physique qu'on peut rigoureusement définir par des chiffres et qui variera d'une manière continue, suivant la qualité du revêtement; depuis la valeur zéro jusqu'à la valeur acceptable pour l'application envisagée.

Pour les applications industrielles, la notion d'adhérence se ramène à la question tout ou rien : ou le dépôt est adhérent et l'adhérence a nécessairement une valeur qui convient, ou le dépôt n'est pas adhérent et l'exfoliation est immédiate au moindre effort mécanique.

8.5.1 MESURE DE L'ADHERENCE TANGENTIELLE PAR ESSAI DE TRACTION

__ Un essai de traction sur une éprouvette à section : carrée, chromée, peut donner un aperçu sur l'adhérence tangentielle qui est très importante pour les applications industrielles.

8.5.2 Eprouvettes utilisées

__ L'essai de traction a été effectué sur des éprouvettes à section carrée, à différentes épaisseurs de couche de chrome

Les éprouvettes ont été préparé à l'état du cuivre avant chromage suivant la norme française NF.03.251

Avec :

- $e = 2 \text{ mm}$
- $l = 22 \text{ mm}$
- $S_0 = 55 \text{ mm}^2$
- $L_0 = 5,65\sqrt{S_0} = 40 \text{ mm}$

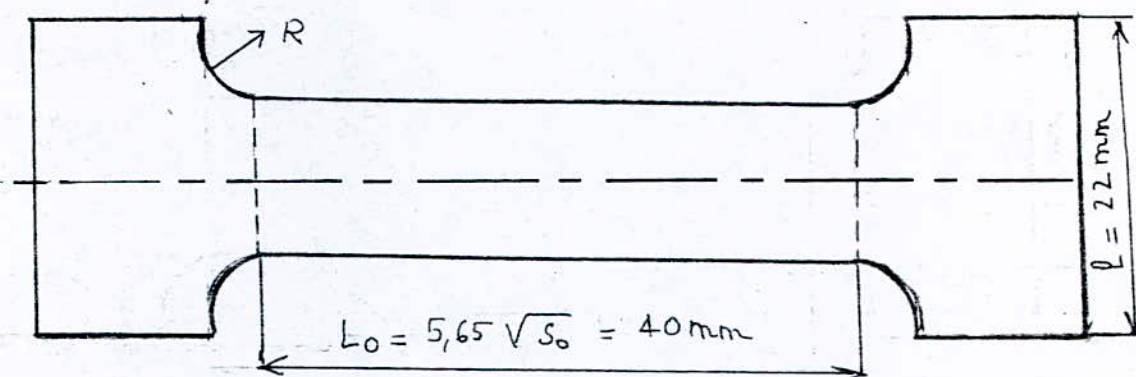


Fig - 26 -

8.5.3 Essai de traction

___ On a effectué l'essai de traction sur une machine de traction classique, avec montée en charge lente et à faible vitesse de traction .

8.5.4 Résultats obtenus

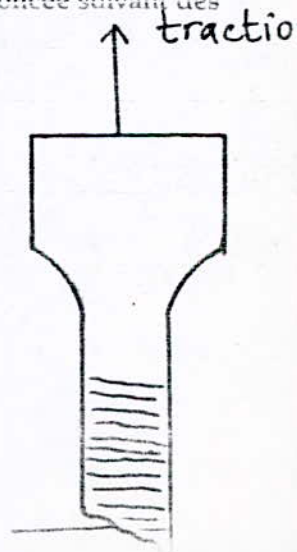
___ Lors de l'essai de traction on a suivi attentivement et à l'oeil nu le comportement de la couche de chrome.

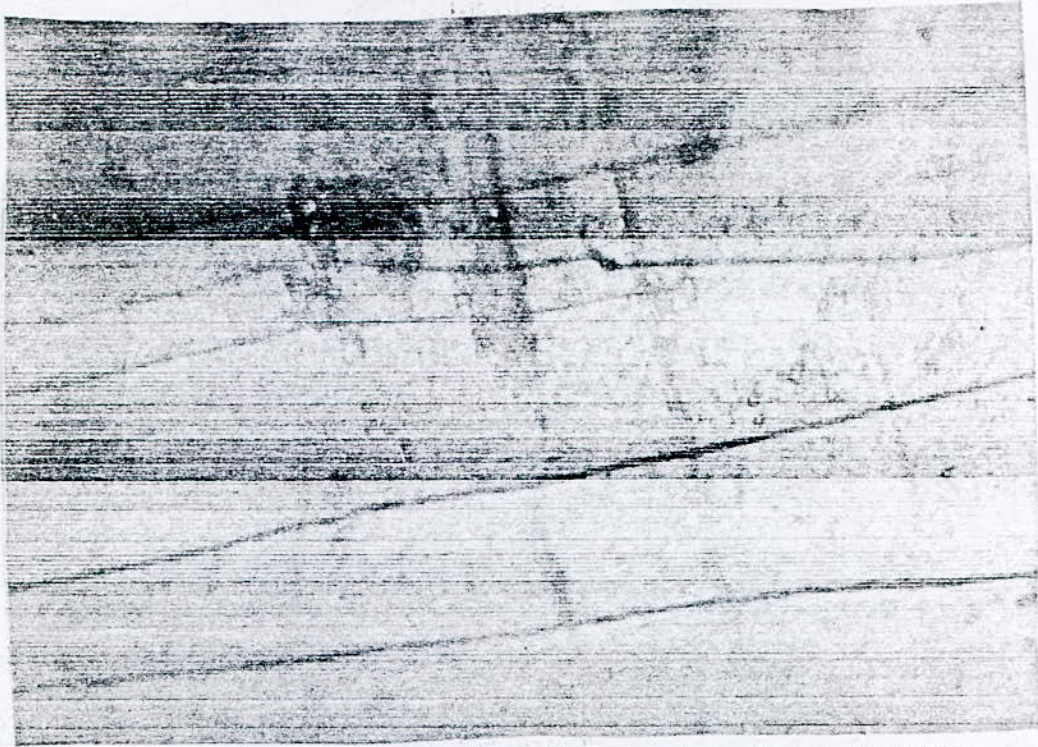
___ Aucun écaillage ni aucun détachement de la couche de chrome n'a été observé; jusqu'à ce que l'éprouvette toute entière casse et on a atteint donc la charge à la rupture de l'éprouvette de cuivre chromé à $P = 1400 \text{ daN}$.

___ Mais l'observation au microscope optique nous a révélé une fissuration très prononcée suivant des lignes parallèles à la ligne de traction .

