

10/96

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية متعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

Département : METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

Sujet:

**OPTIMISATION ET  
CARACTERISATION D'UN DEPOT DE  
CHROME DUR REALISE SUR UN  
ACIER 30CD16**

Proposé et Dirigé par :  
M<sup>r</sup> N. MESRATI

Etudié par:  
M<sup>r</sup> M SAOULI

Membres du jury:

M<sup>r</sup> SALHI  
M<sup>r</sup> DJEGHLAL  
M<sup>r</sup> LARIBI  
M<sup>r</sup> N. MESRATI

PROMOTION  
1996

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - El-Harrach - Alger

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique Et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique  
المدرسة الوطنية متعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département : METALLURGIE

المدرسة الوطنية متعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

Sujet:

**OPTIMISATION ET  
CARACTERISATION D'UN DEPOT DE  
CHROME DUR REALISE SUR UN  
ACIER 30CD16**

Proposé et Dirigé par :  
M<sup>r</sup> N. MESRATI

Etudié par :  
M<sup>r</sup> M SAOULI

Membres du jury:

M<sup>r</sup> SALHI  
M<sup>r</sup> DJEGHLAL  
M<sup>r</sup> LARIBI  
M<sup>r</sup> N. MESRATI

PROMOTION  
1996

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - El-Harrach - Alger

**DEDICACES:**

*A mes chers parents,  
en guise de reconnaissance pour leurs sacrifices,  
A mes frères et à ma soeur SIHEM  
à tous mes amis*

*Je dedie ce travail*

*Remerciements:*



Au terme de cette étude, je tiens à exprimer mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont en particulier:

A mon promoteur, *Mr N MESRATI*, pour ses précieux conseils,

A *Mr BOUKROUNE*, pour son aide technique,

A *Mr SALHI*, pour son intervention au niveau du *CRD*,

A *Mr KHELFAOUI*, pour son aide administrative et aux membres de jury, qui ont pris la peine de juger la qualité de cette étude.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I: ELECTROCHIMIE ET ELECTRODEPOSITION</b> .....	3
I.1 Electrodepositions des dépôts électrolytiques.....	3
I.1.1 Théorie sur la formation des dépôts.....	3
I.1.2 Processus de l'électrodéposition.....	5
I.1.3 Mécanisme de l'électrocristallisation.....	6
I.2 Mécanisme réactionnel lors du chromage.....	7
I.2.1 Généralités.....	7
I.2.2 Théories sur le mécanisme de déposition.....	8
I.2.3 Schéma des phénomènes d'électrolyse.....	10
I.2.4 Paramètres de l'électrolyse.....	11
I.2.5 Vitesse de déposition.....	14
I.2.6 Rendement et caractéristiques cathodiques.....	15
I.2.7 Polissage électrolytique.....	17
I.3 Notions élémentaire d'électrochimie.....	19
I.3.1 Potentiel d'équilibre électrochimique.....	19
I.3.2 Polarisation.....	19
I.3.3 Surtension d'hydrogène.....	20
I.3.4 Pouvoir de pénétration.....	21
<b>CHAPITRE II: APPROCHES FONDAMENTALES</b> .....	23
II.1 Phénomène de diffusion.....	23
II.2 Microstructure et propriétés mécaniques.....	25
<b>CHAPITRE III: REALISATION DU DÉPÔT DE CHROME</b> .....	28
III.1 Equipement utilisés.....	28
III.2 La déposition.....	30
<b>CHAPITRE IV: RESULTATS ET INTERPRÉTATION</b> .....	32
IV.1 Résultats.....	32
IV.2 Influence de la température et de la densité de courant sur le rendement.....	35
IV.3 Influence de la température et de la densité de courant sur la nature du dépôt.....	38
IV.4 Etude métallographique.....	42
IV.5 Post-traitement.....	46
IV.6 Défauts de chromage.....	50
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	52

## INTRODUCTION

**L**es traitements de surface réalisés par voie humide représentent l'essentiel du marché des traitements et revêtements de surface des matériaux métalliques.

Ces traitements sont classés selon trois fonctions réparties de la manière suivante:

- la fonction anticorrosion
- la fonction technique, dans le but de conférer à la surface des propriétés spécifiques, (électriques, magnétiques, résistance à l'usure, ...)
- la fonction décorative, par exemple « argenture, nickelage, et chromage ».

Toutes ces opérations ont un point commun; « l'électrochimie ». Donc le chromage dur est un dépôt de chrome épais, réalisé par voie électrochimique dans le but de conférer à la pièce subissante ce traitement des qualités mécaniques supplémentaires.

Parmi les applications les plus connues, on peut citer:

- soupapes d'échappement de moteurs d'aviation.
- sècheuses des produits chimiques.
- rotors des turbines à vapeur.
- pistons hydrauliques.

Cependant, la bonne qualité du dépôt dépend des conditions dans lesquelles l'opération de chromage a été effectuée. En effet, une étude bibliographique relative aux différents mécanismes régissant l'aspect électrochimique s'est avérée indispensable.

Pour réaliser pratiquement ce traitement de surface, nous avons mis au point une cellule d'électrolyse.

Les résultats obtenus à travers notre travail et qui concerne l'influence de certains paramètres (densité de courant, température du bain, température de post-traitement) sur la qualité du dépôt sont satisfaisantes et correspondent à notre étude préliminaire.

## CHAP: I ELECTROCHIMIE ET ELECTRODEPOSITION

### I.1) ELECTOCRISTALLISATION DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES

#### I.1.1) THEORIE SUR LA FORMATION DES DEPOTS

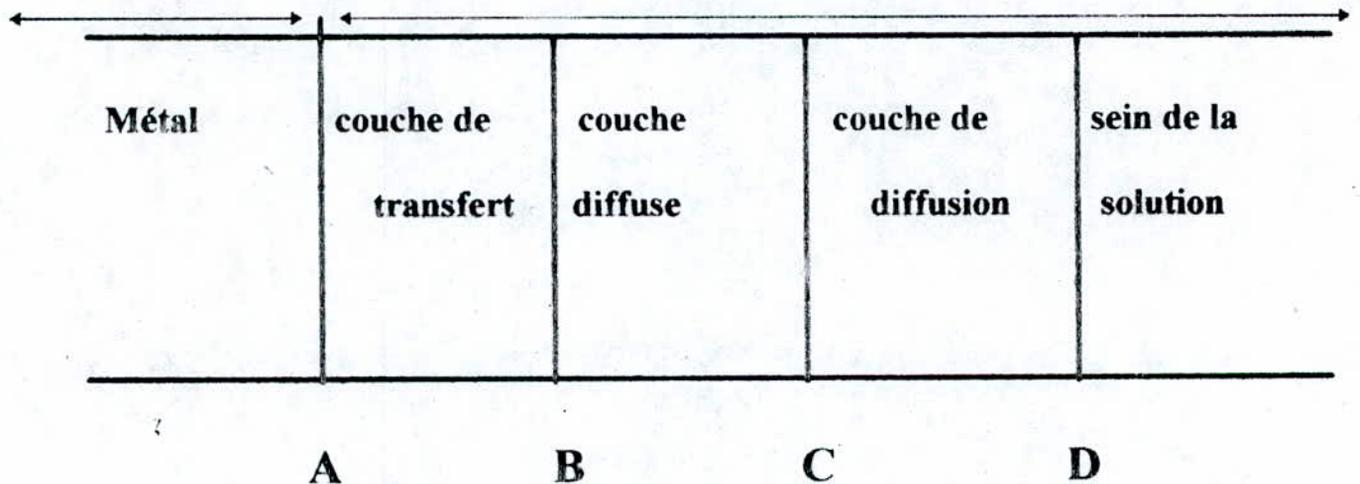
##### I Interphase métal solution

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

phase

métallique

phase électrolytique



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

**BC . couche diffuse** : portion de solution électrolytique dans laquelle il existe en tout point une densité de charge et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique .

**CD . couche de diffusion** : portion de la solution dans laquelle en présence de courant, la composition est différente à celle de la deuxième phase .

• Dans la zone AC ou couche double se reproduisent les phénomènes d'électrode, par contre dans la zone CD, les phénomènes de diffusion .

Lors d'un dépôt électrolytique on distingue :

1 : l'apport de l'ion hydraté , à partir de la solution jusqu'à l'électrode.

2 : le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin .

## **2: 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 champ électrique, le déplacement des particules chargées sous l'influence de ce champ s'appelle la migration ; le mouvement des charges est équivalent à un courant  $I$  .

• **Convection** : la convection peut être forcée si une agitation est créée ; où elle peut être naturelle en raison de différence de densité de température qui engendre un mouvement d'ions. En galvanotechnique , on favorise généralement le transport de masse par agitation.

- **Diffusion:** la diffusion est due à la modification de concentration au niveau de l'électrode en raison de passage du courant .

### **I.1.2 PROCESSUS DE L'ELECTRODEPOSITION**

Lors de l'électrodéposition d'un métal , on distingue deux mécanismes difficilement dissociables ; transfert de charge et l'intégration de l'atome au réseau cristallin  
Deux types de théories ont été proposées pour traiter ces mécanismes .

#### **1 Théories anciennes**

Le processus de décharge est effectué selon les étapes suivantes :

- 1) déshydratation de l'ion ou perte des molécules d'eau de solvation
- 2) neutralisation de l'espèce ionique, suivant la réaction



- 3) fixation de l'atome sur un centre actif et réunion d'un certain nombre de ces atomes pour constituer un germe d'où l'élaboration de l'édifice cristallin .

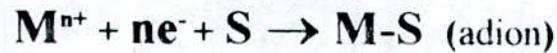
#### **I.2.2 Théories actuelles**

Les théories actuelles sur la formation des dépôts infirment le processus dit de « neutralisation » .

Le produit de la réaction est une espèce adsorbée appelée adion, la fixation d'un adion nécessite la présence d'un site d'adsorption disponible (S) .

Le site est libéré quand l'adion s'incorpore au réseau cristallin. Nous formulerons donc les deux étapes d'un processus de transfert - cristallisation

- Transfert



- Cristallisation



En résumé , les théories anciennes admettent la simultanéité du transfert de charge et de cristallisation ; l'ion se décharge directement sur une imperfection du réseau du métal .

Les théories actuelles admettent deux réactions séparées ; transfert et cristallisation

### **I.1.3) MECANISME DE L'ELECTROCRISTALLISATION**

Les étapes élémentaires propres aux phénomènes de cristallisation sont décrites ci - dessous.

L'ion adsorbé diffuse vers les sites de plus en plus favorables à son incorporation au réseau (marche , redents) où il se déshydrate. Si la surface sur laquelle la réaction s'effectue n'offre pas de site favorable a l'incorporation des adatoms, ceux-ci peuvent se condenser pour créer une nouvelle phase appelée germe .

Tel est le cas si le dépôt a lieu sur un substrat étranger .

