

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : Chimie Industrielle

Présentée par

M. Tahar DERABLA

Intitulée

**Elaboration électrolytique et étude des propriétés
physico-chimiques des dépôts et codépôts de chrome**

Soutenue le : 25 Juillet 2019

Devant le jury composé de:

M. Mohamed El Hocine BENHAMZA	Pr.	Univ. de Guelma	Président
M. Abed Mohamed AFFOUNE	Pr.	Univ. de Guelma	Rapporteur
Mme Fadila LOUAFI	Pr.	Univ. de Constantine 1	Examineur
Mme Samia AMIRAT	MCA	Univ. de Annaba	Examineur
M. Mohamed Lyamine CHELAGHMIA	MCA	Univ. de Guelma	Invité

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicace

Je dédie ce travail

*A Toute ma Famille, mes parents,
ma femme, mes enfants Aya,
yousseuf et Yasmine, mes frères et
sœurs et toute personne qui m'a
aidé de près ou de loin dans la
réalisation de cet œuvre.*

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon Dieu qui m'a donné la force, le courage et la prospérité pour achever ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **Mohamed El Hocine BENHAMZA**, directeur de Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'Université 8 Mai 1945 Guelma, de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour la réalisation de mes travaux de recherche et l'aboutissement de cet œuvre.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur **Abed Mohamed AFFOUNE**, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, pour m'avoir suivi, tout au long de ce travail. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie, Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. Je le remercie aussi pour sa large contribution dans l'élaboration de cet œuvre. Je lui exprime toutes mes reconnaissances et je voudrais qu'il trouve ici mes remerciements les plus sincères.

Je remercie vivement Monsieur **Mohamed El Hocine BENHAMZA**, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, qui m'a fait le grand honneur de bien vouloir accepter de présider ce jury.

Mes sincères remerciements vont aussi aux rapporteurs, Madame **Fadila LOUAFI**, Professeur à l'Université de Constantine 1 et Madame **Samia AMIRAT**, Maître de conférences A à l'Université d'Annaba, qui ont bien voulu accepter de faire part de ce jury et d'avoir examiné ce travail.

Mes remerciements vont également aussi à Monsieur **Mohamed Lyamine CHELAGHMIA** Maître de conférences A à l'Université de Guelma d'avoir accepté d'être membre invité et de faire part de ce jury et pour son aide précieuse et leur soutien moral. Je lui exprime toutes mes reconnaissances.

Mes remerciements spéciaux sont adressés à M. **Mohamed Athmane YALLESE** et M. **Salim BELHADI**, responsables pédagogiques de laboratoire de coupes des métaux au Département de Génie Mécanique, de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires pour réaliser les essais de rugosité.

Je voudrais remercier vivement les personnes qui ont contribué à la correction du manuscrit de ma thèse, M. **Rabah KSOURI**, Mme **Mouna NACEF**, M. **Mounir KHAROBI**, M. **Aziz SAIDIA** et Mme **Ilhem DJAGHOUT** et Melle **Rafiaa KIHAL**.

J'adresse mes remerciements à **Mme H. BOUKHDENNA** Ingénieur de laboratoire LAIGM à l'Université de Guelma pour leur patience et approvisionnement en matériels et produits chimiques.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues de travail, **Melle S. GUENIFI**, **Melle N. CHIHEB**, **Mme L. ESSALHI** et **M. Abd Eldjallile DAHEL**, pour leurs soutiens moraux et matériels durant toutes les années d'études.

Sans oublier de remercier chaleureusement ma femme de son encouragement et sa patience durant tous les années d'études de graduation et de post-graduation. Je voudrais qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

Finalement, un merci spécial à ma grande famille et surtout : mes parents, mes enfants, mes sœurs et mes frères pour leurs soutiens moraux.

Table des matières

ملخص.....	i
Résumé.....	ii
Abstract.....	iii
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des symboles et abréviations.....	viii

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I

Etude bibliographique relative à l'électrodéposition de chrome à partir des bains électrolytiques de chrome trivalent

I.1. Introduction	7
I.2. Electrodeposition	7
I.2.1. Principe	7
I.2.2. Etapes d'électrodéposition	8
I.2.3. Thermodynamique et cinétique de l'électrodéposition	10
I.2.3.1. Thermodynamique de l'électrodéposition.....	10
I.2.3.2. Cinétique de l'électrodéposition.....	11
I.3. Chromage électrolytique	12
I.3.1. Propriétés physico-chimiques du chrome	12
I.3.2. Applications du chromage électrolytique	12
I.4. Composition des bains électrolytiques de chrome trivalent	15
I.4.1. Précurseurs de chromes trivalents	15
I.4.2. Electrolytes Supports	16
I.4.3. Agents tampons	18
I.4.4. Agents complexants.....	20
I.4.5. Additifs organiques	22
I.5. Paramètres d'électrolyse des bains de chrome trivalent	23
I.5.1. pH	23
I.5.2. Densité de courant	24
I.5.3. Température du bain	25
I.5.4. Electrodes	26
I.5.5. Cellule électrochimique	28
I.6. Influence des paramètres d'électrolyse sur les propriétés de dépôts de chrome	28
I.6.1. Influence du pH	29
I.6.2. Influence de la densité du courant	30
I.6.3. Influence de la température	30
I.6.4. Influence des additifs organiques	31
I.7. Problématiques et objectifs du travail	32
I.8. Références bibliographiques	33

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux, techniques de caractérisations et méthodologie des plans d'expériences

II.1. Introduction	39
II.2. Produits chimiques et matériels utilisés.....	39

II.2.1. Produits chimiques.....	39
II.2.2. Préparation des solutions.....	40
II.2.2.1. Bains de chrome simple.....	40
II.2.2.2. Bains de chrome-nickel.....	41
II.3. Dispositifs électrochimique expérimentaux.....	42
II.3.1. Préparation des dépôts de chrome.....	42
II.3.1.1. Préparation des électrodes.....	42
II.3.1.1.1. Electrode de travail (substrat).....	42
II.3.1.1.2. Contre électrode.....	43
II.3.1.1.3. Electrode de référence.....	43
II.3.1.2. Dispositif expérimental pour le dépôt et codépôt.....	44
II.3.2. Tests de corrosion.....	45
II.3.3. Etude voltampérométrique.....	47
II.4. Caractérisation des dépôts.....	47
II.4.1. Mesure de l'épaisseur.....	47
II.4.2. Mesure de la rugosité.....	49
II.5. Méthodologie de plan d'expérience.....	50
II.5.1. Théorie du plan factoriel complet.....	50
II.5.2. Choix des facteurs, réponses et le plan expérimental.....	53
II.5.2.1. Choix des facteurs influents.....	53
II.5.2.2. Choix des réponses.....	54
II.5.2.3. Choix du plan expérimental.....	54
II.6. Références bibliographiques.....	56

Chapitre III

Eude de l'effet des additifs sur les propriétés des dépôts de chrome par plan d'expérience

III.1. Introduction.....	58
III.2. Tests de dépôts préliminaires de dépôts de chrome.....	58
III.2.1. Tests de température du bain.....	58
III.2.2. Tests de pH du bain.....	59
III.2.3. Tests de densité de courant du bain.....	59
III.2.4. Tests de choix de la concentration des additifs.....	59
III.3. Etude statistique.....	60
III.3.1. Analyse de variance.....	61
III.3.2. Effets principaux des facteurs.....	65
III.3.3. Effets des interactions des facteurs.....	66
III.4. Optimisation.....	71
III.5. Evaluation technico-économique et environnementale.....	75
III.6. Conclusion.....	78
III.7. Références bibliographiques.....	80

Chapitre IV

Etude de l'effet des additifs sur les propriétés physico-chimiques des codépôts de Cr-Ni

IV.1. Introduction.....	83
IV.2. Etude de l'effet des additifs PVP, PEG ou DDS sur les propriétés physico-chimiques de codépôts de Cr-Ni.....	83
IV.2.1. Compositions des bains utilisés pour les codépôts Cr-Ni.....	83

IV.2.2. Tests préliminaires pour la fixation des paramètres de codéposition de Cr-Ni.....	84
IV.2.3. Effet des additifs sur les propriétés physico-chimiques de codépôts Cr-Ni.....	85
IV.3. Etude voltampérométrique des bains de chrome simple et des bains de chrome-nickel.....	87
IV.3.1. Composition des bains utilisés dans l'étude par voltampérométrie cyclique.....	87
IV.3.2. Etude du comportement électrochimique de l'électrolyte de base.....	88
IV.3.2.1. Comportement de chacun des constituants de l'électrolyte de base.....	88
IV.3.2.2. Comportement du mélange de constituants de l'électrolyte de base.....	90
IV.3.3. Etude du Comportement électrochimique du bain de chrome simple.....	91
IV.3.3.1. Comportement du bain de chrome sans additifs.....	91
IV.3.3.2. Comportement électrochimique du bain de chrome avec additifs.....	92
IV.3.4. Etude du Comportement électrochimique du bain de chrome-nickel	93
IV.3.4.1. Comportement des bains de nickel et de chrome-nickel sans additifs.....	93
IV.3.4.2. Comportement électrochimique du bain de chrome-nickel avec additifs.....	94
IV.4. Conclusion	96
IV.5. Références bibliographiques.....	97
Conclusions générales et perspectives.....	98
Production scientifique	100

ملخص

تمت دراسة آثار ثلاث إضافات عضوية وهي البولي إيثيلين غليكول (PEG) ، كبريتات دوديسيل الصوديوم (DSS)، والبولي فينيل بيروليدون (PVP) ، على التغليف الكهربائي للكروم و كذلك كروم-نيكل عن طريق حمامات تحتوي على كلوريد الكروم الثلاثي وحده أو مضافا إليه كلور النيكل. تمت التجارب على حمامات الكروم البسيطة بناءً على تصميم عاملي من مستويين، في حين أجريت تجارب حمامات الكروم والنيكل على أساس نتائج حمامات الكروم البسيطة. تم تحليل آثار معاملات التحليل الكهربائي: درجة الحموضة (PH)، درجة الحرارة، كثافة التيار، وكذلك تركيز الإضافات الثلاثة ، على السماكة ، الخشونة ، وكثافة تيار التآكل للطبقات المودعة بالكروم و الكروم-نيكل. كشفت النتائج الإحصائية أن جميع نماذج الاستجابة مهمة. وقد وجد أن إسهامات عوامل السماكة والتفاعلات في الخشونة وكثافة تيار التآكل أكثر أهمية. أظهرت دراسات التأثير الرئيسية للمعاملات وتفاعلاتهم أن معامل درجة الحموضة (PH) وكثافة التيار لهما تأثيرات كبيرة على جميع الاستجابات، في حين أن تركيز المضاف العضوي له تأثير فقط على كثافة تيار التآكل، خاصة في وجود PVP و PEG. تفاعلات درجة الحموضة (pH) مع كثافة التيار ودرجة الحرارة مع كثافة التيار لهما أهم الآثار على جميع الاستجابات. كشفت نتائج التحسينات و الدراسة التقنية، الاقتصادية والبيئية أن PEG هو المضاف الأنسب للاستخدام في العمليات التقنية والزخرفية. PVP و DSS يمكن أن يحلا محل PEG للعمليات الزخرفية و التقنية على التوالي. أظهرت دراسة الفولتمترية أن إضافة الكهروليت الأساسي إلى محلول $CrCl_3$ يؤدي إلى تيار كاثودي عالي. ربما يرتبط هذا بوجود NH_4Cl و $HCOOH$. تؤدي إضافة المواد المضافة إلى تقليل التيار الكاثودي الذي يشير إلى وجود تأثير مثبت للإضافات. في حالة خلاط محاليل الكروم و النيكل، وجدنا أن تأثير تركيز أيون النيكل ليس بارزا. غير ان إضافة النيكل جعل ذروة أكسدة الكروم تبدو أكثر وضوحًا. ترافق إضافة المواد المضافة إلى حمامات الكروم نيكل انخفاضًا في التيار الكاثودي ماعدا في حالة DSS في وجود Ni^{2+} بتركيزات 0.2 و 0.4 M. وهذا يشير إلى أن DSS في وجود Ni^{2+} يلعب دور مسرع بدلاً من مثبت.

الكلمات المفتاحية: التغليف الكهربائي ، الكروم الثلاثي، الإضافات العضوية ، التصميم التجريبي ،كروم، نيكل ، الخشونة، مقاومة التآكل ، السماكة.

Résumé

Les effets de trois additifs organiques, le polyéthylène glycol (PEG), le dodécylsulfate de sodium (DSS) et le polyvinylpyrrolidone (PVP) sur l'électrodéposition de chrome et de chrome-nickel à partir de bains de chlorure de chrome trivalent et de chlorure de nickel, ont été étudiés. Les expériences des bains de chrome simples ont été réalisées selon un plan factoriel à deux niveaux alors que les expériences des bains de chrome-nickel, ont été réalisées sur la base des résultats des bains de chrome simples. Les effets des paramètres d'électrolyse : pH, température et densité de courant, ainsi que les concentrations des trois additifs, sur l'épaisseur, la rugosité et la densité de courant de corrosion des couches déposées de chrome et de Cr-Ni ont été analysés. Les résultats statistiques concernant les bains de chrome simples ont révélé que tous les modèles de réponse sont significatifs. Il a été constaté que les contributions des facteurs en épaisseur et les interactions dans la rugosité et la densité de courant de corrosion sont plus importantes. Les études des effets principaux et d'interactions des facteurs, ont montré que le pH et la densité de courant ont des effets significatifs sur toutes les réponses, alors que la concentration en additif n'a effet que sur la densité de courant de corrosion, en particulier en présence de PVP et de PEG. Les interactions du pH avec la densité de courant et la température avec la densité de courant ont les effets les plus importants sur toutes les réponses. L'optimisation et l'étude technico-économique et environnementale ont révélé que le PEG est l'additif le plus approprié pour une utilisation dans les processus techniques et décoratifs. PVP et DSS pourraient substituer le PEG aux processus décoratifs et techniques, respectivement. L'étude voltampérométrique a montré que l'addition de l'électrolyte de base à la solution de CrCl_3 fait apparaître un courant cathodique élevé. Ceci est probablement lié à la présence de NH_4Cl et HCOOH . L'ajout des additifs fait diminuer le courant cathodique ce qui indique un effet inhibiteur des additifs. Dans le cas des mélanges des solutions de chrome et de nickel, nous avons constaté que l'effet de la concentration des ions nickel n'est pas marquant. Cependant l'ajout du nickel fait apparaître de façon plus claire le pic d'oxydation de chrome. L'ajout des additifs aux bains chrome nickel est accompagné également par une diminution du courant cathodique sauf dans le cas du DSS en présence de Ni^{2+} aux concentrations 0,2 et 0,4 M. Ceci indique que le DSS en présence de Ni^{2+} joue plutôt un rôle d'accélérateur et non pas un rôle d'inhibiteur.

Mots clés: Electrodeposition, chrome trivalent, additifs organiques, plan d'expérience, chrome, nickel, rugosité, résistance à la corrosion, épaisseur.

Abstract

The effects of three organic additives polyethylene glycol (PEG), sodium dodecyl sulphate (SDS), and polyvinylpyrrolidone (PVP), on the electrodeposition of chromium and chromium-nickel from trivalent chromium chloride and nickel chloride baths were investigated. The experiments of the simple chromium baths were performed based on a two-level factorial design whereas; the experiments of chromium-nickel baths were carried out on the basis of the results of the simple chromium baths. The effects of electrolysis parameters: pH, temperature, and current density, as well as the concentrations of the three additives, on the thickness, roughness, and corrosion current density of the chromium and Cr-Ni deposited layers were analysed. Statistical results revealed that all response models are significant. It was found that the contributions of factors in thickness and interactions in roughness and the corrosion current density are more important. The main and interaction effect studies showed that pH and current density have significant effects on all of the responses, whereas the additive concentration only has an effect on the corrosion current density, especially in the presence of PVP and PEG. The interactions of pH with the current density and the temperature with current density have the most important effects on all responses. Optimisation and technical, economic, and environmental investigations revealed that PEG is the most suitable additive for usage in technical and decorative processes. PVP and SDS could substitute PEG for decorative and technical processes, respectively. The voltammetric study has shown that the addition of the base electrolyte to the CrCl_3 solution makes it appear a high cathodic current. This is probably related to the presence of NH_4Cl and HCOOH . The addition of the additives decreases the cathodic current which indicates an inhibitory effect of the additives. In the case of mixtures of chromium and nickel solutions, we have found that the effect of nickel ion concentration is not striking. However, the addition of nickel makes the peak of chromium oxidation appear more clearly. The addition of additives to chromium nickel baths is also accompanied by a decrease in cathodic current except in the case of SDS in the presence of Ni^{2+} at concentrations 0.2 and 0.4 M. This indicates that the SDS in the presence of Ni^{2+} rather a role of accelerator and not a role of inhibitor.

Keywords: electrodeposition, trivalent chromium, organic additives, experimental design, chromium, nickel, roughness, corrosion resistance, thickness.

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Cellule électrochimique.....	8
Figure I.2	Etapes d'une réaction électrochimique à l'électrode.....	10
Figure I.3	Applications des revêtements de chrome dans quelques secteurs industriels.....	14
Figure II.1	Dimension de la pièce en cuivre utilisée comme électrode de travail.....	43
Figure II.2	Electrode de platine utilisée, de marque <i>Radiometer analytical</i> , type: M231Pt-9	43
Figure II.3	Dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition de chrome et de chrome-nickel.....	45
Figure II.4	Dispositif expérimental utilisé pour les tests de corrosions et les essais voltampérométriques.....	46
Figure II.5	Courbe de polarisation (en Noir) et droites de Tafel correspondantes (en Bleu) obtenues dans une solution de NaCl 3,5%, relatives à un dépôt de Cr sur un substrat de cuivre de surface égale à $1,0636 \text{ cm}^{-2}$. Les conditions de dépôt sont : $\text{pH}=1,4$, $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et $T=45 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tableau III.2, essai N° 7)	46
Figure II.6	Rugosimètre de marque « Mitutoyo », modèle « SJ 201 »	49
Figure II.7	Domaine expérimental dans le cas d'un seul facteur.....	51
Figure II.8	Espace expérimental dans le cas de deux facteurs x_1 et x_2	51
Figure II.9	Espace expérimental pour un plan à trois facteurs 2^3	52
Figure III.1	Graphiques des effets principaux de pH (A), densité de courant (B), température (C) et la concentration de l'additif (D) sur l'épaisseur (a), la rugosité (b) et la densité de courant de corrosion (c) sur les dépôts de chrome élaborés à partir des bains de Cr(III) avec l'addition de PEG (—), DDS (—) et PVP (—). Les signes (–) et (+) indiquent respectivement le niveau bas et le niveau haut des facteurs.....	66
Figure III.2	Graphiques de Contours (2D) et surfaces de réponses (3D) des interactions donnant les plus grandes épaisseurs des dépôts préparés à partir des bains de Cr(III) en présence de (a) PEG, (b) and (d) DDS, et (c) PVP.....	68

Figure III.3	Graphiques de contours (2D) et surface de réponses (3D) des interactions donnant les plus faibles valeurs de rugosité (Ra) des dépôts préparés à partir des bains de Cr (III) en présence de (a) PEG, (b) DDS, et (c) PVP.....	69
Figure III.4	Graphiques de contours (2D) et surfaces de réponses (3D) des interactions donnant les plus faibles valeurs de densité de courant de corrosion des dépôts préparés à partir des bains de Cr(III) en the présence de (a et d) PEG, (b) DDS, et (c et e) PVP.....	70
Figure IV.1	Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats en cuivre avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} dans les solutions aqueuses de NaCl 0,5 M, NH_4Cl 0,5 M, H_3BO_3 0,5 M, HCOOH 0,5 M et $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 0.5 M. Température de la solution est 30°C	90
Figure IV.2	Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre dans différents mélanges de constituants de l'électrolyte de base. Balayage de potentiel : $-1,2 \div -0,05 \text{ V}$. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} . Température = 30°C	90
Figure IV.3	Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre dans l'électrolyte de base, CrCl_3 0,8 M et leur mélange. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , pH = 1,4 et T = 30°C	91
Figure IV.4	Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre dans les solutions des additifs (PVP, PEG et DDS), l'électrolyte de base et les mélanges de CrCl_3 0,8 M avec les additifs. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , pH = 1,4 et T = 30°C	92
Figure IV.5	Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre dans les solutions de nickel (a) et bains chrome-nickel (b). Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , T = 30°C	93
Figure IV.6	Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre, dans différents bains de chrome et chrome-nickel sans et avec additifs. (a) $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$, (b) $[\text{Ni}^{2+}] = 0,2 \text{ M}$, (c) $[\text{Ni}^{2+}] = 0,4 \text{ M}$. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , T = 30°C	95

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Propriétés physico-chimiques de chrome	13
Tableau I.2	Electrolytes supports les plus utilisés dans les différents types de baigns de chrome trivalent	18
Tableau I.3	Agents complexants les plus utilisés dans les différents types de baigns de chrome trivalent	21
Tableau I.4	Additifs organiques les plus utilisés dans les différents types de baigns de chrome trivalent	23
Tableau I.5	Gammes de pH des baigns les plus utilisés par chaque catégorie du baign de chrome trivalent	24
Tableau I.6	Gammes de densités de courant les plus utilisées par les catégories des baigns de chrome trivalent	25
Tableau I.7	Gammes de température les plus utilisés par les catégories des baigns de chrome trivalent	26
Tableau I.8	Electrodes les plus utilisées par les catégories des baigns de chrome trivalent	27
Tableau I.9	Fréquence d'utilisation des types de cellules électrochimiques par les catégories des baigns de chrome trivalent	28
Tableau II.1	Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans les baigns de chrome et de chrome-nickel	40
Tableau II.2	Composition des quatre baigns électrolytiques de chrome simples	41
Tableau II.3	Composition des baigns électrolytiques de chrome-nickel	42
Tableau II.4	Matrice expérimentale pour un seul facteur	51
Tableau II.5	Matrice expérimentale pour deux facteurs	51
Tableau II.6	Matrice expérimentale pour un plan à trois facteurs 2^3	52
Tableau II.7	Matrice expérimentale pour un plan à quatre facteurs 2^4	53
Tableau II.8	Fixation de niveaux des facteurs à étudier	54
Tableau III.1	Conformité des niveaux codés par les niveaux réels des facteurs	60
Tableau III.2	Matrice du plan et résultats expérimentaux	62
Tableau III.3	Analyse ANOVA pour les différentes réponses	63
Tableau III.4	Equations de régressions pour toutes les réponses	64
Tableau III.5	Fixation des objectifs de l'optimisation	72

Tableau III.6	Solutions de différentes approches d'optimisation	73
Tableau III.7	Comparaison entre les résultats expérimentaux et d'optimisation	74
Tableau III.8	Evaluation Technico-économique et environnementale du procédé d'électrodéposition de chrome à partir des bains de chlorures de chrome trivalents avec et sans additifs	77
Tableau IV.1	Constituants des bains utilisés pour les codépôts Cr-Ni avec et sans additifs	84
Tableau IV.2	Essais préliminaires pour la fixation des paramètres de codéposition de Cr-Ni	85
Tableau IV.3	Conditions d'électrolyse pour les bains de chrome simples	86
Tableau IV.4	Résultats d'examen d'évaluation des dépôts de Cr-Ni	87
Tableau IV.5	Différentes compositions des bains utilisés pour la voltampérométrie cyclique	89

Liste des symboles

E_{eq}	Potentiel d'équilibre, V
$E^0_{ox/red}$	Potentiel standard du couple redox
R	Constante des gaz parfaits, $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
T	Température absolue, °K
F	Constante de Faraday, 96485 C mol^{-1}
$[M^{n+}]$	Concentration de l'espèce M,
$E^0_{(Mn+/M)}$	Potentiel standard du couple M^{n+}/M
I	Intensité de courant électrique, A
i	Densité de courant, A.cm^{-2}
i_0	Densité de courant d'échange, A.cm^{-2}
α	Coefficient de transfert de charge
η	Surtension, V
n	Nombre d'électrons échangés
q	La quantité de charge, Coulomb
N	Nombre de moles réduites au cours de la réaction électrochimique, mol
t	Temps d'électrodéposition, s
S	Surface étalée de dépôt de chrome, cm^2
ρ	Masse volumique du métal à déposer, g.cm^{-3}
e	Epaisseur de dépôt, μm
M	Masse molaire du métal à déposer, g.mol^{-1}
m	Masse du métal déposé, g
Δm	Différence de masse de la pièce avant et après la déposition, g
$X_{1,2,3}$	Paramètres d'entrée
Y	Réponse
ε	Ecart intégrant
R^2	Coefficient de corrélation
R^2 ajusté	Coefficient de corrélation ajusté
C%	Contribution de facteur ou interaction
P	Valeur de probabilité
Ra	Rugosité arithmétique, μm
i_{corr}	Densité de courant de corrosion, $\mu\text{A.cm}^{-2}$
A	pH

Liste des symboles et abréviations

B	Densité de courant, A.cm ⁻²
C	Température, °C
D	Concentration de 'additif, g.L ⁻¹
DL 50	Dose létale 50, g.kg ⁻¹
a, b, c	Coefficients d'importance des paramètres des processus

Liste des abréviations

DSS	Dodécylsulfate de sodium
SDS	Sodium dodecyl sulphate
PEG	Polyéthylène glycol
PVP	Polyvinylpyrrolidone
ANOVA	Analyse de variance
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel

Introduction générale

Introduction générale

Le procédé d'électrodéposition de chrome est utilisé dans diverses applications d'ingénierie et dans la vie quotidienne. Il peut être appliqué dans les industries de l'aérospatiale, de l'automobile, de l'électronique, etc. [1, 2]. Les revêtements de chrome ne sont pas dangereux, mais les bains électrolytiques utilisant des espèces de chrome hexavalent sont très dangereux [3, 4] et très toxiques [5]. À cette fin, les États-Unis, l'Union européenne, la Chine et le Japon ont limité l'utilisation de ces électrolytes dans l'industrie [6].

Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche ont été menés pour remplacer les substances à base de chrome hexavalent par des alternatives moins toxiques. L'une des alternatives retenues consiste à utiliser des électrolytes de chrome trivalent à base de chlorures [7–9], de sulfates [10–14], de mélange de chlorure-sulfate [15] ou de méthanesulfonate [16]. Une autre alternative est la co-déposition de chrome avec d'autres métaux, notamment le nickel et le fer [17–19]. Cependant, les électrolytes de chrome trivalent conduisent à des dépôts de chrome présentant des limitations d'épaisseur inférieures à 10 μm [20], la présence de microfissures [21, 22], un aspect moins brillant ou des dépôts sombres [23].

De nombreuses études ont abordé ces problèmes. Le traitement des dépôts de chrome par recuit [2, 24, 25] ou leurs obtentions par courant pulsé peut améliorer la microdureté [26, 27], la résistance à la corrosion [15, 28, 29] et diminution du dégagement d'hydrogène et des microfissures [19, 30]. L'optimisation des conditions opératoires améliore l'apparence des dépôts et réduit les microfissures [31–33]. L'ajout d'additifs organiques appropriés [8, 11, 13, 27] et d'agents complexants [12, 34] pourrait également améliorer la qualité des dépôts de chrome.

Le dodécylsulfate de sodium (DSS) est largement utilisé comme additif dans l'électrodéposition de chrome. Cependant, très peu d'études ont été rapportées sur l'utilisation du polyéthylène glycol (PEG) dans des bains de chlorure [8]. De plus, et à notre connaissance, il n'existe aucune étude sur l'effet de polyvinylpyrrolidone (PVP) dans les bains de chlorure de chrome. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des ajouts organiques ; en l'occurrence PEG, PVP et DSS, sur les propriétés physico-chimiques des dépôts de chrome et codépôts de chrome-nickel. Dans la première partie, nous avons utilisé un plan d'expérience pour étudier les effets des trois additifs sur les propriétés des dépôts de chrome obtenus à partir de bains de chlorure de chrome. Un plan factoriel à deux niveaux

a été utilisé pour étudier l'effet du pH, de la température, de la densité de courant et de la concentration en additifs (PEG, PVP et DSS) et de leurs interactions sur l'épaisseur, la rugosité et la densité de courant de corrosion des dépôts électrolytiques de chrome. L'optimisation des paramètres d'électrodéposition a été ensuite déterminée. En outre, une étude technico-économique et environnementale a été menée. Dans une deuxième partie, nous avons surtout étudié les comportements électrochimiques des constituants de bains de chrome et de chrome nickel par voltampérométrie cyclique afin d'élucider les effets des additifs sur les propriétés des dépôts.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré en premier lieu pour expliquer le processus d'électrodéposition des métaux simples ou alliés d'une façon générale avec un rappel sur des notions fondamentales de thermodynamiques, cinétiques et mécanismes de l'électrodéposition. En deuxième lieu, nous présentons une synthèse des travaux publiés sur l'électrodéposition de chrome trivalent. Nous avons présenté les différentes compositions des bains de chrome trivalent, les conditions de fonctionnements, ainsi que les effets des différents paramètres d'électrolyse sur les propriétés physicochimiques, mécaniques et structurales de leurs dépôts obtenus.

Dans le deuxième chapitre, nous avons d'abord décrit les modes de préparation des bains électrolytiques utilisés pour l'électrodéposition de chrome et de chrome-nickel. Ensuite nous avons présenté les méthodes électrochimiques et les techniques de caractérisations. Enfin un aperçu sur la méthodologie des plans d'expériences a été donné.

L'essentiel de ce travail est présenté dans le troisième chapitre. Il porte sur la présentation et l'analyse des résultats d'étude statistique de l'effet des additifs PEG, PVP et DSS sur l'épaisseur, la rugosité et la résistance à la corrosion des dépôts de chrome issus des bains de chrome trivalent. Cette étude est basée sur l'analyse de variance (ANOVA), les effets principaux des facteurs (pH, densité de courant, Température et la concentration de l'additif) et leurs interactions sur les réponses (l'épaisseur, la rugosité et la densité de courant de corrosion des dépôts préparés) ainsi que l'optimisation des facteurs et des réponses dans deux approches (décorative et technique) proposées. Ce chapitre sera achevé par une étude technico-économique et environnementale sur les différents bains de chrome renfermant les trois types d'additifs organiques.