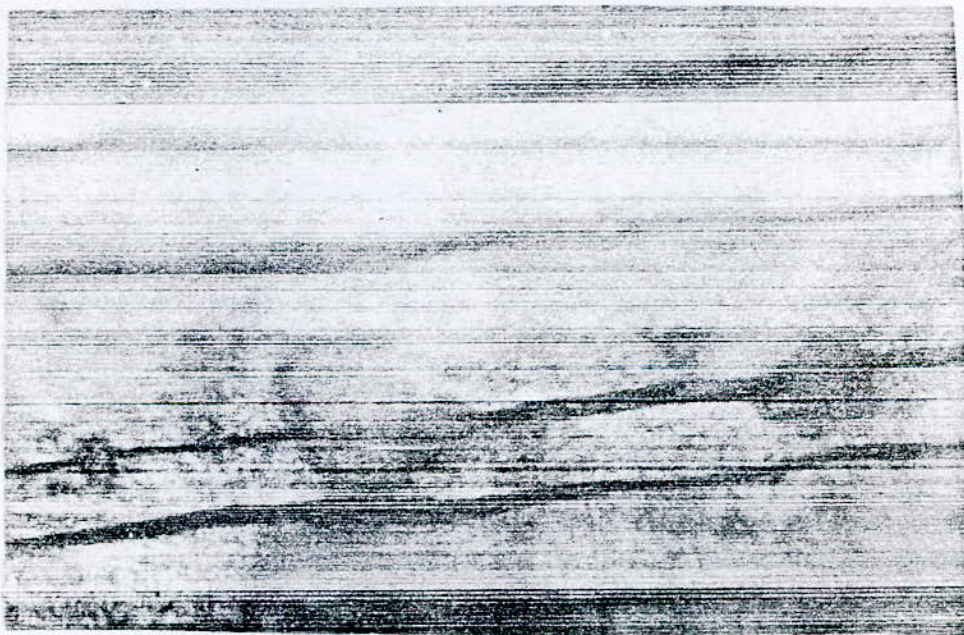
Fig -27-

Cette fissuration est montrée sur les photos suivantes:

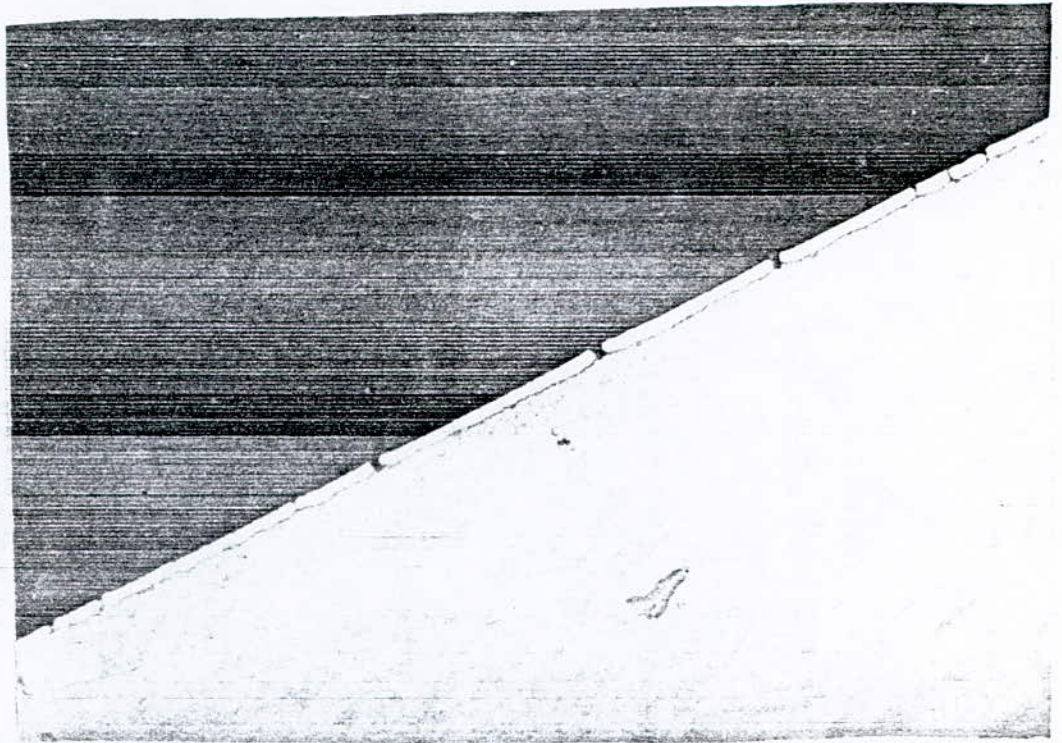




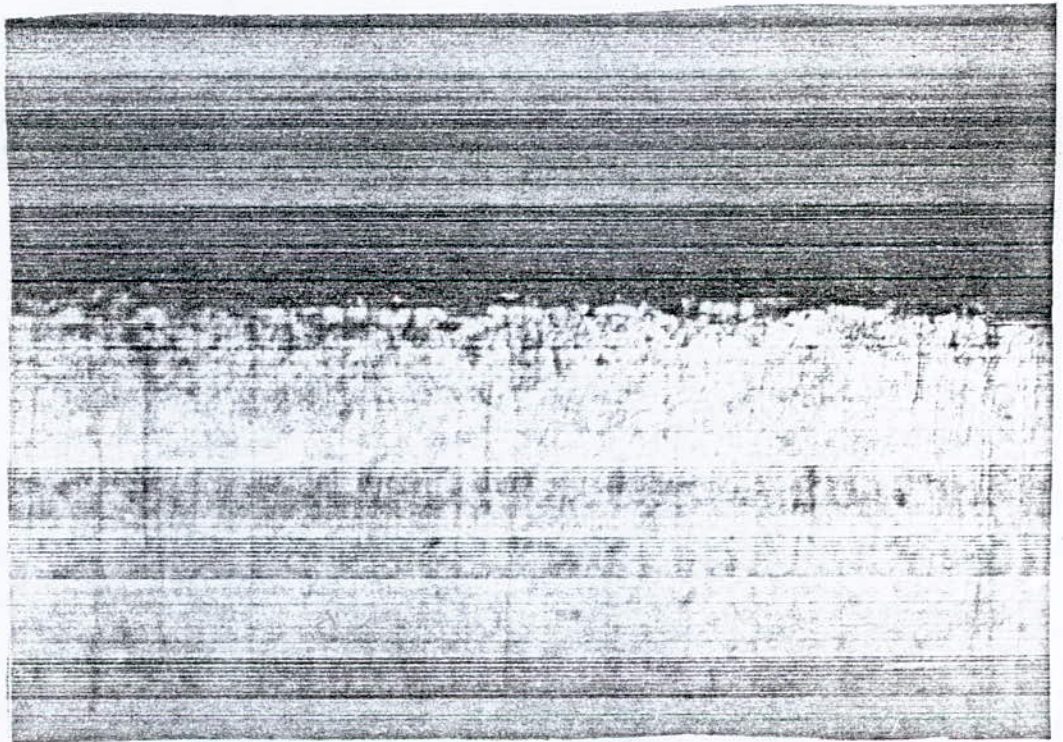
La fig 28 montre une fissuration suivant des lignes parallèles dans une zone éloignée de la zone de rupture - grossissement 100



La fig 29 montre les lignes de fissurations après traction dans une zone très proche de la zone de rupture grossissement 100



La fig 30 nous montre le profile des fissures après traction _ grossissement 100



La fig 31 montre le déchiement de la couche de chrome dans la zone de rupture, vu en coupe transversale après traction

__L'écart des distances entre les lignes de fissures donne un aperçu quantitative sur l'adhérence de la couche de chrome en fonction de son épaisseur [1]

__On a donc pensé à mesurer une moyenne de distances entre fissures à l'aide d'un microscope optique gradué.

__On a observé une différence de distance pour différentes épaisseurs de la couche de chrome. Le tableau ci après regroupe les résultats obtenues:

Tab -7-

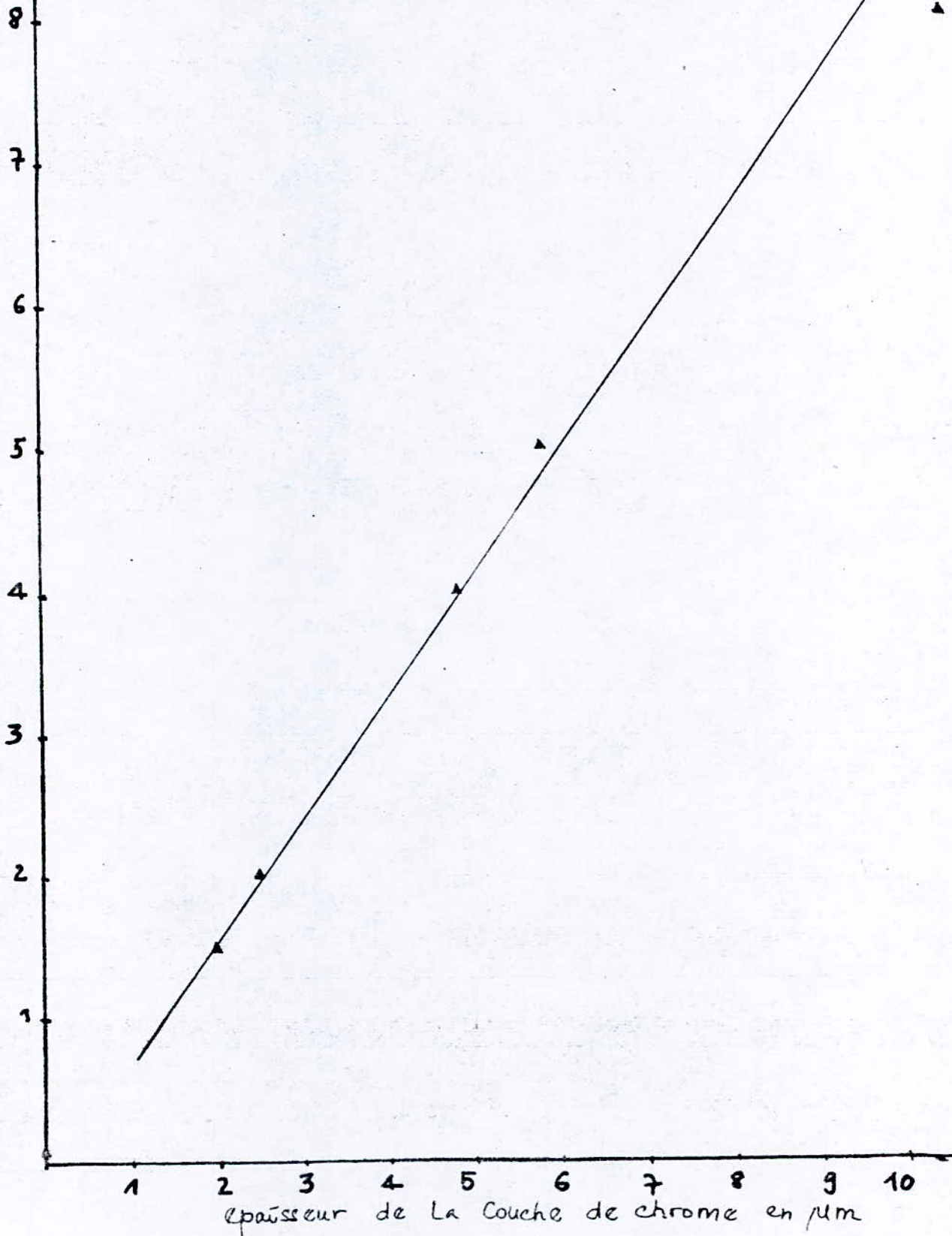
épaisseur de la couche de chrome en μm	2,0	2,4	4,8	5,8	10,5
distance entre les fissures en μm	1,5	2	4	5	8

___ La variation de distance entre les fissures d est une fonction croissante de l'épaisseur de la couche de chrome e .

___ Comme l'adhérence est inversement proportionnelle à la distance entre les fissures on déduit que plus cette distance est grande meilleure est l'adhérence autrement dit l'adhérence décroît avec l'épaisseur de la couche de chrome.

Distance entre fissures en mm

Fig 32 représentant la variation de l'écartement des distances entre fissure après traction en fonction des épaisseurs des couches de chrome.



8.6 Essais qualitatifs de contrôle de l'adhérence

a. Essai de pliage:

L'essai de pliage élémentaire comporte une flexion autour d'un mandarin . Le revêtement ne doit pas subir de décollement.

On a effectué cet essai sur une plieuse manuelle suivant deux angle de pliage 90° et 180°

**Observation

Aucun écaillage ni arrachement n'a été observé par contre dans la zone de déformation on a observé au microscope optique des fissurations similaires à celles observées après traction , ces fissurations sont observées pour des raisons qui n'ont rien à voir avec l'adhérence. Car si l'ampleur de la déformation dépasse la limite élastique du chrome il est tout à fait normale que la couche de revêtement se fissure.

b. Essai de quadriallage:

Nous avons eu recours à cet essai classique pour sa simplicité et sa rapidité par sectionnement de la couche de chrome. Un quadriallage de 15 mm X 15 mm, à intervalles de 3 mm est effectué par l'intermédiaire d'un burin à arête tranchante de façon à sectionner le chrome sans affecter le cuivre.

On a effectué ensuite un arrachement à l'aide d'un ruban adhésif.

8.6.1 OBSERVATION

___Aucun arrachement n'a été observé dans le quadriallage préalablement effectué .

___Cela ne peut-être expliqué que par une bonne adhérence de la couche de chrome.

8.6.2 Interprétations

___Après ces trois essais de contrôle de l'adhérence (traction, pliage, quadriallage). Cette dernière a été jugé acceptable pour ne pas dire bonne.

___En effet aucun écaillage ni arrachement n'a été observé à l'échelle macroscopique par contre à l'échelle microscopique on a observé des fissurations qui sont liées aux propriétés physiques du chrome lui même (limite élastique, résistance à la rupture) et qui n'ont rien à voir avec la mauvaise adhérence .

CHAPITRE 9

ESSAI D'USURE

9.1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

___ Afin de caractériser la résistance à l'usure et au frottement du dépôt de chrome nous avons adopté la méthode expérimentale qui consiste à mesurer la perte de masse engendrée par le mécanisme d'usure abrasive en faisant varier deux facteurs ; à savoir le temps et la charge.