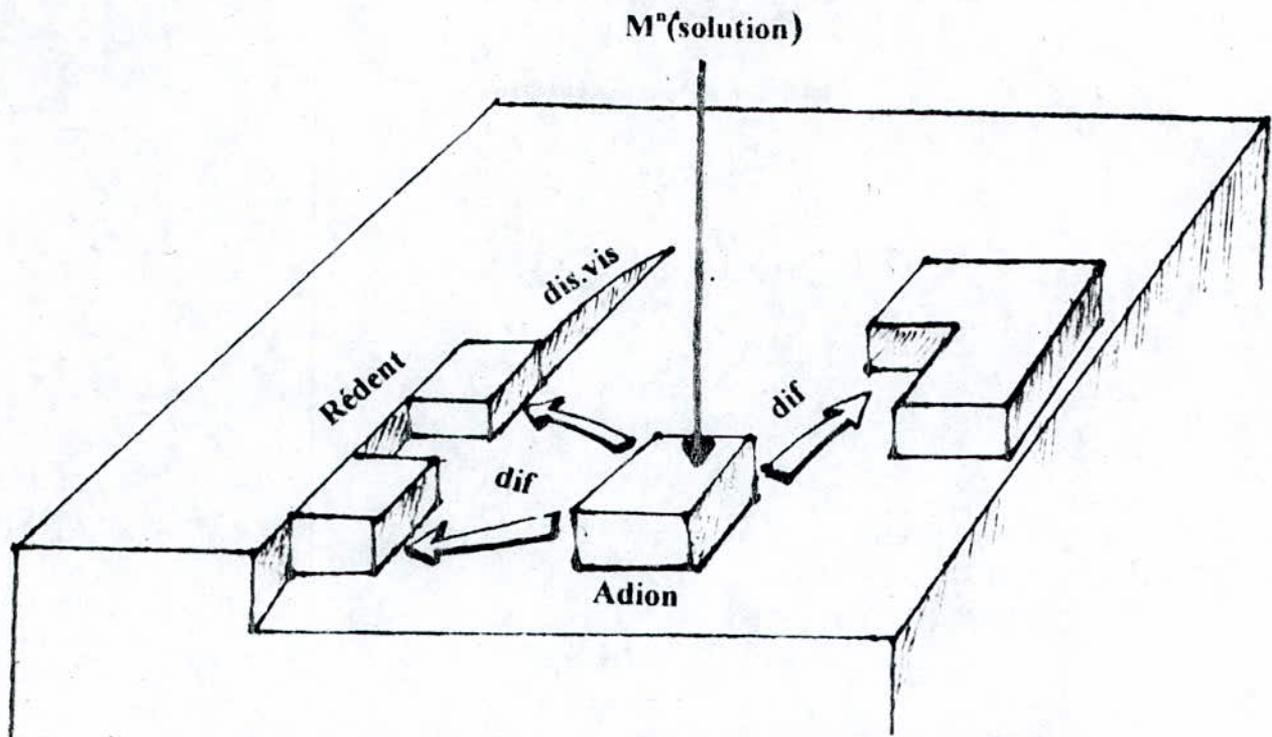


fig1 représentation schématique des mécanismes d'électrocrystallisation

## I.2) MECANISME REACTIONNEL LORS DU CHROMAGE

### I.2.1) Généralités

Le chrome existe à l'état bivalent, trivalent et hexavalent .

Il est bivalent dans le protoxyde de chrome « CrO » instable, trivalent dans l'oxyde chromique « Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », et hexavalent dans :

- l'anhydride chromique CrO<sub>3</sub> [1]
- l'acide chromique  $CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$

Quoique l'acide chromique soit un oxydant énergétique, facilement réductible la solution d'acide chromique pur n'est pas réduite directement par électrolyse, ni à l'état de chrome trivalent, ni à l'état de chrome métallique .

[1] appelé aussi trioxide de chrome

On observe simplement une décomposition en hydrogène et oxygène .

Le dépôt de chrome ne peut se produire qu'en présence d'un anion tel  $\text{SO}_4^-$ , jouant un rôle catalytique .

### **I.2.2) THEORIES SUR LE MECANISME DE DEPOSITION**

On peut envisager deux groupes de théories, celle qui explique la déposition directe du chrome hexavalent en chrome métallique, et celle qui suppose des réductions successives par divers état de chrome trivalent .

#### **1) dépôt a partir du chrome trivalent**

Le dépôt de chrome métallique effectué directement à partir du chrome hexavalent est impossible .

Le dépôt ne peut se faire qu'à partir du chrome trivalent, ce dernier se formant par action de l'acide sulfurique sur l'hydrate chromique produit à la cathode par réduction de l'acide chromique. Ensuite le chrome divalent ; et c'est le chrome divalent qui se décharge sur la cathode pour donner du chrome métallique

#### **2) Réduction directe de l'état hexavalent à l'état métallique**

Dans les expériences d'ordre physique, OGBURN et BRENNER [1] ont démontrés à l'aide de la radioactivité, que le chrome se déposait effectivement, directement, à partir de son état hexavalent et non de son état trivalent .

---

[1] chromage dur et décoratif « P. MORISSET » P 21

On marquant par du chrome radioactif le hexavalent ou trivalent dans un bain d'acide chromique, la présence ou l'absence de radioactivité dans le dépôt obtenu à partir de ce bain, indique la source de ce chrome. On a procédé aux cinq essais suivant :

**1<sup>er</sup> essai;** bain contenant de l'acide chromique ( chrome hexavalent ) radioactif et ne contenant pas de chrome trivalent:

- le dépôt présente une radioactivité prise comme valeur de référence .

**2<sup>eme</sup> essai;** bain analogue au précédent, mais contenant du chrome trivalent, non radioactif :

Le dépôt présente une radioactivité analogue à celle du dépôt précédent. Ceci indique, que seul le chrome présent à l'état hexavalent a été déposé. Si une partie quelconque du chrome trivalent avait été déposée, la radioactivité du dépôt aurait été moindre .

**3<sup>eme</sup> essai;** bain obtenu par réduction électrolytique d'acide chromique et addition du chrome trivalent radioactif :

- le dépôt ne présente pas de radioactivité mesurable donc le chrome originellement présent à l'état trivalent ne s'est pas déposé .

**4<sup>eme</sup> essai;** bain obtenu par réduction électrolytique d'acide chromique et addition de chrome hexavalent radioactif :

- le dépôt présente une radioactivité analogue à celle des dépôts des bains 1 et 2, la seule source de radioactivité de ce bain étant le chrome hexavalent, c'est à partir de cet état que le chrome s'est déposé.

### I.2.3) SCHEMA DES PHENOMENES D'ELECTROLYSE

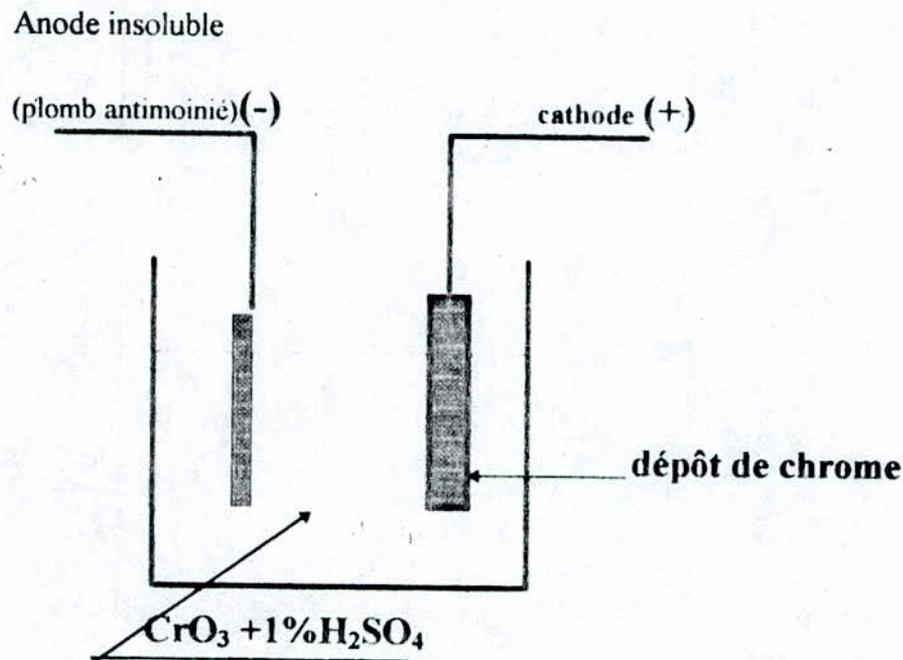
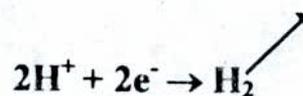


FIG2: schéma de principe de l'électrolyse d'un bain de chromage

Les phénomènes schématisés par la figure précédente correspondent aux réactions électrochimiques suivantes :

a) A la cathode

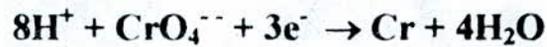
- dégagement d'hydrogène



- dépôt de chrome métallique



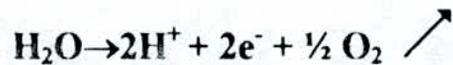
- réduction du chrome hexavalent



Le passage à l'état métallique du chrome nécessitant 6 électrons , le rendement électrique de dépôt reste faible , aggravé par le mauvais rendement faradique lié à l'abondant dégagement d'hydrogène.

b) Al'anode, considérée comme insoluble

- dégagement d'oxygène



-réoxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent



L'électrolyse se traduit donc par le dépôt de chrome sur les pièces à revêtir et par un appauvrissement du bain en acide chromique .

#### 1.2.4) PARAMETRES DE L'ELECTROLYSE

a) Les opérations électrolytiques de chromage sont définies par les paramètres suivants :

- la densité de courant
- la température
- la concentration en  $\text{CrO}_3$
- la teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$

b) Ce sont ces paramètres que l'on choisit et fait varier en vue d'assurer une valeur convenable aux divers facteurs conditionnant les opérations de déposition, ces facteurs sont :

- le rendement cathodique
- la conductibilité de la solution
- le pouvoir de pénétration
- la vitesse de déposition

c) Les caractéristiques de la pièce à chromer conditionnent également le choix des paramètres de l'électrolyse.

Ces caractéristiques visent :

- les dimensions de la pièce
- la forme de la pièce
- la nature du métal support
- l'état de surface du métal support

#### 1) densité de courant

On appelle densité de courant le quotient de l'intensité de courant par la surface traversée par ce courant .

On évalue couramment la densité de courant en ampères par décimètres carrés ( $A/dm^2$ ).

## **b) caractéristiques**

Une forte densité de courant se caractérise par :

- un dépôt de bonne qualité à structure fine
- une grande vitesse de déposition

On est limité dans l'augmentation de la densité de courant par l'apparition de dépôt « brûlé ».