Le dernier chapitre est consacré en premier lieu à l'étude de l'effet de l'ajout des ions Ni(II) en présence de PEG, PVP ou DSS sur les dépôts de Cr-Ni. En deuxième lieu, une étude

voltampérométrie sur les différents bains de chrome et chrome-nickel a été effectuée. Les comportements électrochimiques des différents constituants et mélanges ont été discutés.

A la fin, une conclusion générale rassemblant les différents résultats que nous avons obtenus est présentée. Les perspectives des travaux futurs ont été suggérées.

Références bibliographiques

- [1]. El-Sharif, M., McDougall, J., & Chisholm, C. U. (1999). Electrodeposition of thick chromium coatings from an environmentally acceptable chromium (III)-glycine complex. *Transactions of the IMF*, 77(4), 139-144.
- [2]. Zeng, Z., Wang, L., Liang, A., & Zhang, J. (2006). Tribological and electrochemical behavior of thick Cr–C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochimica Acta*, 52(3), 1366-1373.
- [3]. Zeng, Z., & Zhang, J. (2008). Correlation between the structure and wear behavior of chromium coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. *Tribology Letters*, 30(2), 107-111.
- [4]. Bayramoglu, M., Onat, B., & Geren, N. (2008). Statistical optimization of process parameters to obtain maximum thickness and brightness in chromium plating. *Journal of Materials Processing Technology*, 203(1-3), 277-286.
- [5]. Mohan, D., & Pittman Jr, C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 762-811.
- [6]. Zeng, Z., Sun, Y., & Zhang, J. (2009). The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid. *Electrochemistry Communications*, 11(2), 331-334.
- [7]. Saravanan, G., & Mohan, S. (2010). Structure, current efficiency, and corrosion properties of brush electrodeposited (BED) Cr from Cr (III) dimethylformamide (DMF)-bath. *Journal of applied electrochemistry*, 40(1), 1-6.
- [8]. Hoque, M. A., Haque, M. E., Islam, M. M., Islam, M. S., & Mustafa, C. M. (2015). Electroplating of Chromium From Cr (III) Aqueous Solutions on the Mild Steel: Optimization of Bath Constituents. *International Journal of Innovation in Science and Mathematics*, 3(2), 124-130.
- [9]. Lu, C. E., Pu, N. W., Hou, K. H., Tseng, C. C., & Ger, M. D. (2013). The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium. *Applied Surface Science*, 282, 544-551.
- [10]. Katırcı, R. (2016). A chrome coating from a trivalent chromium bath containing extremely low concentration of Cr³⁺ ions. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 10(1), 73-85.
- [11]. Van Phuong, N., Kwon, S. C., Lee, J. Y., Lee, J. H., & Lee, K. H. (2012). The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr (III) solution chemistry and electrodeposition of chromium. *Surface and Coatings Technology*, 206(21), 4349-4355.
- [12]. Protsenko, V. S., Danilov, F. I., Gordiienko, V. O., Kwon, S. C., Kim, M., & Lee, J. Y. (2011). Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 520(1), 380-383.

- [13]. Protsenko, V., Gordiienko, V., Butyrina, T., Vasileva, E., & Danilov, F. (2014). Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer. *Turkish Journal of Chemistry*, 38(1), 50-55.
- [14]. Li, L., Wang, Z., Wang, M. Y., & Zhang, Y. (2013). Modulation of active Cr (III) complexes by bath preparation to adjust Cr (III) electrodeposition. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 20(9), 902-908.
- [15]. He, X. K., Qiu, G. Z., Chen, B. Z., Zhou, N. B., Wu, L. Y., & Xu, L. J. (2007). Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(s1B), s685-s691.
- [16]. Protsenko, V. S., Kityk, A. A., & Danilov, F. I. (2014). Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulfonate solutions of Cr (III) salts. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 50(5), 384-389.
- [17]. Ohgai, T., Tanaka, Y., & Fujimaru, T. (2012). Soft magnetic properties of Ni–Cr and Co–Cr alloy thin films electrodeposited from aqueous solutions containing trivalent chromium ions and glycine. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(10), 893-899.
- [18]. Xu, L., Du, J., Ge, S., He, N., & Li, S. (2009). Preparation and characterization of nanocrystalline Fe–Ni–Cr alloy electrodeposits on Fe substrate. *Journal of applied electrochemistry*, 39(5), 713-717.
- [19]. Adelkhani, H., & Arshadi, M. R. (2009). Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 234-237.
- [20]. Song, Y. B., & Chin, D. T. (2002). Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta*, 48(4), 349-356.
- [21]. Kwon, S. C., Kim, M., Park, S. U., Kim, D. Y., Kim, D., Nam, K. S., & Choi, Y. (2004). Characterization of intermediate Cr–C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. *Surface and Coatings Technology*, 183(2-3), 151-156.
- [22]. Sziráki, L., Kuzmann, E., Papp, K., Chisholm, C. U., El-Sharif, M. R., & Havancsák, K. (2012). Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3), 1092-1100.
- [23]. Liang, A., & Zhang, J. (2012). Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker. *Surface and Coatings Technology*, 206(17), 3614-3618.
- [24]. Ghaziof, S., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2010). Characterization of as-deposited and annealed Cr–C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2), 164-168.
- [25]. Huang, C. A., Liu, Y. W., & Chuang, C. H. (2009). The hardening mechanism of a chromium–carbon deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Thin solid films*, 517(17), 4902-4904.
- [26]. Danilov, F. I., Protsenko, V. S., Gordiienko, V. O., Baskevich, A. S., & Artemchuk, V. V. (2012). Electrodeposition of nanocrystalline chromium-carbon alloys from

- electrolyte based on trivalent chromium sulfate using pulsed current. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 48(3), 328-333.
- [27]. Protsenko, V. S., Danilov, F. I., Gordiienko, V. O., Baskevich, A. S., & Artemchuk, V. V. (2012). Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr–C films obtained from Cr (III) plating bath using pulsed electrodeposition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31, 281-283.
- [28]. Saravanan, G., & Mohan, S. (2009). Pulsed electrodeposition of microcrystalline chromium from trivalent Cr-DMF bath. *Journal of applied electrochemistry*, 39(8), 1393-1397.
- [29]. Saravanan, G., & Mohan, S. (2009). Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr (VI) and Cr (III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques. *Corrosion Science*, 51(1), 197-202.
- [30]. Lin, K. L., Hsu, C. J., Hsu, I. M., & Chang, J. T. (1992). Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1(3), 359-361.
- [31]. Hordienko, V. O., Protsenko, V. S., Kwon, S. C., Lee, J. Y., & Danilov, F. I. (2011). Electrodeposition of chromium coatings from sulfate-carbamide electrolytes based on Cr (III) compounds. *Materials Science*, 46(5), 647-652.
- [32]. Li, B., Lin, A., & Gan, F. (2006). Preparation and characterization of Cr–P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2578-2586.
- [33]. Suarez, O. J., Olaya, J. J., & Rodil, S. (2013). The effect of operating conditions during plating on the Electrochemical behavior and morphology of trivalent Solution-derived chromium coatings. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(1), 129-141.
- [34]. Danilov, F. I., Protsenko, V. S., Gordiienko, V. O., Kwon, S. C., Lee, J. Y., & Kim, M. (2011). Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Applied Surface Science*, 257(18), 8048-8053.

Chapitre I

*Etude bibliographique relative à
l'électrodéposition de chrome à
partir des bains électrolytiques de
chrome trivalent*

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les fondements théoriques régissant le processus de l'électrodéposition des métaux, les techniques et moyens mises en œuvre, les conditions nécessaires pour l'obtention de ces dépôts et quelles sont les mesures prises en compte par les travaux de recherches précédents pour améliorer la qualité et les propriétés de leurs dépôts.

Un premier volet présente des généralités sur le processus d'électrodépositions des métaux, ses principes, les lois thermodynamiques et cinétiques le régissant. Dans le deuxième volet, on va parler des bains de chrome trivalent utilisés dans les travaux antérieurs en détaillant la composition de leurs bains électrolytiques, les paramètres d'électrolyses en précisant leurs conditions de fonctionnement ainsi que leurs effets sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de leurs dépôts. Enfin, nous justifierons notre choix concernant la composition, la concentration et les conditions de fonctionnement de ces paramètres au cours de cette étude.

I.2. Electrodeposition

I.2.1. Principe

L'électrodéposition ou la galvanoplastie est un procédé électrochimique permettant de déposer une couche de métal ou d'alliage dans le but d'acquies à la surface du substrat moins noble, des propriétés physico-chimiques ou mécaniques différentes et améliorées par rapport de celles de la surface d'origine. Ces améliorations peuvent être résumées dans les points suivants :

- Meilleure résistance à l'oxydation et la corrosion.
- Amélioration de la conductivité du substrat.
- Avoir un aspect brillant.
- Meilleure résistance à l'usure
- Meilleure microdureté de dépôt

L'électrodéposition peut avoir lieu si on fait circuler un courant continu à travers deux électrodes immergées (cathode et anode) dans un bain électrolytique placé dans une cellule d'électrolyse (Fig. I.1). La pièce à revêtir constitue la cathode qui est le siège des réactions

de réductions du métal à déposer et de l'eau conduisant à un dépôt (simple ou allié) (équation I.1) et le dégagement de l'hydrogène (équation I.2) respectivement. La deuxième électrode est un matériau inerte qui constitue l'anode. Cette électrode peut être du graphite ou du platine, qui est le siège d'une ou de réaction(s) d'oxydation(s) (équation I.3).



Le bain électrolytique doit renfermer le métal ou bien les métaux à déposer sous forme de sels solubles dans un solvant en présence d'autres constituants (électrolytes supports, agents complexants, agents tampons et autres additifs organiques). Avant de déposer la couche de métal ou d'alliage sur la surface de substrat, il est nécessaire de préparer les surfaces des pièces à revêtir pour qu'elles soient aptes à recevoir le nouveau dépôt. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité du courant, le temps de placage, et la composition du bain qui ont une influence importante sur la microstructure et la composition des dépôts [1].

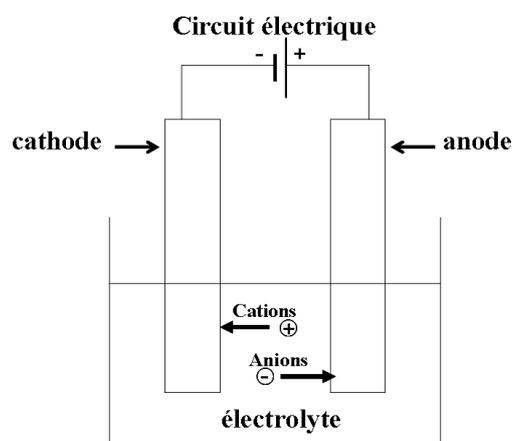


Figure I.1 : Cellule électrochimique [2]

I.2.2. Etapes d'électrodéposition

L'obtention des dépôts métalliques simples ou alliés s'effectue après imposition d'un potentiel entre les électrodes ou un courant électrique dans une cellule contenant un électrolyte renfermant des ions métalliques sous forme de complexes. Les réactions électrochimiques d'oxydoréduction qui ont lieu entre la surface des électrodes et les espèces

ioniques se trouvant au milieu de la solution peuvent se dérouler en plusieurs étapes (Fig. I.2) :

a. Transfert de masse

Ce transfert permet le déplacement des espèces ioniques (complexes) ensemble ou une seule entité vers la surface de l'électrode, c'est-à-dire, jusqu'à l'interface électrode/solution. Ce transfert s'effectue par :

- 1) La migration des ions ioniques sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre les deux électrodes ;
- 2) La diffusion des ions ioniques sous l'effet de gradient de concentration due à leurs réduction à la surface de la cathode afin de les compensés par d'autres ions;
- 3) La convection des ions ioniques par l'effet mécanique ou thermique.

b. Transfert de charge

Ce transfert s'effectue à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double-couche où l'interaction subite par les ions conduit à une physisorption ou chimisorption de ces derniers aux électrodes. Ce transfert peut avoir lieu par acceptation des électrons de la cathode ou perte des électrons à l'anode en passant par plusieurs réactions élémentaires successives des espèces intermédiaires à la surface des électrodes.

c. Electrocrystallisation

Après la réduction des ions métalliques dans la double couche auprès de la surface de l'électrode, les atomes métalliques s'adsorbent à la surface et se diffusent vers des sites préférentiels pour une germination en premier lieu et une croissance des germes en bidimensionnel (2D) et/ou tridimensionnel (3D) en deuxième lieu en formant enfin des dépôts.

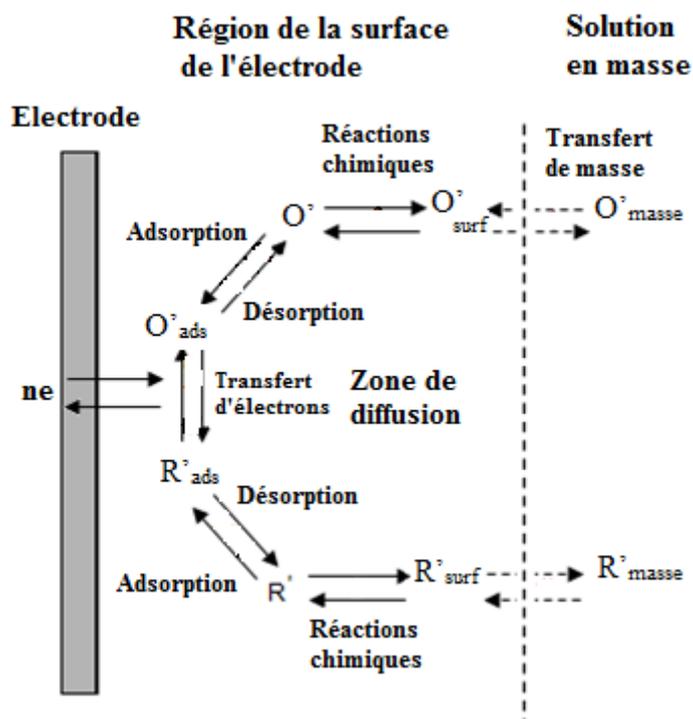


Figure I.2 : Etapes d'une réaction électrochimique à l'électrode [3]

I.2.3. Thermodynamique et cinétique de l'électrodéposition

I.2.3.1. Thermodynamique de l'électrodéposition

L'étude thermodynamique d'un système électrochimique est exprimée par la loi de Nernst. L'application de cette loi permet de prévoir la variation de la force électromotrice (f.é.m.) qui dépend de la concentration des ions oxydants et réducteurs, de la pression des gaz présents et éventuellement du pH, les potentiels standards ($E^0_{ox/red}$) des couples redox ainsi que le nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions électrochimiques.

Dans le cas d'un dépôt résultant de la réduction des ions métallique M^{n+} selon la réaction (équation I.1), il faut que son potentiel d'équilibre (E_{eq}) soit supérieur au potentiel imposé qui dépend de la concentration de l'ion métallique $[M^{n+}]$ selon la loi de Nernst (équation I.4).

$$E_{eq} = E^0(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (I.4)$$

D'où:

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

T : Température absolue ($^{\circ}\text{K}$).

F : Constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

$[M^{n+}]$: Concentration de l'espèce M.

$E^{\circ}_{(Mn+/M)}$: Potentiel standard du couple M^{n+}/M .

Dans un milieu aqueux à des pH inférieur à 5, la réduction des ions métalliques M^{n+} en métal (M), est accompagnée toujours par une réduction parallèle des ions d'hydrogène H^+ en hydrogène gazeux H_2 (équation I.2).

I.2.3.2. Cinétique de l'électrodéposition

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodéposition est la densité du courant cathodique. La relation qui lie la densité du courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et l'étape la plus lente est appelée « étape cinétiquement limitante ». Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition. La surtension totale concerne la surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (transfert des porteurs de charge à travers la double couche), la surtension de cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adotome au réseau cristallin) et la surtension de diffusion traduisent le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode. Mais ces différentes contributions ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement [2].

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer (équation I.5) qui donne une relation entre le potentiel et la densité de courant.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha \times n \times F}{R \times T} \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) \times n \times F}{R \times T} \eta \right) \right\} \quad (I.5)$$

i : Densité de courant

T : Température

i_0 : Densité de courant d'échange

R : Constante des gaz parfait

α : Coefficient de transfert de charge

η : Surtension ($\eta = E - E_{eq}$)

n : Nombre d'électrons échangés

F : Constante de Faraday

E: Potentiel d'électrode

E_{eq} : Potentiel à l'équilibre

Pour les réactions de dépôt électrolytique, le terme correspondant à la partie anodique est souvent négligé et l'équation devient alors :

$$i = \left\{ -i_0 \exp \left\langle -\frac{(1-\alpha) \times n \times F}{R \times T} \times \eta \right\rangle \right\} \quad (I.6)$$

Cette relation prévoit donc que la densité de courant de réduction augmente en valeur absolue avec la surtension cathodique lorsque l'étape cinétiquement limitante est l'étape de transfert de charge.

I.3. Chromage électrolytique

I.3.1. Propriétés physico-chimiques du chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24, il fait partie de la famille des métaux de transition de la première série (groupe VI b). Cet élément a été découvert en 1797 par le Français Louis-Nicolas Vauquelin. Le chrome est un métal gris-acier, très dur. Le métal pur a une couleur bleutée. Il est dur, cassant et résiste à la corrosion aux températures ordinaires. Le chrome vient du Grec khrôma qui veut dire couleur en référence de ses dérivés colorés. Dans la croûte terrestre, le chrome est le 21^{ème} élément le plus abondant : 122 ppm. Il se trouve principalement dans les minerais de chromite $FeCrO_4$. Le Tableau I.1 rassemble quelques propriétés physico-chimiques de cet élément.

Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau régale. Sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$, comme tous les éléments de transition, l'élément de chrome existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI). Cependant, Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) ne sont pas des états d'oxydations stables et ils sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement.

I.3.2. Applications du chromage électrolytique

L'électrodéposition de chrome est un procédé de revêtement électrolytique permettant de déposer du chrome métallique sur une surface traitée préalablement afin de recevoir

ce type de revêtement dans le but d'améliorer les propriétés surfaciques d'origines par d'autres nouvelles. Ce type de revêtement peut être effectué pour deux applications importantes : le chrome décoratif et le chrome dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur de chrome déposée.

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de chrome [4]

Symbole chimique	Cr	
Numéro atomique	24	
Masse atomique	51,9961 g.mol ⁻¹	
Isotopes	50	4,31%
	52	83,78%
	53	9,50%
	54	2,36%
Etat	Solide	
Couleur	Blanc-argenté	
Groupe	6	
Période	4	
Bloc	d	
Etat d'oxydation	0 ; 2 ; 3 et 6	
Structure cristalline	Cubique centré	
Masse volumique	7,15 g.cm ⁻³ à 20°C	
Potentiel standard (E ⁰)	-0,744 V (Cr ³⁺ /Cr)	
Point de fusion	1907 °C	
Point d'ébullition	2671 °C	
Configuration électronique	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ⁵ (4s) ¹	

a. Chrome décoratif

Ce revêtement électrolytique a pour but essentiel de donner à la surface revêtue, les caractéristiques de brillance du chrome. La résistance au ternissement de ce métal, associée à sa dureté, font que cette couche décorative de l'ordre de quelques micromètres permet de donner un aspect brillant qui peut être entretenu pendant de longues années. Le chrome brillant peut être appliqué dans les accessoires de l'automobile et la moto (pare chocs, poignées des portes, etc.) (Fig. I.3).

b. Chrome dur

Se distingue du précédent par le fait que son épaisseur est plus importante (de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres). Ce revêtement procure au matériau sur lequel il est effectué, un bon coefficient de frottement et lui assure de bonnes

propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion. Il est très rencontré dans ces différents domaines de l'industrie :

- Les vérins et les appareillages mécaniques (appareils de levage ou engins de travaux publics, etc.) ;
- Les pièces en rotation ou en translation qui doivent avoir une bonne résistance à l'usure et au frottement ;
- Les domaines où l'adhérence pourrait être un handicap (plasturgie, cylindres de laminoir, etc.).

Comme il peut être appliqué dans tous les secteurs d'activités (Fig. I.3) : automobile, sidérurgie, mécanique, agroalimentaire, aéronautique, armement, chemin de fer, hydraulique, imprimerie, verrerie, fonderie, travaux publics, métallurgie, recyclage déchets industriels, papeterie, pneumatique, textile, plasturgie, outillage, médical, etc.

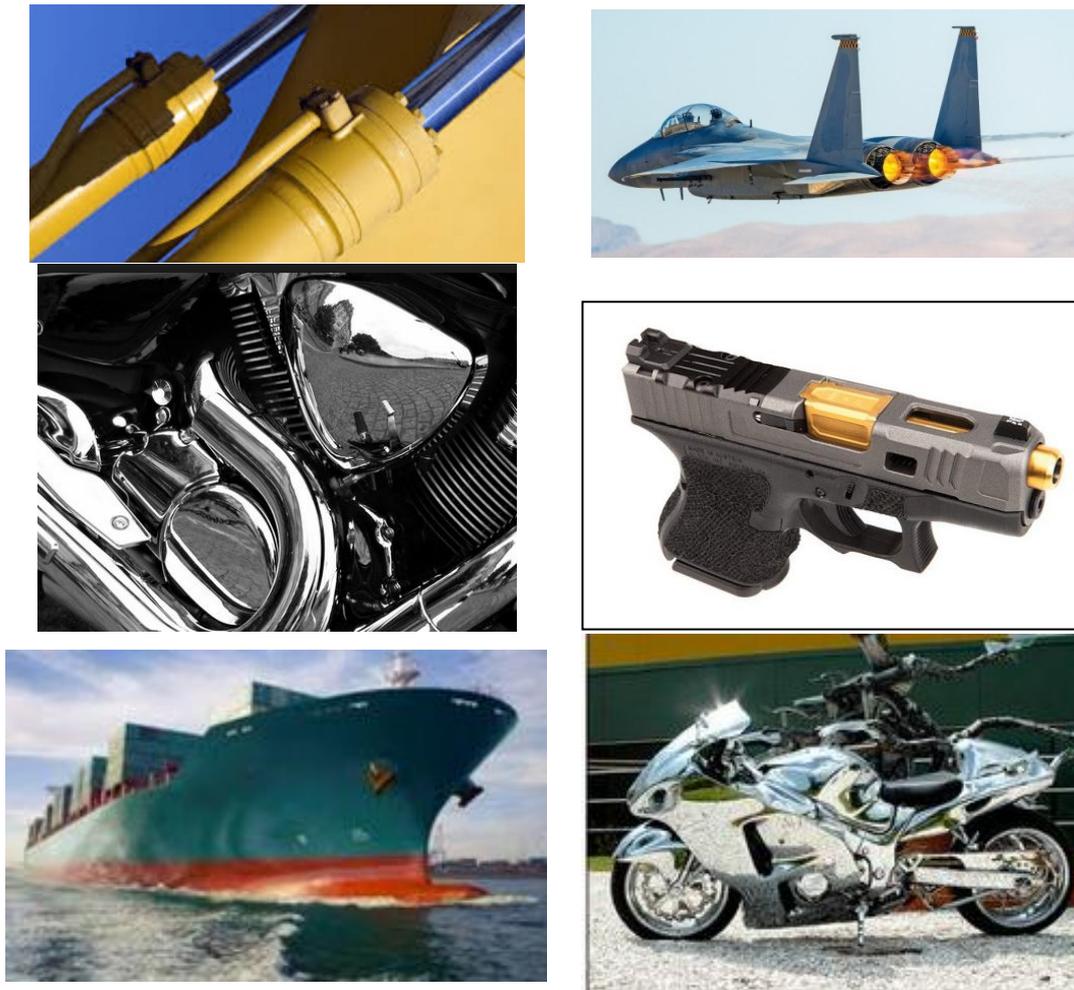


Figure I.3 : Applications des revêtements de chrome dans quelques secteurs industriels [5]

I.4. Composition des bains électrolytiques de chrome trivalent

La nature des dépôts électrolytiques dépend principalement de la composition du bain électrolytique nécessaire pour sa stabilité et son bon fonctionnement. L'électrodéposition de chrome ou ses alliages peut être réalisée à partir d'une solution contenant soit un sel ou un mélange de sels précurseurs additionnés d'électrolyte support (sels conducteurs), agent tampon, agent complexant et éventuellement l'ajout d'additifs organiques.

I.4.1. Précurseurs de chromes trivalents

Dans les dernières décennies, plusieurs chercheurs ont préparé des dépôts de chrome simples ou alliés à partir des bains dont l'ion principal est le chrome trivalent [6–10]. Ces bains peuvent être classés en trois catégories selon la nature du sel de chrome trivalent utilisé même s'ils sont additionnés par d'autres sels métalliques dans le cas de préparation d'alliages de chrome.

Catégorie 1 : Bains à base de chlorure de chrome trivalent ;

Catégorie 2 : Bains à base de sulfate de chrome trivalent ;

Catégorie 3 : Bains à base de mélanges de chlorures et sulfates de chrome ou d'autres sels de chrome trivalent différents de chlorures ou de sulfates.

L'ion de chrome trivalent (Cr^{3+}) existant dans toutes ces catégories de bains, se réduit par électrodéposition en donnant, à la fin, du chrome métallique simple ou allié selon le bain utilisé. Les deux premières catégories de bains sont très utilisées dans la préparation des dépôts de chrome. Ces bains utilisent principalement les ions de chrome trivalent sous la forme de sels chlorures [11–14] ou de sels sulfates [8, 15, 16]. Ces deux sels précurseurs de chrome trivalent peuvent être utilisés avec un ou plusieurs d'autres sels métalliques dont l'ion actif additionné est différent de l'ion de Cr (III) pour former des alliages. Tout dépend du nombre de sels additionnés avec le sel de chrome trivalent. Si ces bains sont préparés à partir d'un sel de chrome trivalent (chlorure ou sulfate) et un autre sel différent, l'alliage formé est dit alliage binaire (Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Zn et Cr-Mo) [17–20]. Les bains préparant ces types d'alliages peuvent être classés dans les deux premières catégories. Alors que les autres types d'alliages combinés par le chrome avec au moins deux autres métaux sont tous préparés à partir des bains renfermant le chlorure de chrome trivalent avec au minimum deux autres sels métalliques différents. Ces types de bains appartiennent tous à la première

catégorie. On trouve des alliages ternaires (Cr-Ni-Fe, Cr-Zn-Fe) [21, 22] et quaternaires (Cr-Ni-Fe-Mo) [23]. Ces deux types de bains se différencient légèrement dans leurs solubilités et le taux de dépôt. On peut trouver que les sels sulfate de chrome trivalent sont un peu plus difficiles à dissoudre dans des solutions aqueuses [24] et leurs taux de dépôt sont significativement inférieurs [25] par rapport à la solubilité des sels de chlorure et leurs dépôts correspondants.

Dans la troisième catégorie des bains de chrome, on trouve très peu de travaux. Elle inclut les bains utilisant un mélange de deux sels chlorures et sulfates de chrome trivalent [26] ou d'autres sels de chrome différents à base de chlorate ou de méthanesulfonate [10, 27].

Les bains contenant les précurseurs chlorures (1^{ère} catégorie) utilisent généralement des concentrations en CrCl_3 de l'ordre de 0,4÷1 M. La majorité des bains de chrome simples utilisent des concentrations de 0,5 M et 0,8 M [14], alors que la plupart des bains de préparation des alliages Cr-Ni, utilisent des concentrations en sel de chrome de 0,4 M, 0,5 M et 0,8 M [7, 28, 29].

Les bains de sulfates formant la deuxième catégorie utilisent généralement des concentrations en $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ allant de 0,2 M à 1,58 M selon la littérature. La plus grande partie de ces bains de chrome simples utilisent la concentration 0,5 M [16, 30], alors que pour les bains d'alliages, la concentration la plus utilisée est 0,3 M [9, 31] en sulfate de chrome.

La troisième catégorie utilise des concentrations en ion de chrome 1 M [10] de chlorate, 0,6 M et 0,1 M [26] pour le mélange de chlorure et sulfate respectivement et 0,5 M [28] de méthanesulfonate.

Dans ce travail nous avons choisi de travailler avec des chlorures de chrome étant donné qu'elles présentent certains avantages surtout leur dissolution facile dans les solutions aqueuses.

I.4.2. Electrolytes supports

Ces électrolytes sont des composés ioniques fortement dissociés, qui ne participent pas aux réactions qui se déroulent à la surface des électrodes. Ils ont pour rôle d'élever

la conductivité électrique de la solution, c'est-à-dire, augmenter la mobilité des ions présents dans le milieu. Cette mobilité des ions influe sur le pouvoir de répartition et le pouvoir couvrant du dépôt. Un électrolyte plus conducteur permet de diminuer la tension (c'est-à-dire économiser de l'énergie) et d'accroître l'uniformité de l'épaisseur du dépôt. Leurs présences dans la solution permettent l'utilisation de hautes densités de courant.

Les électrolytes supports les plus utilisés dans les différentes catégories des bains de chrome trivalent sont présentés dans le Tableau I.2. L'analyse bibliographique montre que les électrolytes supports les plus utilisés dans la première catégorie, sont : chlorure d'ammonium, de potassium, de sodium et d'aluminium (NH_4Cl , KCl , NaCl et AlCl_3), et bromure d'ammonium et de sodium (NH_4Br , NaBr). Pour la deuxième catégorie, les électrolytes supports les plus utilisés sont : sulfate de sodium et d'aluminium (Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ainsi que fluorure de sodium (NaF).