___ Pour cela on a utilisé une machine d'usure par abrasion qui a été réalisée au sein du département de métallurgie.

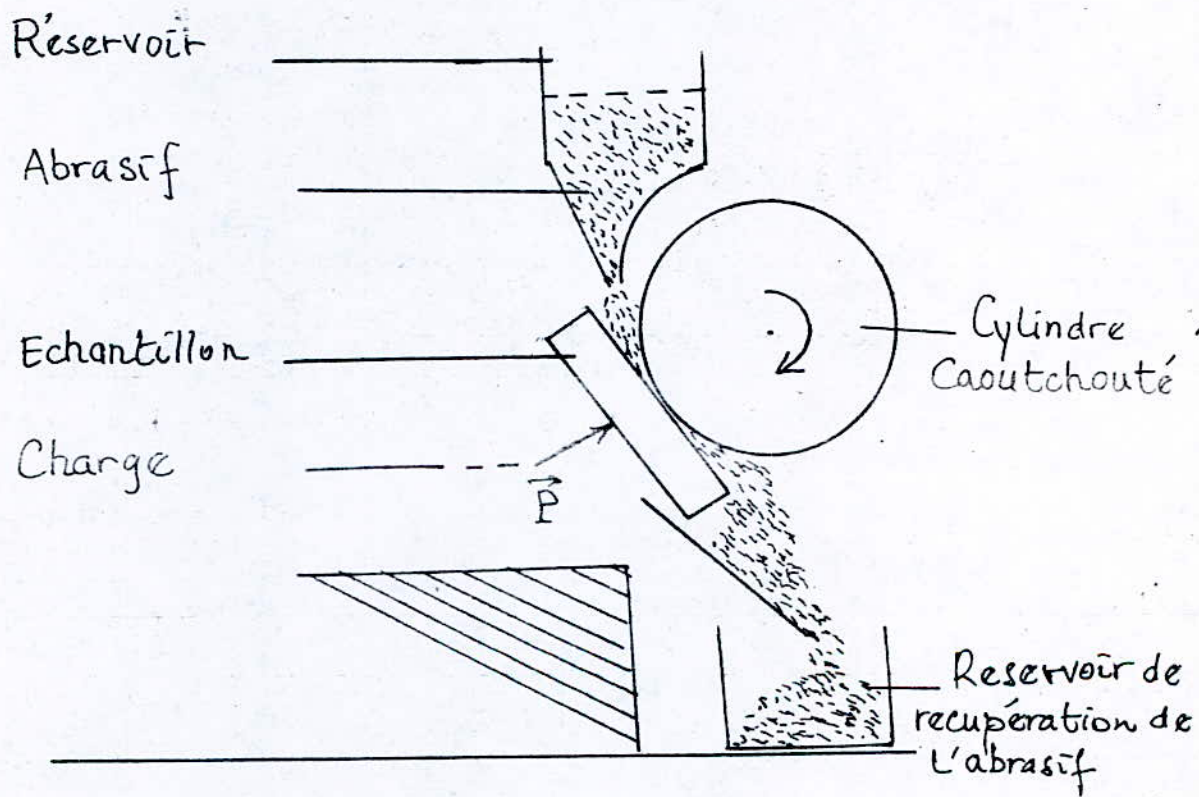
9.2 CARACTERISTIQUES DE LA MACHINE D'USURE ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

___ Ce modèle de machine d'usure est constitué essentiellement d'un dispositif à cylindre caoutchouté, dont le principe de fonctionnement est le suivant :

Le cylindre est soumis à une rotation. Au moyen d'une charge P l'échantillon est mis en contact avec le cylindre.

Entre les deux surfaces en contact il y a écoulement de particules abrasives qui provoquent l'usure de l'échantillon fig (33).

fig 33 Machine d'usure



Principe De Fonctionnement De La
Machine D'usure

CONDITION OPERATOIRE

9.3 Forme et dimensions des échantillons

--_Les échantillons que nous avons utilisés sont de forme parallépipédique, leurs dimensions sont données comme suit :

- **Longeur 25 mm
- **Largeur 10 mm
- **Epaisseur 10 mm

9.4 charge

___la charge appliquée pour maintenir l'échantillon en contact avec le cylindre caoutchouté est au maximum 1000g. Elle peut-être variée

9.5 Température

___Les essais d'usure sont effectués à la température ambiante soit environ de 20° à 25°c

9.6 Le débit de l'abrasif

___La machine d'usure est préalablement réglée pour un débit constant nous considérons qu'il est pratiquement invariable au cours du temps.

9.7 Nature et caractéristiques de l'abrasif utilisé

*** Nom de l'abrasif :

Carbure de silicium pour meules.

*** Composition chimique:

SiC.....	99,2—99,6%
SiO ₂ + Si métallique	0.5 % max
C libre	0.15 % max
Fe ₂ O ₃	0.1 % max
Al ₂ O ₃	0.15 % max
Fe dissous	0.05 % max

*** Caractéristique:

- Excessivement dure, très tranchant et friable.
- La forme des grains est cubique à arrêtes vives.
- De dureté HV: en moyenne 2800 N/mm².