### **2) température**

On entend par température, la température du bain électrolytique pendant la déposition du chrome.

La température du bain électrolytique est le paramètre qui s'associe automatiquement à la densité de courant.

### **caractéristiques**

L'élévation de la température a pour effet primordial de permettre d'opérer avec de fortes densités de courant, en reculant la limite d'obtention des dépôts brûlés.

### **3) concentration en $\text{CrO}_3$**

On indique la concentration en anhydre chromique par le nombre de grammes de  $\text{CrO}_3$  par litre de solution .

La valeur de la concentration varie entre 150 et 400 g/l .

La concentration normale que nous qualifierons de « concentration standard » pour le chromage dur étant de 250 g/l .

#### 4) Teneur en $\text{SO}_4^{--}$

On définit couramment la teneur du bain en ions  $\text{SO}_4^{--}$  par le rapport  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4\text{H}_2$  les valeurs préconisées de ce rapport varient de 80 à 120, sachant que la teneur standard correspond à 100, également désignée par la mention : 1%  $\text{SO}_4\text{H}_2$

#### 1.2.5) Vitesse de déposition

La vitesse de déposition est imposée par la détermination des paramètres de l'électrolyse ; densité de courant et température .

Elle dépend également d'autres facteurs telle que la composition du bain .

La figure 3 montre l'influence de ces facteurs.

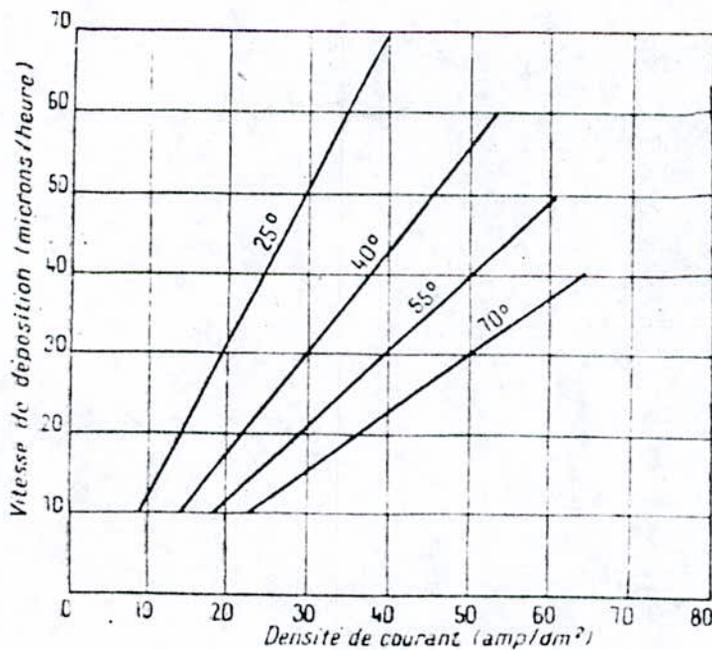


fig3a: variation de la vitesse de déposition avec la densité de courant

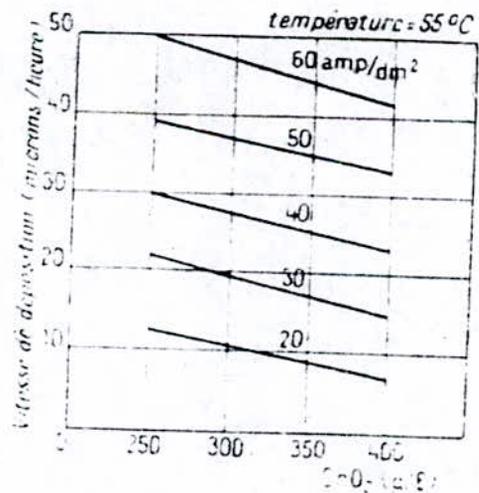
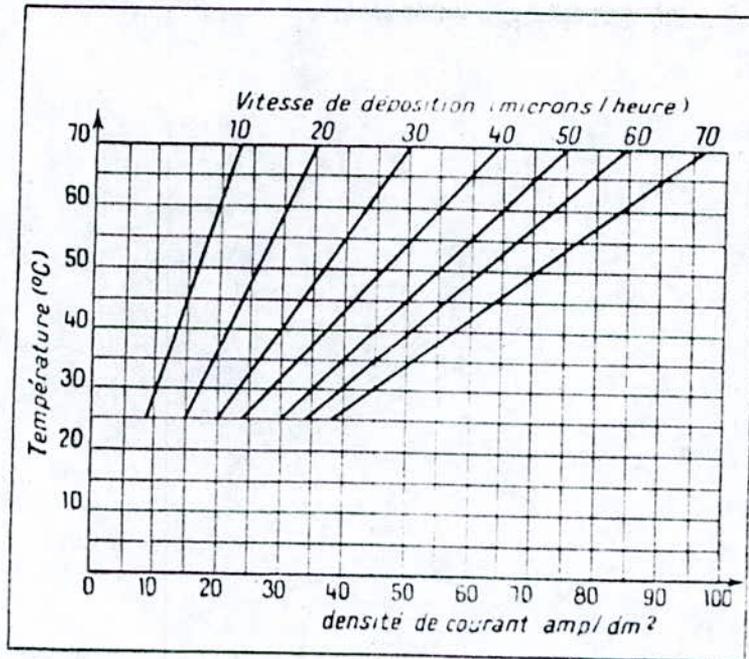


fig3b: variation de la vitesse de déposition en fonction de la teneur du bain en  $\text{CrO}_3$



**Fig 3.c:** Vitesse théorique de déposition en fonction des températures et densités de courant pour le bain classique de composition : 250 g/l CrO - 2,5 g/l SO<sub>4</sub>.

### I.2.6) Rendement et caractéristiques cathodiques

La détermination des paramètres d'électrolyse dépend également des caractéristiques de la cathode qui est la pièce à recouvrir, c'est-à-dire de :

- sa forme
- sa nature du métal
- son état de surface .

#### 1) Forme

Pour obtenir un dépôt d'épaisseur uniforme sur toute la surface de la cathode, il faut que la densité de courant se répartisse de façon aussi uniforme que possible. Les

points les plus proches de l'anode sont soumis à une densité de courant plus grande que ceux qui en sont les plus éloignés, et par suite le dépôt sera plus épais en ces points .

Plus la forme de la cathode est irrégulière, plus ce phénomène est accentué.

## **2) Nature du métal support**

La nature du métal de la pièce à chromer intervient surtout au début de l'opération, avant que la pièce ne soit entièrement recouverte .

On remarque que le chromage sur fonte nécessite de fortes densités de courants à cause de la structure poreuse augmentant la surface effective à chromer .

## **3) Etat de surface**

Pendant le premier stade, c'est-à-dire avant que la surface ne soit entièrement chromée, l'état de surface du métal support intervient également sur les conditions d'électrolyse .Un polissage poussé diminue la densité de courant nécessaire .

Inversement, plus la surface est rugueuse, plus la densité de courant doit être élevée.

## **RENDEMENT CATHODIQUE**

On appelle rendement cathodique d'un bain électrolytique, le rapport entre la quantité de métal qui se dépose et celle qui théoriquement devrait se déposer au passage d'une certaine quantité de courant .

Le rendement cathodique dépend des paramètres suivants :

- densité de courant
- température
- concentration en  $\text{CrO}_3$
- teneur en  $\text{SO}_4^-$

### 1.2.7) Polissage électrolytique

**a) Principe:** le polissage électrolytique consiste à traiter la surface d'une pièce métallique en plaquant cette dernière en anode dans un électrolyte de composition déterminée, et sous des conditions électriques telle que les aspérités de la surface se trouvent dissoutes préférentiellement. On obtient ainsi un effet de nivellement améliorant les qualités de poli et de brillance des surfaces.

C'est une excellente préparation du métal de base pour le chromage:

- il élimine les irrégularités de surfaces dues aux opérations d'usinage et rectification évitant ainsi la formation de nodules ou bourgeons;
- il arrondit les angles vifs diminuant de ce fait les surépaisseurs aux arrêtes ;
- il restitue des surfaces chimiquement propres et dénuées de toute trace d'oxydes ou composés métalliques, également dénuées de toute trace de graisses, huiles, etc...

Il en résulte que le polissage électrolytique du métal de base améliore la qualité structurale et l'adhérence des dépôts de chrome dur.

#### **b) Avantage**

Le polissage électrolytique permet donc d'obtenir en premier lieu une surface du métal de base particulièrement saine favorable à une excellente adhérence.

Par ailleurs, il permet de polir des cavités difficilement accessibles .

Le polissage électrolytique réalise en outre des rayons de courbure avantageux sur les arêtes et angles de la pièce traitée .

Enfin ;du point de vue de la résistance à la corrosion des dépôts, divers essais comparatifs montrent qu'à épaisseur égale, les pièces ayant eu un polissage électrolytique, présentent une résistance améliorée par rapport à celle ayant eu un polissage mécanique. Cette propriété peut se traduire dans certaines applications, par une réduction de l'épaisseur du dépôt de chrome .

### I.3) NOTIONS ELEMENTAIRES D'ELECTROCHIMIE

#### I.3.1) POTENTIEL D'EQUILIBRE ELECTROCHIMIQUE

La valeur du potentiel d'équilibre électrochimique du couple  $Me//Me^{n+}$  est une grandeur thermodynamique généralement notée  $E_{eq}$ , on doit l'exprimer en volts et préciser son signe ainsi que la nature de l'électrode de référence associée .

##### Loi de Nernst

Elle relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique d'un couple donné ( $E_{eq}$ ) à celle de son potentiel (d'équilibre ) standard ( $E^{\circ}_{eq}$ ) et du logarithme de l'activité des espèces électroactives solubles dans le cas considéré , l'expression s'écrit :

$$E_{eq} = E^{\circ}_{eq} + (R.T/nF).Ln(a_{Me^{n+}}).....(1)$$

$E^{\circ}_{eq}$  : potentiel standard de l'équilibre

$R(J.mol^{-1}.K^{-1})$ : constante molaire des gaz

$T(K)$  : température thermodynamique

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

$F(C/mol)$  : constante de Faraday

#### I.3.2) POLARISATION

Une électrode n'est jamais longtemps à l'équilibre quand un courant s'écoule en pénétrant ou en sortant de sa surface. Le potentiel mesuré d'une telle électrode s'écarte du potentiel d'équilibre d'une certaine valeur qui dépend de la grandeur du

courant extérieur et de son sens ainsi l'évolution du potentiel est toujours telle qu'elle s'oppose au déplacement de l'équilibre .

Aussi, elle s'oppose ainsi à l'écoulement du courant ; que celui-ci soit d'origine extérieure ou galvanique .

Quand le courant traverse une cellule galvanique par exemple , l'anode devient plus cathodique en potentiel et la cathode plus anodique et la différence de potentiel décroît .