Les sels chlorures, bromures et fluorures sont généralement utilisés par les bains contenant uniquement les sels de chrome (1^{ère} et 2^{ème} catégories). Alors que pour les bains contenant d'autres sels précurseurs en plus des sels de chrome, on trouve que les bains appartenant à la première catégorie peuvent contenir des sels halogénures comme des électrolytes supports. La majorité entre eux utilisent une combinaison de deux à quatre sels [7, 17, 32–35] mais quelques peux utilisent un seul sel [24, 28]. Les sels bromures d'ammonium et de potassium (NH_4Br et KBr) sont généralement utilisés en raison de leurs pouvoirs antioxydant [36, 37]. Le chlorure d'ammonium comme il est un bon conducteur de courant, il peut jouer un rôle de tampon de pH [38].

Pour la deuxième catégorie, quelques bains utilisent généralement l'un de trois sels de sulfate de sodium, d'aluminium ou d'ammonium (Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) comme électrolyte support [39, 40], mais la majorité utilisent généralement le couple sulfate de sodium et d'aluminium [20, 30, 41]. Le fluorure de sodium est parfois additionné à ces bains surtout les bains contenant d'autres sels précurseurs en plus de sulfate de chrome [9, 42].

Les électrolytes supports utilisés dans la troisième catégorie sont : Chlorate de sodium (NaClO_4) [10], chlorure de sodium (NaCl) [26] et méthanesulfonate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$) [27].

Le couple NaCl et NH_4Cl est celui le plus utilisé dans les bains chlorures. Pour cette raison nous avons préféré de l'utiliser comme électrolyte support dans les bains que nous avons préparés à cause de leur conductivité et grâce au pouvoir tampon de chlorure d'ammonium.

Tableau I.2: Electrolytes supports les plus utilisés dans les différents types de bains de chrome trivalent

Catégorie du bain	Précurseurs utilisés	Electrolytes supports utilisés	Electrolytes supports les plus utilisés
1 ^{ère} catégorie	CrCl_3	NH_4Br , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , AlCl_3 , NaCl , Na_2SO_4 , KBr	NH_4Cl , KCl , NaCl , NH_4Br , NaBr , AlCl_3
	CrCl_3 + autres sels précurseurs	NaCl , NaBr , NH_4Cl , AlCl_3 , KCl , NH_4Br , KBr , KF , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	
2 ^{ème} catégorie	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Br , NH_4Cl , KCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaF ,	Na_2SO_4 , NaF $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ + autres sels précurseurs	Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaF , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	
3 ^{ème} catégorie	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	NaClO_4	NaClO_4
	CrCl_3 + $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	NaCl	NaCl
	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$

I.4.3. Agents tampons

Le fort dégagement de l'hydrogène lors du processus d'électrodéposition de chrome fait augmenter considérablement le pH à la surface de la cathode par rapport au cœur de la solution électrolytique suite à la consommation des ions H^+ . La différence de pH est très importante, elle peut entraîner finalement à la formation des hydroxydes et l'inhibition du processus de déposition surtout si le pH auprès de la cathode atteint plus de 4,5 [11].

Ce qui influence la génération normale des cristaux de chrome [8]. Par conséquent le contrôle et la stabilisation du pH durant le processus d'électrodéposition, en particulier dans la zone de diffusion de la couche revêtue au niveau de la cathode nécessite une introduction d'un agent tampon dans le but de stabiliser le pH ainsi que pour améliorer la qualité de la couche déposée pendant une période prolongée d'électrodéposition.

Dans la littérature [10–13, 15, 30, 39], l'acide borique est l'agent tampon le plus utilisé dans presque la totalité des bains que ce soit ceux préparant les dépôts de chrome simple, à base de chlorure ou sulfate de chrome trivalent, ou celles préparant des alliages de chrome [17, 19, 24, 28, 43, 44]. Mais il existe quelques bains qui ont utilisé en plus de l'acide borique, le chlorure d'ammonium et d'aluminium [38] ou le sulfate d'aluminium [8] dans le but d'améliorer la capacité tampon de la solution électrolytique. El sharif *et al.* [38] ont trouvé que l'ajout de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) à l'électrolyte a amélioré la capacité tampon, le taux et la qualité des dépôts de chrome obtenus.

La gamme de concentration de l'acide borique utilisé par les différentes catégories de bains est comprise entre 0,15 M et 1 M. La majorité des bains simples de sulfate de chrome (2^{ème} catégorie) ainsi que les bains chlorure de chrome-nickel (1^{ère} catégorie), utilisent des concentrations aux voisinages de 0,5 M [7, 45].

Li *et al.* [8] ont trouvé que la capacité tampon de la solution est beaucoup plus forte dans une gamme de pH entre 2,0 à 3,5 avec l'introduction des sels d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) avec l'acide borique, même si en travaillant à des densités de courant plus élevées et pour des temps de dépôt prolongés. Ces travaux ont suggéré une concentration optimale d'acide borique dans les bains de chrome trivalent entre 0,8 et 1,2 M, en dehors de cet intervalle une précipitation de l'acide borique est remarquée et surtout avec la diminution de la température de la solution.

Vu la grande capacité tampon de l'acide borique dans le maintien de pH des bains et sa large utilisation par les différentes catégories des bains de chrome et ses alliages, ce dernier a été choisi pour être utilisé dans ce travail.

I.4.4. Agents complexants

L'utilisation des agents complexants est une voie prometteuse dans le développement de nouveaux bains électrolytiques et l'amélioration de la qualité et les propriétés des dépôts obtenus sous forme de métaux simples ou alliés. Ils sont utilisés pour former des complexes avec les ions métalliques pour que ces derniers puissent être réduits ainsi que de rapprocher les potentiels de réduction dans le cas de présence de deux ions métalliques ou plus dans le même bain [23]. Ces agents sont généralement des composés organiques essentiels dans la composition des bains. Ces bains peuvent être additionnés par un, deux ou trois agents complexants selon la nature des ions métalliques utilisés. Les agents complexants les plus utilisés par les différentes catégories des bains de chrome trivalent sont présentés dans le Tableau I.3.

Dans le cas des bains électrolytiques de chrome trivalent surtout s'ils ne sont pas additionnés par un agent complexant, le sel de chrome trivalent forme un complexe hexa-aqueux de structure octaédrique $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ régulière et compacte [39] ne permettant pas à l'ion central Cr^{3+} d'être impliqué dans le transfert d'électrons auprès de la cathode, ce qui rend sa réduction plus difficile pour ne pas dire impossible en absence d'un agent complexant [11]. La déstabilisation de ce fort complexe se fait par l'addition des agents complexants (glycine, urée, diméthyl-formamide, formiates, acétates, citrates, etc.) à la solution [13]. L'étude théorique [46] montre clairement que lors de la substitution d'une molécule d' H_2O formant le complexe octaédrique de Cr^{3+} par l'ion formiate (HCOO^-), la distance de la molécule d'eau en face de l'ion ligand a augmenté, ce qui a facilité son départ et la formation de complexe actif $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HCOO}]^{2+}$ de structure octaédrique irrégulière avec l'ion Cr^{3+} au sommet. Cette nouvelle géométrie de la molécule complexe permet à l'ion de Cr^{3+} d'entrer en contact avec la cathode et d'être facilement réduit.

Les complexes de chrome trivalents $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{L}_n)]^{3+}$, peuvent être résultat de l'ajout d'un seul agent complexant comme l'acide formique, la glycine, l'urée, l'acide malonique, etc. [14, 36, 47, 48], ou résultant de deux agents complexant comme l'urée-formiate $[\text{Cr}(\text{carbamide})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3+}$ [49], citrate-formiate [17], formiate-acétate [50, 51], etc. La formation de ces complexes se porte sur la durée de vie du bain, le rendement en courant et la quantité de dépôt ou codépôt de chrome déposé. Alors que l'épuisement de ces complexes de chrome actifs dans les solutions conduit à la diminution de ces qualités [10].

Tableau I.3: Agents complexants les plus utilisés dans les différents types de bains de chrome trivalent

Catégorie du bain	Précurseurs utilisés	Agents complexants utilisés	Agents complexants les plus utilisés par chaque type de bain
1 ^{ère} catégorie	CrCl ₃	HCOOH, (NH ₂) ₂ CO, HCOONH ₄ , Glycine, CH ₃ COONa, HCOONa, DMF, CH ₃ COOH	HCOOH, (NH ₂) ₂ CO, HCOONH ₄ , Glycine, CH ₃ COONa, HCOONa
	CrCl ₃ + autres sels précurseurs	HCOOH, HCOONa, Trilon B, CH ₃ COONa, (NH ₂) ₂ CO, HCOONH ₄ , Citrate de sodium, CH ₃ COONH ₄ , Glycine, H ₂ SiF ₆ , Acide citrique, Acide glycolique	
2 ^{ème} catégorie	Cr ₂ (SO ₄) ₃	HCOOH, (NH ₂) ₂ CS, H ₂ C ₂ O ₄ , Acide malonique, (NH ₂) ₂ CO, HCOONa, Glycine, Na ₂ C ₂ O ₄ , Cystine, Glycine, Acide citrique, CH ₃ COONH ₄ , Citrate de sodium, Monoethanol-amine, Trilon B	(NH ₂) ₂ CO, HCOONa, Glycine, (NH ₂) ₂ CS, Citrate de sodium, Acide citrique
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ + autres sels précurseurs		
3 ^{ème} catégorie	Cr(ClO ₄) ₃	HCOOH, (NH ₂) ₂ CS	HCOOH, (NH ₂) ₂ CS
	CrCl ₃ + Cr ₂ (SO ₄) ₃	CH ₃ COONa, (NH ₂) ₂ CO	CH ₃ COONa, (NH ₂) ₂ CO
	Cr(CH ₃ SO ₃) ₃	HCOOH	HCOOH

L'obtention de ces complexes se fait sous certaines conditions de pH, de température, de la concentration des agents participant à la complexation, de l'ion métallique utilisé ainsi que de l'agent complexant lui-même. Tout dépend du ligand complexant et des ions métalliques utilisés, la concentration de l'agent complexant varie d'un bain à l'autre. Certains bains utilisent des rapports molaires de 1:1, 1:2, 2:1 de l'agent complexant et le précurseur. Certains autres utilisent des rapports différents qui concernent les agents complexants entre eux, c'est-à-dire dans le cas d'utilisation de deux ou plus d'agents complexants.

Les travaux réalisés par les études [14, 38] ont trouvé que l'utilisation d'un rapport molaire de 1:1 de l'agent complexant (glycine) et le précurseur de chrome (CrCl₃) de concentration de 0,5 M, peut donner de bons dépôts de chrome avec un taux et quantité de dépôt élevés. Alors que l'utilisation des rapports et de concentrations différentes du précédent peut donner de bons dépôts avec de faibles taux et quantités de dépôt.

Surviliene *et al.* [49], ont testé d'autres rapports des agents complexants entre eux. Ils ont trouvé que l'utilisation de la concentration de 0,4 M de formiate de sodium (HCOONa) avec une concentration de 0,75 M de l'urée ((NH₂)₂CO) a doublé l'efficacité de courant et la durée de vie du bain.

Dans ce travail, l'acide formique (HCOOH) et l'urée ((NH₂)₂CO), sont utilisés dans les bains de chrome et de chrome-nickel pour leur effet synergétique.

I.4.5. Additifs organiques

Les bains électrolytiques sont pratiquement composés de plusieurs constituants parmi lesquels on trouve les additifs organiques (tensioactifs, brillanters, nivelant, réducteur ou antioxydant). Ces derniers sont additionnés dans le but de préparer des dépôts uniformes, d'améliorer leurs propriétés et de leur offrir des qualités supplémentaires. Ces additifs sont généralement utilisés dans les solutions de placage avec des concentrations comprises entre 10⁻⁴ et 10⁻² M, et même à des concentrations plus faibles, certains additifs peuvent influencer le processus de dépôt. Cette concentration nécessite une correction périodique en raison de sa diminution au cours de placage [52].

Les additifs organiques utilisés dans les bains électrolytiques de chrome trivalent (Tableau I.4) sont généralement le dodécylsulfate de sodium (DSS), polyéthylène glycol (PEG), hypophosphite de sodium (NaH₂PO₂), polyvinylpyrrolidone (PVP), méthanol, acide L-Ascorbique et thio-salicylique, hydrazine, camphre, bromure de potassium, etc. On constate que le DSS est l'additif le plus utilisé dans les deux premières catégories des bains [53, 54], alors que le PEG, est plus utilisé dans les bains de sulfates [15, 35]. On note que le PVP n'a jamais été utilisé ainsi que le PEG qui est rarement utilisé [55] dans les bains de la première catégorie.

La concentration de DSS utilisée par les bains de chrome trivalent n'a pas dépassée 0,1 et 0,2 g.L⁻¹ pour la deuxième et la première catégorie respectivement [16, 32]. Pour le PEG, les bains de la deuxième catégorie ont utilisé des concentrations n'accédant pas 2 g.L⁻¹ [34] ou quelques milli moles [15]. Concernant le PVP, il a été utilisé par un bain sulfate (2^{ème} catégorie) à différents poids moléculaires avec des concentrations ne dépassant pas 0,1 g.L⁻¹ [56] et 4 g.L⁻¹ utilisée par d'autres bains différents de chrome [57].

Le dodécylsulfate de sodium (DSS) est largement utilisé comme additif dans l'électrodéposition de chrome. Cependant, très peu d'études ont été rapportées sur l'utilisation du polyéthylène glycol (PEG) dans des bains de chlorure. De plus, et à notre connaissance, il n'existe aucune étude sur l'effet de polyvinylpyrrolidone (PVP) dans les bains de chlorure de chrome. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des ajouts organiques ; en l'occurrence PEG, PVP et DSS, sur les propriétés physico-chimiques des dépôts de chrome et codépôts de chrome nickel.

Tableau I.4: Additifs organiques les plus utilisés dans les différents types de bains de chrome trivalent

Catégorie du bain	Précurseurs utilisés	Additifs utilisés	Additifs les plus utilisés par chaque type de bain
1 ^{ère} catégorie	CrCl ₃	DSS, NaH ₂ PO ₂ , KBr, PEG, Methanol, Acide thio-salicylique	DSS et Methanol
	CrCl ₃ + autres sels précurseurs	DSS, NaH ₂ PO ₂ , Glucide, SAS Acide L-Ascorbique	
2 ^{ème} catégorie	Cr ₂ (SO ₄) ₃	PEG, NaH ₂ PO ₂ , Hydrazine, DSS, PVP	DSS, PEG et NaH ₂ PO ₂
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ + autres sels précurseurs	NaH ₂ PO ₂ , PEG, DSS, Camphre	
3 ^{ème} catégorie	Cr(ClO ₄) ₃	/	/
	CrCl ₃ +Cr ₂ (SO ₄) ₃	/	/
	Cr(CH ₃ SO ₃) ₃	/	/

I.5. Paramètres d'électrolyse des bains de chrome trivalent

L'obtention d'un dépôt uniforme et de bonne qualité sur un substrat, est l'objectif principal dans les différents procédés de revêtements électrolytiques. Cette déposition ne peut avoir lieu si elle n'a pas remplie certaines conditions des paramètres d'électrolyses c'est-à-dire choisir de travailler dans des conditions optimales. Dans ce qui suit nous exposons et discutons les différentes gammes utilisées pour les principaux paramètres d'électrolyse.

I.5.1. pH

Le maintien du pH constant surtout auprès de la cathode est très essentiel parce que lors de la réduction des protons H⁺ conduit à une élévation de pH dans cette zone ce qui traduit par la formation d'hydroxydes qui se transforment en oxydes par la suite si le pH

continue à augmenter. Le contrôle du pH du bain dans une gamme bien déterminée par utilisation d'un agent tampon ou par l'ajout d'un acide ou d'une base, influe favorablement sur la formation de dépôt ainsi que sur sa qualité.

Les bains de chrome trivalent fonctionnent généralement dans une plage de pH de 0,3 à 6 [21, 26, 32, 34, 37], mais la plus grande partie d'entre eux, fonctionnent dans une plage de pH de 1 à 3 dans les différentes catégories [8, 23, 27, 50, 58]. Les différentes gammes de pH du bain des différentes catégories sont indiquées dans le Tableau I.5.

D'après la synthèse bibliographique, la gamme de pH du bain que nous avons choisi de l'utiliser est située entre 1 et 2,5.

Tableau I.5: Gammes de pH des bains les plus utilisées par chaque catégorie du bain de chrome trivalent

Catégorie du bain	Précurseurs utilisés	Gammes de pH utilisée	Gammes de pH la plus utilisée
1^{ère} catégorie	CrCl ₃	0,5÷5	1÷2,5
	CrCl ₃ + autres sels précurseurs	0,3÷4	1÷3
2^{ème} catégorie	Cr ₂ (SO ₄) ₃	1÷6	1,2÷3
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ + autres sels précurseurs	1÷3	1÷2,5
3^{ème} catégorie	Cr(ClO ₄) ₃	3,5-4,5	3,5-4,5
	CrCl ₃ + +Cr ₂ (SO ₄) ₃	2,5	2,5
	Cr(CH ₃ SO ₃) ₃	/	/

I.5.2. Densité de courant

La densité de courant est un paramètre essentiel dans l'électrolyse, elle est liée directement à la vitesse de formation des dépôts. Son augmentation fait croître le nombre d'ions déchargés par unité de surface d'électrode, ce qui favorise la formation des dépôts à grains fins suite à une modification considérable dans le potentiel cathodique. Mais si on continue à faire augmenter ce paramètre on risque de favoriser d'avantage le dégagement d'hydrogène au détriment de la réduction des ions métalliques ce qui conduit enfin à des dépôts pulvérulents et qui peuvent être détachés du substrat par la suite.

Donc, on doit toujours rechercher des conditions optimales pour obtenir des dépôts de bonne qualité.

Les bains de chrome trivalent fonctionnent généralement dans des densités de courant variant entre 0 et 170 A.dm⁻². On a constaté que les densités de courant élevée sont utilisés généralement par les bains de la première catégorie [59–61], mais la plus grande partie des bains de chrome, fonctionnent dans une gamme de densité de courant qui varie pratiquement entre 5 et 50 A.dm⁻² dans les différentes catégories [27, 32, 42, 62, 63]. Les différentes gammes de densité de courant des bains dans les différentes catégories sont illustrées dans le Tableau I.6.

La gamme de densité de courant choisie pour être utilisée dans ce travail est comprise entre 10 et 50 A.dm⁻².

Tableau I.6: Gammes de densités de courant les plus utilisées par les catégories des bains de chrome trivalent

Catégorie du bain	Précurseurs utilisés	Gammes de densité de courant utilisée, A.dm⁻²	Gammes de densité de courant la plus utilisée, A.dm⁻²
1^{ère} catégorie	CrCl ₃	0,5÷150	10÷50
	CrCl ₃ + autres sels précurseurs	0÷170	10÷45
2^{ème} catégorie	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0÷45	10÷40
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ + autres sels précurseurs	2÷50	5÷40
3^{ème} catégorie	Cr(ClO ₄) ₃	2÷10	2÷10
	CrCl ₃ +Cr ₂ (SO ₄) ₃	10	10
	Cr(CH ₃ SO ₃) ₃	/	/

I.5.3. Température du bain

La température du bain est un paramètre d'électrolyse très important vu leur effet direct sur le dépôt de sorte que son augmentation conduit à une augmentation du flux de matière (mobilité des ions électroactifs se présentant à la cathode), qui est dû à la diminution de la viscosité du milieu, ce qui entraîne à une augmentation de la conductibilité du bain ainsi que la vitesse de formation de dépôt. Mais son augmentation excessive entraîne à des dépôts de gros cristaux indésirables. Donc, on a toujours recours à des températures de fonctionnement optimales pour les bains.

Dans les bains de chrome trivalent, l'augmentation de la température ne doit pas dépasser une certaines limites sinon, elle va accélérer le taux de dégagement d'hydrogène et augmenter l'instabilité des complexes mixtes de Cr (III), cette température est maintenue généralement entre 25 et 40 °C [8].

Les plages de températures utilisées par les bains de chrome trivalent sont comprises généralement entre 10 et 62 °C [26, 53, 59, 61, 64], mais celles qui sont utilisées par la majorité des bains dans les différentes catégories sont un peu restreintes (20 ÷ 40 °C) [9, 10, 17, 41, 54]. Le Tableau I.7 présente les différentes gammes de températures utilisées par les trois catégories des bains.

D'après l'étude bibliographique sur les bains de chrome trivalent, nous avons choisi de tester nos bains de chrome et de chrome-nickel dans une plage de température entre 20 et 50 °C.

Tableau I.7: Gammes de températures les plus utilisées par les catégories des bains de chrome trivalent

Catégorie du bain	Précurseurs utilisés	Gammes de température utilisée, °C	Gammes de température la plus utilisée, °C
1^{ère} catégorie (Chlorures)	CrCl ₃	20÷60	20÷40
	CrCl ₃ + autres sels précurseurs	10÷50	20÷30
2^{ème} catégorie (Sulfates)	Cr ₂ (SO ₄) ₃	20÷40	20÷40
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ + autres sels précurseurs	10÷62	15÷40
3^{ème} catégorie	Cr(ClO ₄) ₃	20	20
	CrCl ₃ +Cr ₂ (SO ₄) ₃	20-55	20-55
	Cr(CH ₃ SO ₃) ₃	25	25

I.5.4. Electrodes

Lors de l'électrodéposition, l'électrode de travail (substrat ou cathode) et la contre électrode (anode), sont des sièges de réactions de réductions et d'oxydations respectivement. Ces réactions sont achevées par la formation d'un dépôt sur le substrat utilisé. Ces deux électrodes sont suffisantes pour ces genres de manipulations, mais pour mieux comprendre

les phénomènes qui se déroulent aux niveaux des électrodes, l'électrode de référence devient indispensable.

Le Tableau I.8, récapitule les électrodes utilisées par chaque catégorie du bain de chrome trivalent. A partir de ce Tableau, on peut noter que les bains de chrome trivalent utilisent généralement le cuivre, l'acier et un peu le fer et l'aluminium comme électrodes de travail [28, 30, 43, 50, 56, 65], le platine comme contre électrode et l'électrode d'argent (Ag/AgCl) ou l'électrode au calomel (Hg/HgCl₂) comme référence dans toutes les catégories des bains de chrome trivalent. On trouve que le graphite et le titane-platine (Ti-Pt) sont des contres électrodes spécifiques pour la première catégorie [6, 23, 29, 47], alors que le titane-dioxyde de manganèse (Ti-MnO₂) est une contre électrode spécifique pour la deuxième catégorie [16, 63].

Les électrodes utilisées dans notre travail sont : les plaques en cuivre comme électrode de travail, le fil de platine comme contre électrode et l'électrode d'argent saturé (Ag/AgCl) comme électrode de référence.

Tableau I.8:Electrodes les plus utilisées par les catégories des bains de chrome trivalent

Catégorie du bain	Précurseurs utilisés	Electrode de travail	Contre électrode	Electrode de référence
1^{ère} catégorie	CrCl ₃	Cuivre et acier	-Graphite -Platine	Hg/HgCl ₂ et Ag/AgCl
	CrCl ₃ + autres sels précurseurs	Cuivre, acier, Fer et Aluminium	Ti-Pt, Platine et graphite	Ag/AgCl et Hg/HgCl ₂
2^{ème} catégorie	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Cuivre et acier	Ti/MnO ₂ et Platine	Ag/AgCl et Hg/HgCl ₂
	(Cr ₂ (SO ₄) ₃ + autres sels précurseurs	Cuivre, peu l'or	Platine	Ag/AgCl et Hg/HgCl ₂
3^{ème} catégorie	Cr(ClO ₄) ₃	Cuivre	Platine	Hg/HgCl ₂
	CrCl ₃ +Cr ₂ (SO ₄) ₃	Cuivre	graphite	/
	Cr(CH ₃ SO ₃) ₃	L'or	Ti-MnO ₂	Ag/AgCl

I.5.5. Cellule électrochimique

L'électrodéposition des métaux se déroule toujours dans des cellules électrochimiques à un, deux ou à trois compartiments munies de deux ou trois électrodes selon le cas. Dans les bains de chrome trivalent, la fréquence d'utilisation des cellules électrochimiques d'un seul compartiment sont les plus répandues [6, 29, 58, 66], alors que les cellules à deux compartiments sont un peu utilisées par les bains sulfates (2^{ème} catégorie) [31, 67] et très peu utilisée par la première catégorie [23, 68]. Pour la 3^{ème} catégorie, les trois types de cellules électrochimiques sont utilisés [10, 26, 27]. Le Tableau I.9 expose la fréquence de l'utilisation des trois types de cellules par les trois catégories des bains de chrome.

Dans notre travail, la cellule électrochimique utilisée est celle la plus simple d'un seul compartiment.

Tableau I.9: Fréquence d'utilisation des types de cellules électrochimiques par les catégories des bains de chrome trivalent

Catégorie du bain	Précurseurs utilisés	Fréquence d'utilisation des types de cellule électrochimique		
		Un compartiment	Deux compartiments	Trois compartiments
1 ^{ère} catégorie	CrCl ₃	Souvent utilisé	Peu utilisé	1 fois
	CrCl ₃ + autres sels précurseurs	Souvent utilisé	Peu utilisé	/
2 ^{ème} catégorie	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Souvent utilisé	Souvent utilisé	/
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ + autres sels précurseurs	Souvent utilisé	Souvent utilisé	/
3 ^{ème} catégorie	Cr(ClO ₄) ₃	/	/	1 fois
	CrCl ₃ +Cr ₂ (SO ₄) ₃	1 fois	/	/
	Cr(CH ₃ SO ₃) ₃	/	1 fois	/

I.6. Influence des paramètres d'électrolyse sur les propriétés de dépôts de chrome

L'obtention des dépôts électrolytiques de bonne qualité, dépend de plusieurs paramètres d'électrolyses ainsi que la concentration des composants de la solution électrolytique, etc. Si la concentration est petite on obtient une solution diluée qui conduit à des revêtements avec des grains plus fins et un faible taux de dépôt [52].

Le contrôle de ces facteurs, peut entraîner des modifications dans la cinétique de l'électrodéposition, la composition et la morphologie des revêtements et de leurs caractéristiques physico-chimiques [69]. Mais chacun de ces paramètres possède un lien et une dépendance de l'autre, qui rend l'électrolyse un peu compliqué. Cette complication est une raison pour laquelle il faut étudier avec soin l'effet de chaque paramètre sur la qualité de dépôt préparé ainsi que les changements et les améliorations qui peuvent porter sur leurs propriétés. Bien sûr en maîtrisant les conditions de dépôt et les paramètres physiques, on peut contrôler et optimiser les propriétés physico-chimiques et mécaniques des films électrodéposés [28, 70].

Vu la multiplicité de ces paramètres ainsi que la complexité de les faire réunir ensembles, nous nous limiterons à étudier certains entre eux. Nous nous sommes intéressés par l'étude de l'effet de pH du bain, la densité de courant, la température du bain et la présence de l'additif organique sur les propriétés physico-chimiques de ces dépôts obtenus. Ces propriétés peuvent inclure l'épaisseur, la rugosité, la résistance à la corrosion, la dureté, la brillance, la microdureté et les propriétés morphologiques et structurales des dépôts élaborés.

I.6.1. Influence du pH

Le pH de la solution électrolytique possède un effet très important sur les réactions générées simultanément au niveau de la cathode. Ces réactions sont représentées par la réduction des ions H^+ et les ions métalliques sous forme complexe en hydrogène gazeux et en métal déposé sur la surface cathodique. A des pH différents, les formes complexes des ions métalliques changent leurs structures et l'état des dépôts confectionnés surtout à des pH élevés.

Concernant les bains de chrome trivalent, à pH élevé, la réaction de polymérisation et d'oxydation des ions complexes de Cr (III) va être accélérée et peut conduire à la précipitation d'hydroxydes de chrome. Par conséquent, la surface du revêtement devient grossière en présence de fissures et sa brillance se réduit lorsque le temps de placage dure plus longtemps [8].

I.6.2. Influence de la densité du courant

La densité de courant est un paramètre qui a une influence considérable sur la qualité et la nature de dépôt élaboré, c'est-à-dire à des basses, moyennes et des densités de courant élevées, nous pouvant avoir de différentes qualités de dépôts. Les dépôts qui peuvent avoir les meilleures propriétés sont ceux qui ont été préparés dans des conditions optimales de densité de courant comme pour les autres paramètres.

Li *et al.* [8] ont trouvé que la densité de courant, le temps d'électrolyse et la composition du bain influencent la microstructure et la composition du dépôt. Ils ont obtenu des dépôts de chrome à des faibles densités de courant et un temps qui ne dépasse pas 30 minutes de bonne résistance à la corrosion, brillants et sans fissures. Alors que l'augmentation de la densité de courant a conduit à des cristaux nodulaires avec la présence des microfissures dans le dépôt.

Les auteurs de l'étude [25] ont trouvé que l'augmentation de la densité du courant du bain haut-delà de 50 A.dm⁻² diminue la microdureté et augmente la rugosité et les microfissures des dépôts de chrome obtenus.

Yang *et al.* [28] ont trouvé que l'augmentation du courant à des densités inférieures à 30 A.dm⁻² est en faveur de l'augmentation de la teneur de chrome et la diminution des grains de dépôt de Cr-Ni, ce qui a causé l'augmentation de sa dureté et sa résistance à la corrosion. L'augmentation de la teneur en chrome dans les dépôts de Cr-Ni est plus favorisée en allant vers des densités de courants de 30 A.dm⁻² et plus, par contre, la teneur en nickel est plus favorisée à des faibles densités de courants [62,71].

L'optimisation de ce paramètre peut conduire à des dépôts plus brillants, durs et sans microfissures qui sont liées au fort dégagement d'hydrogène à des hautes densités de courant [8, 16].