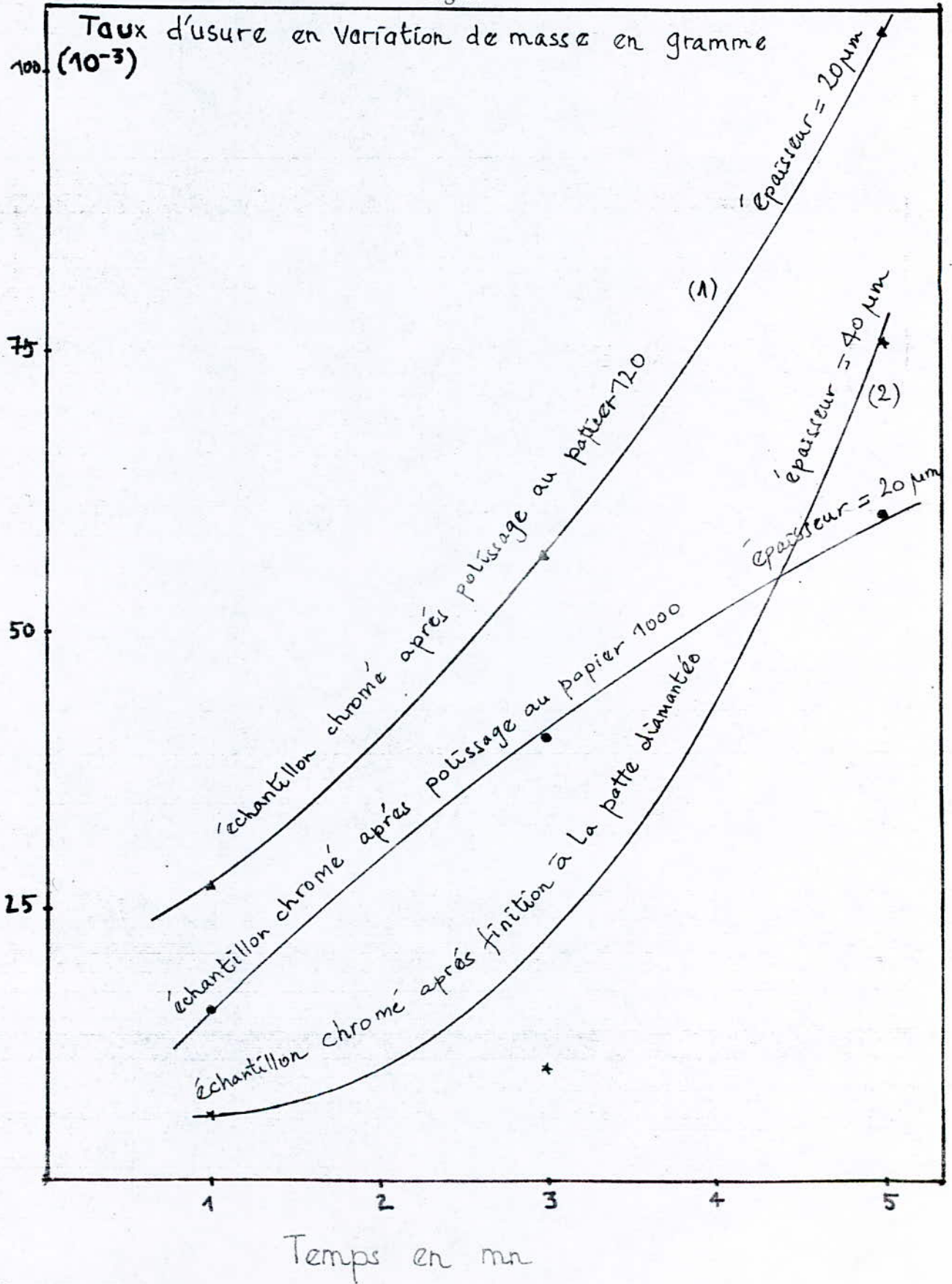
9.8 Influence de la durée d'usure

- On a effectué l'essai d'usure en faisant varier le temps pendant lequel dure l'essai.
- Pour cela on a pris trois échantillons chromés après trois préparations de surfaces différentes et pour deux épaisseurs de couche de chrome différentes.
- Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :(tab -8-)

Tab 8-La variation de masse de l'échantillon en fonction du temps d'usure

Etat de surface	Poids(g)	temps en minutes		
		5	3	1
Echantillon poli au papier 120 $\varnothing = 20 \mu\text{m}$	P ₁	22,0125	21,9099	21,8541
	P ₂	21,9099	21,8541	21,8280
	ΔP	$102,6 \cdot 10^{-3}$	$55,8 \cdot 10^{-3}$	$26,1 \cdot 10^{-3}$
Echantillon poli au papier 1000 $\varnothing = 20 \mu\text{m}$	P ₁	21,0600	20,9999	20,9600
	P ₂	20,9999	20,9600	20,945
	ΔP	$60,1 \cdot 10^{-3}$	$39,9 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-3}$
Echantillon fini à la patte diamanté $\varnothing = 40 \mu\text{m}$	P ₁	19,5520	19,4766	19,4665
	P ₂	19,4766	19,4665	19,4608
	ΔP	$75,4 \cdot 10^{-3}$	$10,1 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$

Fig 34



9.8.1 Interprétation

___ On remarque que l'usure croit approximativement proportionnellement au temps pendant lequel dure l'usure. Le graphe de la figure 34 donne pour les différentes préparations de surfaces d'avant chromage, et pour deux épaisseurs de la couche de chrome; l'usure ΔP qui est la variation de la masse de l'échantillon, en fonction du temps d'essai.

On constate que :

1** - Quelque soit l'état de surface d'avant chromage, l'usure croit linéairement avec le temps voire courbe (1) et courbe (2)

2** - L'épaisseur de la couche de chrome influe sur la résistance à l'usure. En effet pour une couche de 40 μ m de chrome on remarque qu'il ya au début et pendant 3 mn une résistance à l'usure considérable, puis on remarque une nette diminution de la résistance, ce qui provoque une grande variation de la masse, donc une usure importante.

9.9 Influence de la pression

___ On a fait varier la charge qui presse l'échantillon sur le rouleau caoutchouté, et on a effectué l'essai d'usure pendant 3 mn pour des échantillons de différentes préparations de surfaces.

___ Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant : (tab 9)

Tab 9-La variation de la masse de l'échantillon en fonction de la charge appliquée

Charge en (g)	~ de masse en (g)	Echantillon poli au papier 100	Echantillon poli au papier 1000	Echantillon fini à la patte diamantée
1000	P ₁	21,9099	20,9999	19,4766
	P ₂	21,8542	20,9600	19,4425
	ΔP	55,7.10 ⁻³	39,9.10 ⁻³	34,1.10 ⁻³
832	P ₁	21,4602	21,4829	20,7320
	P ₂	21,4500	21,4540	20,7072
	ΔP	10,2.10 ⁻³	28,9.10 ⁻³	24,8.10 ⁻³
264	P ₁	21,4485	21,4267	20,6939
	P ₂	21,4458	21,4238	20,6920
	ΔP	2,7.10 ⁻³	2,9.10 ⁻³	1,9.10 ⁻³

Taux d'usure en variation de masse en gramme

Fig -35-

50 (10⁻³)

40

30

20

10

300

400

500

600

700

800

900

1000

charge de pression en gramme

échantillon chromé après polissage au papier 1000
échantillon chromé après finition à la potte d'amantée
échantillon chromé après polissage au papier 120

9.9.1 Interprétation

___ Le taux d'usure \dot{V} est approximativement proportionnel à la pression avec laquelle le dépôt de chrome est appliqué sur la matière abrasive .

___ Les graphes de la figure 35 montre ces variations pour des essais avec différentes charge, et pour différentes préparations des surfaces d'avant chromage.

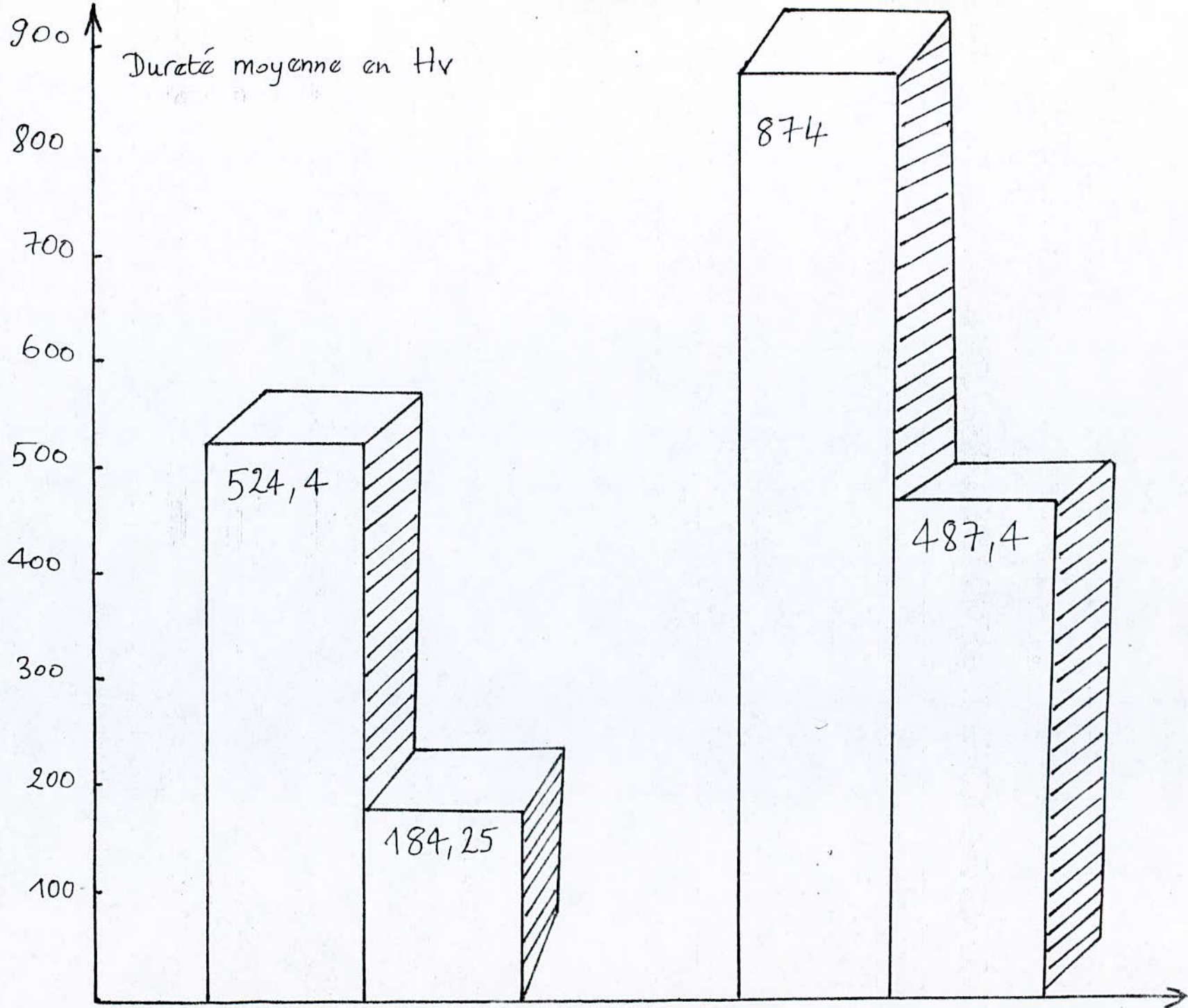
9.10 Evolution de la dureté avec l'usure