La valeur de la variation du potentiel, causée par un courant qui entre ou qui sort d'une électrode mesurée en volts est appelée polarisation .

### **I.3.3) SURTENSION D'HYDROGENE**

D'après la définition de la polarisation que nous avons indiquée précédemment, la surtension d'hydrogène est la différence de potentiel entre une cathode sur laquelle se dégage l'hydrogène « E(mesuré) » et une électrode à hydrogène à l'équilibre dans la même solution , soit :

$$\eta_{H_2} = E_{(mesure)} - 0.59pH \dots\dots\dots(2)$$

De ce fait, la surtension d'hydrogène est mesurée comme une polarisation .

Les valeurs de la surtension d'hydrogène, pour un métal donné diminuent avec :

- 1) l'augmentation de la température ( $i_0$  augmente ) .
- 2) rugosité de surface; une surface sablée a une surtension d'hydrogène inférieure à celle d'une surface polie. Ceci est dû à une augmentation de l'aire réelle et à l'activité catalytique d'une surface rugueuse .

3) diminution de la densité de courant, l'équation de Tafel

$$\eta(\text{surtension}) = \beta \cdot \lg i/i_0 \dots\dots\dots (3)$$

$i_0$  densité de courant d'échange

$\beta$  est égale à  $2.3RT/\alpha F$  où  $\alpha$  est une constante

### **I.3.4) POUVOIR DE PENETRATION**

Le pouvoir de pénétration caractérise la répartition du dépôt électrolytique sur la surface de la cathode dont les divers points sont à des distances différentes de l'anode .

Le pouvoir de pénétration exprime en quelque sorte la faculté avec laquelle on peut déposer du chrome sur les parties en retrait, c'est une propriété complexe qui dépend de trois facteurs principaux :

**a)** la distribution de courant qui exprime la manière dont varie la densité de courant aux divers points de la surface suivant les données géométriques. Un point en saillie sur la cathode recevra par exemple plus de courant, ainsi à chaque point de la cathode correspond qu'un seul point creux .

Géométriquement, une densité de courant est appelée densité de courant primaire .

**b)** La polarisation, c'est-à-dire la variation de potentiel due à l'appauvrissement en ions métalliques dans le catholyte, à la déshydratation des ions , à la formation et à la croissance des germes , etc... Ainsi, à chaque point de la cathode, la densité de courant primaire précédemment définie se trouve abaissée et devient densité de courant secondaire .

c) Le rendement cathodique qui exprime le fait qu'une partie seulement du courant secondaire sert à déposer le chrome, l'autre étant absorbé par la décharge d'hydrogène et les réactions secondaires. La partie du courant correspondant ainsi au métal déposé, appelée densité de courant efficace est inférieure à la densité de courant précédemment définie, et le rendement cathodique est le rapport de ces densités de courant.

Comme le rendement varie avec la densité de courant secondaire, il en résulte une variation supplémentaire de la répartition du métal sur la cathode.

## CHAP (II) APPROCHES FONDAMENTALES

### II.1) PHENOMENES DE DIFFUSION

Le transport de masse dans les fluides se fait généralement par la combinaison de deux phénomènes; convection et diffusion, par contre dans les solides, la diffusion est généralement le seul mécanisme responsable du transport de masse. Donc, c'est un mécanisme très important contrôlant plusieurs processus physiques qui nous intéressent.

- **Première loi de Fick**

Une simple expérience concernant la diffusion unidirectionnelle (fig 4) a été étudiée par ADOLF FICK, en préparant un barreau de fer pur, soudé à un barreau d'acier contenant 1% de carbone, appelé « couple de diffusion » celui-ci a été chauffé jusqu'à 700°C pour permettre une diffusion significative après un temps « t ». L'analyse chimique a montré que le flux des atomes était proportionnel au gradient de concentration volumique d'où :

$$J_1 = -D_1 \cdot (dC_1)/dZ \dots\dots\dots(4)$$

$J_1$  : flux atomique (g/cm<sup>2</sup>-sec)

$D_1$ : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/sec)

$C_1$ : concentration volumique (g/cm<sup>3</sup>)

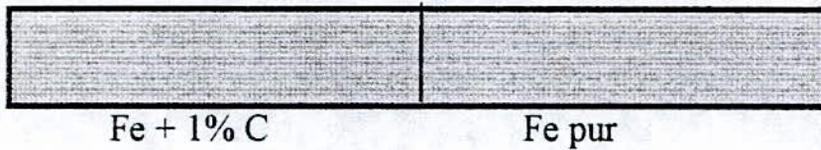


FIG 4. couple de diffusion

- **Deuxième loi de Fick**

La deuxième loi de Fick est donnée par la relation suivante:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots(5)$$

On considérons que D est une constante, la solution de cette équation différentiel le est donnée par la relation suivante :

$$C(Z,t) = C_0/2 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right] \dots\dots\dots(6)$$

avec comme conditions aux limites :

$$C(Z=0,t) = C_0/2$$

$$C(Z=\infty,t) = 0$$

condition initiale

$$C(Z,0) = 0$$

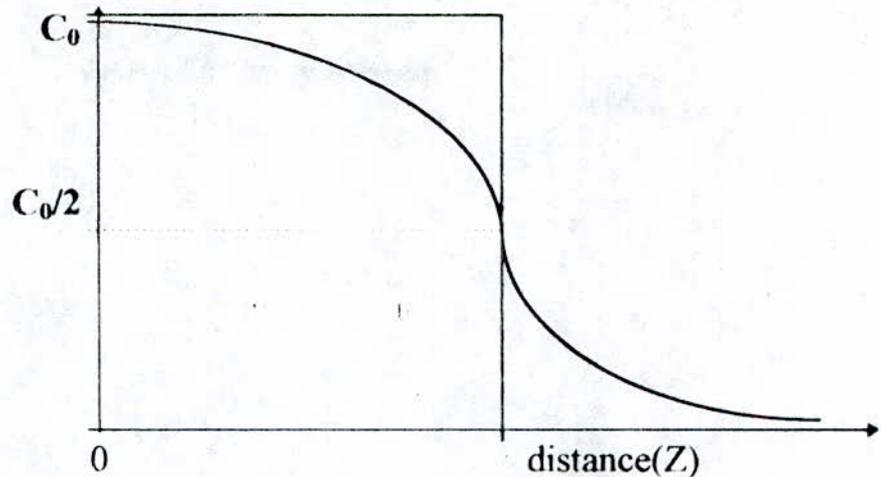


Figure 5. Variation de la concentration avec la distance pour un temps fixe.

La figure 5 montre l'évolution de la concentration en fonction du temps et la distance .

L'abscisse zéro représente l'interface couche - substrat

## II.2) MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANQUES

La figure 6 donne une vue schématique (au microscope optique) de la coupe effectuée dans un matériau polycristallin après polissage et attaque chimique .

Les joints de grains des matériaux métalliques sont plus facilement attaqués par des acides que le cristal , ce qui les rend visibles au microscope optique .

On reconnaît sur la figure 6, des lignes continues représentant les joints de grains .

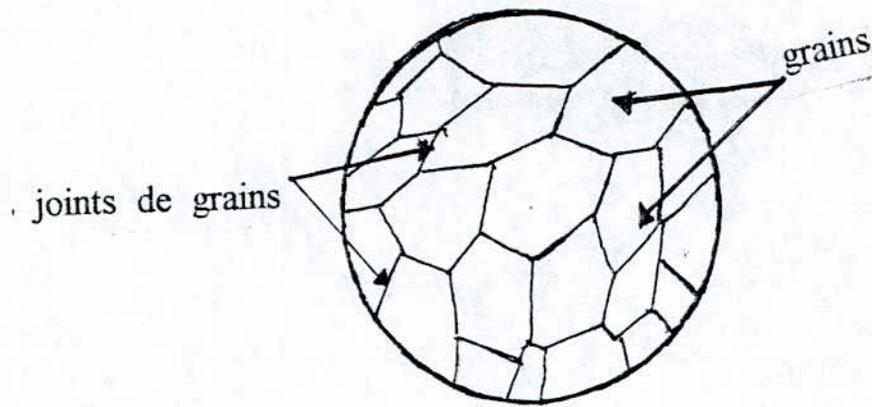


Figure 6: Observation microscopique d'un matériau polycristallin

L'un des facteurs les importants influençant les propriétés mécaniques de n'importe quelle matériau cristallin est la taille des grains. Pour comprendre cette influence il faut considérer:

1. le processus de déplacement des dislocations dans leurs plans de glissement, constitue la base du mécanisme de la déformation plastique à basse température ( $T < 0.4T_f$ ). Si le nombre des dislocations glissiles est élevé, la formation de multiples marches microscopiques donne lieu a un changement de la forme macroscopique. La déformation plastique est grandement facilitée par la présence des dislocations , et précisément par leurs mouvements . Donc si ce mouvement de dislocation est gêné , l'influence est directe sur les propriétés mécaniques.
2. Les joints de grains sont les régions de raccordement entre les monocristaux d'orientation différente.

Ils sont à la fois des sources et des pièges pour les défauts ponctuels et pour les dislocations .

Ou d'une autre façon, ils sont à la fois des sources et des obstacles pour le déplacement des dislocations .

### **CHAP(III) REALISATION DU DEPOT DE CHROME**

Notre travail consiste à étudier un dépôt de chrome, réalisé sur un Acier 30CD16 , par la méthode électrolytique. La première étape de notre travail était donc la réalisation de ce dépôt. Les échantillons ont une forme cylindrique de dimensions:  $\phi = 10 \text{ mm}$

$$L = 5 \text{ mm}$$

#### **III.1) EQUIPEMENTS UTILISES**

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

Il est constitué des éléments suivants:

##### **Une cuve a électrolyse.**

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

##### **Un redresseur de courant**

Pour l'exécution des dépôts électrolytiques on doit disposer d'un courant continu. Pour cette transformation, on utilise un redresseur. Ce matériel est lui-même est constitué de deux composants.

#### a) Un Transformateur :

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

#### b) Un redresseur:

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

#### un bain thermostatique

Le chauffage de la cuve électrolytique s'effectue par un bain dont lequel on immerge une résistance chauffante. Cette dernière est liée à un système de régulation qui nous permet de maintenir la température à une valeur précise qui est la température de traitement.

La figure 7 montre le schéma du dispositif utilisé.