I.6.3. Influence de la température

La température est un paramètre essentiel pour le bon fonctionnement du bain électrolytique, elle porte une influence considérable sur la solubilité, la mobilité

et la diffusion des ions se trouvant dans la solution ainsi que sa conductivité. Elle influe sur la qualité et la nature des dépôts. Donc un contrôle continu de la température est essentiel pour la performance du bain et de dépôt à la fois. L'obtention d'un dépôt de bonne qualité est toujours liée à des conditions optimales que ce soit de température ou un autre paramètre. Un écart dans la température plus de 5 °C par rapport à la température optimale, suffit de nuire à la qualité des dépôts, à la vitesse de dépôt et à d'autres propriétés [70].

Yang *et al.* [28] ont montré que l'augmentation de la température du bain haut-delà de 35 °C, la dureté des dépôts de Cr-Ni a diminué en raison de la diminution de la teneur de chrome et l'augmentation de la taille des grains de dépôt.

I.6.4. Influence des additifs organiques

L'utilisation des additifs de toutes sortes dans les bains électrolytiques, a toujours donné un plus dans l'harmonie, la longévité et la stabilité des constituants des bains et sa composition en général. Mais l'utilisation des additifs organiques (tensioactifs, brillanters, nivelant, réducteur ou antioxydant, etc.) dans ces nouvelles formulations des bains, vont influencer sur la qualité des dépôts par régulation de procédé d'électrodéposition [57] et ainsi pour donner une amélioration dans leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et structurales [72].

L'utilisation de ces additifs organiques dans les bains de chrome trivalent dans les différentes catégories a eu un impact positif sur les propriétés des dépôts obtenus mais avec de différents résultats suivant la nature de l'additif, son mode d'action, le milieu où il se trouve (le bain utilisé) et la nature de substrat utilisé.

L'utilisation de polyéthylène glycol (PEG) comme additif a pu s'adsorber et bloquer certaines parties de surface de l'électrode de sorte que le taux de dégagement d'hydrogène a été réduit au cours de l'électrodéposition, ce qui a conduit à des dépôts moins fissurés à des pH optimaux [34, 35]. L'addition de PEG avec un poids moléculaire supérieur à 1540 g.mol⁻¹ a permis de déplacer le potentiel de la cathode dans le sens moins positif, ce qui a conduit à l'obtention d'un dépôt d'alliages de (Zn-Cr), de surfaces lisses et brillantes [19]. L'augmentation de la concentration de PEG de 0,1 g.L⁻¹ jusqu'à 0,4 g.L⁻¹

peut augmenter la microdureté de dépôt de chrome de 1610 HV jusqu'au 2967 HV ainsi que sa réflectivité optique [55].

L'ajout de dodécylsulfate de sodium (DSS) a augmenté légèrement la dureté de dépôt dans les conditions optimales de densité de courant [16]. L'ajout de PVP a conduit à des dépôts plus brillants, plus lisses et plus uniformes par rapport à ceux qui sont déposés à partir des bains sans additif polymère [56].

I.7. Problématiques et objectifs du travail

Comme il a été indiqué dans ce chapitre, plusieurs travaux de recherche ont été menés pour remplacer les substances à base de chrome hexavalent par des alternatives moins toxiques. Cependant, les électrolytes de chrome trivalent conduisent à des dépôts de chrome présentant des limitations d'épaisseur inférieures à 10 μm [11], la présence de microfissures [36, 61], un aspect moins brillant ou des dépôts sombres [51].

De nombreuses études ont abordé ces problèmes. Le traitement des dépôts de chrome par recuit [6, 32, 47] ou la déposition de chrome par courant pulsé, peuvent améliorer la microdureté [73, 74], la résistance à la corrosion [12, 13, 26] et la diminution du dégagement d'hydrogène et des microfissures [17, 21]. L'optimisation des conditions opératoires améliore l'apparence des dépôts et réduit les microfissures [8, 54, 63]. L'ajout d'additifs organiques appropriés [34, 55, 56, 74] et d'agents complexants [16, 53] pourrait améliorer la qualité des dépôts de chrome.

Le DSS est largement utilisé comme additif dans l'électrodéposition de chrome, mais très peu d'études ont été rapportées sur l'utilisation du polyéthylène glycol (PEG) dans des bains de chlorure [55]. Toutefois, à notre connaissance, il n'existe aucun rapport sur l'effet de polyvinylpyrrolidone (PVP) dans les bains de chlorure de chrome. Dans cette étude, nous avons étudié l'influence de l'ajout des substances organiques : PEG, PVP et DSS dans les bains contenant les chlorures de chrome trivalent avec ou sans addition d'ions de nickel, sur les propriétés physico-chimiques des dépôts chrome et codépôts de chrome-nickel respectivement.

I.8. Références bibliographiques

- [1]. Li, B., Lin, A., Wu, X., Zhang, Y., & Gan, F. (2008). Electrodeposition and characterization of Fe–Cr–P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1-2), 93-101.
- [2]. Godon, A. (2010). *Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique*. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle, France.
- [3]. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Fundamentals and applications. Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons. Inc., New York, USA.
- [4]. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chrome>, consulté le 19 Juin 2019.
- [5]. https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&biw=1366&bih=642&tbm=isch&sa=1&ei=n-4JXZfLKIOE1fAPg92s0Ao&q=photo+application+chromage&oq=photo+application+chromage&gs_l, consulté le 19 juin 2019.
- [6]. Zeng, Z., Wang, L., Liang, A., & Zhang, J. (2006). Tribological and electrochemical behavior of thick Cr–C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochimica Acta*, 52(3), 1366-1373.
- [7]. Etmianfar, M. R., & Sohi, M. H. (2012). Corrosion resistance of multilayer coatings of nanolayered Cr/Ni electrodeposited from Cr (III)–Ni (II) bath. *Thin Solid Films*, 520(16), 5322-5327.
- [8]. Li, B., Lin, A., & Gan, F. (2006). Preparation and characterization of Cr–P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2578-2586.
- [9]. Edigaryan, A. A., Lubnin, E. N., & Polukarov, Y. M. (2000). Kinetics of the Codischarge of Nickel and Chromium Ions from Oxalate–Sulfate Solutions into an Alloy. *Protection of Metals*, 36(6), 515-519.
- [10]. Drela, I., Szynekarczuk, J., & Kubicki, J. (1989). Electrodeposition of chromium from Cr (III) electrolytes in the presence of formic acid. *Journal of applied electrochemistry*, 19(6), 933-936.
- [11]. Song, Y. B., & Chin, D. T. (2002). Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta*, 48(4), 349-356.
- [12]. Saravanan, G., & Mohan, S. (2009). Pulsed electrodeposition of microcrystalline chromium from trivalent Cr-DMF bath. *Journal of applied electrochemistry*, 39(8), 1393-1397.
- [13]. Saravanan, G., & Mohan, S. (2009). Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr (VI) and Cr (III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques. *Corrosion Science*, 51(1), 197-202.
- [14]. McDougall, J., El-Sharif, M., & Ma, S. (1998). Chromium electrodeposition using a chromium (III) glycine complex. *Journal of applied electrochemistry*, 28(9), 929-934.

- [15]. Joo-Yul, L. E. E., Man, K. I. M., & Sik-Chol, K. W. O. N. (2009). Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(4), 819-823.
- [16]. Danilov, F. I., Protsenko, V. S., Gordiienko, V. O., Kwon, S. C., Lee, J. Y., & Kim, M. (2011). Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Applied Surface Science*, 257(18), 8048-8053.
- [17]. Lin, K. L., Hsu, C. J., Hsu, I. M., & Chang, J. T. (1992). Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1(3), 359-361.
- [18]. Wang, F., & Watanabe, T. (2003). Preparation and characterization of the electrodeposited Fe-Cr alloy film. *Materials Science and Engineering: A*, 349(1-2), 183-190.
- [19]. Akiyama, T., Kobayashi, S., Ki, J., Ohgai, T., & Fukushima, H. (2000). Role of polyethylene glycol in electrodeposition of zinc-chromium alloys. *Journal of applied electrochemistry*, 30(7), 817-822.
- [20]. Kuznetsov, V. V., & Matveev, D. V. (2008). Electrodeposition of chromium-molybdenum alloy from electrolyte based on chromium (III) sulfate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44(6), 740-744.
- [21]. Adelkhani, H., & Arshadi, M. R. (2009). Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 234-237.
- [22]. Karahan, I. H. (2008). Preparation and characterization of the electrodeposited Zn-Cr-Fe ternary alloys. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid communications*, 2(12), 788-791.
- [23]. Dolati, A. G., Ghorbani, M., & Afshar, A. (2003). The electrodeposition of quaternary Fe-Cr-Ni-Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology*, 166(2-3), 105-110.
- [24]. Kang, J. C., Lalvani, S. B., & Melendres, C. A. (1995). Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys. *Journal of applied electrochemistry*, 25(4), 376-383.
- [25]. Sheu, H. H., Lu, C. E., Lee, H. B., Pu, N. W., Wu, P. F., Hsieh, S. H., & Ger, M. D. (2016). Electrodeposition of black chromium-cobalt alloy based on trivalent sulfate electrolyte. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 496-505.
- [26]. He, X. K., Qiu, G. Z., Chen, B. Z., Zhou, N. B., Wu, L. Y., & Xu, L. J. (2007). Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(s1B), s685-s691.
- [27]. Protsenko, V. S., Kityk, A. A., & Danilov, F. I. (2014). Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulfonate solutions of Cr (III) salts. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 50(5), 384-389.

- [28]. Yang, Y. F., Gong, Z. Q., Deng, L. Y., Luo, B. P., Ma, Y. T., & Yang, Z. H. (2006). Electrodeposition of Ni-Cr alloy on aluminum substrate. *Journal of Central South University of Technology*, 13(3), 219-224.
- [29]. Huang, C. A., Lin, C. K., & Chen, C. Y. (2009). Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 203(24), 3686-3691.
- [30]. Survilienė, S., Jasulaitienė, V., Nivinskienė, O., & Češūnienė, A. (2007). Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes. *Applied Surface Science*, 253(16), 6738-6743.
- [31]. Medeliene, V., & Matulionis, E. (2002). Morphology and Corrosion Properties of Electroplated Ni-Cr Alloy Coatings in Salt Solutions. *Protection of metals*, 38(3), 238-242.
- [32]. Ghaziof, S., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2010). Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2), 164-168.
- [33]. Saravanan, G., & Mohan, S. (2010). Structure, current efficiency, and corrosion properties of brush electrodeposited (BED) Cr from Cr (III) dimethyl formamide (DMF)-bath. *Journal of applied electrochemistry*, 40(1), 1-6.
- [34]. Van Phuong, N., Kwon, S. C., Lee, J. Y., Lee, J. H., & Lee, K. H. (2012). The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr (III) solution chemistry and electrodeposition of chromium. *Surface and Coatings Technology*, 206(21), 4349-4355.
- [35]. Van Phuong, N., Kwon, S. C., Lee, J. Y., Shin, J., Huy, B. T., & Lee, Y. I. (2011). Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process. *Microchemical Journal*, 99(1), 7-14.
- [36]. Kwon, S. C., Kim, M., Park, S. U., Kim, D. Y., Kim, D., Nam, K. S., & Choi, Y. (2004). Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. *Surface and Coatings Technology*, 183(2-3), 151-156.
- [37]. Lu, C. E., Pu, N. W., Hou, K. H., Tseng, C. C., & Ger, M. D. (2013). The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium. *Applied Surface Science*, 282, 544-551.
- [38]. El-Sharif, M., McDougall, J., & Chisholm, C. U. (1999). Electrodeposition of thick chromium coatings from an environmentally acceptable chromium (III)-glycine complex. *Transactions of the IMF*, 77(4), 139-144.
- [39]. Protsenko, V., & Danilov, F. (2009). Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr (III) compounds. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5666-5672.
- [40]. Spiridonov, B. A. (2003). Electrodeposition of chromium-cobalt alloy coatings from sulfate electrolytes. *Russian journal of applied chemistry*, 76(1), 65-70.

- [41]. Kuznetsov, V. V., Vinokurov, E. G., & Kudryavtsev, V. N. (2001). Kinetics of electroreduction of Cr³⁺ ions in sulfate solutions. *Russian journal of electrochemistry*, 37(7), 699-703.
- [42]. Edigaryan, A. A., Goryunov, G. E., Lubnin, E. N., & Polukarov, Y. M. (2004). Distribution of components of binary nickel—chromium alloys electrodeposited from sulfate—oxalate solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 40(12), 1266-1271.
- [43]. Giovanardi, R., & Orlando, G. (2011). Chromium electrodeposition from Cr (III) aqueous solutions. *Surface and Coatings Technology*, 205(15), 3947-3955.
- [44]. Survilienė, S., Jasulaitienė, V., Češūnienė, A., & Lisowska-Oleksiak, A. (2008). The use of XPS for study of the surface layers of Cr–Co alloy electrodeposited from Cr (III) formate–urea baths. *Solid State Ionics*, 179(1-6), 222-227.
- [45]. Danilov, F. I., Protsenko, V. S., Butyrina, T. E., Vasil'eva, E. A., & Baskevich, A. S. (2006). Electroplating of chromium coatings from Cr (III)-based electrolytes containing water soluble polymer. *Protection of metals*, 42(6), 560-569.
- [46]. Zeng, Z., Sun, Y., & Zhang, J. (2009). The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid. *Electrochemistry Communications*, 11(2), 331-334.
- [47]. Huang, C. A., Liu, Y. W., & Chuang, C. H. (2009). The hardening mechanism of a chromium–carbon deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Thin solid films*, 517(17), 4902-4904.
- [48]. Hamid, Z. A. (2009). Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. *Surface and Coatings Technology*, 203(22), 3442-3449.
- [49]. Survilienė, S., Nivinskienė, O., Češūnienė, A., & Selskis, A. (2006). Effect of Cr (III) solution chemistry on electrodeposition of chromium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(6), 649-654.
- [50]. Gines, M. J. L., Williams, F. J., & Schuh, C. A. (2007). Strategy to improve the high-temperature mechanical properties of Cr-alloy coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(6), 1367-1370.
- [51]. Liang, A., & Zhang, J. (2012). Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker. *Surface and Coatings Technology*, 206(17), 3614-3618.
- [52]. Gamburg, Y. D., & Zangari, G. (2011). *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer Science & Business Media, New York, USA.
- [53]. Protsenko, V. S., Danilov, F. I., Gordiienko, V. O., Kwon, S. C., Kim, M., & Lee, J. Y. (2011). Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 520(1), 380-383.
- [54]. Suarez, O. J., Olaya, J. J., & Rodil, S. (2013). The effect of operating conditions during plating on the Electrochemical behavior and morphology of trivalent Solution-derived chromium coatings. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(1), 129-141.

- [55]. Hoque, M. A., Haque, M. E., Islam, M. M., Islam, M. S., & Mustafa, C. M. (2015). Electroplating of Chromium From Cr (III) Aqueous Solutions on the Mild Steel: Optimization of Bath Constituents. *International Journal of Innovation in Science and Mathematics*, 3(2), 124-130.
- [56]. Protsenko, V., Gordiienko, V., Butyrina, T., Vasileva, E., & Danilov, F. (2014). Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer. *Turkish Journal of Chemistry*, 38(1), 50-55.
- [57]. Djaghout, I. (2016). *Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel*. Thèse de doctorat. Université 8 Mai 1945 Guelma, Guelma, Algérie.
- [58]. Gruberger, J., Yen, K. M., & White, R. E. (1992). A sulfate solution for deposition of Ni-Cr-P amorphous alloys. *Surface and Coatings Technology*, 53(3), 203-213.
- [59]. Kuzmann, E., Stichleutner, S., El-Sharif, M., Chisholm, C. U., Sziráki, L., Homonnay, Z., & Vértes, A. (2002). Mössbauer Investigation of Electrodeposited Sn-Zn, Sn-Cr, Sn-Cr-Zn and Fe-Ni-Cr Coatings. *Hyperfine interactions*, 141(1-4), 425-433.
- [60]. Ishihara, A., & Hayashi, T. (1981). Effects of Current on the Formation of Chromium-Nickel-Iron Alloys from Trivalent Chromium Baths. *Bulletin of University of Osaka Prefecture. Series A, Engineering and natural sciences*, 29(2), 83-93.
- [61]. Sziráki, L., Kuzmann, E., Papp, K., Chisholm, C. U., El-Sharif, M. R., & Havancsák, K. (2012). Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3), 1092-1100.
- [62]. Huang, C. A., Chen, C. Y., Hsu, C. C., & Lin, C. S. (2007). Characterization of Cr-Ni multilayers electroplated from a chromium (III)-nickel (II) bath using pulse current. *Scripta Materialia*, 57(1), 61-64.
- [63]. Hordienko, V. O., Protsenko, V. S., Kwon, S. C., Lee, J. Y., & Danilov, F. I. (2011). Electrodeposition of chromium coatings from sulfate-carbamide electrolytes based on Cr (III) compounds. *Materials Science*, 46(5), 647-652.
- [64]. Strydom, I. L. R., & van Wyk, G. N. (1983). The composition and bonding characteristics of the alloying elements in electrodeposited Ni-Cr alloys. *Electrochimica Acta*, 28(12), 1817-1821.
- [65]. Liang, A., Ni, L., Liu, Q., & Zhang, J. (2013). Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a Cr (III) electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 218, 23-29.
- [66]. Joo-Yul, L. E. E., Man, K. I. M., & Sik-Chol, K. W. O. N. (2009). Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(4), 819-823.

- [67]. Protsenko, V., & Danilov, F. (2009). Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr (III) compounds. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5666-5672.
- [68]. Chien, C. W., Liu, C. L., Chen, F. J., Lin, K. H., & Lin, C. S. (2012). Microstructure and properties of carbon-sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid. *Electrochimica Acta*, 72, 74-80.
- [69]. Xu, L., Du, J., Ge, S., He, N., & Li, S. (2009). Preparation and characterization of nanocrystalline Fe-Ni-Cr alloy electrodeposits on Fe substrate. *Journal of applied electrochemistry*, 39(5), 713-717.
- [70]. Franczak, A. (2013). *Experimental and theoretical studies of the electrodeposition mechanism of Co-based films: modeling and structure-properties relationship by a multi-scale approach*. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne – Ardenne, France.
- [71]. Huang, C. A., Lin, C. K., Chiou, W. -A., & Hsu, F. -Y. (2011). Microstructure study of the hardening mechanism of Cr-Ni alloy deposits after flame heating for a few seconds. *Surface & Coatings Technology*, 206, 325-329.
- [72]. Mentar, L. (2013). *Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu*. Thèse de doctorat. Université de Sétif 1-Ferhat Abbas, Sétif, Algérie.
- [73]. Danilov, F. I., Protsenko, V. S., Gordienko, V. O., Baskevich, A. S., & Artemchuk, V. V. (2012). Electrodeposition of nanocrystalline chromium-carbon alloys from electrolyte based on trivalent chromium sulfate using pulsed current. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 48(3), 328-333.
- [74]. Protsenko, V. S., Danilov, F. I., Gordienko, V. O., Baskevich, A. S., & Artemchuk, V. V. (2012). Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr-C films obtained from Cr (III) plating bath using pulsed electrodeposition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31, 281-283.

Chapitre II
Dispositifs expérimentaux,
techniques de caractérisations et
méthodologie des plans
d'expériences

II.1. Introduction

Nous avons commencé ce chapitre par la description du mode de préparation de nouveaux bains de chrome et de chrome-nickel utilisés dans ce travail, ainsi que les techniques électrochimiques, à savoir la voltampérométrie cyclique et les tests de corrosion. Par la suite, nous avons présenté les différents dispositifs expérimentaux de préparation des échantillons, les tests de dépôts et les différentes techniques de caractérisations des dépôts élaborés. Nous avons achevé, cette partie par la présentation de la méthode de plans d'expérience choisie.

II.2. Produits chimiques et matériels utilisés

II.2.1. Produits chimiques

L'électrodéposition de chrome trivalent a été réalisée à partir d'une solution composé de :

- Ions métalliques à déposer (Cr^{3+} seul ou Cr^{3+} et Ni^{2+}) ; sous forme de sels (chlorure de chrome trivalent ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) ;
- Agents complexants (l'acide formique (HCOOH) et l'urée ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)) ;
- Agent tampon (l'acide borique (H_3BO_3)) ;
- Electrolytes supports (chlorure de sodium (NaCl) et chlorure d'ammonium (NH_4Cl)) ;
- Additifs organiques (polyvinylpyrrolidone (PVP), polyéthylène glycol (PEG) et dodécylsulfate de sodium (DSS).

La nature des dépôts dépend principalement de la composition du bain électrolytique, sa stabilité et ses conditions de fonctionnement. La maîtrise des conditions opératoires et les concentrations des constituants du bain et leurs puretés jouent un grand rôle dans la confection de structure et l'aspect du dépôt préparé.

Le Tableau II.1 présente les différents produits chimiques constitutifs des bains électrolytiques de chrome simples ou de chrome-nickel utilisés dans la préparation des dépôts de chrome ou de Cr-Ni. Ce Tableau inclut la marque des produits chimiques, leurs masses moléculaires et quelques caractéristiques physiques.

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans les bains de chrome et de chrome-nickel

Agents du bain	Caractéristiques des produits utilisés					
	Formule chimique	Marque de produit	M, g.mol ⁻¹	Pureté %	ρ g.cm ⁻³	T _f , °C
Précurseur	CrCl ₃ .6H ₂ O	Sigma -Aldrich	266,45	98	/	83
	NiCl ₂ .6H ₂ O	Sigma -Aldrich	237,69	99,8	/	/
Tampon	H ₃ BO ₃	Fluka	61,83	99	/	/
Complexant	HCOOH	Riedel-deHaën	46,03	98-100	1,22	
	(NH ₂) ₂ CO	Merck	60,06	99,5		
Sels conducteurs	NaCl	Fluka	58,44	99,5		
	NH ₄ Cl	Fluka	53,49	99		
Additifs	PEG	Fluka	5000-7000	100		60-63
	PVP	Sigma -Aldrich	40000			
	DSS	Cheminova	288,38	85	/	/

II.2.2. Préparation des solutions

II.2.2.1. Bains de chrome simple

Dans ce travail, nous avons préparé quatre nouveaux bains à base de chlorure de chrome trivalent dans le but d'obtention des dépôts de chrome. Ces bains renferment les mêmes composés constitutifs de base, ils se diffèrent entre eux par l'addition ou non de l'un des trois additifs (PEG, PVP ou DSS). La composition de ces bains, est présentée dans le Tableau II.2. Ces bains électrolytiques sont préparés de la façon suivante :

- On pèse les constituants de chaque bain selon leurs concentrations indiqués dans le Tableau II.2 ;
- On fait introduire les constituants de chaque bain nécessaires à la préparation d'un volume désiré, dans sa propre fiole jaugée ;
- On ajoute une quantité d'eau distillée pour dissoudre le mélange ;
- Le volume de la fiole est ensuite complété jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée.

Tableau II.2 : Composition des quatre bains électrolytiques de chrome simples

Constituant	Concentration	Bain 1 (sans additif)	Bain 2 (avec PEG)	Bain 3 (avec PVP)	Bain 4 (avec DSS)
CrCl ₃ .6H ₂ O	0,8 M	✓	✓	✓	✓
H ₃ BO ₃	0,5 M	✓	✓	✓	✓
HCOOH	0,5 M	✓	✓	✓	✓
(NH ₂) ₂ CO	0,75 M	✓	✓	✓	✓
NaCl	0,5 M	✓	✓	✓	✓
NH ₄ Cl	0,5 M	✓	✓	✓	✓
PEG	10 g.L ⁻¹		✓		
PVP	2 g.L ⁻¹			✓	
DSS	0,2 g.L ⁻¹				✓

II.2.2.2. Bains de chrome-nickel

Dans cette partie de travail, nous avons préparés quatre autres catégories de bains. Chaque catégorie est composée de trois bains (A, B et C). Tous ces bains renferment les mêmes constituants du bain N° 1 sans additif (Tableau II.2) et additionnés de trois différentes concentrations de NiCl₂. Ces catégories se distinguent entre elles par l'ajout ou non de l'un des additifs (PEG, PVP ou DSS) dans chacune d'elles. La composition de chaque catégorie de bain de Cr-Ni est illustrée dans le Tableau II.3.

La préparation de ces bains dans les différentes catégories a été faite de la façon suivante :

- On pèse les constituants nécessaires pour chaque bain (A, B ou C) appartenant à sa catégorie (1, 2, 3 ou 4) selon leurs concentrations indiquées dans les Tableaux II.2 et II.3 ;
- On fait introduire les constituants spécifiques de chaque bain dans son propre fiole jaugée ;
- On ajoute une quantité d'eau distillée pour dissoudre le mélange ;
- Le volume de la fiole est ensuite complété jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée.

Tableau II.3: Composition des bains électrolytiques de chrome-nickel

Constituant	Concentration	Bains											
		Catégorie 1 (sans additif)			Catégorie 2 (avec PEG)			Catégorie 3 (avec PVP)			Catégorie 4 (avec DSS)		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Bain 1	Voir Tableau II.2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
PEG	10 g.L ⁻¹				x	x	x						
PVP	2 g.L ⁻¹							x	x	x			
DSS	0,2 g.L ⁻¹										x	x	x
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,1 M	x			x			x			x		
	0,2 M		x			x			x			x	
	0,4 M			x			x			x			x

II.3. Dispositifs électrochimiques expérimentaux

II.3.1. Préparation des dépôts de chrome

II.3.1.1. Préparation des électrodes

II.3.1.1.1. Electrode de travail (substrat)

Les électrodes de travail utilisées dans cette étude sont des substrats rectangulaires en cuivre de dimension (5 cm×1 cm) (Fig.II.1). Le substrat nécessite un traitement préalable avant d'être utilisé comme électrode de travail dans le but d'obtenir une surface propre afin de permettre l'adhérence de nouveaux dépôts. Les étapes de traitement de surface de substrat [1] sont comme suit :

- Décapage mécanique de la surface des pièces de cuivre par des papiers abrasif (N° 800, 1200 et 2400) ;
- Décapage chimique de la pièce de cuivre dans HCl à 50% pendant 15 secondes ;
- Lavage et rinçage de la pièce avec de l'eau distillée et un détergent ;
- Dégraissage de la pièce par l'acétone dans un bain ultrasonique pendant 4 minutes ;
- La pièce est ensuite rincée par l'eau distillée puis séchée avant d'être utilisée comme électrode de travail.

La pièce en cuivre est ensuite recouverte par un adhésif plastique de sorte qu'on laisse paraître une surface de 1 cm² en une seule face, comme il est montré dans la Figure II.1. Les pièces ainsi traitées sont utilisées en tant qu'électrodes de travail.

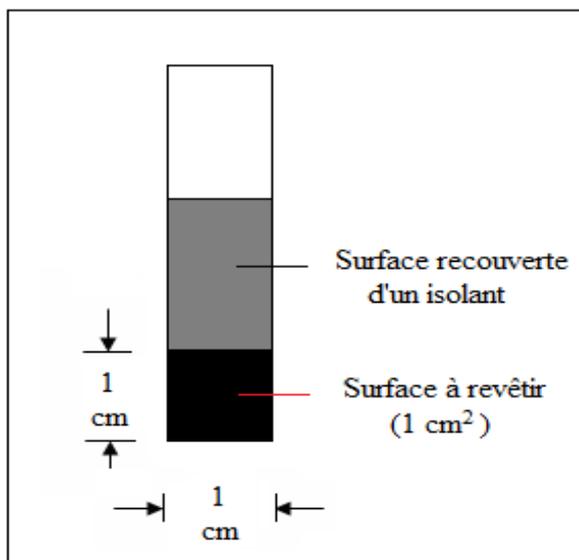


Figure II.1: Dimension de la pièce en cuivre utilisée comme électrode de travail

II.3.1.1.2. Contre électrode

La contre électrode (anode) utilisée dans notre travail est un fil de platine de type « M231Pt-9 » de marque « Radiometer analytical », il est nécessaire de la nettoyer et sécher avant chaque utilisation, au moins avec de l'eau distillée sinon avec un acide qui ne l'attaque pas (Fig. II.2).



Figure II.2: Electrode de platine utilisé, de marque *Radiometer analytical*, type: M231Pt-9

II.3.1.1.3. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée dans ce travail est une électrode d'argent (Ag/AgCl) saturée au chlorure de potassium. Son potentiel à 25°C est de 0,222 V/ENH. Cette électrode est utilisée par l'intermédiaire d'une allonge remplie de KCl saturé qui se termine par un embout en verre fritté. Toutes les valeurs de potentiel seront mesurées par rapport l'électrode Ag/AgCl saturée.

II.3.1.2. Dispositif expérimental pour le dépôt et codépôt

L'électrodéposition de chrome ou de Cr-Ni s'effectue dans une cellule à un seul compartiment (bêcher de 100 ml) contenant un bain renfermant principalement les sels de chlorure de chrome trivalent ou additionnés des sels de chlorure de nickel, comme source de cations Cr^{3+} et Ni^{2+} avec les autres constituants spécifiques pour chaque bain (Tableau II.2 et II.3). Cette cellule comprend deux électrodes immergées dans le bain dont l'une est la pièce en cuivre qui fait l'objet de la cathode, alors que la deuxième électrode est le fil de platine qui fait l'objet de contre électrode. Ces deux électrodes sont reliées à un générateur de courant continu à l'aide des fils de connexion. L'électrodéposition de chrome ou de Cr-Ni peut avoir lieu dans la surface à revêtir (Fig. II.1) dans des conditions de pH, température, densité de courant et temps d'électrolyse fixées au préalable selon les consignes de chaque bain. Ces conditions peuvent être fixées de la façon suivante :

- Le réglage de pH du bain se fait par l'ajout d'NaOH ou HCl ;
- La température du bain peut être fixée en utilisant un bain-marie muni d'un thermocouple comme il est représenté dans la Figure II.3 ;
- La densité de courant est fixée manuellement sur l'alimentation stabilisée ;
- Le temps d'électrolyse est contrôlé par l'arrêt de l'alimentation stabilisée.