___ Les divers essais d'usure ayant toujours été réalisés en parallèle d'essais de dureté, la corrélation entre dureté et usure par abrasion est résumé dans le tableau suivant :

tab 10-Corrélation entre dureté et usure

Temps d'usure : 01 minute		
Echantillon	Polé au papier 120	Finé à La patte diamantée
Variation de masse après usure en gramme	$26,1 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Dureté Avant usure en (Hv)	370-548-514	724-642
	548-646	1097-1033
Dureté Après usure en (Hv)	181-53	464-572-493
	322	642-266
Dureté moyenne Avant usure en (Hv)	524,4	874
Dureté moyenne Après usure en (Hv)	184,25	487,4
Variation de dureté moyenne en (Hv)	340,15	386,6

fig -36-



9.10.1 Interprétation

__D'après le tableau et le graphe de la figure 36 on remarque que la dureté diminue avec l'usure , cela est peut-être due à la diminution de l'épaisseur de la couche de chrome par usure , ce qui entraîne une grande diminution de la dureté mesurée , et cela est due à une grande influence du métal de base (ici le cuivre très mou) sur la précision des mesures de dureté relevées.

REMARQUE: on a pris plusieurs mesures de dureté pour minimiser les erreurs de lecture de dureté et pour minimiser aussi l'influence du métal de base sur la dureté.

9.11 Comportement structural du chrome dans l'usure

__L'évolution de la structure du dépôt de chrome avec usure à été mise en évidence par observation micrographique.

__En effet après usure de l'échantillon par abrasion , on a observé au microscope optique la structure du chrome .

__La photo (fig-37) montre un usure très poussé du chrome avec des arrachements provoqué par les particules abrasives très dures = 2000 HV

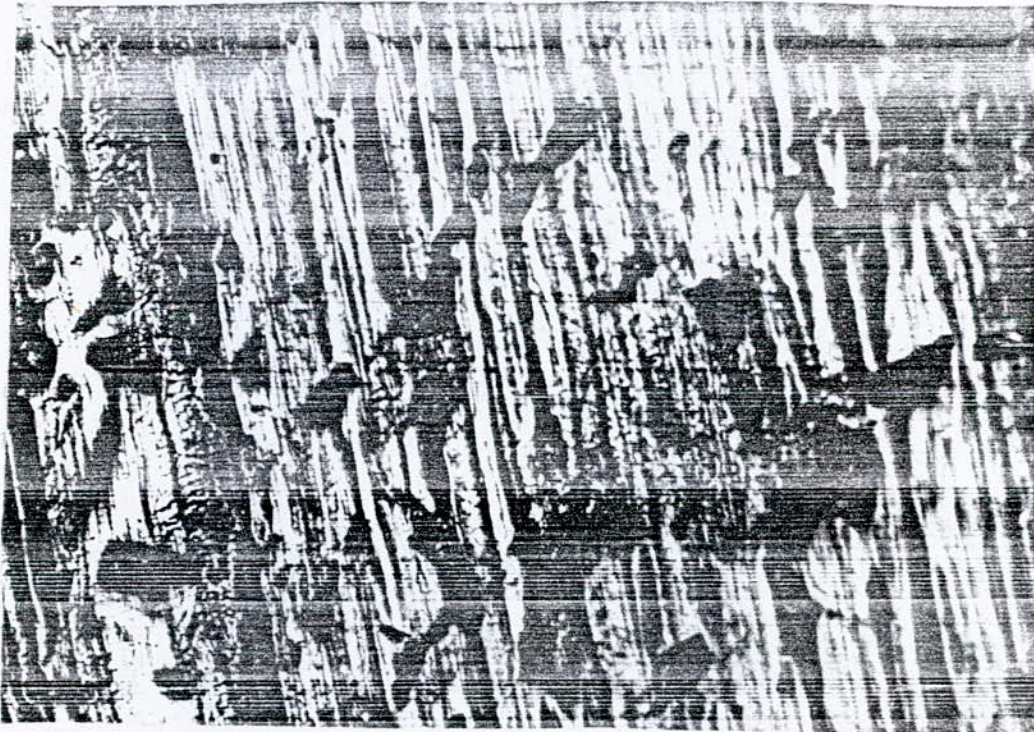


Fig 37-Nature et structure de la couche de chrome après usure -grossissement 100-

__On a pensé après cet essai de faire un autre essai d'usure sans abrasives . Pour cela et pendant 1 heure on a frotté l'échantillon contre le rouleau caoutchouté

on remarqué que :

1)- L'échantillon a excessivement chauffé.

2)- Après observation au microscope aucun arrachement n'a été observé ; mais on a remarqué un réseau de fissure semblable au réseau naturel du dépôt de chrome . Sauf que ce réseau nous a paru beaucoup plus développé et cela est peut-être due à la différence des coefficients de dilatation du cuivre et du chrome.

Pour mettre en évidence l'influence du coefficient de dilatation sur le phénomène de fissuration , on a pensé faire un traitement thermique à un échantillon chromé . On l'a donc chauffé jusqu'à 900°C et pendant 1 heure , puis refroidi à l'air calme.

L'observation au microscope optique a révélé une fissuration très apparante et un décollement de la couche de chrome voire Fig 38.



Fig 38 Fissuration due à la différence du coefficient de dilatation du chrome et du cuivre.