## 2) PREPARATION DE SURFACE

#### a) Polissage

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

#### b) Dégraissage

Cette technique est employée pour débarasser les surfaces des corps gras et de toutes les matières qui les souillent. Elle est effectuée par l'acétone suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

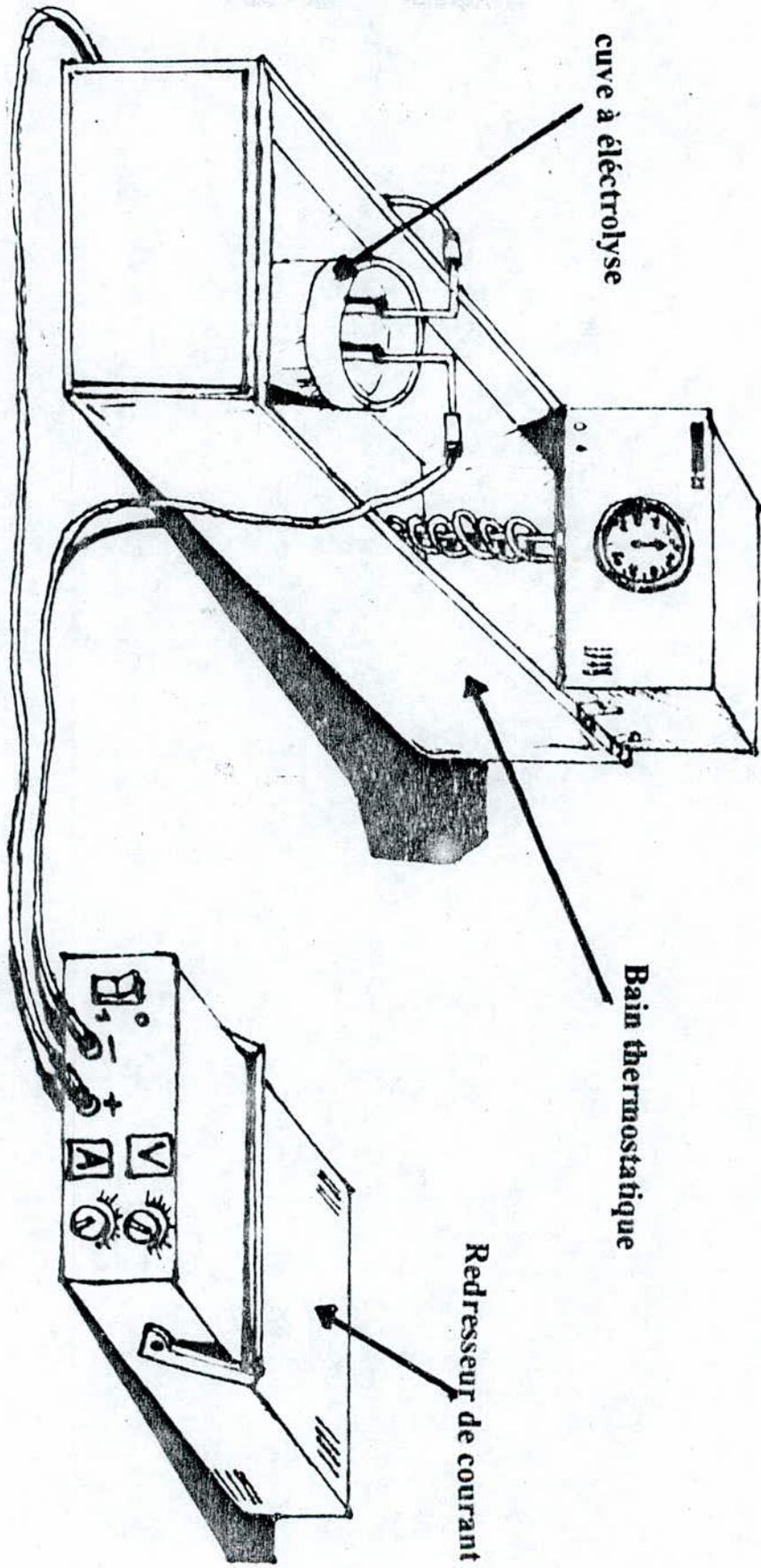


fig 7 schéma du dispositif d'électrolyse.

### III.2) LA DEPOSITION

La déposition du chrome a été effectuée à partir d'un bain classique , de composition :

Acide chromique  $\text{CrO}_3$  (g/l) .....250

Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (g/l) .....2.5

L'anode utilisé est en plomb antimoinié à 12% (Pb - Sn)

## CHAPIV RESULTATS ET INTERPRETATION

### 1 Résultats

Echantillon	densité de courant A/dm <sup>2</sup>	Température T°C	temps (s)	Δm(g)
1	35	25	5400	0.1675
2	35	25	5400	0.1773
3	25	25	5400	0.1023
4	25	25	5400	0.1199
5	35	35	5400	0.1242
6	35	35	5400	0.1378
7	45	50	3600	0.1021
8	40	50	3600	0.0856
9	25	50	5400	0.0620
10	25	50	5400	0.0669
11	35	50	5400	0.0916
12	35	50	5400	0.1086
13	35	50	9000	0.1797
14	35	55	3600	0.0707
15	40	55	3600	0.0891
16	25	55	3600	0.0417

TAB.1: la masse déposée en fonction des différent paramètre

### 1: Calcul de l'épaisseur réelle du dépôt

$$\Delta m = \rho \cdot e \cdot s \Rightarrow e = \Delta m / \rho \cdot s \dots\dots\dots(7)$$

sachant que :

$\rho$ : la masse volumique du chrome et elle est égale à  $7.194\text{g/cm}^3$

$s$ : l'aire de la surface à chromer

$\Delta m$ : la différence entre la masse initiale et la masse finale après déposition

### 2: Calcul de l'épaisseur théorique du dépôt :

d'après la loi de Faraday

$$\Delta m = (M/n \cdot F) \cdot I \cdot t \dots\dots\dots (8)$$

avec :

$M$  : la masse atomique ;  $M_{\text{cr}} = 52.01 \text{ g/mol}$

$I$  : intensité de courant

$t$  : le temps de déposition

$n$  : nombre d'équivalent

$F$  : constante de Faraday

en combinant les relations (7) et (8) on obtient

$$e = (M/n \cdot F \cdot \rho) \cdot i \cdot t \dots\dots\dots(9)$$

avec  $i = I/S$  qui représente la densité de courant

Echantillon	épaisseur réelle ( $\mu\text{m}$ )	épaisseur théorique	rendement(R) cathodique (%)
1	74.16	235	32.5
2	78.51	235	32.5
3	45.32	167	29.6
4	53.11	167	29.6
5	55.01	235	24.7
6	61.03	235	24.7
7	45.2	200	22.6
8	37.9	179	21.2
9	27.45	167	17.1
10	29.65	167	17.1
11	40.55	235	19.9
12	48.1	235	19.9
13	79.56	390	20.4
14	31.34	156	20.09
15	39.48	179	22.06
16	18.48	112	16.5

TAB.2: rendement cathodique suivant l'épaisseur obtenue

sachant que :  $R\% = (e_{\text{réel}}/e_{\text{thé}}) \cdot 100 \dots \dots \dots (10)$

#### IV.2) Influence de la température et la densité de courant sur le rendement cathodique

Dans notre travail , la concentration en  $\text{CrO}_3$  et la teneur en  $\text{SO}_4^{--}$  étant fixes , dans ce cas, on va étudier seulement l'influence de la densité de courant et de la température .

##### 1) Influence de la densité de courant

Pour voir l'influence de densité de courant on fixe la température et on fait varier la densité. D'après les tableau 1 et 2 on peut tirer les valeurs suivantes.

- pour une température  $T^\circ = 50^\circ\text{c}$

densité de courant $\text{A}/\text{dm}^2$	45	40	35	25
Rendement $\text{R}(\%)$	22.6	21.2	19.9	17.1