Le montage utilisé pour l'obtention des dépôts de chrome et de Cr-Ni par courant continu est schématisé sur la Figure II.3. Le dispositif expérimental est composé de :

1. Agitateur magnétique chauffant ;
2. Régulateur de température (thermocouple) ;
3. Bain-marie ;
4. Fil électrique liant l'électrode au pôle négatif ;
5. Fil électrique liant l'électrode au pôle positif ;
6. Anode (platine) ;
7. Pièce à recouvrir en cuivre (cathode) ;
8. Alimentation stabilisée (elle fournit une différence de potentiel et un courant stable durant l'électrodéposition de chrome) ;
9. Bain électrolytique ;
10. Chronomètre pour la mesure du temps d'électrolyse ;
11. Cellule électrochimique.

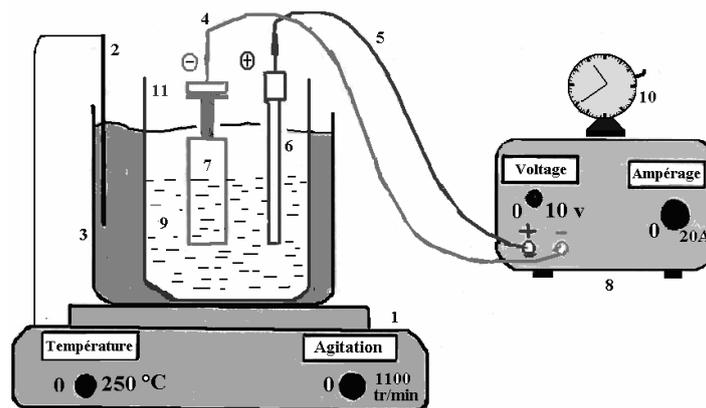


Figure II.3: Dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition de chrome et de chrome-nickel [1]

II.3.2. Tests de corrosion

Afin de garantir la qualité des revêtements élaborés sur un substrat. Plusieurs analyses de contrôle sur les dépôts sont effectuées. Les tests de corrosion accélérée sont souvent utilisés dans le but de déterminer la résistance à la corrosion de ces dépôts élaborés. A cet effet, Ces revêtements vont être testés dans un milieu agressif pendant un temps et une température bien déterminés pour voir à quel point ce produit peut tenir à la corrosion. Ce qui nous permet en fin de sélectionner les bains donnant des dépôts possédant des qualités meilleures.

Dans notre travail, Nous avons effectué les tests de corrosion sur les pièces revêtus d'un dépôt de chrome ou de Cr-Ni. Ces échantillons revêtus sont exposés préalablement dans un milieu agressif (solution d'NaCl à 3,5%) [2] pendant une heure à une température ambiante, ensuite ils sont placés dans une cellule à trois électrodes contenant la même solution. L'échantillon contenant le dépôt de chrome ou le dépôt de Cr-Ni est utilisé comme électrode de travail, le fil de platine et l'électrode d'Ag/AgCl (saturé) sont utilisées en tant que contre électrode et électrode de référence respectivement. Cette cellule est reliée à une impédance mètre de marque « Princeton Applied Research », modèle « VersaSTAT 3 », pilotée par un logiciel « Versastudio » (Fig. II.4). Ces essais ont été effectués à une température ambiante (20 °C) avec un potentiel de (-0,6 ÷ 0,1 V) et une vitesse de balayage de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Le montage de test de corrosion est composé de :

1. Impédancemètre de marque : Princeton Applied Research, modèle: VersaSTAT 3 ;
2. Micro-ordinateur muni d'un logiciel de pilotage ;

3. Cellule électrochimique à trois électrodes.



Figure II.4 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests de corrosions et les essais voltampérométriques.

Dans la Figure II.5, nous présentons un exemple de courbe de polarisation et les droites de Tafel correspondantes obtenues relatives à un dépôt de Cr/Cu préparé à partir du bain de chrome sans additif (Bain1 (Tableau II.2)).

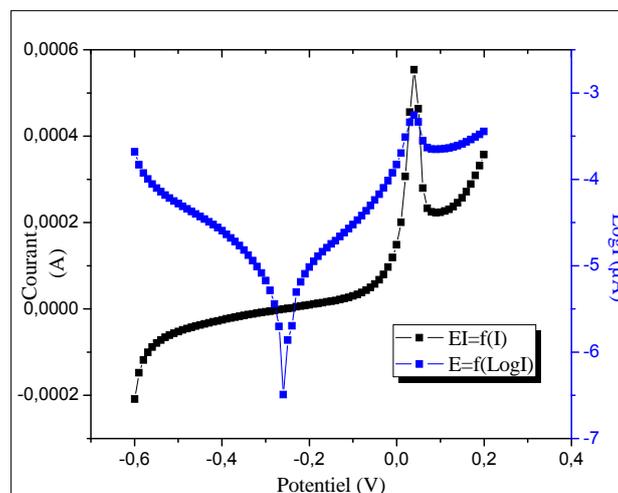


Figure II.5: Courbe de polarisation (en Noir) et droites de Tafel correspondantes (en Bleu) obtenues dans une solution de NaCl 3,5%, relatives à un dépôt de Cr sur un substrat de cuivre de surface égale à $1,0636 \text{ cm}^{-2}$. Les conditions de dépôt sont : $\text{pH}=1,4$, $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et $T=45 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tableau III.2, essai N° 7).

II.3.3. Etude voltampérométrique

La voltampérométrie est une technique électrochimique permettant l'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Son principe consiste à imposer au système étudié une rampe linéaire de potentiel (E) à l'électrode de travail et de mesurer sa réponse en courant (I) en utilisant un appareil électronique d'asservissement appelé impédancemètre d'une marque « Princeton Applied Research », Modèle « VersaSTAT 3 » (Fig. II.4), pilotée par un logiciel « Versastudio », aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Le substrat (plaque de cuivre de surface de 1 cm^2) est utilisé comme électrode de travail, le fil de platine de $0,5 \text{ mm}$ de diamètre et l'électrode d'Ag/AgCl saturé sont utilisés comme contre électrode et électrode de référence respectivement. Pour tracer un voltampérogramme, on effectue alors deux balayages linéaires qui se commencent à partir d'un potentiel initial E_i , le premier dit « aller » et le second dit « retour » en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ. Ces balayages s'effectuent à un taux fixe entre deux valeurs de potentiels. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions.

L'étude voltampérométrique a été effectuée dans un domaine de potentiel de $[-1,2 \text{ à } -0,05 \text{ V}]$, avec une vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} .

II.4. Caractérisation des dépôts

II.4.1. Mesure de l'épaisseur

Selon la loi de Faraday, lorsque n moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle q , passe à travers l'interface électrode –électrolyte [3].

$$q = n \times N \times F \quad (\text{II.6})$$

D'où

q : La quantité de charge, Coulomb.

n : Nombre d'électron échangés au cours de la réaction électrochimique.

F : Constante de Faraday ($1F=96485 \text{ C.mol}^{-1}$).

N : Nombre de moles réduites au cours de la réaction électrochimique, moles.

En dérivant l'Equation (II.6) par rapport au temps, on obtient la **loi de Faraday** sous la forme la plus utilisée:

$$I = \frac{dq}{dt} = n \times F \times \frac{dN}{dt} \quad (\text{II.7})$$

D'où :

I : Intensité de courant électrique, A.

dN/dt : Vitesse de réaction, moles.s⁻¹.

La loi de Faraday exprime donc que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité du courant électrique à travers l'interface (électrode – électrolyte).

$$q = I \times t \quad (\text{II.8})$$

On à:

$$i = \frac{I}{S} \quad (\text{II.9})$$

$$N = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{\rho \times S \times e}{M \times 10^4} \quad (\text{II.10})$$

D'où :

i : Densité de courant, A.cm⁻².

t : Temps d'électrodéposition, s.

S : Surface étalée de dépôt de chrome, cm².

ρ : Masse volumique du métal à déposer, g.cm⁻³.

e : Epaisseur de dépôt, µm.

M : Masse molaire du métal à déposer, g.mol⁻¹.

m : Masse du métal déposé, g.

De (II.6) et (II.10), on obtient:

$$q = \frac{n \times \rho \times S \times F \times e}{M} \quad (\text{II.11})$$

De (II.8), (II.9) et (II.11), on déduit l'expression de l'épaisseur e :

$$e = \frac{q \times M \times 10^4}{n \times \rho \times S \times F} = \frac{M \times I \times t \times 10^4}{n \times \rho \times S \times F} = \frac{M \times i \times t \times 10^4}{n \times \rho \times F} \quad (\text{II.12})$$

$$e = \frac{M \times i \times t \times 10^4}{n \times \rho \times F}$$

La formule (II.13) est appliquée généralement en industrie avec une précision suffisante. Elle a été adoptée par He *et al.* [4], pour calculer l'épaisseur de la couche de chrome déposée.

$$e = \frac{\Delta m \times 10^4}{S \times \rho} \quad (\text{II.13})$$

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad (\text{II.14})$$

Où :

m : Différence de masse de la pièce, g.

m_1 : Masse de la pièce avant la déposition, g.

m_2 : Masse de la pièce après la déposition, g.

S : Surface étalée de dépôt de chrome, cm^2 .

ρ : Masse volumique du métal à déposer ; (Cr)=7,2 g.cm^{-3} .

e : Epaisseur de dépôt, μm .

II.4.2. Mesure de la rugosité

La rugosité de surface d'une couche mince obtenue à l'issue du dépôt est définie, tout d'abord, par la rugosité initiale du substrat, par la forme et la distribution spatiale des îlots au début du dépôt, ainsi que par les nombreux aspects physiques du phénomène de croissance préférentielle.

La rugosité des dépôts de chrome prise est la rugosité arithmétique (R_a). Elle est mesurée par un rugosimètre de marque « Mitutoyo », modèle « SJ 201 » sur une course de $(0,8 \times 3) = 2,4$ mm (Fig. II.6). La valeur moyenne de rugosité a été prise à partir de 3 à 5 mesures sur des différents endroits de la surface de dépôt de chrome ou de Cr-Ni.



Figure II.6 : Rugosimètre de marque « Mitutoyo », modèle « SJ 201 »

II.5. Méthodologie de plan d'expérience

Le plan d'expérience est un outil rapide qui peut offrir beaucoup d'informations et de renseignements avec un minimum d'expériences, c'est-à-dire un minimum de coût et de temps. Cette technique nécessite un choix judicieux des paramètres d'entrée ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) qui ont vraiment un effet remarquable sur les réponses dont on veut étudier. Ces règles se traduisent le plus souvent par une formule mathématique qui donne une représentation approchée du phénomène à étudier [5]. Donc, on cherche toujours une fonction $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ liant les paramètres les plus importants avec la réponse Y (Equation II.15).

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) + v \quad (\text{II.15})$$

Si en négligeant l'écart intégrant les erreurs ε devant $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$, la fonction algébrique devient comme suit :

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{II.16})$$

Cette fonction algébrique peut être représentée dans un espace géométrique. Nous choisirons un repère cartésien, nous attribuerons le premier axe à la variable x_1 , le second axe à x_2, \dots , le n ème axe à x_n . L'espace ainsi défini est appelé l'espace expérimental. Pour réaliser une expérience, il faut fixer chacune des variables à une valeur précise. L'expérience est alors représentée par un point dans l'espace expérimental.

II.5.1. Théorie du plan factoriel complet

Les plans factoriels à deux niveaux sont représentés par l'expression 2^k dont le numéro 2 indique le nombre de niveaux et k en exposant indique le nombre de facteurs. 2^k nous donnent le nombre d'essais à réaliser selon une matrice expérimentale.

Dans les plans factoriels, chaque point prend deux valeurs : une valeur inférieure (niveau bas (-1)) et une valeur supérieure (niveau haut (+1)). Donc le facteur est fixé entre deux niveaux (-1 et +1). L'espace expérimental dans le cas d'un seul facteur, est une droite contenant deux points expérimentaux limitant le domaine expérimental (Fig. II.7).

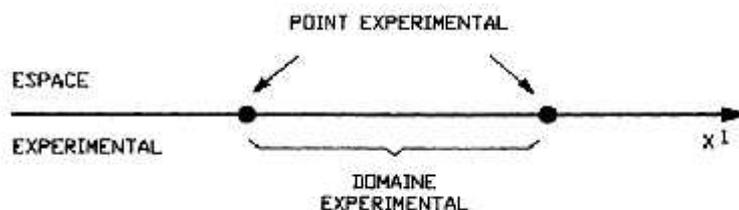


Figure II.7 : Domaine expérimental dans le cas d'un seul facteur [5]

La matrice expérimentale d'un seul facteur est représentée sur le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Matrice expérimentale pour un seul facteur

N° Essai	Facteur 1
1	-1
2	+1

Dans le cas de deux facteurs, l'espace expérimental est représenté sur un plan. Les points expérimentaux vont être placés d'une façon à ce que leurs coordonnées soient au niveau bas et au niveau haut de chaque facteur comme il est indiqué dans la Figure II.8.

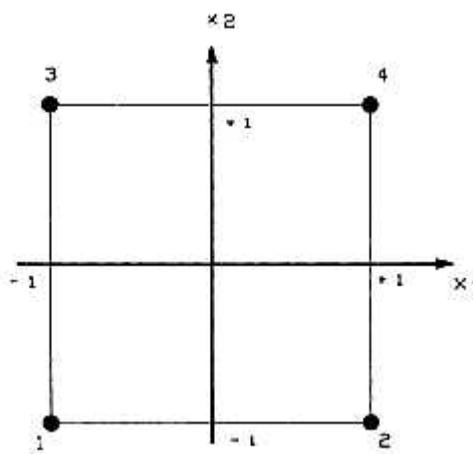


Figure II.8 : Espace expérimental dans le cas de deux facteurs x_1 et x_2 [5]

La matrice expérimentale dans le cas de deux facteurs est représentée sur le Tableau II.5.

Tableau II.5 : Matrice expérimentale pour deux facteurs

N° Essai	Facteur 1	Facteur 2
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Pour trois facteurs, l'espace expérimental est un cube qui contient les points expérimentaux (1÷8) sont placés dans les sommets de cube (Fig. II.9).

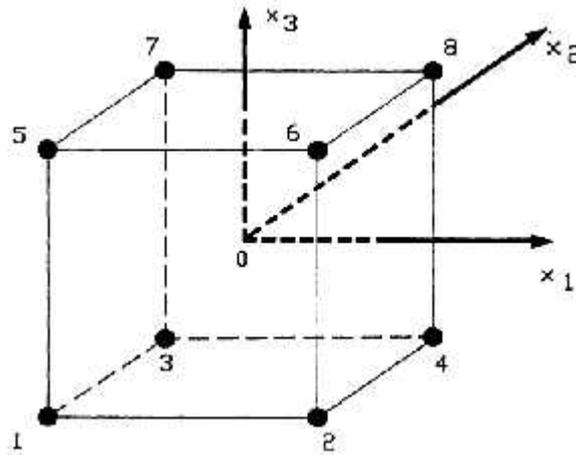


Figure II.9 : Espace expérimental pour un plan à trois facteurs 2^3 [5]

L'organisation de la matrice expérimentale en cas de trois facteurs est représentée dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : Matrice expérimentale pour un plan à trois facteurs 2^3

N° Essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Pour le cas de quatre facteurs, il n'est plus possible de donner une représentation géographique. La matrice expérimentale représentative est indiquée dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Matrice expérimentale pour un plan à quatre facteurs 2^4

N° Essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

II.5.2. Choix des facteurs, des réponses et le plan expérimental

Pour étudier les effets de PEG, PVP et DSS additionnés aux bains de chrome, sur quelques réponses, L'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences devient une nécessité surtout s'il y a une variété de facteurs et de réponses à étudier. Le choix du plan, les facteurs et les réponses nécessite une étude bibliographique et des expériences préliminaires pour confirmer le choix et l'adopter.

II.5.2.1. Choix des facteurs influents

Le choix des facteurs les plus importants, nous a imposé une recherche bibliographique sur les différents paramètres d'électrolyses qui ont une influence sur la qualité des dépôts de chrome. Les conclusions tirées de la littérature [6–12] indiquent que la température du bain, la densité de courant, le pH du bain, la concentration des composants du

bain y compris les additifs, l'agitation du bain, la préparation et le choix du substrat, etc. sont tous des facteurs qui ont une influence sur la qualité des dépôts en général.

Une fois les facteurs sont choisis, il est nécessaire d'effectuer des expériences préliminaires pour fixer les intervalles et gammes dont ces facteurs peuvent être efficaces vis-à-vis les réponses à étudier (Tableau II.8). Le choix et le contrôle de ces paramètres a pour but de valider le modèle mathématique de la réponse étudiée à partir du plan choisi et d'analyser ces résultats obtenus.

Tableau II.8 : Fixation de niveaux des facteurs à étudier

Facteur (x_i)	x_1	x_2	x_3	x_4	...	x_i
Niveau du	-1	-1	-1	-1	...	-1
facteur	+1	+1	+1	+1	...	+1

II.5.2.2. Choix des réponses

Plusieurs chercheurs ont développé des bains électrolytiques et les procédés de la mises en œuvres dans le but d'améliorer, maximiser ou minimiser une ou plusieurs réponses pour arriver à la fin de traiter des éventuels problèmes qui concernent la qualité des revêtements, leurs domaines d'application, les conditions et les procédés qui peuvent être utilisés. Tout dépend des chercheurs et industriels, plusieurs réponses peuvent être des objectifs recherchés : La couche de dépôt, l'efficacité de courant, la résistance à la corrosion et l'usure, la brillance, la microdureté, la rugosité, la conduction, la structure, les propriétés surfaciques, mécaniques, physico-chimiques, magnétiques et optiques, la cinétique, le procédé, etc. [8, 13–19], sont tous des réponses qui font l'objet d'une éventuelle étude. Donc, le choix des réponses à étudier, se fait sur la base des objectifs fixés et les résultats prévus. Pour notre cas, l'étude de l'épaisseur et les propriétés surfaciques des dépôts de chrome et de Cr-Ni y compris la rugosité, la densité de courant de corrosion, sont les réponses choisis pour être étudiées.

II.5.2.3. Choix du plan expérimental

Afin d'étudier les différents effets des facteurs d'électrolyse désignés et leurs interactions sur les réponses choisies, on est obligé de choisir un plan et un modèle

mathématique qui peut donner une approximation pratique de la réponse (prédiction de la réponse étudiée) et rechercher l'optimum des objectifs décrites préalablement. Nous avons choisi d'utiliser le plan factoriel à deux niveaux dans le but de minimiser le temps et le gaspillage de produit chimique pour aboutir à la fin à des résultats pertinents.

La conception et l'analyse statistique ont été effectuées à l'aide d'un logiciel « Design-Expert 8 » la version 8.0.6.1 (Stat-Ease Corporation).

III.6. Références bibliographiques

- [1]. Derabla T. (2012). *Etude de l'effet de différents paramètres physico-chimiques d'électrolyse en vue de la préparation de revêtements électrolytiques de chrome à partir des bains de chrome trivalent*. Mémoire de magister, Université 8 Mai 1945 Guelma, Guelma, Algérie.
- [2]. Kang, J. C., Lalvani, S. B., & Melendres, C. A. (1995). Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys. *Journal of applied electrochemistry*, 25(4), 376-383.
- [3]. Le Gorrec, B. (2005). Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale. Available at: minatec.grenoble-inp.fr/Cours-A.pdf. France.
- [4]. He, X. K., Qiu, G. Z., Chen, B. Z., Zhou, N. B., Wu, L. Y., & Xu, L. J. (2007). Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(s1B), s685-s691.
- [5]. Goupy, J. L. (1990). Etude comparative de divers plans d'expériences. *Revue de statistique appliquée*, 38(4), 5-44.
- [6]. Bayramoglu, M., Onat, B., & Geren, N. (2008). Statistical optimization of process parameters to obtain maximum thickness and brightness in chromium plating. *Journal of Materials Processing Technology*, 203(1-3), 277-286.
- [7]. Suarez, O. J., Olaya, J. J., & Rodil, S. (2013). The effect of operating conditions during plating on the Electrochemical behavior and morphology of trivalent Solution-derived chromium coatings. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(1), 129-141.
- [8]. Poroeh-Seritan, M., Cretescu, I., Cojocaru, C., Amariei, S., & Suciuc, C. (2015). Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process. *Chemical Engineering Research and Design*, 96, 138-149.
- [9]. Poroeh-Seritan, M., Gutt, S., Gutt, G., Cretescu, I., Cojocaru, C., & Severin, T. (2011). Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(2), 136-147.
- [10]. Li, B., Lin, A., Wu, X., Zhang, Y., & Gan, F. (2008). Electrodeposition and characterization of Fe-Cr-P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1-2), 93-101.
- [11]. Li, B., Lin, A., & Gan, F. (2006). Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2578-2586.
- [12]. Akiyama, T., Kobayashi, S., Ki, J., Ohgai, T., & Fukushima, H. (2000). Role of polyethylene glycol in electrodeposition of zinc-chromium alloys. *Journal of applied electrochemistry*, 30(7), 817-822.
- [13]. Protsenko, V. S., Danilov, F. I., Gordienko, V. O., Baskevich, A. S., & Artemchuk, V. V. (2012). Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr-C

- films obtained from Cr (III) plating bath using pulsed electrodeposition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31, 281-283.
- [14]. Zeng, Z., & Zhang, J. (2008). Correlation between the structure and wear behavior of chromium coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. *Tribology Letters*, 30(2), 107-111.
- [15]. Danilov, F. I., & Protsenko, V. S. (2001). Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr (III) baths. *Protection of Metals*, 37(3), 223-228.
- [16]. Ohgai, T., Tanaka, Y., & Fujimaru, T. (2012). Soft magnetic properties of Ni–Cr and Co–Cr alloy thin films electrodeposited from aqueous solutions containing trivalent chromium ions and glycine. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(10), 893-899.
- [17]. Baral, A., & Engelken, R. (2005). Modeling, optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths. *Journal of the electrochemical society*, 152(7), C504-C512.
- [18]. Sheu, H. H., Lu, C. E., Lee, H. B., Pu, N. W., Wu, P. F., Hsieh, S. H., & Ger, M. D. (2016). Electrodeposition of black chromium–cobalt alloy based on trivalent sulfate electrolyte. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 496-505.
- [19]. Hoque, M. A., Haque, M. E., Islam, M. M., Islam, M. S., & Mustafa, C. M. (2015). Electroplating of Chromium From Cr (III) Aqueous Solutions on the Mild Steel: Optimization of Bath Constituents. *International Journal of Innovation in Science and Mathematics*, 3(2), 124-130.

Chapitre III

*Eude de l'effet des additifs sur les
propriétés des dépôts de chrome par
plan d'expérience*

III.1. Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus relatifs à l'effet des additifs organiques PEG, PVP et DSS sur les propriétés physico-chimiques des dépôts de chrome issus des bains de chrome trivalent par utilisation d'un plan factoriel à deux niveaux.

En premier lieu, On détaille les différents tests préliminaires de dépôts de chrome afin de déterminer les gammes des paramètres d'électrolyses de leurs bains.

En second lieu, une étude statistique est envisagée pour étudier les effets des trois additifs (PEG, PVP et DSS) sur les propriétés des dépôts de chrome obtenus à partir des bains de chlorure de chrome par utilisation d'un plan factoriel à deux niveaux. Cette étude inclut l'effet principal des facteurs (pH, température, densité de courant et de la concentration en additifs et leurs interactions, l'optimisation des facteurs qui influent sur les réponses (l'épaisseur, la rugosité et la densité de courant de corrosion des dépôts électrolytiques de chrome). En outre, une étude technico-économique et environnementale a été menée.

III.2. Tests préliminaires de dépôts de chrome

Des tests de dépôts ont été effectués sur les différents bains de chrome trivalent afin de déterminer leurs conditions de fonctionnements et d'utilisations. Ces conditions concernent la température du bain, le pH, la densité de courant et la concentration de l'additif utilisé.

III.2.1. Tests de température du bain

Plusieurs températures ont été prises de la littérature [1–7] pour tester nos bains dans ces conditions en vue de choisir les meilleures gammes de températures capables de produire des dépôts de chrome avec des qualités acceptables. Nous avons effectué des tests sur les différents bains à des températures (20, 25, 30, 35, 45 et 50°C). Les températures des bains les plus appropriées qui donnent des dépôts et d'aspects visuels acceptables se situent entre 30 et 45°C.

III.2.2. Tests de pH du bain

Ces tests ont été réalisés sur la base des conditions de pH des travaux antérieurs sur les bains de chrome trivalent [8–12]. A partir de ces conditions, nous avons choisi de tester nos bains à une température de 30°C et une densité de courant de 0,3 A.cm⁻² sur une surface unitaire. Les valeurs de pH qui ont été proposées pour tester nos bains de chrome sont : 0,6 ; 1 ; 1,4 ; 2,2 ; 3 et 3,5.

Les dépôts préparés dans ces bains montrent que les échantillons qui ont donné des résultats acceptables en épaisseur et en aspect ont été préparés dans un intervalle de pH allant de 1 à 2,5 ; Alors qu'à des valeurs inférieures de pH, une quasi absence de dépôt est enregistré. Le reste des valeurs de pH supérieures à 2,2 montrent que les dépôts obtenus sont presque totalement brûlés. Donc, il en déduit que le meilleur intervalle de pH pour le bon fonctionnement du bain se situe entre 1,4 et 2,2.

III.2.3. Tests de densité de courant du bain

En se basant sur les conditions utilisées par les études précédentes réalisées sur les bains de chrome trivalent [8, 10, 13–17]. Ces conditions ont été élargies en proposant d'autres valeurs de densité de courant pour tester les bains afin de déterminer la meilleure gamme de densité de courant qui peut donner des dépôts de bonnes qualités. Les bains ensuite, ont été testés à partir des valeurs de densités de courants suivantes : 0,05 ; 0,1 ; 0,13 ; 0,16 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 ; 0,4 ; 0,5 et 0,6 A.cm⁻². Ces tests ont été effectués dans des conditions de pH du bain de 1,4 et de température de 30 °C.

L'absence de dépôt a été constatée en utilisant des valeurs de densités de courant inférieures à 0,06 A.cm⁻² et dépôts grossiers supérieures à 0,4 A.cm⁻². Le meilleur intervalle de densité de courant qu'a pu donner des dépôts de qualité (aspect visuel) et quantité acceptables (épaisseur) est celui allant de 1,6 jusqu'au 0,3 A.cm⁻².

III.2.4. Tests de choix de la concentration des additifs

Les tests de choix des concentrations des additifs PEG, PVP et DSS ont été effectués sur la base de ceux utilisés dans les travaux précédents [18–21]. En plus, d'autres concentrations ont été utilisées dans le but de trouver les meilleures concentrations possibles

des additifs pour les bains qui peuvent donner des dépôts de bonnes qualités. Ces tests ont été réalisés sur les bains de chrome trivalent en ajoutant de différentes concentrations en PEG, PVP ou DSS. Les essais de dépôts ont été menés sous des conditions de pH=1,4 et des températures de 30 °C et 45 °C. Les concentrations de chaque additif prises en considération dans ces tests de choix sont :

- Pour le PEG, on a utilisé des concentrations massiques de 1 ; 4 ; 8 ; 10 ; 12 et 14 g.L⁻¹.
- Pour le PVP, on a utilisé des concentrations massiques de 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 et 4 g.L⁻¹.
- Pour le DSS, on a utilisé des concentrations massiques de 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,25 et 0,3 g.L⁻¹.

Les bains qui ont donnés des dépôts acceptables sont ceux qui contiennent des concentrations en additif qui ne dépassent pas les 10 g.L⁻¹ avec le PEG 2 g.L⁻¹, avec le PVP et 0,2 g.L⁻¹ avec le DSS.

III.3. Etude statistique

Sur la base des travaux de recherches antérieurs [22–25] et de tests expérimentaux préliminaires, les variables prises en compte pour l'électrodéposition de chrome sont : pH (A), densité de courant (B), température (C) et concentration de l'additif (D). La conception et l'analyse statistique ont été effectuées à l'aide d'un logiciel « Design-Expert 8 » version 8.0.6.1 (Stat-Ease Corporation). Le Tableau III.1 donne les intervalles des facteurs qui ont été choisies à partir des expériences préliminaires. Quatre facteurs à deux niveaux ont conduit à un total de 16 essais.

Tableau III.1 : Conformité des niveaux codés par les niveaux réels des facteurs

Niveaux codés	Niveaux réels					
	A	B, A.cm ⁻²	C, °C	D, g.L ⁻¹		
	pH	I	T	[PEG]	[DSS]	[PVP]
-1	1,4	0,16	30	0	0	0
+1	2,2	0,3	45	10	0,2	2

Le Tableau III.2 présente la matrice du plan choisi et les résultats expérimentaux concernant l'épaisseur, la rugosité et la densité de courant de corrosion, en plus les facteurs et leurs interactions et coefficients de corrélation (R^2 et R^2 ajusté) des réponses.

III.3.1. Analyse de variance

Les résultats d'ANOVA (Tableau III.3) montrent que tous les modèles de réponse ont des valeurs de probabilité inférieures à 0,05 et des coefficients de corrélation (R^2) variant de 94 à 99%, ce qui prouve que tous ces modèles sont significatifs.

La contribution des facteurs (C%) sur les réponses par chaque additif est élevée. Elle est supérieure à 79% en épaisseur et de 22 à 48% en rugosité et en densité de courant de corrosion. Cependant, la contribution des interactions de facteurs (C%) par chaque additif est faible en épaisseur (8÷20%), alors qu'elle est importante (51÷77%) en rugosité et en densité de courant de corrosion.

Les résultats du Tableau III.3 montrent que le facteur de densité de courant est toujours significatif et le plus dominant surtout pour le cas de l'épaisseur et la rugosité. Le pH est également significatif dans la plupart des cas, mais sa contribution est généralement faible. La concentration en additifs est parfois non significative et sa contribution est importante sur la densité du courant de corrosion. La température est souvent non significative et sa contribution est très faible, voire négligeable. Les interactions ont des effets presque négligeables en épaisseur, mais elles jouent un rôle moins important sur la densité du courant de corrosion et la rugosité. On peut en déduire que tous les facteurs pH, densité de courant, température et concentration d'additif, ont un effet important sur la masse, c'est-à-dire l'épaisseur de dépôt, tandis que les interactions influencent principalement la surface, autrement dit sur la rugosité et la densité du courant de corrosion des dépôts.