CONCLUSION



CHAPITRE 10

C O N C L U S I O N

___Jusque là notre étude n'a été basée que sur la tenacité et la résistance à l'usure de sorte à trouver des solutions à un problème exposé par la B.C.A. Et qu'on résume ci-après.

___Des viroles d'impressions (cylindres) en cuivre chromées dans des conditions de température et de densité de courant (citées dans la partie 2 chap 1); travaillent dans un milieu industriel très sévère subissant:

** Des contraintes mécaniques (pression d'une dizaine de tonnes) exercées par l'encreure , et par la raclette d'essuyage.

** Des frottements du papier à imprimer.

** Des agressions chimiques de l'encre d'impression .

___Sous ces conditions et après un certain temps de service qui n'est pas souvent régulier ; on a remarqué un écaillage de la couche de chrome , ce qui nécessite un rechromage de la virole.

___Avec tout ce qui en découle comme pertes en matières et surtout en temps on est donc habilité à trouver des solutions à ce problème grave.

___Comme on prétendait une mauvaise adhérence du chrome sur le cuivre , notre travail a été essentiellement axé sur ces deux facteurs à savoir la tenacité et la résistance à l'usure.

___Quoique l'étude n'était qu'une approche aux conditions de travail réelles de la couche de chrome ; Un travail donnant des résultats fiables doit se faire dans des conditions de service identiques à celles de la virole et nécessite un suivi permanent du comportement de la couche de chrome pendant le service et des équipements spécifiques pour les essais.

___En bref un tel travail nécessite beaucoup de moyens adéquats et surtout de temps , chose qu'on pas eu le privilège d'avoir.

___Mais avec le peu de moyens qu'on a eu , on a pu déduire que pour une bonne préparation de la surface et un bon choix des conditions de déposition (température densité de courant). Il n'y a aucune raison à ce que le chrome n'adhère pas sur le cuivre.

la figure 39 montre les conséquences d'une mauvaise préparation de surface qui s'illustrent par une mauvaise déposition du chrome , un écaillage est fort probable à la moindre sollicitation mécanique.

___ Un écaillage éventuel de la couche de chrome n'est pas forcément dû à une mauvaise adhérence ou une mauvaise résistance à l'usure de la couche bien au contraire un autre facteur encore plus grave à savoir la corrosion peut en être la cause.



Fig 39- Influence de la préparation de surface _grossissement 750

___ La corrosion peut donc être en grande partie à l'origine du phénomène observé par la B.C.A. qui se manifeste par une dépassivation de la couche de chrome sous un effet hydro-dynamique très sévère et engendre un écaillage prématuré de la couche de chrome.

___ En effet l'encre d'impression est défini par LAROUSSE SCIENTIFIQUE comme étant le mélange de deux produits principaux:

1)—Un pigment solide qui est un colorant minéral en poudre très fine , obtenue à partir de l'ANILINE.

2)—Une partie fluide (liant ou solvant) dans laquelle le pigment est intimement incorporé.

___(Les nouveaux procédés d'impressions emploient des encres où les hydrocarbures , l'alcool et même l'eau s'ajoutent en qualité de solvants au vernis)

___Cet encre peut-être la cause d'une dépasivation chimique

___La dépasivation mécanique quant à elle est provoquée par l'action des contraintes .

___La structure même du dépôt de chrome qui est fissurée favorise ces deux types de déperssivations à savoir chimique et mécanique.

___Ce phénomène est donc connu sous le nom de corrosion sous contraintes (chap 6, 3.1) qui est provoquée par l'action synergique des contraintes mécaniques et des attaques chimiques .

___Notre couche de chrome doit par conséquence résister à :

- LA CORROSION : Une couche fissurée favorise ce phénomène , donc les fissures sont à éviter [1]
- L'USURE : Une couche fissurée donne une bonne résistance à l'usure car contrairement à ce qu'on pourrait supposer , une structure fissurée ne se traduit pas par des usures prématurées en surface ou des décollements à l'interface , au contraire, tout se passe comme si cette structure fissurée semblable à une mosaïque donnant au dépôt une souplesse devant les efforts subis pendant le service [1]

__ Dans cet ordre d'idées on a pensé à réaliser :

*** -Une couche sous-jacent de Nickel pour son intérêt possible sur le plan de la tenue à la corrosion.

***- Suivi d'une couche de chrome fissurée qui possède une bonne résistance à l'usure la figure 40 montre la couche de Nickel qui constitue une barrière au fissures du chrome donc augmente la résistance à la corrosion.

__ Ainsi on aura peut-être réalisé le revêtement idéal pour une virole qui travaille dans de telles conditions .

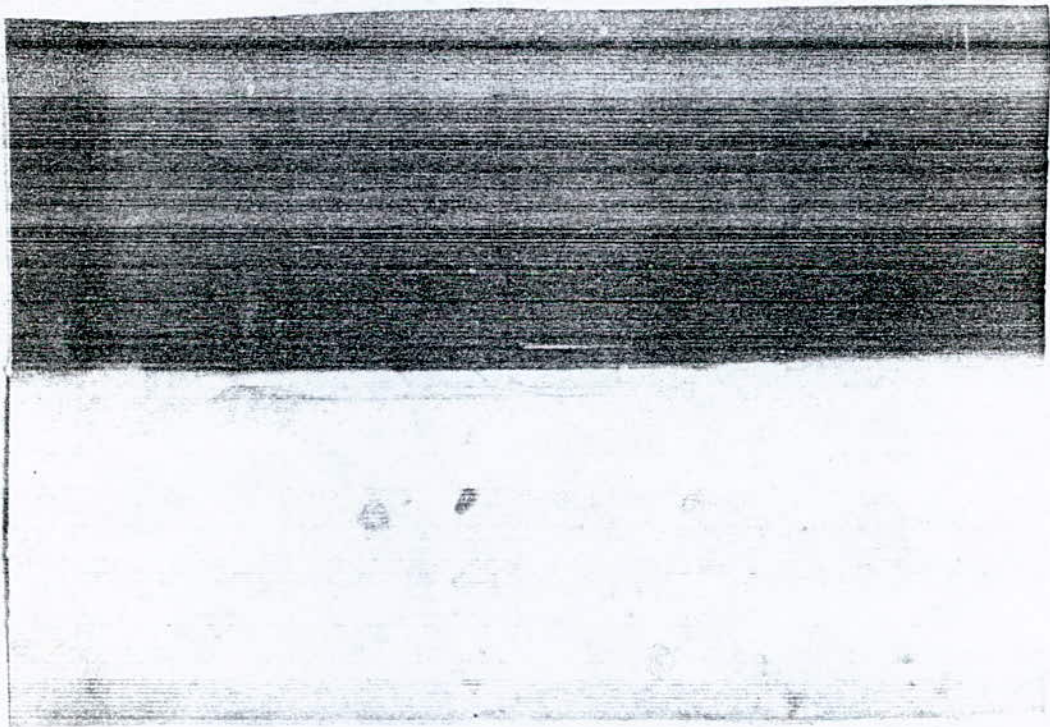


Fig 40 Influence de couche Nickel sur la fissuration du chrome -grossissement 1000

___ Une deuxième solution est à envisager, c'est la réalisation d'une double couche de chrome .
La première sans fissure (anti-corrosion) et la deuxième fissurée pour résister à l'usure .
La technique de réalisation d'un tel dépôt est donnée dans l'annexe.