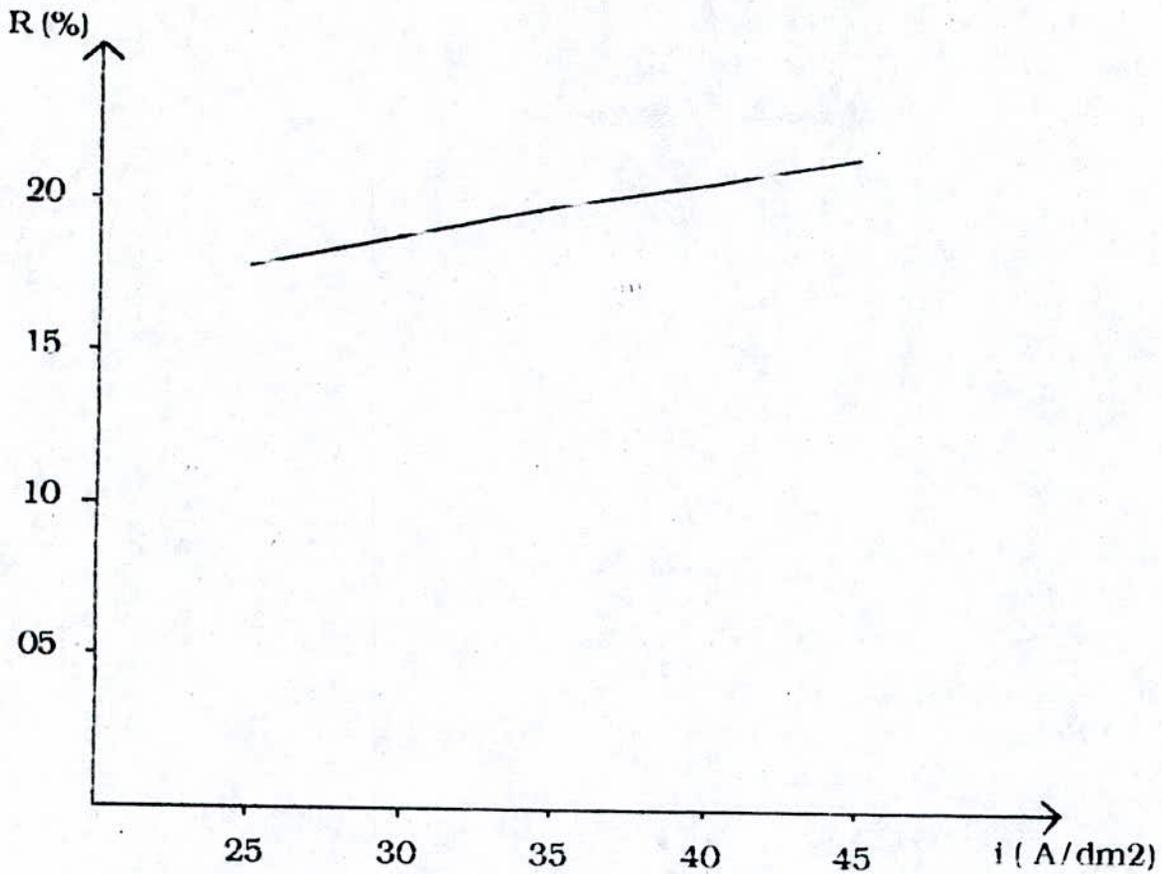


FIG 8: variation du rendement en fonction de la densité de courant

## 2 Influence de la température

A partir des tableaux 1 et 2 on obtient les valeurs suivantes

a)  $i = 25 \text{ A/dm}^2$

Température °C	25	50	55
Rendement (%)	29.6	17.1	16.5

b)  $i = 35 \text{ A/dm}^2$

Température (°C)	25	35	50	55
rendement	32.5	24.7	19.9	20.09

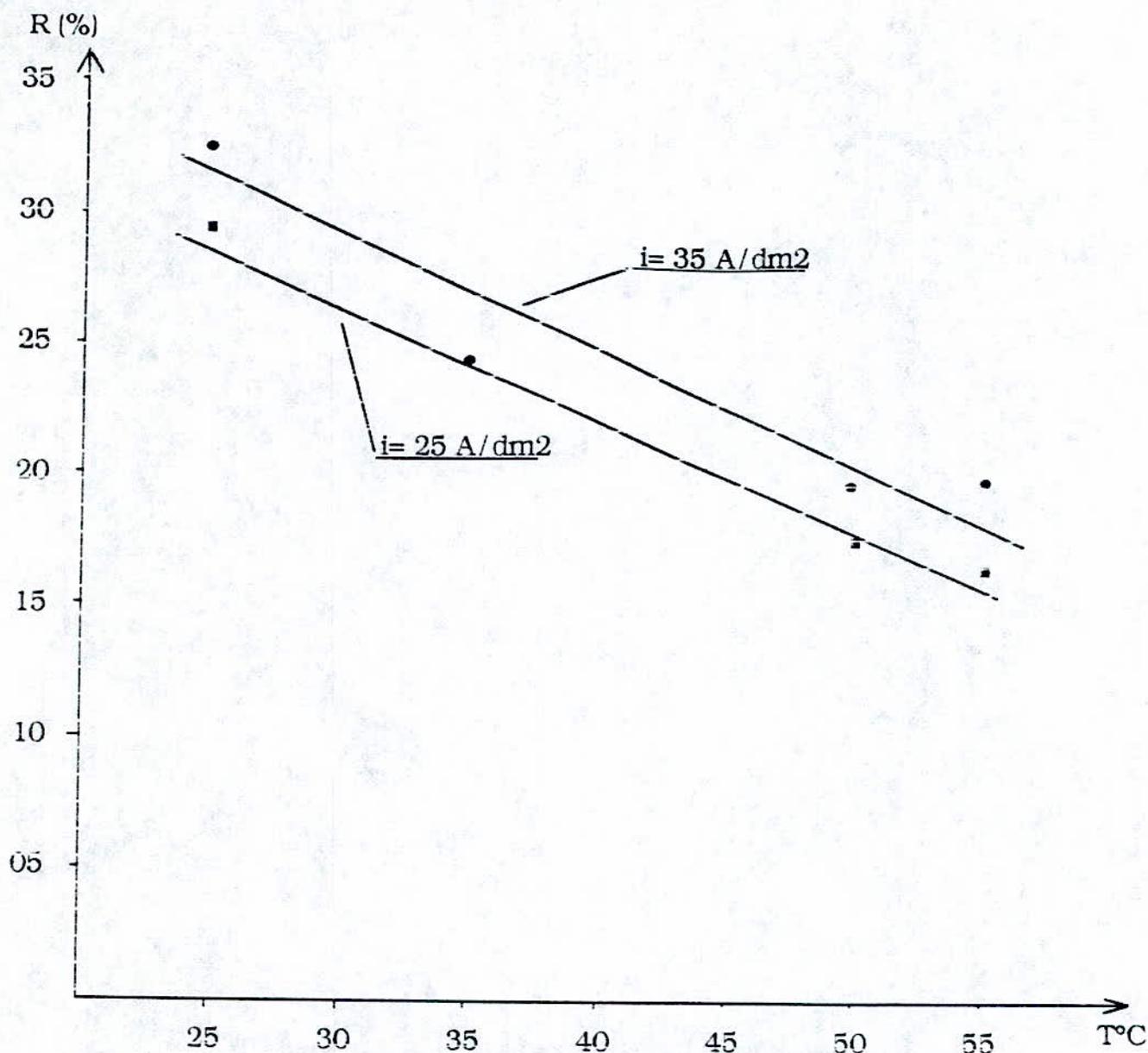


fig8: variation du rendement en fonction de la température

On constate a partir des figures 8 et 9 que le rendement cathodique croit avec la densité de courant , mais diminue quand on élève la température du bain.

### IV.3) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DENSITE DE COURANT SUR LA NATURE DU DEPOT

#### 1) Influence de la température

L'étude à été faite sur trois échantillons pour une densité de courant fixe . En effet, on ne fait varier que la température du bain , pour  $i = 35A/dm^2$  et des températures de  $25^{\circ}C$ ,  $35^{\circ}C$  et  $50^{\circ}C$  .

Dans ce cas, on obtient :

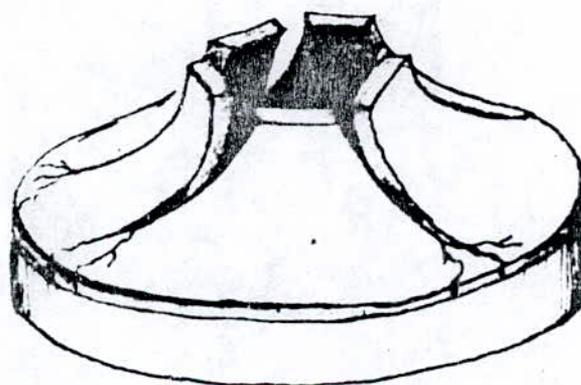
- échantillon ( 1)

$$i = 35A/dm^2$$

$$T = 25^{\circ}C$$

On a remarqué un claquage du dépôt qui a une forme de volcan , donc c'est un dépôt complètement écaillé . L'accrochage est assuré seulement au niveau du périphérique de l'échantillon

fig10-a  
aspect du dépôt (claquage complet)



- Echantillon (2)

$$i = 35 \text{ A/dm}^2$$

$$T = 35^\circ \text{C}$$

On remarque deux zones:

- une zone proche du périphérique où la couche est adhérente (zone 1)
- une zone écaillée (zone 2)

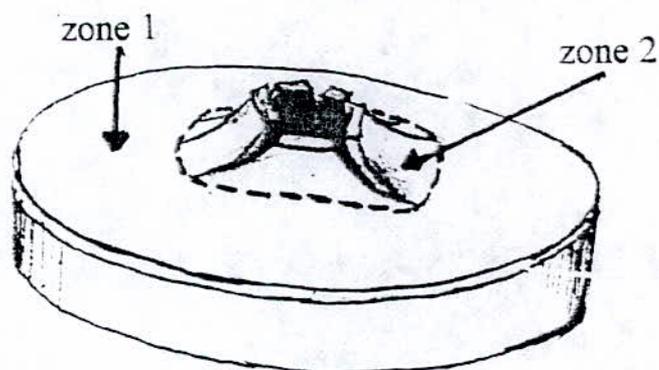


fig 10-b  
Aspect du dépôt (claquage partiel)

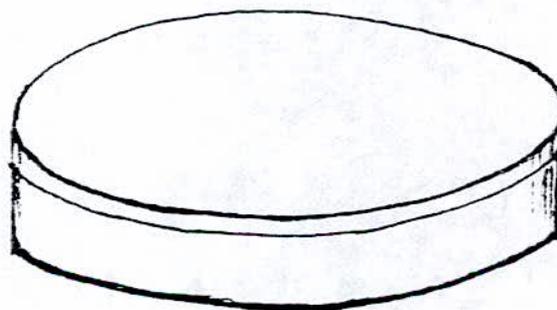
- Echantillon (3)

$$i = 35 \text{ A/dm}^2$$

$$T = 50^\circ \text{C}$$

La couche est complètement adhérente .

fig 10-c Aspect du dépôt (adhérent)



L'obtention d'une couche écaillée est due au fait à l'évolution de la structure cristalline du dépôt qui commence à la périphérie de l'échantillon et qui se dirige vers le centre .

Mais en s'orientant vers la solution d'où la forme d'un volcan .Il est clair que la réduction des cations de chrome engendre un appauvrissement de la solution en ions au voisinage de la cathode d'ou la création d'une couche de diffusion .

La température est un facteur qui accroît la vitesse de diffusion des cations et de cette manière diminue l'appauvrissement de la concentration dans la zone contiguë ou proche de l'électrode . Par conséquent, elle rétrécit l'épaisseur de la couche de diffusion ; pour cette raison, elle constitue donc un facteur favorable à la formation d'un dépôt de bonne qualité .maintenant la question qui se pose , est-ce que l'élévation continue de la température améliore toujours la qualité du dépôt ?

Les études ont montrées que l'élévation de la température diminue la *polarisation cathodique* .

Par contre, les dépôts de bonne qualité sont toujours accompagnés d'une polarisation élevée ; donc à ce stade, elle doit favoriser un dépôt de mauvaise qualité .

## 2) influence de la densité de courant

Pour voir l'influence de la densité de courant sur la qualité du dépôt, on fixe la température à une valeur définie, et on fait varier la densité de courant.

Pour l'expérience qui suit, la température de travail est de  $50^{\circ}\text{C}$  et les densités de courants sont comme suit :

- $i_1 = 35\text{A}/\text{dm}^2$
- $i_2 = 40\text{A}/\text{dm}^2$
- $i_3 = 45\text{A}/\text{dm}^2$

a)  $T = 50^{\circ}\text{C}$

$$i = 35\text{A}/\text{dm}^2$$

Le dépôt obtenu est un dépôt adhérent d'une couleur blanche qui tend vers le gris.

b)  $T = 50^{\circ}\text{C}$

$$i = 40\text{A}/\text{dm}^2$$

Dans ce cas, Le dépôt est de mauvaise qualité avec des parties complètement arrachées, sous forme de débris (*comme si le dépôt à été brisé*)

c)  $T = 50^{\circ}\text{C}$

$$i = 45\text{A}/\text{dm}^2$$

le dépôt est pulvérulent, complètement détruit.