Les équations de régression pour les différentes réponses obtenues sont énumérées dans le Tableau III.4.

Tableau III.2: Matrice du plan et résultats expérimentaux

N° D'essai	Facteurs codés et leurs niveaux				Réponses								
	A	B	C	D	Epaisseur, μm			Rugosité, μm			Densité de courant de corrosion, $\mu\text{A.cm}^{-2}$		
					PEG	DSS	PVP	PEG	DSS	PVP	PEG	DSS	PVP
1	-1	-1	-1	-1	0,84	0,84	0,84	0,29	0,29	0,29	11,016	11,016	11,016
2	+1	-1	-1	-1	6,41	6,41	6,41	0,26	0,26	0,26	8,549	8,549	8,549
3	-1	+1	-1	-1	12,7	12,7	12,7	0,29	0,29	0,29	5,951	5,951	5,951
4	+1	+1	-1	-1	18,58	18,58	18,58	1,19	1,19	1,19	17,386	17,386	17,386
5	-1	-1	+1	-1	0,00	0,00	0,00	0,29	0,29	0,29	14,189	14,189	14,189
6	+1	-1	+1	-1	3,46	3,46	3,46	0,25	0,25	0,25	5,628	5,628	5,628
7	-1	+1	+1	-1	15,40	15,40	15,40	0,29	0,29	0,29	8,701	8,701	8,701
8	+1	+1	+1	-1	24,03	24,03	24,03	0,54	0,54	0,54	21,407	21,407	21,407
9	-1	-1	-1	+1	2,87	1,48	3,10	0,22	0,30	0,13	6,220	12,522	6,558
10	+1	-1	-1	+1	6,63	4,75	9,49	0,29	0,30	0,29	5,130	4,178	4,670
11	-1	+1	-1	+1	16,93	13,39	12,00	0,24	0,28	0,32	7,201	8,437	5,841
12	+1	+1	-1	+1	18,29	20,59	8,68	0,59	1,74	1,64	10,231	40,224	11,338
13	-1	-1	+1	+1	0,29	0,00	2,10	0,28	0,34	0,15	8,794	16,124	6,579
14	+1	-1	+1	+1	3,80	3,00	1,48	0,15	0,41	0,15	3,995	7,781	4,158
15	-1	+1	+1	+1	18,84	7,59	10,4	1,06	0,27	1,48	12,211	6,104	10,842
16	+1	+1	+1	+1	14,24	23,83	18,91	0,44	0,60	0,61	3,956	17,486	6,766

Tableau III.3 : Analyse ANOVA pour les différentes réponses

Réponses		Epaisseur, μm			Rugosité, μm			Densité de courant de corrosion, $\mu\text{A.cm}^{-2}$		
		PEG	DSS	PVP	PEG	DSS	PVP	PEG	DSS	PVP
Valeur de P du modèle		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0018	0,0082	0,0006	0,0135	0,0022
Contribution des facteurs et des interactions (C %)	A	4,98	15,89	9,24	2,60	21,36	5,10	0,07*	8,29	1,86
	B	86,24	75,62	68,34	31,54	18,83	36,94	9,56	11,05	12,83
	C	0,07*	0,01*	0,12*	0,02*	6,81	0,75*	0,89	0,62*	0,86
	D	0,00*	0,26*	1,81	0,08*	1,74	3,35	21,27	2,12	23,10
	AB	0,17*	2,87	0,19*	4,72	21,36	4,07	22,18	47,75	29,69
	AC	0,20*	0,50	0,23*	15,51	7,31	16,17	6,78	3,37	3,96
	AD	2,49	0,21*	1,23	9,21	1,50	0,39*	10,14	0,95*	4,54
	BC	1,52	0,89	6,79	0,06*	9,30	0,27*	0,25*	3,51	0,98
	BD	0,18*	0,08*	5,32	0,13*	0,25*	7,94	0,37*	1,63*	0,02*
	CD	0,93	0,58	0,17*	7,23	0,29*	0,80*	0,81*	3,28	0,89
	ABC	0,00*	1,13	4,36	9,21	8,37	12,72	0,00*	0,90*	0,05*
	ABD	1,68	0,77	0,29*	9,47	0,62*	1,54	20,57	3,22	15,38
	ACD	0,31	0,37	0,14*	1,20	0,40*	5,10	1,79	1,28*	0,50*
BCD	0,49	0,71	0,25*	8,95	1,08	1,41	1,47	7,96	0,56*	
ABCD	0,73	0,11*	1,52	0,08*	0,78*	3,45	3,86	4,08	4,78	
R^2		99,37	99,32	98,61	99,63	97,67	97,78	98,50	94,62	98,87
R^2 ajusté		98,44	97,97	97,03	98,89	93,02	91,67	95,51	83,85	95,77

*: Contribution de facteur ou interaction non significative.

Tableau III.4 : Equations de régressions pour toutes les réponses

Additif	Modèle de réponse	N°
PEG	$e = 10,21 + 1,72A + 7,17B - 1,22AD + 0,95BC - 0,74CD - 1,00ABD - 0,43ACD - 0,54BCD - 0,66ABCD$	(III.2)
	$Ra = 0,42 + 0,047A + 0,16B + 0,063AB - 0,11AC - 0,088AD + 0,078CD - 0,088ABC - 0,089ABD - 0,032ACD + 0,087BCD$	(III.3)
	$i_{corr} = 9,41 + 1,47B + 0,45C - 2,19D + 2,24AB - 1,24AC - 1,51AD - 2,16ABD - 0,64ACD - 0,58BCD - 0,93ABCD$	(III.4)
DSS	$e = 9,75 + 3,33A + 7,26B + 1,42AB + 0,59AC + 0,79BC - 0,63CD + 0,89ABC + 0,73ABD + 0,51ACD - 0,7BCD$	(III.5)
	$Ra = 0,48 + 0,18A + 0,17B - 0,1C + 0,053D + 0,18AB - 0,11AC + 0,049AD - 0,12BC - 0,11ABC - 0,041BCD$	(III.6)
	$i_{corr} = 12,86 + 2,47A + 2,86B + 1,25D + 5,94AB - 1,58AC - 1,61BC - 1,56CD + 1,54ABD - 2,42BCD - 1,74ABCD$	(III.7)
PVP	$e = 9,22 + 2,16A + 5,86B - 0,95D - 0,79AD + 1,85BC - 1,64BD + 1,48ABC + 0,87ABCD$	(III.8)
	$Ra = 0,51 + 0,11A + 0,28B + 0,086D + 0,094AB - 0,19AC + 0,13BD - 0,17ABC - 0,058ABD - 0,11ACD + 0,056BCD - 0,087ABCD$	(III.9)
	$i_{corr} = 9,35 + 0,64A + 1,68B + 0,44C - 2,25D + 2,56AB - 0,93AC - 1,00AD + 0,46BC - 0,44CD - 1,84ABD - 1,03ABCD$	(III.10)

III.3.2. Effets principaux des facteurs

La Figure III.1 montre les effets significatifs du pH (A), la densité de courant (B), la température (C) et la concentration en additif (D) sur l'épaisseur (Fig. III.1a), la rugosité (Fig. III.1b) et la densité du courant de corrosion (Fig. III.1c). On peut voir sur ces graphiques que les deux facteurs ; pH et la densité de courant (A et B) ont toujours le même effet sur les réponses. Ils ont un effet positif sur l'épaisseur (Fig.III.1a) et un effet négatif sur la rugosité et la densité du courant de corrosion (Fig.III.1b – c) c'est-à-dire qu'ils les font augmenter, sauf que le pH n'a aucun effet sur la densité du courant de corrosion en présence de PEG. Le fait selon laquelle la rugosité augmente avec la densité de courant ou le pH ont été rapportés dans la littérature [26, 27].

La température (C) a un effet positif sur la rugosité lors de l'utilisation de DSS. Cependant, son effet est négatif sur la densité de courant de corrosion lors de l'utilisation de PEG et de PVP. Mais elle n'a pas d'effet sur l'épaisseur.

On peut noter que l'effet de la concentration de l'additif (D) sur les réponses n'est pas constant. La concentration en PVP présente un effet négatif sur l'épaisseur (Fig. III.1a). Les concentrations de DSS et de PVP ont des effets négatifs sur la rugosité (Fig. III.1b). Les concentrations de PEG et de PVP ont des effets positifs sur la densité de courant de corrosion (Fig. III.1c) contrairement au DSS, qui a un effet négatif.

En conclusion, la densité de courant (A) et le pH (B) sont les paramètres les plus influents sur les propriétés du chrome. Ils sont suivis de la concentration en additif (D). La température (C) semble avoir un effet limité. De plus, la présence de DSS ou de PVP peuvent avoir des effets positifs, négatifs ou nuls sur les réponses. Cependant, seule la présence de PEG n'a pas d'effet négatif sur les réponses.

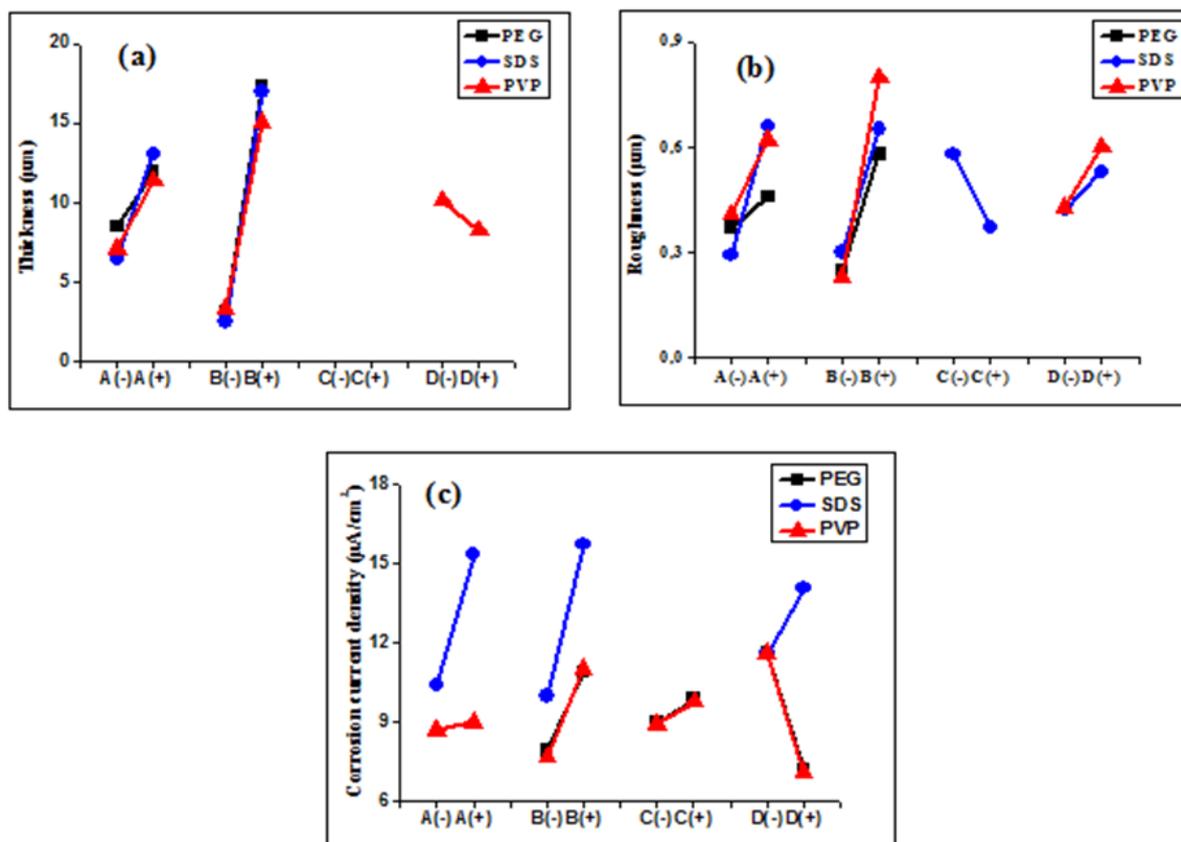


Figure III.1: Graphiques des effets principaux de pH (A), densité de courant (B), température (C) et la concentration de l'additif (D) sur l'épaisseur (a), la rugosité (b) et la densité de courant de corrosion (c) sur les dépôts de chrome élaborés à partir des bains de Cr(III) avec l'addition de PEG (—), DSS (—) et PVP (—). Les signes (-) et (+) indiquent respectivement le niveau bas et le niveau haut des facteurs.

III.3.3. Effets des interactions des facteurs

Dans cette section, nous analysons les graphiques de surface de réponses correspondant aux équations de régression (III.2–10) des différentes réponses présentées dans le Tableau III.4. Cela permet de bien comprendre comment les interactions entre les différents facteurs influent sur les propriétés des dépôts de chrome. D'après ces équations, nous observons que toutes les interactions, à l'exception de B×D, ont des effets sur toutes les réponses. Cependant, l'effet de chaque interaction dépend de la réponse étudiée et de la nature de l'additif.

Pour l'épaisseur, seules les interactions A×B, A×C et B×C ont des effets positifs. Dans la Figure III.2, nous présentons que les interactions pouvant donner la plus grande épaisseur.

On peut voir à partir des graphiques obtenus en présence de PEG, DSS et PVP (Fig. III.2 a – c) que l'augmentation de la température (C) à une densité de courant constante (B) entraîne une faible variation d'épaisseur (de 1,58 à 3,71 μm). Cependant, l'épaisseur peut varier considérablement (8,02 à 16,24 μm) avec l'augmentation de la densité de courant, en particulier à des températures plus élevées. Les couches les plus épaisses peuvent atteindre 18,33 μm avec le PEG, 17,8 μm avec le DSS et 16,94 μm avec la PVP grâce à l'interaction B×C à des niveaux de facteurs élevés.

La surface de réponse de l'épaisseur, relatif à l'interaction entre le pH (A) et la densité de courant (B) en présence de DSS, est présentée sur la Figure III.2d. Comme on peut le constater, à chaque valeur de pH ou de densité de courant, l'augmentation d'un facteur par rapport à l'autre, a toujours augmenté l'épaisseur. Cette augmentation pourrait atteindre 21,76 μm grâce à cette interaction. Cette valeur est supérieure à celle obtenue avec l'interaction B×C. Cette augmentation est probablement due à l'effet du pH, qui semble avoir plus d'influence que la température.

En ce qui concerne la réponse de la rugosité, les interactions: A×B avec les différents additifs, A×D avec DSS comme additif, B×D avec PVP comme additif et C×D avec PEG comme additif, ont des effets positifs. Cependant, les interactions: A×C avec les différents additifs, A×D avec PEG comme additif et B×C avec DSS comme additif, ont des effets négatifs sur la rugosité. Les interactions pouvant donner les valeurs de rugosité les plus faibles sont présentées dans la Figure III.3.

On peut constater que les valeurs les plus faibles de rugosité peuvent être enregistrées soit par interaction de faibles niveaux de densité de courant (B) avec un niveau élevé de pH (A) en présence de PEG ou de DSS comme additifs (Fig. III.3a et b), soit par interaction de faible densité de courant (B) avec une concentration élevée en PVP (D) (Fig. III.3c). On peut également trouver des valeurs de rugosité plus faibles en combinant un faible niveau de pH (A) avec un niveau élevé de densité de courant (B) en présence de DSS.

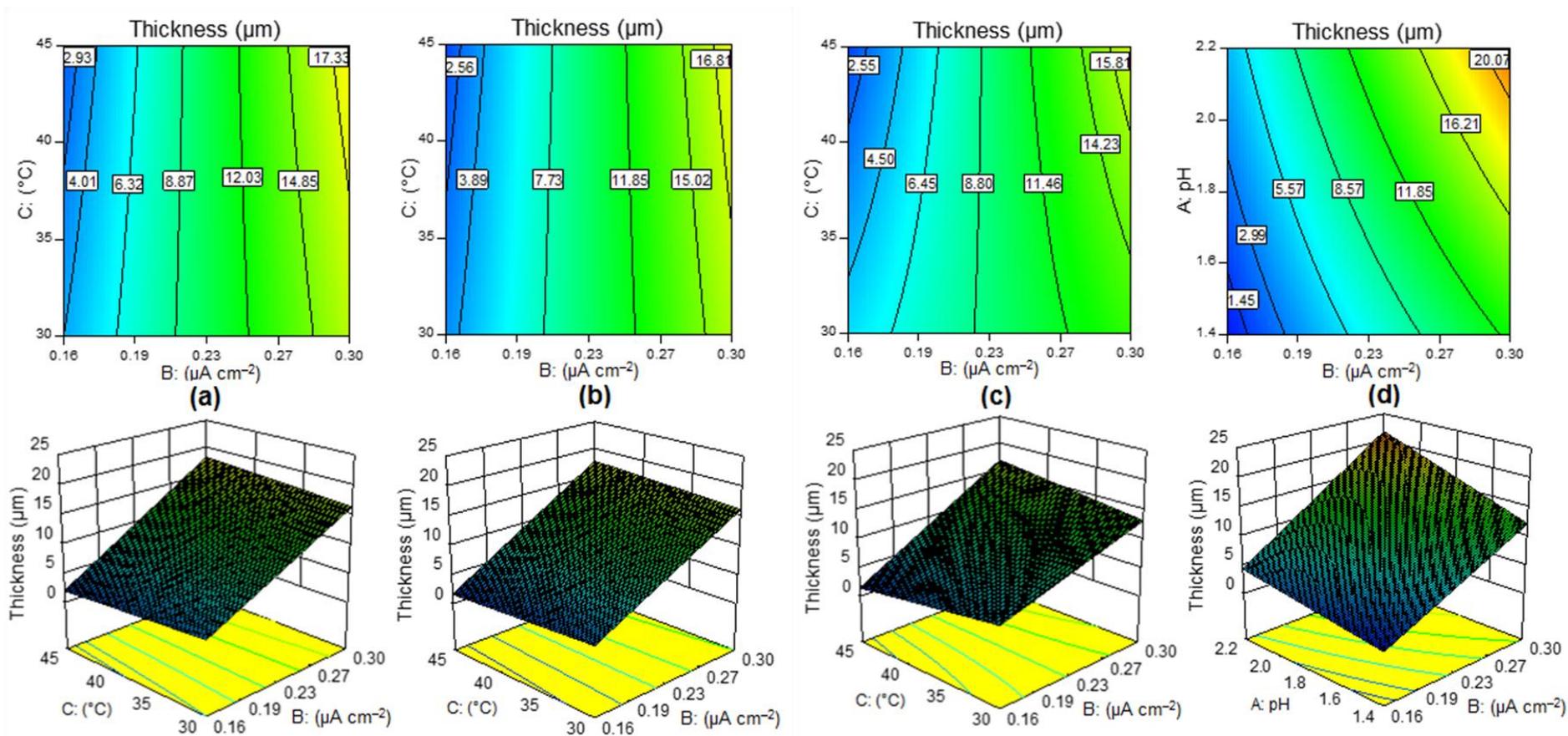


Figure III.2: Graphiques de Contours (2D) et surfaces de réponses (3D) des interactions donnant les plus grandes épaisseurs des dépôts préparés à partir des bains de Cr(III) en présence de (a) PEG, (b and d) DSS, et (c) PVP.

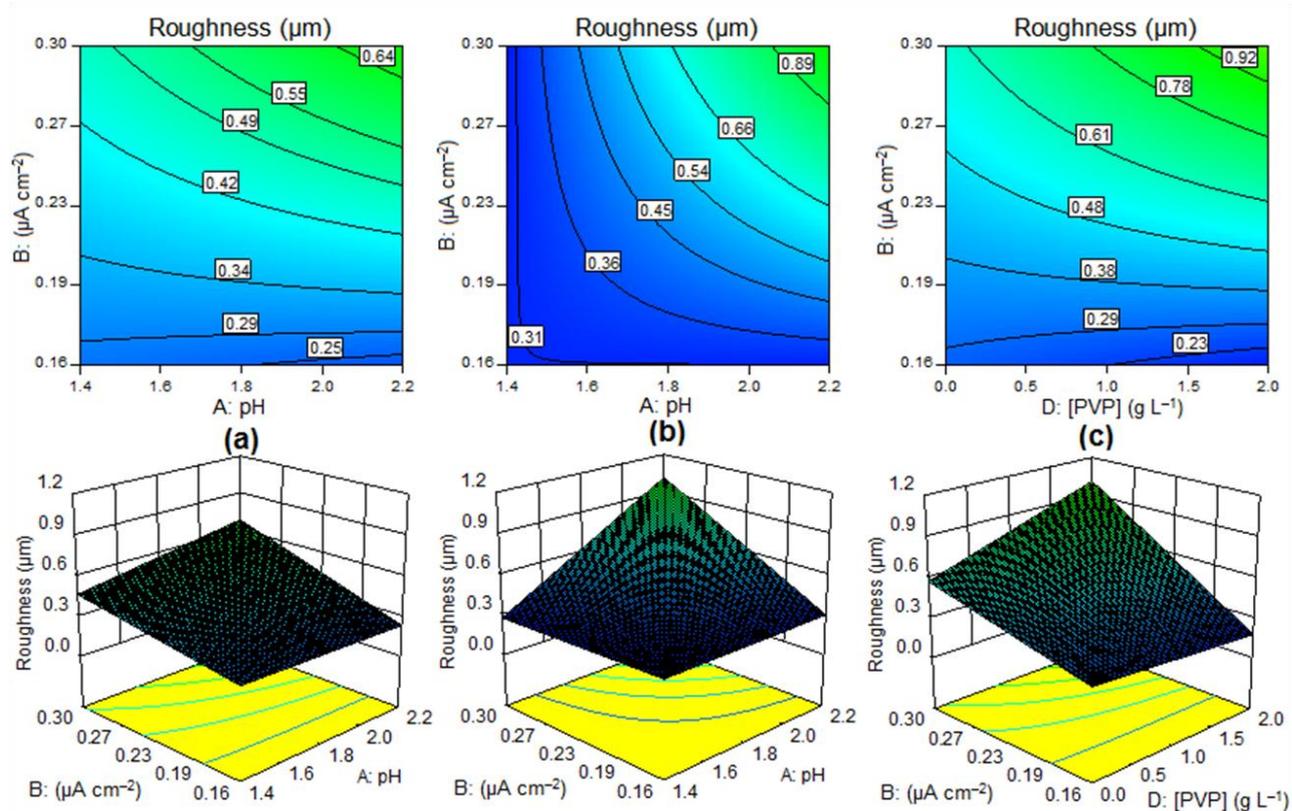


Figure III.3: Graphiques de contours (2D) et surface de réponses (3D) des interactions donnant les plus faibles valeurs de rugosité (Ra) des dépôts préparés à partir des bains de Cr (III) en présence de (a) PEG, (b) DSS, et (c) PVP.

Dans le cas de la réponse de la densité du courant de corrosion, les interactions ayant des effets positifs sont $A \times B$ avec les différents additifs et $B \times C$ en présence de PVP. Cependant, les interactions: $A \times C$ avec les différents additifs, $A \times D$ avec PEG et PVP comme additifs, $B \times C$ avec DSS comme additif et $C \times D$ avec DSS et PVP comme additifs, ont des effets négatifs.

Les meilleurs résultats obtenus par les interactions qui ont donné les plus faibles valeurs de densité de courant de corrosion sont illustrés dans la Figure III.4. Comme on peut le constater, les plus faibles valeurs de la densité du courant de corrosion sont observées par les interactions de pH (A) et la densité de courant (B) à des niveaux inverses, c'est-à-dire l'interaction du premier facteur à faible niveau avec le deuxième facteur à un niveau supérieur (Fig. III.4 a – c). Ainsi les valeurs les plus basses de la densité du courant de corrosion obtenues avec PEG, PVP et DSS sont respectivement de 5,70, 5,75 et 6,53 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

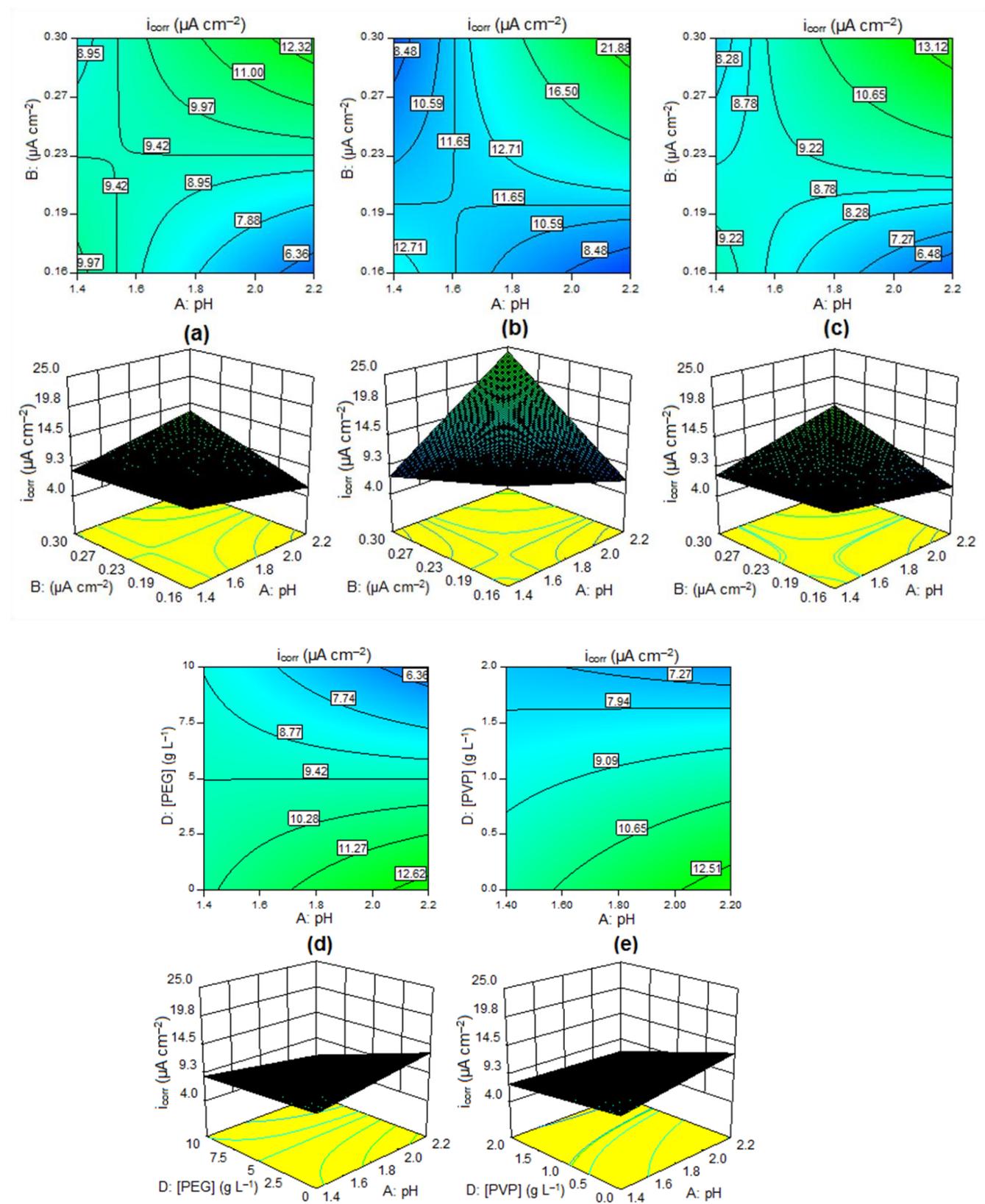


Figure III.4: Graphiques de contours (2D) et surfaces de réponses (3D) des interactions donnant les plus faibles valeurs de densité de courant de corrosion des dépôts préparés à partir des bains de Cr(III) en the présence de (a et d) PEG, (b) DSS, et (c et e) PVP.

En ce qui concerne l'effet d'interaction de la concentration d'additif (D) du PEG ou du PVP avec pH (A), sur la densité du courant de corrosion (Fig. III.4 d et e), on peut remarquer que la densité du courant de corrosion (i_{corr}) décroît par l'interaction A×D à des niveaux élevés des deux facteurs. Les densités de courant de corrosion atteignent les valeurs de 5,71 et 6,74 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec les concentrations de PEG et de PVP, respectivement

III.4.Optimisation

L'optimisation des paramètres d'électrolyse pour les dépôts de chrome a été réalisée par une méthode de réponse multiple. Nous étions intéressés par deux approches d'optimisation. La première, appelée optimisation technique, consiste à maximiser l'épaisseur et à minimiser la rugosité et la densité du courant de corrosion. La seconde, appelée optimisation décorative, consiste à minimiser la rugosité et la densité du courant de corrosion et à maintenir l'épaisseur dans la gamme. Ces deux optimisations ont été examinées en conservant tous les facteurs dans la gamme (voir Tableau III.5). Les résultats des solutions d'optimisation sont présentés dans le Tableau III.6.