Enfin j'espère que mon présent travail soit le point de départ d'une recherche pluridisciplinaire qui trouvera un compromis entre la tenacité du dépôt , sa résistance à l'usure et sa tenue à la corrosion.



REALISATION D'UNE COUCHE DE CHROME SANS FISSURES

___ La fissuration des dépôts de chrome obtenus dans les bains classiques, dans la gamme de densité de courant et de température correspondant au dépôt brillant peut-être réduite ou éliminée si on provoque des interruptions du chromage dans des conditions bien déterminées. Pour être efficaces, ces interruptions doivent remplir les conditions suivantes :

- a) Elles doivent permettre une dissipation ou provoquer la désactivation du film cathodique.
- b) Elle doivent-être assez fréquentes pour empêcher les accroissements d'épaisseur du dépôt qui sont associés à la formation de groupes de fissures. Cette méthode n'impose aucune restriction.
 1. -Aux types d'interruptions, à condition que celles-ci satisfassent aux exigences ci-dessus;
 2. A la fréquence des interruptions;
 3. A la concentration du bain;
 4. A la densité du courant et à la température;
 5. A l'épaisseur du dépôt non fissuré;
 6. Aux types des métaux de base;

___ Cependant il faut connaître l'épaisseur critique pour laquelle les fissures commencent à se former. Les interruptions de chromage peuvent entraîner une perte en brillance; l'aspect de la pièce et d'autant moins bon que la fréquence des interruptions est grande.

___ Si les interruptions sont bien choisies, le chrome n'est plus fissuré et il demeure brillant à l'échelle microscopique.

___ Dans les dépôts de chrome classiques, il n'y a pas de fissuration tant que l'épaisseur ne dépasse pas environ $0,5 \mu\text{m}$. A partir de cette épaisseur. Un réseau e fissures commence à se former.[11]

___ On peut penser donc que la fissuration est inhibée si le chromage est interrompu avant que cette épaisseur critique ne sont atteinte (dans la pratique il faut compter avec une fissuration occasionnelle. Pour des épaisseurs plus petits).

___ des études [1] ont montré que la fissuration est précédée d'une diminution progressive du dégagement gazeux pendant la période ou le potentiel tend définitivement vers la valeur correspondante au régime permanent de déposition. Ce phénomène peut être attribué à des transformations physicochimique intervenant dans la couche liquide qui est au contact immédiat de la cathode et qui est à l'origine de la formation d'un film cathodique absorbé.

___L'existence du film cathodique est indispensable à la progression de la déposition du chrome. Pour interrompre le chromage, il faut faire disparaître le film; ce processus interrompt la continuité du chromage. Si les interruptions sont suffisamment fréquentes pour empêcher les augmentations successives d'épaisseur associées à la fissuration, les fissures se trouveront réduites en nombre ou complètement supprimées, selon l'intervalle de temps séparant les interruptions.

en bref :

1. Un bain de chromage classique (CrO_3 250g/l, H_2SO_4 2,5g/l) donne des dépôts sans fissures dans la gamme du chromage brillant. Par exemple (22 A/dm^2 , 45°C) quand on interrompt l'électrolyse à des intervalles de temps correspondant au dépôt de $0,5 \mu\text{m}$ de chrome.
2. Avec des interruptions plus fréquentes, correspondant (à $0,25 \mu\text{m}$ de chrome), on continue à obtenir des dépôts sans fissures, mais ceux-ci prennent une couleur grise.
3. Avec des interruptions moins fréquentes de $0,75 \mu\text{m}$ de chrome, on a des dépôts plus brillants mais il reste des fissures.
4. Pour des faibles densités de courant (11 A/dm^2 et à 40°C), des interruptions espacées par environ $0,5 \mu\text{m}$ de chrome ont pour effet d'empêcher la fissuration dans un bain classique (CrO_3 250g/l H_2SO_4 2,5g/l). Dans des bains plus concentrés (CrO_3 400g/l, H_2SO_4 4g/l), il faut interrompre tous les $0,25 \mu\text{m}$ de chrome. Pour supprimer complètement la fissuration.
5. Il existe plusieurs types d'interruptions capables de décomposer ou de désactiver le film cathodique. On peut y avoir recours à condition que ces interruptions soient suffisamment fréquentes pour pouvoir empêcher la formation périodique des fissures. Les interruptions les plus efficaces sont fournies par des impulsions anodiques avec densité de courant élevée (44 A/dm^2) ou faible (5 A/dm^2).
6. Avec des impulsions anodiques obtenues par inversion de courant, on peut déposer des revêtements de chrome sans fissures avec des vitesses de chromage pratiquement égales à celles du chromage sans interruptions. Cette méthode n'exige ni matériel spécial, ni composition spéciale du bain, ni régulation rigoureuse de la densité de courant, de la température et de la fréquence des interruptions à condition de ne pas dépasser l'épaisseur de chrome correspondant à un cycle de fissuration. Les dépôts sans fissures perdent un peu de leur brillance lorsqu'on augmente le nombre des interruptions mais ils conservent une grande brillance à l'échelle microscopique quand la fréquence des interruptions n'est pas trop élevée.



1. Chromage Dur et Décoratif
PAUL.MORISSET
2. Guide pratique à l'usage de chromeur
A.DARLAY
3. Pratique et conduite des bains d'électrolyse
Guy Bacquias
4. Bulletin de documentation (centre d'information du chrome dur)
Fév. 77, L.H Esmore.
5. Bulletin de documentation (centre d'information du chrome dur)
Mars 77, G.T Sink
6. Bulletin de documentation (centre d'information du chrome dur)
Mars 77, R.Brugger
7. Bulletin de documentation (centre d'information du chrome dur)
nov. 75 M.Tadagoshi
8. Bulletin de documentation (centre d'information du chrome dur)
janv. 77
9. Bulletin de documentation (centre d'information du chrome dur)
juillet 76
10. Technique de l'ingénieur
M. 1435 (préparation de surface)
11. Technique de l'ingénieur
M. 1615 (chromage)
12. Technique de l'ingénieur
M.1605 (cuivrage)

13. technique de l'ingénieur
M.1591 (Régiment métallique par voie électrolytique)
14. Technique de l'ingénieur
M. 585 (Usure)
15. Technique de l'ingénieur
M. 2320 (Métallurgie du nickel)
16. Thèse : Etude des liaisons céramique-Métal application au couple cuivre-Alumine.
M.Courbière Docteur spécialiste en génie des matériaux
école centrale de lyon (86)
17. Thèse : Etude de l'influence des éléments d'addition sur la résistance à l'usure par abrasion de la route (38-15)
R.ACHAB, A. BRAHIMI juin 88
18. Revue : Métaux - Corrosion - Industrie N°709
A.VENAUULT-sep 84
19. revue : Métaux - Corrosion - Industrie N°724
C.LEMAITRE- dec 85
20. Revue : Métaux - Corrosion - Industrie n°725
C.LEMAITRE-Jan 86
21. manuel pratique de dépôt électrolytiques par
L.ARBELLOT , DUNOD
22. Pour protéger les métaux par
J.GLAYMAN