A première vue, on prévoit que les densités de courants élevées doivent favoriser la production de dépôt à structure fine ; c'est-à-dire un dépôt de bonne qualité. Dans ces conditions, le nombre de cations déchargés sur la surface cathodique est accru , ce qui favorise la vitesse de formation des petits cristaux. C'est effectivement ce que l'on observe ; en réalité , l'action de la densité de courant est complexe. Si l'on effectue l'électrolyse avec une solution de concentration déterminée, et en faisant progressivement croître la densité de courant , on remarque que cette augmentation exerce une action favorable sur la qualité du dépôt obtenu par contre , à des densités très élevées il ya désagrégation : *le dépôt devient pulvérulent.*

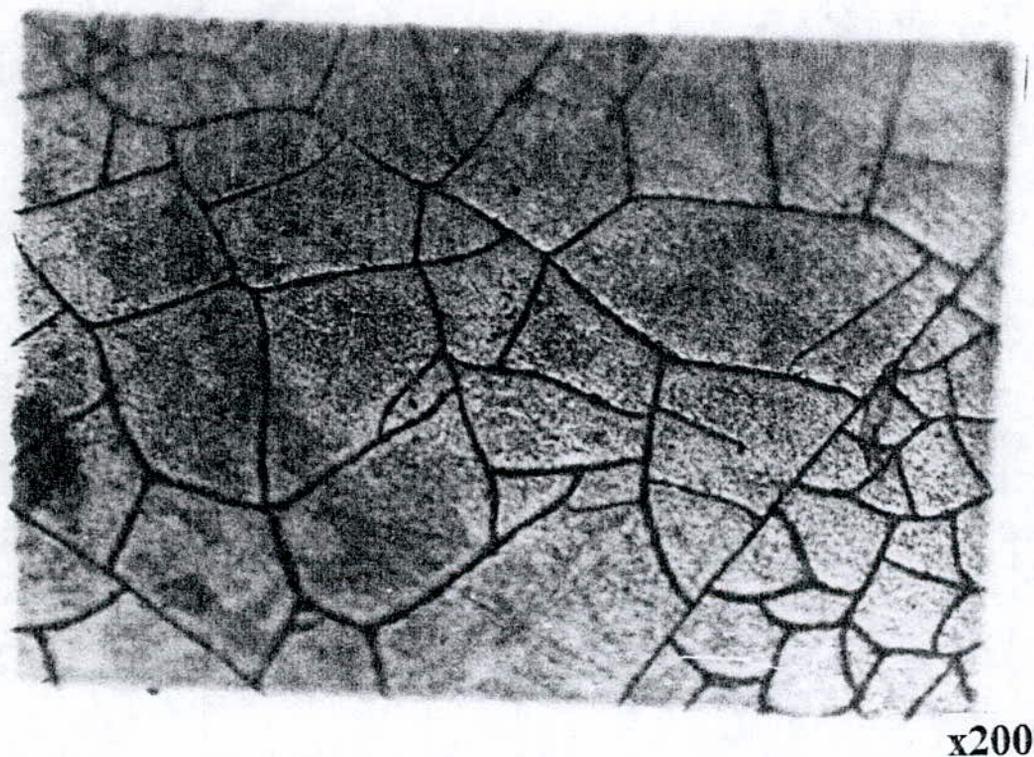
Ce phénomène s'explique très simplement par le rôle de la densité de courant qui provoque des appauvrissements au niveau de la cathode .

#### **IV.4) ETUDE METALLOGRAPHIQUE**

On sait qu'un grand nombre de matériaux ont une structure polycristalline , c'est-à-dire une structure formée de cristaux de petite taille (*grain*) , les régions où les grains se touchent sont appelées joints de grains .

Ceux-ci constituent des zones de transitions caractérisées par une structure plus ou moins perturbée permettant l'accommodation géométrique et cristallographique des cristaux.

L'observation métallographique (Fig 11) montre deux plages différentes séparées par une ligne continue. L'une a structure grossière (à gauche) et l'autre à structure fine. Il faut signaler que la structure obtenue est une structure monophasée d'une couleur blanche .



**FIG(11): observation métallographique révélant une hétérogénéité microscotrustructurale**

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

le premier consiste dans la formation de germes provenant de la décharge des ions sur l'électrode. Le second correspond aux grossissements cristallins de ces germes .

Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de production , le dépôt se fera sous la forme de gros cristaux. Dans le cas contraire , le dépôt aura la structure fine . La vitesse de formation des germes est liée au nombre d'ions déchargés par unité de temps .

La vitesse de grossissement des germes , en d'autres terme la vitesse de développement des cristaux est indépendante des facteurs électriques de l'électrolyse .

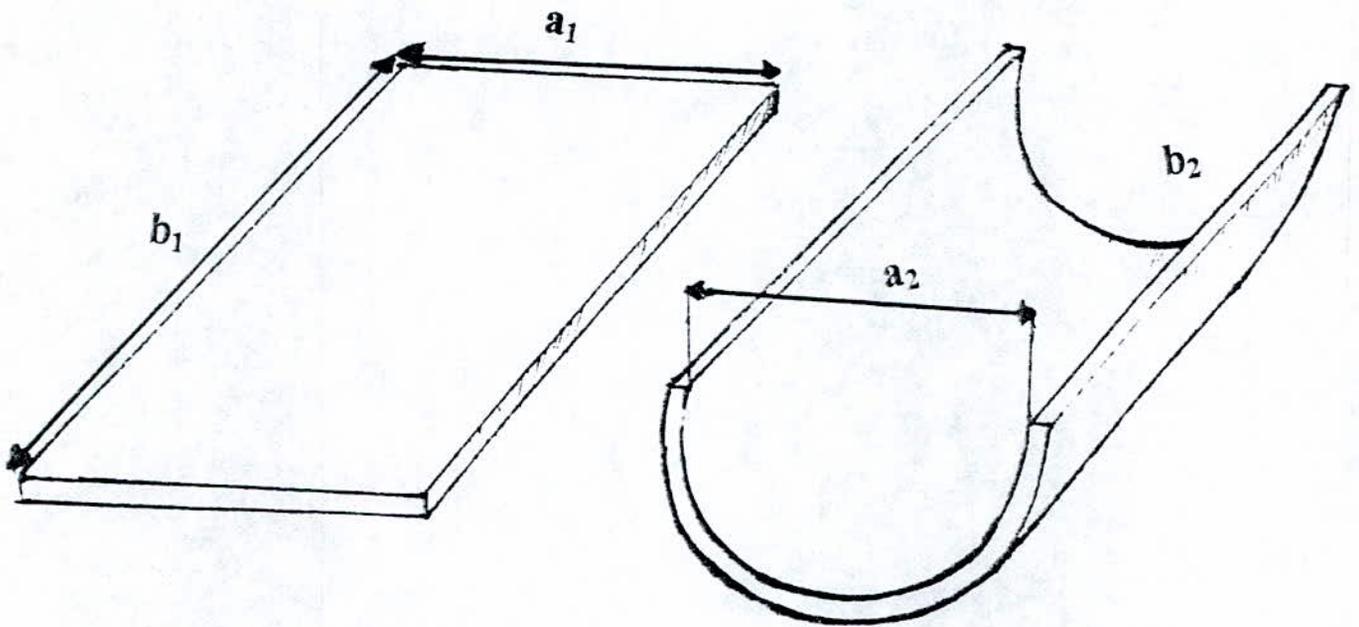
Désignons par «  $V_1$  » la vitesse de formation des et par «  $V_2$  » celle du développement des cristaux. Dans ce cas, lorsque la vitesse du développement des cristaux est beaucoup plus grande que la vitesse de formation des germes , que le dépôt aura une structure grossière comme le montre la figure 11

Au contraire , lorsque  $V_1$  est beaucoup plus grand que  $V_2$  , le nombre de germes formés par unité de temps est beaucoup trop grand pour que les monocristaux formés aient le temps de grossir. On obtient alors un dépôt a structure fine , et même un dépôt à tendance non cristalline , pulvérulent . Tout en considérant que certains cristaux grossissaient au détriment des

autres. Donc on peut dire que la partie à structure fine correspond à une densité de courant supérieure à celle de structure grossière .

Cela est dû à la rugosité de la surface ,ce phénomène peut s'expliquer par la forme suivante:

soit les surfaces  $S_1$  et  $S_2$



avec  $a_1 = a_2$  et  $b_1 = b_2$

On remarque que  $S_2$  est supérieure à  $S_1$

\* désignant par  $I_1$  le courant qui circule la surface  $S_1$

\* désignant par  $I_2$  le courant qui circule la surface  $S_2$

Si l'intensité  $I_1 = I_2$  alors la densité de courant sera différente

et  $i_1 > i_2$ .

Donc la surface « S<sub>1</sub> » correspond à une microstructure plus fine que la surface « S<sub>2</sub> »

#### IV.5) POST-TRAITEMENT

Le but de ce traitement thermique est d'activer la diffusion des atomes de chrome du déposé vers le substrat .

Ceci a pour conséquence d'augmenter l'accrochage entre la couche et le substrat. En outre, il élimine la fragilisation due à l'hydrogène occlus.

Pour voir l'influence de la diffusion sur la couche et le substrat un traitement thermique a été effectué:

- les températures de traitement sont 200°C, 500°C, et 700°C
- le temps de traitement est de 2h

La figure 13 montre le sens des filiations réalisées. Les tableaux suivants donnent le résultat des mesures de microdureté à différentes distances de l'interface en fonction de la température de traitement.

- T°=200°C

distance µm	-20	20	40	60	80	100	120
dureté (HV)	703	395	381	352	352	352	352

•  $T^{\circ}=500^{\circ}\text{C}$

distance	-20	20	40	60	80	100	120
$\mu\text{m}$							
dureté (HV)	595	324	311	291	291	291	291

•  $T^{\circ}=700^{\circ}\text{C}$

distance	-20	20	40	60	80	100	120
( $\mu\text{m}$ )							
dureté (HV)	549	321	303	303	286	286	286