Tableau III.5 : Fixation des objectifs de l'optimisation

Facteurs et réponses				Approche d'optimisation		Limite inférieure	Limite supérieure
				Optimisation Technique	Optimisation Décorative		
Réponses	Épaisseur, μm	Additif utilisé	PEG	maximise	Dans la gamme	0	24,03
			DSS				
			PVP				
	Rugosité, μm		PEG	Minimise	Minimise	0,15	1,19
			DSS			0,25	1,74
			PVP			0,13	1,64
	Densité de courant de corrosion, $\mu\text{A.cm}^{-2}$		PEG	Minimise	Minimise	3,956	21,407
			DSS			4,178	40,224
			PVP			4,158	21,407
Facteurs	A : PH			Dans la gamme		1,40	2,20
	B : Densité de courant, A.cm^{-2}			Dans la gamme		0,16	0,3
	C : Température, °C			Dans la gamme		30	45
	D : [PEG], g.L^{-1}			Dans la gamme		0,00	10
	D : [DSS], g.L^{-1}			Dans la gamme		0,00	0,2
	D : [PVP], g.L^{-1}			Dans la gamme		0,00	2

Tableau III.6 : Solutions de différentes approches d'optimisation

Facteurs et réponses		Approche d'optimisation					
		Optimisation Technique			Optimisation Décorative		
		PEG	DSS	PVP	PEG	DSS	PVP
Facteurs	A : pH	1,40	1,90	1,40	2,20	2,20	2,12
	B : Densité de courant, A.cm ⁻²	0,30	0,30	0,30	0,16	0,16	0,16
	C : Température, °C	30	45	30	45	45	45
	D : Concentration de l'additif, g.L ⁻¹	10,0	0,20	0,00	10,0	0,00	2,00
Réponses	Épaisseur, µm	17,11	18,42	13,49	3,62	3,47	1,41
	Rugosité, µm	0,25	0,48	0,21	0,17	0,18	0,15
	Densité de courant de corrosion, µA.cm ⁻²	7,44	13,16	5,997	4,24	4,25	4,157

Les résultats du Tableau III.6 montrent que les ajouts de PVP et de DSS ne conviennent pas avec les processus techniques et décoratifs, ce qui est justifié par le fait que leurs concentrations sont nulles, c'est-à-dire sans additifs, dans les solutions d'optimisation. Cela signifie que ces additifs ne peuvent pas améliorer ni l'épaisseur dans le cas du PVP, ni les propriétés de surface (rugosité et densité du courant de corrosion) dans le cas de l'ajout de DSS. Les résultats de l'optimisation montrent également que les valeurs de pH sont légèrement différentes de celles utilisées dans cette étude. Ceci concerne la valeur du pH dans l'optimisation technique (pH = 1,90) avec DSS et celle dans l'optimisation décorative (pH = 2,12) avec PVP. C'est pourquoi des expériences de validation ont été réalisées sous ces deux valeurs de pH. La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par optimisation, y compris les calculs d'erreur, est présentée dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et d'optimisation

Réponse		Approche d'optimisation					
		Optimisation Technique			Optimisation Décorative		
		PEG	DSS	Sans additif	PEG	Sans additive	PVP
Épaisseur, μm	Prédit	17,11	18,42	13,49	3,62	3,47	1,41
	Réel	16,93	18,54	12,7	3,8	3,46	1,54
	Erreur (%)	1,06	0,64	6,22	4,73	0,28	8,44
Rugosité, μm	Prédit	0,25	0,48	0,21	0,17	0,18	0,15
	Réel	0,24	0,45	0,29	0,15	0,25	0,15
	Erreur (%)	4,16	6,66	27,58	13,33	28	0,00
Densité de courant de corrosion, $\mu\text{A.cm}^{-2}$	Prédit	7,44	13,16	5,997	4,24	4,25	4,157
	Réel	7,201	13,22	5,951	3,995	5,628	4,400
	Erreur (%)	3,31	0,60	0,77	6,13	24,48	5,52

L'optimisation technique (Tableau III.7) indique que la présence de DSS conduit à des dépôts épais avec des qualités de surface moindres. Le PEG peut donner des dépôts avec des résultats intéressants ; une épaisseur élevée et une bonne qualité de surface. Hoque *et al.* [17] ont également rapporté que les dépôts de chrome obtenus en utilisant le PEG comme additif dans le bain, ont permis d'améliorer la brillance de la surface. Les résultats montrent également que l'ajout de PVP améliore la qualité de surface des dépôts dans le cas d'une optimisation décorative. Ce résultat est en accord avec Protsenko *et al.* [28] qui ont signalé l'amélioration de l'aspect de surface de leurs dépôts électrolytiques de chrome préparés en présence de PVP comme additif dans un bain de sulfate de chrome trivalent.

Les taux de dépôt obtenus avec les différents additifs, sont calculés à partir des épaisseurs réelles. Ces taux se varient de 0,15 à 1,85 $\mu\text{m.min}^{-1}$, tandis que l'efficacité du courant varie de 3,42 à 41,29%. Ces valeurs sont élevées par rapport à celles rapportées dans la littérature avec des bains de sulfate. Un taux de dépôt de 0,5 $\mu\text{m min}^{-1}$ et une efficacité de courant inférieure à 32% avec le PEG ont été rapportés par Phuong *et al.* [29], une vitesse de dépôt de 0,8 à 1 $\mu\text{m.min}^{-1}$ et une efficacité du courant inférieure à 40% avec le DSS comme additif dans des conditions optimales ont été obtenues par Protsenko *et al.* [30] et avec l'additif PVP, un taux de dépôt de 0,2 $\mu\text{m.min}^{-1}$ et une efficacité de courant inférieure à 10% ont été rapportés par Protsenko *et al.* [28].

Les valeurs de la rugosité obtenues avec PVP et PEG sont comprises entre 0,15 et 0,24 μm et avec DSS entre 0,29 et 0,45 μm . Les résultats bibliographiques ne montrent que les

valeurs de rugosité des composés d'alliages de chrome avec des valeurs respectives de 0,37 et 1 μm [26, 31]. De plus, on peut noter que les valeurs de la densité du courant de corrosion obtenues avec des dépôts réalisés à partir de différents bains varient entre 3,995 et 13,22 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces valeurs sont inférieures à celles de la littérature. Les auteurs ont rapporté des valeurs de densité du courant de corrosion supérieures à 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [10, 32] et une valeur de 157,63 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en présence de DSS [33] dans des bains de chlorure de chrome trivalent.

La comparaison entre les valeurs prédites (résultats d'optimisation) et les valeurs réelles (résultats expérimentaux) (Tableau III.7) montre un bon accord général. Bien que certains résultats indiquent des erreurs supérieures à 10%, les valeurs absolues sont suffisamment bonnes. Ces erreurs concernent trois résultats de rugosité et un résultat de densité de courant de corrosion. Les valeurs de 0,15, 0,25 et même 0,29 μm pour la rugosité réelle et la valeur de 5,628 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la densité du courant de corrosion sont inférieures à celles de la littérature, comme indiqué dans le paragraphe ci-dessus. Nous pouvons donc conclure que les différentes réponses peuvent être correctement prédites par les équations de régression (équations III.2–10) du Tableau III.4.

III.5. Evaluation Technico-économique et environnementale

Afin de compléter cette investigation, nous avons effectué des évaluations techniques, économiques et environnementales sur les processus d'électrodéposition. Pour ce faire, un système de notation inspiré des travaux de [34, 35] a été adopté. Il comprend des notes pour les différents paramètres; l'épaisseur (Note 1), la rugosité (Note 2) et la densité du courant de corrosion (Note 3) pour l'évaluation du processus; le coût des additifs (Note 4) pour une évaluation économique; et toxicité des additifs (Note 5) pour une évaluation environnementale.

Les notes 1, 2 et 3 ont été calculées à partir des valeurs réelles d'épaisseur, de rugosité et de densité de courant de corrosion (Tableau III.7), tandis que les notes 4 et 5 ont été calculées à partir du prix et de la dose létale 50 (DL50) de chaque additif, respectivement. Les données sur les prix et la toxicité des additifs ont été extraites du site Web Sigma-Aldrich. Les équations suivantes ont été utilisées pour calculer les différentes notes:

$$\text{Note 1} = a \times \frac{e - e(\text{sans additif})}{e(\text{sans additif})} \quad (\text{III.11})$$

$$Note\ 2 = b \times \frac{Ra(\text{sans additif}) - Ra}{Ra(\text{sans additif})} \quad (\text{III.12})$$

$$Note\ 3 = c \times \frac{i_{corr}(\text{sans additif}) - i_{corr}}{i_{corr}(\text{sans additif})} \quad (\text{III.13})$$

$$Note\ 4 = -\text{Prix d'additif} \quad (\text{III.14})$$

$$Note\ 5 = -\frac{\text{Concentration d'additif}}{DL50} \quad (\text{III.15})$$

Les coefficients a, b et c sont introduits pour souligner l'importance de chaque paramètre dans le processus correspondant (technique ou décoratif). Nous avons attribué les valeurs de 3, 1 et 1 dans le processus technique et les valeurs de 1, 2 et 3 dans le processus décoratif, aux coefficients a, b et c respectivement. Les signes négatifs sont introduits dans les notes 4 et 5 car l'utilisation d'additifs nécessite toujours un coût et une toxicité supplémentaires. Les détails de calculs des notes sont donnés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Evaluation Technico-économique et environnementale du procédé d'électrodéposition de chrome à partir des bains de chlorures de chrome trivalents avec et sans additifs

Paramètre	Notation	procédé Technique			Procédé Décoratif		
		Bain sans additif	Bain avec DSS	Bain avec PEG	Bain sans additif	Bain avec PEG	Bain avec PVP
		Concentration de l'additif (g.L ⁻¹)					
		0	0,2	10	0	10	2
Epaisseur	e, µm	12,7	18,54	16,93	3,46	3,8	1,54
	Note 1	0	1,379	0,999	0	0,098	-0,554
Rugosité	Ra, µm	0,29	0,45	0,24	0,25	0,15	0,15
	Note 2	0	-0,551	0,172	0	1,2	1,2
Densité de courant de corrosion	i _{corr} , µA.cm ⁻²	5,951	13,22	7,201	5,628	3,995	4,4
	Note 3	0	-1,221	-0,21	0	0,58	0,412
Evaluation technique		0	-0,393	0,961	0	1,878	1,058
Coût	Prix de l'additif pour 1 L du bain en (€)	0	0,11	0,45	0	0,45	0,55
	Note 4	0	-0,11	-0,45	0	-0,45	-0,55
Toxicité	DL 50, g.kg ⁻¹	////////	1,2	50	////////	50	100
	Note 5	0	-0,16	-0,2	0	-0,2	-0,02
Evaluation économique et environnementale		0	-0,27	-0,65	0	-0,65	-0,57
Evaluation totale: Technique, économique et environnementale		0	-0,663	0,311	0	1,228	0,488
Classement		2	3	1	3	1	2

D'après les résultats du Tableau III.8, il apparaît que le PEG est le meilleur additif pour l'évaluation technique ainsi que pour l'évaluation totale. Le PEG peut donner des dépôts d'épaisseur, de rugosité et de densité de courant de corrosion de qualité supérieure, dans les processus techniques ou décoratifs. Si nous tenons compte des résultats des évaluations économiques et environnementales, le DSS peut remplacer le PEG dans les processus techniques en raison de son faible coût, tandis que le PVP peut remplacer le PEG dans les processus décoratifs en raison de sa moindre toxicité. Dans les deux cas, les propriétés techniques des dépôts sont inférieures à celles qui pourraient être obtenues avec PEG.

III.6. Conclusion

Dans cette étude, un plan factoriel à deux niveaux a été utilisé pour la modélisation statistique et l'optimisation de l'électrodéposition du chrome à partir des bains de chlorure de chrome trivalent. L'effet des facteurs et leurs interactions sur l'épaisseur, la rugosité et la densité du courant de corrosion des dépôts de chrome ont été explorés. Les résultats statistiques ont révélé que tous les modèles de réponse sont significatifs, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 94%.

La densité de courant est le facteur qui contribue le plus, principalement en épaisseur et en rugosité; alors que pour la densité du courant de corrosion, la concentration en additif prédomine en présence de PEG et de PVP. La contribution du facteur de pH est très variée, tandis que celle de la température est très basse voire négligeable. La contribution des facteurs est plus importante pour le dépôt en masse, c'est-à-dire l'épaisseur, tandis que la contribution des interactions des facteurs est plus importante pour les propriétés de surface des dépôts, c'est-à-dire la rugosité et la densité du courant de corrosion.

L'étude des effets principaux a montré que les facteurs de pH et de densité de courant ont un effet sur toutes les réponses. La température présente un seul effet significatif sur la rugosité en présence de DSS. Le facteur de concentration de l'additif n'a pas d'effet (cas de PEG et DSS en épaisseur) ou un effet négatif sur l'épaisseur (cas de PVP) et la rugosité dans le cas de PVP et DSS, mais il a un effet positif sur la densité du courant de corrosion en présence de PVP et de PEG, contrairement à la présence de DSS.

L'interaction du pH avec la densité du courant $A \times B$ et l'interaction de la température avec la densité de courant $B \times C$ ont les effets les plus importants sur les réponses étudiées. La densité de courant est le facteur qui participe à la majorité des interactions effectives.

Les résultats de l'optimisation ont révélé que les ajouts de PVP et de DSS ne conviennent pas aux processus techniques et décoratifs, respectivement. Les évaluations techniques, économiques et environnementales montrent que le PEG est le meilleur additif pour l'évaluation technique ainsi que pour l'évaluation totale. Le PEG peut donner des dépôts d'épaisseur, de rugosité et de densité de courant de corrosion de qualité supérieure dans les processus techniques ou décoratifs. Le DSS peut remplacer le PEG dans les processus techniques en raison de son faible coût, tandis que le PVP peut le remplacer dans les

processus décoratifs en raison de sa moindre toxicité. Dans les deux cas, les propriétés techniques des dépôts sont inférieures à celles qui pourraient être obtenues avec du PEG.

III.7. Références bibliographiques

- [1]. Zeng, Z., Wang, L., Liang, A., & Zhang, J. (2006). Tribological and electrochemical behavior of thick Cr–C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochimica Acta*, 52(3), 1366-1373.
- [2]. Liang, A., Ni, L., Liu, Q., & Zhang, J. (2013). Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a Cr (III) electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 218, 23-29.
- [3]. Huang, C. A., Liu, Y. W., & Chuang, C. H. (2009). The hardening mechanism of a chromium–carbon deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Thin solid films*, 517(17), 4902-4904.
- [4]. Chien, C. W., Liu, C. L., Chen, F. J., Lin, K. H., & Lin, C. S. (2012). Microstructure and properties of carbon–sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid. *Electrochimica Acta*, 72, 74-80.
- [5]. Zeng, Z., & Zhang, J. (2008). Correlation between the structure and wear behavior of chromium coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. *Tribology Letters*, 30(2), 107-111.
- [6]. Ghaziof, S., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2010). Characterization of as-deposited and annealed Cr–C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2), 164-168.
- [7]. Medeliene, V., & Matulionis, E. (2002). Morphology and Corrosion Properties of Electroplated Ni–Cr Alloy Coatings in Salt Solutions. *Protection of metals*, 38(3), 238-242.
- [8]. Huang, C. A., Lin, C. K., & Chen, C. Y. (2009). Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 203(24), 3686-3691.
- [9]. Kuznetsov, V. V., Vinokurov, E. G., & Kudryavtsev, V. N. (2000). Effect of hydrodynamic electrolysis conditions on the kinetics of cathodic processes in chromium (III) sulfate electrolytes. *Russian journal of electrochemistry*, 36(7), 756-760.
- [10]. Saravanan, G., & Mohan, S. (2010). Structure, current efficiency, and corrosion properties of brush electrodeposited (BED) Cr from Cr (III) dimethyl formamide (DMF)-bath. *Journal of applied electrochemistry*, 40(1), 1-6.
- [11]. Gines, M. J. L., Williams, F. J., & Schuh, C. A. (2007). Strategy to improve the high-temperature mechanical properties of Cr-alloy coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(6), 1367-1370.
- [12]. Li, B., Lin, A., Wu, X., Zhang, Y., & Gan, F. (2008). Electrodeposition and characterization of Fe–Cr–P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1-2), 93-101.
- [13]. Hamid, Z. A. (2009). Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. *Surface and Coatings Technology*, 203(22), 3442-3449.

- [14]. Danilov, F. I., Protsenko, V. S., Butyrina, T. E., Vasil'eva, E. A., & Baskevich, A. S. (2006). Electroplating of chromium coatings from Cr (III)-based electrolytes containing water soluble polymer. *Protection of metals*, 42(6), 560-569.
- [15]. Protsenko, V. S., Gordiienko, V. O., & Danilov, F. I. (2012). Unusual" chemical" mechanism of carbon co-deposition in Cr-C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath. *Electrochemistry communications*, 17, 85-87.
- [16]. Xu, L. J., Gong, Z. Q., Tang, J. X., He, Q. G., He, N. Y., & Du, J. J. (2007). Ni-Cr alloy electrodeposition technology on Fe substrate and coating performance. *Journal of Central South University of Technology*, 14(2), 181-185.
- [17]. Hoque, M. A., Haque, M. E., Islam, M. M., Islam, M. S., & Mustafa, C. M. (2015). Electroplating of Chromium From Cr (III) Aqueous Solutions on the Mild Steel: Optimization of Bath Constituents. *International Journal of Innovation in Science and Mathematics*, 3(2), 124-130.
- [18]. Van Phuong, N., Kwon, S. C., Lee, J. Y., Shin, J., Huy, B. T., & Lee, Y. I. (2011). Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process. *Microchemical Journal*, 99(1), 7-14.
- [19]. Djaghout, I., Affoune, A. M., Chelaghmia, M. L., & Bendjaballah, M. (2015). Experimental Investigation of Nickel Electrodeposits Brightness in the Presence of Surfactants: Modeling, Optimization and Polarization Studies. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 33(4), 209-222.
- [20]. Danilov, F. I., Protsenko, V. S., Gordiienko, V. O., Kwon, S. C., Lee, J. Y., & Kim, M. (2011). Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Applied Surface Science*, 257(18), 8048-8053.
- [21]. Liang, A., & Zhang, J. (2012). Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker. *Surface and Coatings Technology*, 206(17), 3614-3618.
- [22]. Bayramoglu, M., Onat, B., & Geren, N. (2008). Statistical optimization of process parameters to obtain maximum thickness and brightness in chromium plating. *Journal of Materials Processing Technology*, 203(1-3), 277-286.
- [23]. Suarez, O. J., Olaya, J. J., & Rodil, S. (2013). The effect of operating conditions during plating on the Electrochemical behavior and morphology of trivalent Solution-derived chromium coatings. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(1), 129-141.
- [24]. Poroeh-Seritan, M., Cretescu, I., Cojocar, C., Amariei, S., & Suci, C. (2015). Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process. *Chemical Engineering Research and Design*, 96, 138-149.
- [25]. Poroeh-Seritan, M., Gutt, S., Gutt, G., Cretescu, I., Cojocar, C., & Severin, T. (2011). Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(2), 136-147.

- [26]. Sheu, H. H., Lu, C. E., Lee, H. B., Pu, N. W., Wu, P. F., Hsieh, S. H., & Ger, M. D. (2016). Electrodeposition of black chromium–cobalt alloy based on trivalent sulfate electrolyte. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 496-505.
- [27]. Yao, Y., Wei, Q., Sun, M., Chen, Y., & Ren, X. (2013). Environmentally friendly chromium electrodeposition: effect of pre-electrolysis on a Cr (III) bath in an anion-exchange membrane reactor. *RSC Advances*, 3(32), 13131-13136.
- [28]. Protsenko, V., Gordiienko, V., Butyrina, T., Vasileva, E., & Danilov, F. (2014). Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer. *Turkish Journal of Chemistry*, 38(1), 50-55.
- [29]. Van Phuong, N., Kwon, S. C., Lee, J. Y., Lee, J. H., & Lee, K. H. (2012). The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr (III) solution chemistry and electrodeposition of chromium. *Surface and Coatings Technology*, 206(21), 4349-4355.
- [30]. Protsenko, V. S., Danilov, F. I., Gordiienko, V. O., Kwon, S. C., Kim, M., & Lee, J. Y. (2011). Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 520(1), 380-383.
- [31]. Boiadjieva, T., Kovacheva, D., Lyutov, L., & Monev, M. (2008). Deposition of Zn–Cr alloy coatings from sulfate electrolyte: effect of polypropylene glycol 620 and glycine and combinations thereof. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(10), 1435-1443.
- [32]. Saravanan, G. (2011). Studies on the electrodeposition of chromium and its alloy from Ecofriendly Cr (III) Electrolytes and room temperature ionic liquids-Rtil. Thèse de doctorat, Université de Bharathidasan, Karaikudi, Inde.
- [33]. Etminanfar, M. R., & Sohi, M. H. (2012). Corrosion resistance of multilayer coatings of nanolayered Cr/Ni electrodeposited from Cr (III)–Ni (II) bath. *Thin Solid Films*, 520(16), 5322-5327.
- [34]. Demirci, U. B. (2007). Direct liquid-feed fuel cells: thermodynamic and environmental concerns. *Journal of Power Sources*, 169(2), 239-246.
- [35]. Nacef, M., & Affoune, A. M. (2011). Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells' and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study. *International journal of hydrogen energy*, 36(6), 4208-4219.

Chapitre IV

*Etude de l'effet des additifs sur les
propriétés physico-chimiques des
codépôts de Cr-Ni*

IV.1. Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats relatifs à l'étude de l'effet des additifs PVP, PEG ou DSS sur les propriétés physico-chimiques des dépôts de chrome nickel. Les propriétés physico-chimiques étudiées sont la masse surfacique déposée, la rugosité, la densité de courant de corrosion et l'aspect visuel de la surface des dépôts de chrome simples ou de chrome-nickel.

Une étude voltampérométrique a été effectuée sur les bains électrolytiques de chrome simples ou de chrome-nickel additionnés ou non des additifs PEG, PVP ou DSS. D'abord, nous avons étudié le comportement individuelle (de chaque constituant du bain) et le comportement du mélange (deux, trois constituants et plus) y compris les électrolytes supports, les agents complexants, les tampons, les précurseurs et les additifs organiques du bain, vis-à-vis le substrat utilisé et quelles sont les éventuelles réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler à la surface de l'électrode. Ensuite, on a étudié l'effet des additifs organiques sur les bains de chrome simples ou de chrome-nickel.

IV.2. Etude de l'effet des additifs PVP, PEG ou DSS sur les propriétés physico-chimiques des codépôts de chrome

IV.2.1. Compositions des bains utilisés pour les codépôts Cr-Ni

Les différents constituants des bains à base des ions de Cr (III) et des ions de Ni (II) à différentes concentrations additionnés ou non d'additifs utilisés pour la préparation des codépôts de Cr-Ni sont présentés de le Tableau IV.1. Les codépôts de Cr-Ni sont effectués avec le même montage utilisé pour le dépôt du chrome simple (Fig. II.3, section II.3.1.2).

Le bain utilisé pour l'obtention des codépôts Cr-Ni est constitué du bain utilisé pour les dépôts de chrome simple additionné de NiCl_2 et un additif parmi les trois additifs utilisés ; en l'occurrence PVP, PEG ou DSS.

Nous avons utilisé trois différentes concentrations en NiCl_2 dans les bains de chrome-nickel en l'occurrence : 0,1 M, 0,2 M et 0,4 M [1-3]. Concernant les concentrations des additifs utilisées, nous avons gardé les mêmes concentrations utilisées par les bains de chrome simple (Section III.2.4, Chapitre III): $[\text{PVP}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{PEG}] = 10 \text{ g.L}^{-1}$ et $[\text{DSS}] = 0,2 \text{ g.L}^{-1}$.

Tableau IV.1 : Constituants des bains utilisés pour les codépôts Cr-Ni avec et sans additifs

Bain	Constituants des bains Cr-Ni						
	Bain de Cr*	NiCl ₂			PVP 2 g.L ⁻¹	PEG 10 g.L ⁻¹	DSS 0,2 g.L ⁻¹
		0,1 M	0,2 M	0,4M			
Cr-Ni sans additif	×	×					
	×		×				
	×			×			
Cr-Ni avec additif	×	×			×		
	×	×				×	
	×	×					×
	×		×		×		
	×		×			×	
	×		×				×
	×			×	×		
	×			×		×	
	×			×			×

* Ce bain contient la même composition du bain 1 utilisé dans la préparation des dépôts de chrome simple (Tableau II.2, section II.2.2.1). Il est composé de : CrCl₃ 6 H₂O 0,8 M + H₃BO₃ 0,5 M + HCOOH 0,5 M + NaCl 0,5 M + NH₄Cl 0,5 M + (NH₂)₂CO 0,75 M.

IV.2.2. Tests préliminaires pour la fixation des paramètres de codéposition de Cr-Ni

Afin de fixer les paramètres de codéposition de Cr-Ni, nous avons fait plusieurs tests de dépôts sur les bains mentionnés ci-dessous (Tableau IV.2). Nous nous sommes intéressés aux effets de pH, température et densité de courant. Dans ces tests nous avons fixé le temps d'électrolyse à 5 minutes. Dans les tests 1÷4, nous avons utilisé les mêmes valeurs de pH, température et densité de courant que celles utilisés dans la préparation des dépôts de chrome simple avec et sans additifs (Tableau III.6, section III.4, Chapitre III). Cependant les dépôts de Cr-Ni obtenus, possèdent des qualités moyennes. Afin d'améliorer la qualité des dépôts nous avons procédé à des modifications aux valeurs de pH, température et densité de courant sur la base des travaux de la littérature [4–7]. Les tests 5÷28 ont été effectués avec de nouvelles conditions de déposition. L'examen de la qualité des dépôts obtenus avec ces différents tests, a montré que les meilleurs codépôts sont obtenus dans les conditions de pH =1, température =30 °C et de densité de courant = 0,2 A.cm⁻². Dans la suite de ce travail nous avons utilisé ce triplet (pH, Température et densité de courant)=(1 ; 30 °C ; 0,2 A/cm²) dans toutes les expériences concernant les bains de chrome-nickel.

Tableau IV.2: Essais préliminaires pour la fixation des paramètres de codéposition Cr-Ni.

N° d'essai	Bain	Conditions d'électrolyse			Temps d'électrolyse, min
		pH du bain	Température, °C	Densité de courant, A.cm ⁻²	
1	Cr+Ni	1,4	30	0,3	5
2	Cr+Ni+PVP	2,12	45	0,3	
3	Cr+Ni+PEG	1,4	30	0,3	
4	Cr+Ni+DSS	1,9	45	0,3	
5	Cr+Ni	0,5	30	0,3	
6	Cr+Ni+PVP				
7	Cr+Ni+PEG				
8	Cr+Ni+DSS				
9	Cr+Ni	0,5	45	0,3	
10	Cr+Ni+PVP				
11	Cr+Ni+PEG				
12	Cr+Ni+DSS				
13	Cr+Ni	0,5	30	0,2	
14	Cr+Ni+PVP				
15	Cr+Ni+PEG				
16	Cr+Ni+DSS				
17	Cr+Ni	1	30	0,3	
18	Cr+Ni+PVP				
19	Cr+Ni+PEG				
20	Cr+Ni+DSS				
21	Cr+Ni	1	45	0,3	
22	Cr+Ni+PVP				
23	Cr+Ni+PEG				
24	Cr+Ni+DSS				
25	Cr+Ni	1	30	0,2	
26	Cr+Ni+PVP				
27	Cr+Ni+PEG				
28	Cr+Ni+DSS				

IV.2.3. Effet des additifs sur les propriétés physico-chimiques de codépôts de Cr-Ni

Pour étudier l'effet des additifs PEG, PVP ou DSS sur les propriétés physico-chimiques des codépôts de Cr-Ni, il est judicieux de comparer leurs effets sur les propriétés dépôts de chrome simples. Les dépôts de Cr-Ni sont préparés avec les conditions de fonctionnement des bains de chrome-nickel définies ci-dessus (pH =1, température =30 °C et densité de courant = 0,2 A.cm⁻²). Les dépôts de chrome simples sont préparés avec les mêmes conditions de pH et de température (Tableau IV.3) des bains utilisés dans la préparation des dépôts de chrome simples qui a été réalisé dans le troisième chapitre (Tableau III.6, section III.4). Cependant nous avons appliqué les mêmes valeurs de densité de

courant et de temps d'électrolyse (Tableau IV.3) utilisés dans la préparation des codépôts Cr-Ni.

Tableau IV.3 : Conditions d'électrolyse pour les bains de chrome simples

N° d'essai	Bain	Conditions d'électrolyse			Temps d'électrolyse, min
		pH du bain	Température, °C	Densité de courant, A.cm ⁻²	
1	Cr	1,4	30	0,2	5
2	Cr+ PVP	2,12	45		
3	Cr +PEG	1,4	30		
4	Cr +DSS	1,9	45		

Les dépôts de chrome simples ou de Cr-Ni, ont été caractérisés afin d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques (Masse surfacique, rugosité arithmétique (Ra), densité de courant de corrosion (i_{corr})) ainsi que l'aspect visuel de leurs surfaces. Les résultats de caractérisations des dépôts de chrome simples ou de Cr-Ni sont présentés dans le Tableau IV.4.

Pour la caractérisation visuelle de l'aspect des dépôts de chrome simple ou de Cr-Ni, nous avons choisi la nomenclature suivante :

- Aspect A est attribuée à un dépôt brillant et couvrant toute la surface.
- Aspect B est attribuée à un dépôt brillant et couvrant toute la surface avec des brûlures sur les bords.
- Aspect C est attribuée à un dépôt mat et couvrant toute la surface avec des brûlures sur les bords.

Il ressort des résultats obtenus que l'ajout des additifs au bain du chrome simple améliore la résistance à la corrosion des dépôts de chrome. Cependant leur addition au bain chrome-nickel augmente la masse surfacique et la rugosité. L'ajout des ions nickel aux bains de chrome, améliore toutes les propriétés physico-chimiques étudiées ainsi que l'aspect visuel surtout à des concentrations faibles en nickel (0,1 et 0,2 M).

L'ajout de PVP dans les bains de chrome ou de chrome-nickel présente un effet inhibiteur sur la réaction de réduction de chrome et chrome-nickel par rapport au DSS et PEG.

Nous constatons que les densités de courant de corrosion des dépôts de Cr ou de Cr-Ni obtenus en présence des additifs sont légèrement améliorées par rapport à celles des dépôts obtenus sans additifs. Les résultats des dépôts obtenus indiquent également que la présence des additifs n'améliore pas l'aspect des dépôts de Cr-Ni.