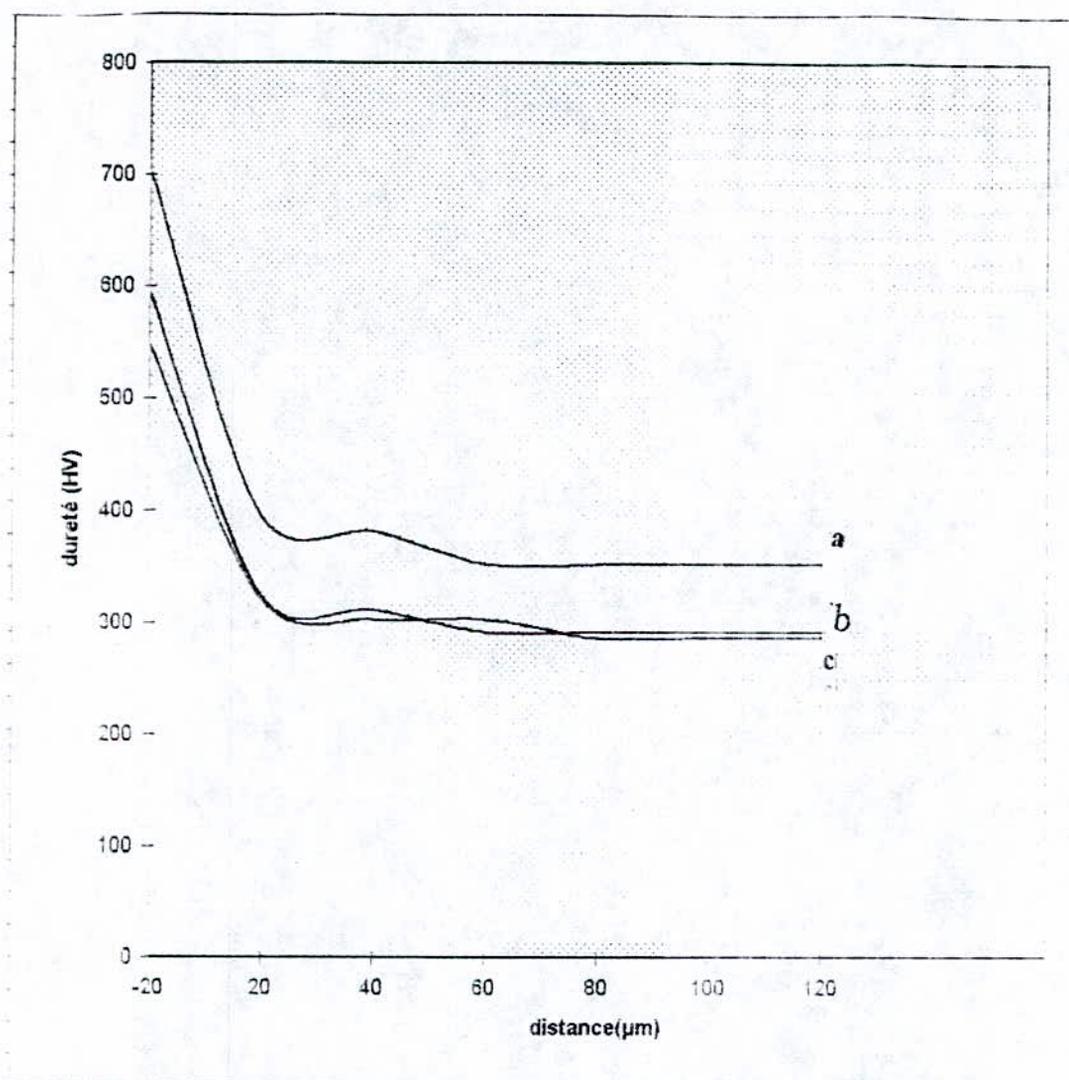


fig 12 variation de la dureté en fonction de la distance

- a)  $T^{\circ}=200^{\circ}\text{C}$
- b)  $T^{\circ}=500^{\circ}\text{C}$
- c)  $T^{\circ}=700^{\circ}\text{C}$

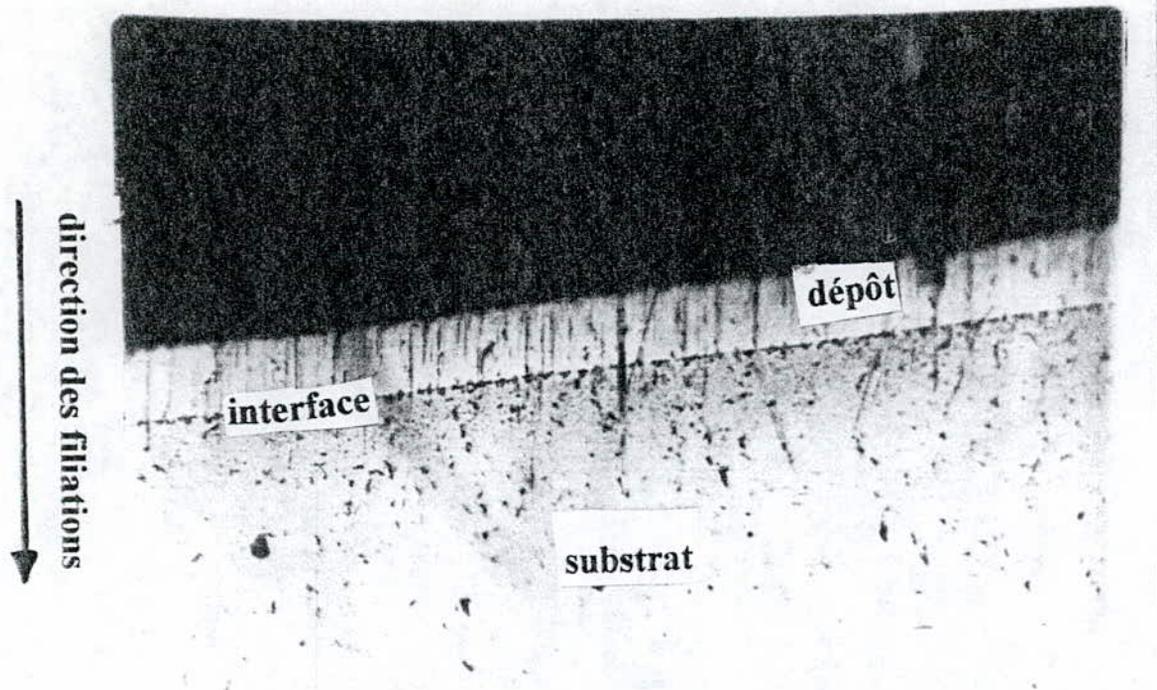


Fig.13: Observation métallographique après  
coupe vertical  
(dépôt - interface - substrat )

#### Remarque

On remarque au niveau du substrat que la dureté varie en fonction de la distance , elle prend sa valeur maximale dans la zone proche de l'interface et elle diminue plus en s'éloignant de cette zone puis elle se stabilise. Cette valeur de stabilisation représente la dureté réelle du substrat. Cette variation de dureté est due au variation de concentration du chrome qui s'est diffusé .

La deuxième loi de Fick, nous montre que plus en s'éloignent de l'interface plus la concentration en chrome diminue. La deuxième remarque, c'est qu'il ya une baisse sensible de la dureté du déposé ,

sachant que la dureté du chrome électrolytique varie suivant les paramètres de l'électrolyse dans la gamme [900 - 1000] HV .

Ce post-traitement a un double effet : d'une part, il renforce l'adhérence « déposé - substrat » par l'accélération du processus de diffusion. D'autre part il élimine ou diminue la fragilisation due à l'hydrogène occlus .

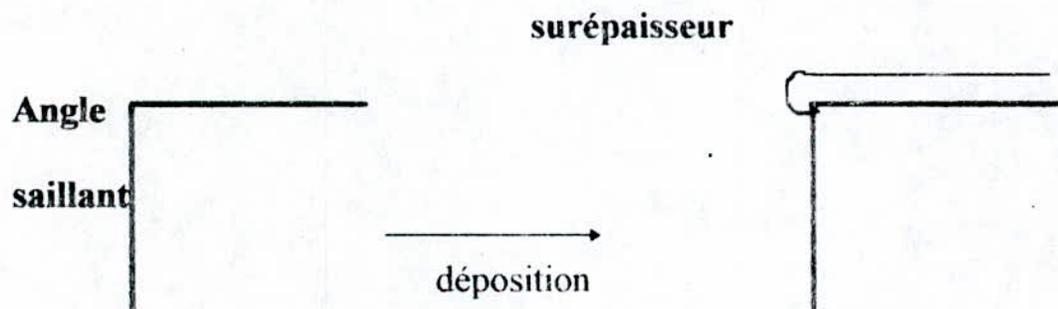
Il présente néanmoins un double risque : une modification sensible des caractéristiques mécaniques de l'acier de base et une diminution excessive de la dureté du dépôt de chrome

#### IV.6) DEFAUTS DE CHROMAGE

On a pu distinguer deux types de défauts :

- défaut de forme (macrostructural).

Ce défaut se traduit par une surépaisseur au niveau de la périphérie de la pièce, c'est-à-dire au niveau des angles vifs.



Cette formation de surépaisseur est due au fait à l'effet de point

- Défaut microstructural

on a cité ce défaut dans la partie « étude métallographique », il se traduit par une hétérogénéité au niveau de la taille des grains , des études on montrées , que les stries de rectification de l'acier de base se trouvent intégralement reproduites sur la surface extérieure du chrome .

on observe en outres des éléments arrondis ainsi que de nombreux micro-nodule . cet aspect laisse présumer que les irrégularités de surface provoque des conditions d'électrolyse qui ne sont pas uniformes sur toute la surface cathodique , d'où des variations de densités de courant .

Pour éliminer ou diminuer ce type de défaut, on a recours au polissage électrolytique .

Cette formation de surépaisseur est due au fait à l'effet de point

- Défaut microstructural

on a cité ce défaut dans la partie « étude métallographique », il se traduit par une hétérogénéité au niveau de la taille des grains , des études on montrées , que les stries de rectification de l'acier de base se trouvent intégralement reproduites sur la surface extérieure du chrome .

on observe en outres des éléments arrondis ainsi que de nombreux micro-nodule . cet aspect laisse présumer que les irrégularités de surface provoque des conditions d'électrolyse qui ne sont pas uniformes sur toute la surface cathodique , d'où des variations de densités de courant .

Pour éliminer ou diminuer ce type de défaut, on a recours au polissage électrolytique .

## CONCLUSION GENERALE

- L'élévation de la densité de courant augmente la vitesse de germination ce qui nous permet d'obtenir un dépôt plus fin, donc plus dur. Mais cette densité ne doit pas excéder une certaine valeur si non le dépôt devient pulvérulent .

- Une élévation de la température entraîne des effets antagonistes , et c'est en fait ce que l'on observe :

à des températures modérées, le dépôt est amélioré. Par contre à des températures élevées (*bien sur par rapport à une intensité donnée*) une détérioration est observée .

- Le post-traitement a un double effet:

d'une part, il renforce l'adhérence par l'accélération du processus de diffusion et d'autre part, il élimine la fragilité due à l'hydrogène occlus.

Il présente néanmoins un double risque ; une modification sensible des caractéristiques mécaniques de l'acier de base et une diminution excessive de la dureté du dépôt de chrome .

Pour éviter ces risques, il est préférable de faire le post-traitement à basse température (entre 150°C et 200°C ).

- Tout défaut existant sur l'acier de base, sera reproduit après chromage , il est même accentué .

Si l'application nécessite l'absence totale des défauts de forme ou microstructural , un polissage électrolytique est nécessaire .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.Uhlig, R.W.Revie. Corrosion and corrosion control, 3<sup>ème</sup> édition John Willy and sons, 1985.
- [2] R. Audubert. Electrolyse. Presse universitaire de France, 1953.
- [3] W. Kurtz. Introduction à la science des matériaux, Suisse 1987.
- [4] M. Fouletier, J. B. Mathieu. Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie, Pluralis 1980.
- [5] P. Morisset. chromage dur et décoratif.
- [6] J. Besson. Manipulation d'électrochimie.
- [7] J. D. Verhoven. Fundamentals of physical metallurgy, John Willy and sons, 1975
- [8] Techniques de l'ingénieur
  - chromage **M. 1615**
  - préparation des surfaces **M. 1435**
  - traitement de surface par voie humide **M. 1428**
- [9] M. O. Babaali. Etude de la ténacité et de l'écaillage d'un dépôt électrolytique de chrome. P.F.E, E.N.P, 1990.
- [10] S. Glasstone. An introduction to electrochemistry, 1954.
- [11] C.J Smitle. Metals reference book, Ed.Butter, Worth volume 1.