Il ressort de ces observations que les propriétés des dépôts de chrome peuvent être améliorées soit par l'addition des additifs soit par l'ajout des ions de nickel à des concentrations faibles (0.1–0.2 M). La co-addition du nickel et additifs n'apporte pas des améliorations aux propriétés physico-chimiques des dépôts.

Tableau IV.4 : Résultats d'examen d'évaluation des dépôts de Cr-Ni.

[Ni ²⁺]	Bain	Propriétés des codépôts de Cr-Ni					
		Masse (m) [g]	S [cm ²]	m/S [g/cm ²]	Ra [μm]	i _{corr} [μA/cm ²]	Aspect
0 M	Cr	0,0028	0,992	0,0028	0,183	-8,097	B
	Cr+PEG	0,0027	0,93	0,0029	0,202	-6,059	B
	Cr+DSS	0,0025	0,957	0,0026	0,216	-6,946	B
	Cr+PVP	0,0014	0,955	0,0015	0,189	-5,5945	B
0,1 M	Cr+Ni	0,0013	1,147	0,0011	0,158	-5,24	A
0,2 M		0,0023	0,989	0,0023	0,132	-6,34	A
0,4 M		0,0029	1,169	0,0024	0,247	-4,254	C
0,1 M	Cr-Ni+PEG	0,0025	1,032	0,0024	0,131	-5,409	B
	Cr-Ni+DSS	0,003	0,950	0,0032	0,219	-2,191	B
	Cr-Ni+PVP	0,0029	0,918	0,0032	0,327	-4,452	C
0,2 M	Cr-Ni+PEG	0,0039	0,931	0,0042	0,426	-4,575	B
	Cr-Ni+DSS	0,0032	1,059	0,0030	0,137	-2,591	B
	Cr-Ni+PVP	0,0019	1,024	0,0018	0,234	-5,929	C
0,4 M	Cr-Ni+PEG	0,0034	0,974	0,0035	0,366	-3,544	B
	Cr-Ni+DSS	0,0032	0,985	0,0032	0,429	-5,267	C
	Cr-Ni+PVP	0,0029	1,051	0,0028	0,356	-5,216	B

IV.3. Etude voltampérométrique des bains de chrome simple et des bains de chrome-nickel

IV.3.1. Composition des bains utilisés dans l'étude par voltampérométrie cyclique

Les bains chrome et chrome nickel sont des bains composés de plusieurs constituants. Dans cette étude voltampérométrique nous avons étudié le comportement électrochimique de chaque constituant isolé ainsi que le comportement de différents mélanges de constituants. Il y a des mélanges relatifs à l'électrolyte de base, d'autres aux bains de chrome simple et

enfin des mélanges relatifs aux bains de chrome-nickel. Les différents bains étudiés sont présentés dans le Tableau IV.5.

IV.3.2. Etude du comportement électrochimique de l'électrolyte de base

Les bains de chrome simple ou de chrome nickel, renferment les mêmes constituants de base : chlorure de sodium (NaCl), chlorure d'ammonium (NH₄Cl), acide borique (H₃BO₃), acide formique (HCOOH) et l'urée ((NH₂)₂CO). Nous avons d'abord étudié le comportement électrochimique de chacun de ces constituants seul. Ensuite nous avons étudié différents mélanges de ces constituants.

IV.3.2.1. Comportement de chacun des constituants de l'électrolyte de base

Les voltampérogrammes caractéristiques des comportements électrochimiques des solutions aqueuses d'NaCl, NH₄Cl, H₃BO₃, HCOOH et (NH₂)₂CO sur un substrat en cuivre dans le domaine de potentiel de -1,2 à 0 V sont présentés dans la Figure IV.1.

Les voltammogrammes obtenus montrent que lors du balayage allé, on enregistre un courant négligeable pour NaCl, H₃BO₃ et (NH₂)₂CO. Cependant un courant cathodique faible commence à -0,6 V en présence de HCOOH et à -0,9 V en présence de NH₄Cl. Le balayage retour est caractérisé par l'oxydation de l'électrode de cuivre aux alentours de 0 V.

Tableau IV.5 : Différentes compositions des bains utilisés pour la voltampérométrie cyclique

N° du Bain	pH du bain*	Constituants des bains de chrome simples et de chrome nickel																			
		NaCl	NH ₄ Cl	H ₃ BO ₃	HCOOH	(NH ₂) ₂ CO	CCl ₄	PVP	PEG	DSS	NiCl ₂										
											0,1 M	0,2 M	0,4M								
Electrolyte de base	1	6,19	×																		
	2	5,26		×																	
	3	4,27			×																
	4	1,89				×															
	5	7,46					×														
	6	4,97	×	×																	
	7	3,91	×	×	×																
	8	1,61	×	×	×	×															
	9	4,77	×	×	×	×	×														
	10	1,82				×	×														
11	2,12	×	×	×	×	×															
Bains de chrome simple	12	0,91						×													
	13	0,15	×	×	×	×	×	×													
	14	6,66							×												
	15	6,4								×											
	16	6,5									×										
	17	0,24	×	×	×	×	×	×	×												
	18	0,09	×	×	×	×	×	×		×											
	19	0,28	×	×	×	×	×	×			×										
Bains de Cr-Ni	20	4,51											×								
	21	5,64												×							
	22	5,68																		×	
	23	0,18	×	×	×	×	×	×					×								
	24	0,14	×	×	×	×	×	×							×						
	25	0,05	×	×	×	×	×	×													×
	26	0,24	×	×	×	×	×	×	×				×								
	27	0,16	×	×	×	×	×	×	×						×						
	28	0,04	×	×	×	×	×	×	×												×
	29	0,06	×	×	×	×	×	×		×			×								
	30	0,03	×	×	×	×	×	×			×					×					
	31	0,01	×	×	×	×	×	×			×										×
	32	0,25	×	×	×	×	×	×				×		×							
	33	0,17	×	×	×	×	×	×				×				×					
	34	0,08	×	×	×	×	×	×					×								×

* : Valeur du pH du bain avant ajustement

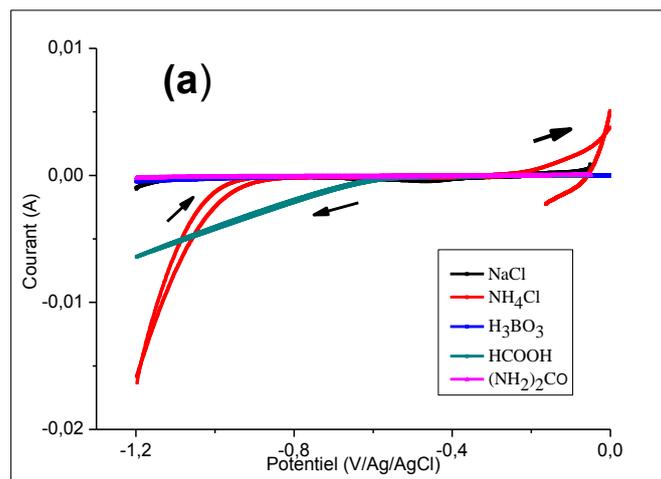


Figure IV.1: Voltampérommes cycliques obtenus sur des substrats en cuivre avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} dans les solutions aqueuses de NaCl 0,5 M, NH_4Cl 0,5 M, H_3BO_3 0,5 M, HCOOH 0,5 M et $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 0,5 M. Température de la solution est 30°C .

IV.3.2.2. Comportement du mélange de constituants de l'électrolyte de base

Les voltammogrammes relatives aux comportements de différents mélanges de constituants de l'électrolyte de base sont présentés dans la Figure IV.2. On constate que l'effet synergétique le plus prononcé est celui relatif à la présence simultanée de NH_4Cl et HCOOH. Par ailleurs, la présence de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ engendre un effet inhibiteur. Ces résultats corroborent avec ceux enregistrés dans les constituants simples (section IV.3.2.1).

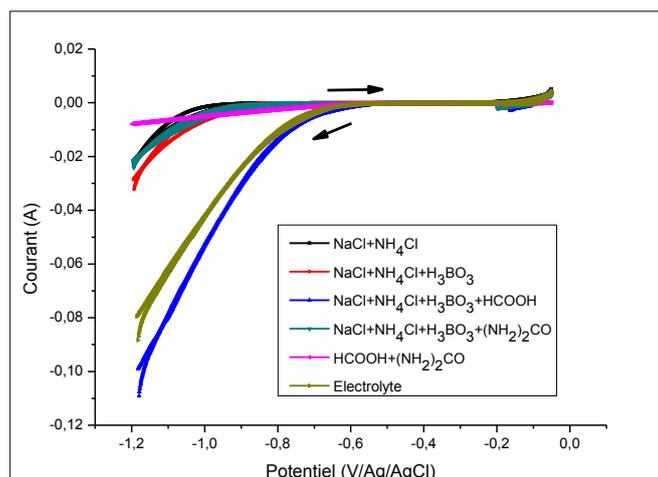


Figure IV.2: Voltampérommes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre dans différents mélanges de constituants de l'électrolyte de base. Balayage de potentiel : -1,2 à -0,05 V. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} . Température = 30°C .

IV.3.3. Etude du Comportement électrochimique du bain de chrome simple

IV.3.3.1. Comportement du bain de chrome sans additifs

Les voltammogrammes illustrés dans la Figure IV.3 présentent le comportement électrochimique des solutions de chlorure de chrome 0.8 M sans et avec l'électrolyte de base. Le mélange de chlorure de chrome et électrolyte de base est ajusté à un pH =1,4.

Lors du balayage allé, un courant cathodique commence à partir de -0,5 V qui donne un pic à -0,7 V. Ce pic est relatif à la réduction des ions de chrome trivalent. Le courant enregistré au-delà du pic représente la réduction simultanée des ions de chrome et de protons. Pendant le balayage retour, un courant anodique apparaît à partir de -0,5 V suivi d'un pic à -0,3 V relatif à l'oxydation du chrome métal déposé lors de balayage aller.

L'addition de l'électrolyte de base à la solution de CrCl_3 fait apparaître un courant cathodique élevé. Ceci est probablement lié à la présence de NH_4Cl et HCOOH . L'absence du pic cathodique est due à l'interférence de la réduction du chrome trivalent et la réaction compétitive d'évolution de l'hydrogène [8].

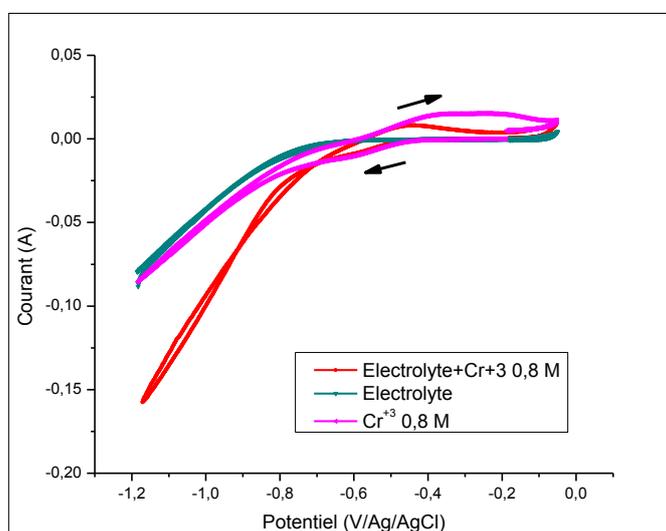


Figure IV.3: Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre dans l'électrolyte de base, CrCl_3 0,8 M et leur mélange. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , pH = 1,4 et T = 30°C .

IV.3.3.2. Comportement électrochimique du bain de chrome avec additifs

Avant d'étudier le comportement électrochimique des solutions de chlorure de chrome 0.8 M en présence des additifs (PVP, PEG et DSS), nous avons d'abord enregistré les voltampérogrammes des solutions de PVP, PEG et DSS (Fig. IV.4a). Bien que les courbes montrent des variations de courant avec la présence parfois des pics, les valeurs de courants enregistrés sont très faibles ce qui indique que l'activité électrochimique de ces additifs est très faible. Les voltampérogrammes relatifs aux mélanges de CrCl_3 avec les additifs sont présentés sur la Fig. IV.4b. On constate une diminution des courants cathodiques ce qui indique un effet inhibiteur des additifs. Cet effet est dû probablement à l'adsorption des additifs aux sites actifs de l'électrode [8]. L'inhibition est plus marquée en présence de DSS.

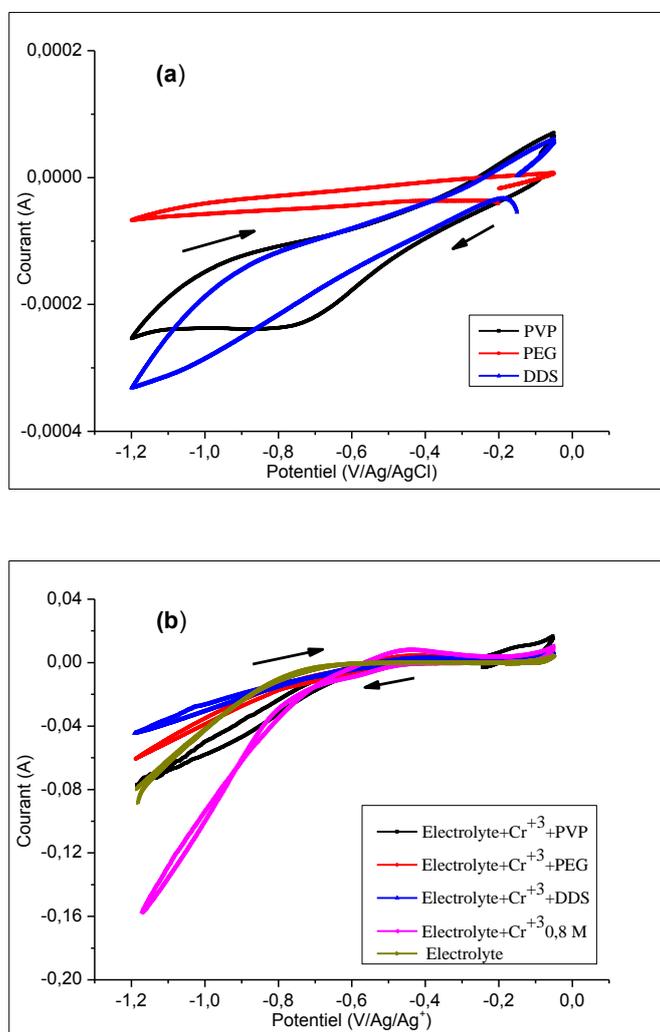


Figure IV.4: Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre dans les solutions des additifs (PVP, PEG et DSS), l'électrolyte de base et les mélanges de CrCl_3 0,8 M avec les additifs. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , pH = 1,4 et T = 30°C .

IV.3.4. Etude du Comportement électrochimique du bain de chrome-nickel

IV.3.4.1. Comportement des bains de nickel et de chrome-nickel sans additifs

Les voltampérogrammes caractéristiques à l'oxydoréduction des solutions de NiCl_2 sont présentés dans la Figure IV.5-a. Ils montrent la présence de deux pics cathodiques suivis par le dégagement d'hydrogène. Les deux pics indiquent que la réduction des ions nickel s'effectue en deux étapes [9]. Le pic anodique observé à -0.25 V peut être attribué à l'oxydation du nickel métallique formé lors du balayage allé.

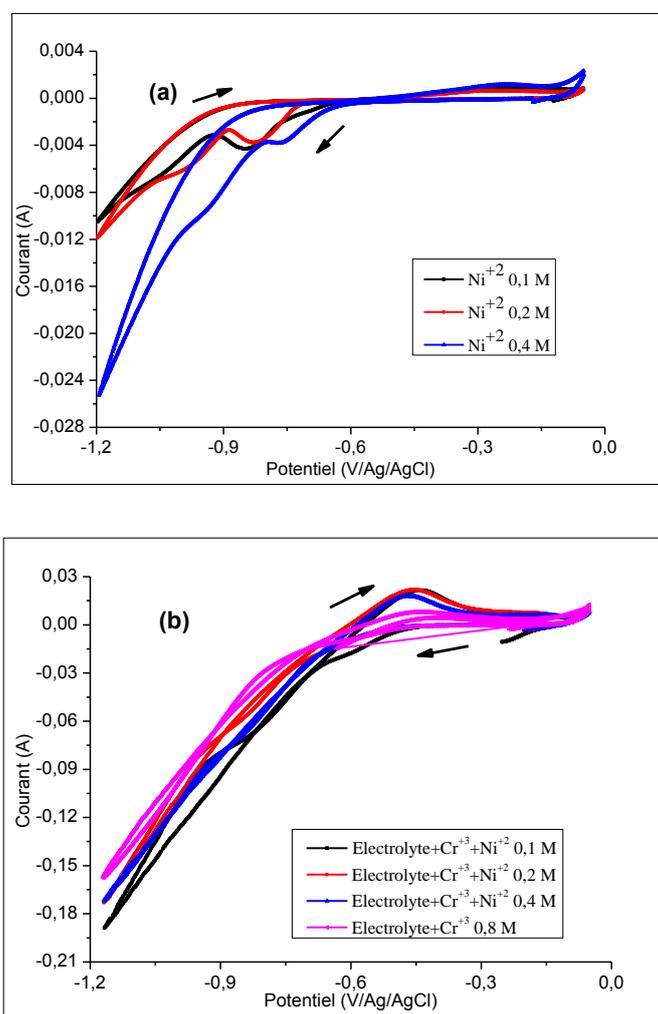


Figure IV.5: Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre dans les solutions de nickel (a) et bains chrome-nickel (b). Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , $T = 30^\circ\text{C}$.

Dans le cas des mélanges des solutions de chrome et de nickel (Figure IV.5-b), on remarque que l'effet de la concentration des ions nickel n'est pas marquant. Cependant l'ajout du nickel fait apparaître de façon plus claire le pic d'oxydation de chrome.

IV.3.4.2. Comportement électrochimique du bain de chrome-nickel avec additifs

Afin d'étudier l'effet de la concentration du nickel, nous avons enregistré les voltampérogrammes relatives aux comportements des bains chrome-nickel en fonction de la concentration du nickel avec les différents additifs (Fig. IV.6). Dans la même Figure nous avons également présenté les voltampérogrammes des bains de chrome afin de comparer les effets des additifs sur les deux bains chrome et chrome-nickel.

On remarque que dans les deux bains, l'ajout des additifs est accompagné toujours par une diminution du courant cathodique sauf dans le cas du DSS en présence de Ni^{2+} aux concentrations 0,2 et 0,4 M.

Nous observons également que l'ajout des ions nickel conduit à l'augmentation du courant cathodique à l'exception avec le PVP à $[\text{Ni}^{2+}] = 0.2$ M. Cette variation du courant en présence de nickel est faible avec le PVP, moyenne avec le PEG et forte avec le DSS. L'effet synergétique élevée due à la présence du DSS et Ni^{2+} explique l'exception mentionnée dans le paragraphe précédent.

L'analyse de la partie anodique des voltampérogrammes montre que l'ajout de Ni^{2+} aux concentrations 0,2 et 0,4 M en présence de DSS donne les courants des pics anodiques les plus élevés. Ceci confirme que le DSS en présence de Ni^{2+} joue plutôt un rôle d'accélérateur et non pas un rôle d'inhibiteur.

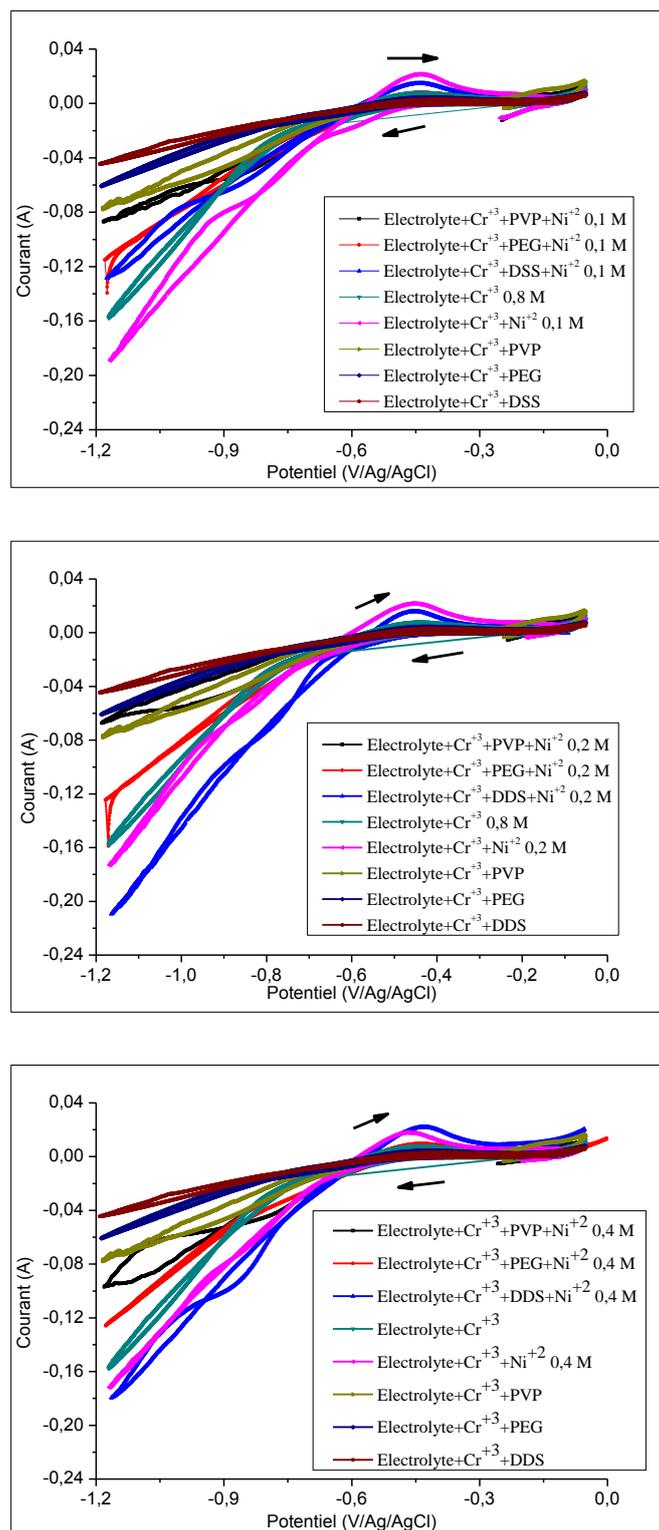


Figure IV.6: Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats de cuivre, dans différents bains de chrome et chrome-nickel sans et avec additifs. (a) [Ni²⁺]=0,1 M, (b) [Ni²⁺]= 0,2 M, (c) [Ni²⁺]= 0,4 M. Vitesse de balayage=50 mV s⁻¹, T=30°C.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que les propriétés des dépôts de chrome peuvent être améliorées soit par l'addition des additifs soit par l'ajout des ions de nickel à des concentrations faibles (0.1 et 0.2 M). La co-addition du nickel et additifs n'apporte pas des améliorations aux propriétés physicochimique des dépôts

L'étude voltampérométrique a montré que l'addition de l'électrolyte de base à la solution de CrCl_3 fait apparaître un courant cathodique élevé. Ceci est probablement lié à la présence de NH_4Cl et HCOOH . L'ajout des additifs fait diminuer le courant cathodique ce qui indique un effet inhibiteur des additifs.

Dans le cas des mélanges des solutions de chrome et de nickel, nous avons constaté que l'effet de la concentration des ions nickel n'est pas marquant. Cependant l'ajout du nickel fait apparaitre de façon plus claire le pic d'oxydation de chrome. L'ajout des additifs aux bains chrome nickel est accompagné également par une diminution du courant cathodique sauf dans le cas du DSS en présence de Ni^{2+} aux concentrations 0,2 et 0,4 M.

L'analyse de la partie anodique des voltampérogrammes montre que l'ajout de Ni^{2+} aux concentrations 0,2 et 0,4 M en présence de DSS donne les courants des pics anodiques les plus élevés. Ceci confirme que le DSS en présence de Ni^{2+} joue plutôt un rôle d'accélérateur et non pas un rôle d'inhibiteur.

IV.5. Références bibliographiques

- [1]. Etmnanfar, M. R., & Sohi, M. H. (2012). Corrosion resistance of multilayer coatings of nanolayered Cr/Ni electrodeposited from Cr (III)–Ni (II) bath. *Thin Solid Films*, 520(16), 5322-5327.
- [2]. Huang, C. A., Chang, J. H., Chen, C. Y., Liao, K. Y., & Mayer, J. (2013). Microstructure and electrochemical corrosion behavior of Cr–Ni–Fe alloy deposits electroplated in the presence of trivalent Cr ions. *Thin Solid Films*, 544, 69-73.
- [3]. Huang, C. A., & Chen, C. Y. (2009). Hardness variation and annealing behavior of a Cr–Ni multilayer electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 203(20-21), 3320-3324.
- [4]. Huang, C. A., Lin, C. K., & Chen, C. Y. (2009). Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 203(24), 3686-3691.
- [5]. Adelkhani, H., & Arshadi, M. R. (2009). Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 234-237.
- [6]. Kang, J. C., Lalvani, S. B., & Melendres, C. A. (1995). Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys. *Journal of applied electrochemistry*, 25(4), 376-383.
- [7]. Huang, C. A., Chen, C. Y., Hsu, C. C., & Lin, C. S. (2007). Characterization of Cr–Ni multilayers electroplated from a chromium (III)–nickel (II) bath using pulse current. *Scripta Materialia*, 57(1), 61-64.
- [8]. Joo-Yul, L. E. E., Man, K. I. M., & Sik-Chol, K. W. O. N. (2009). Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(4), 819-823.
- [9]. Ayoub, H. (2011). *Caractérisation électrochimique de matériaux d'électrodes d'un dispositif capteur pour le diagnostic clinique du dysfonctionnement sudomoteur*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Paris, France.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, une conception factorielle à deux niveaux a été utilisée pour la modélisation statistique et l'optimisation de l'électrodéposition du chrome à partir de bains de chlorure de chrome trivalent. L'effet des facteurs et leurs interactions sur l'épaisseur, la rugosité et la densité du courant de corrosion des dépôts de chrome ont été explorés. Les résultats statistiques ont révélé que tous les modèles de réponse sont significatifs, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 94%.

Il a été trouvé que la densité de courant est le facteur qui contribue le plus, principalement en épaisseur et en rugosité. Cependant dans la densité du courant de corrosion, la concentration en additif prédomine en présence de PEG et de PVP. La contribution du facteur pH est très variée, tandis que celle de la température est très faible voire négligeable. La contribution des facteurs est plus importante sur la propriété liée au volume de dépôt, c'est-à-dire l'épaisseur, tandis que la contribution des interactions des facteurs est plus importante sur les propriétés de surface des dépôts, c'est-à-dire la rugosité et la densité du courant de corrosion.

L'étude des effets principaux a montré que les facteurs pH et densité de courant ont un effet sur toutes les réponses. La température n'a un effet significatif sur la rugosité qu'en présence de DSS. Le facteur concentration de l'additif n'a pas d'effet ou un effet négatif sur l'épaisseur et la rugosité, mais il a un effet positif sur la densité de courant de corrosion en présence de PVP et de PEG, contrairement à la présence de DSS.

L'interaction du pH avec la densité de courant et l'interaction de la température avec la densité de courant ont les effets les plus importants sur les réponses étudiées. La densité de courant est le facteur qui participe à la majorité des interactions effectives.

Les résultats de l'optimisation ont révélé que les ajouts de PVP et de DSS ne conviennent pas aux processus techniques et décoratifs, respectivement. Les évaluations techniques, économiques et environnementales montrent que le PEG est le meilleur additif à la fois dans l'évaluation technique et dans l'évaluation globale. Le PEG peut donner des dépôts dont les épaisseurs, la rugosité et la densité de courant de corrosion sont les meilleurs dans les processus techniques ou décoratifs. Le DSS peut remplacer le PEG dans les processus techniques en raison de son faible coût, tandis que le PVP peut se substituer au PEG dans les processus décoratifs en raison de sa toxicité moindre. Dans les deux cas, les

propriétés techniques des dépôts sont inférieures à celles qui pourraient être obtenues avec le PEG.

Les résultats d'évaluation des dépôts de Cr ou de Cr-Ni obtenus montrent que l'ajout des additifs au bain du chrome simple ou de chrome-nickel, améliore la résistance à la corrosion des dépôts et codépôts de chrome par rapport à celles obtenus sans additifs surtout à des concentrations faibles en Ni.

L'étude voltampérométrique a montré que l'addition de l'électrolyte de base à la solution de CrCl_3 fait apparaître un courant cathodique élevé. Ceci est probablement lié à la présence de NH_4Cl et HCOOH . L'ajout des additifs fait diminuer le courant cathodique ce qui indique un effet inhibiteur des additifs. Dans le cas des mélanges des solutions de chrome et de nickel, nous avons constaté que l'effet de la concentration des ions nickel n'est pas marquant. Cependant l'ajout du nickel fait apparaître de façon plus claire le pic d'oxydation de chrome. L'ajout des additifs aux bains chrome nickel est accompagné également par une diminution du courant cathodique sauf dans le cas du DSS en présence de Ni^{2+} aux concentrations 0,2 et 0,4 M. Ceci indique que le DSS en présence de Ni^{2+} joue plutôt un rôle d'accélérateur et non pas un rôle d'inhibiteur.

En perspective, il serait intéressant de poursuivre l'étude expérimentale par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi, les mécanismes de déposition de chrome pourront être mis en évidence.

Production scientifique

Publications internationales

1. Effects of PEG, PVP and SDS on the Properties of Chromium Coatings Prepared from Trivalent Chromium Chloride Baths Using Experimental Design and Multi-Response Optimisation.

T. DERABLA, A. M. AFFOUNE and M. L. CHELAGHMIA

Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 55(2019)304-316

Communications Nationales

1. Effet des paramètres d'électrolyse sur la dureté des dépôts de chrome issus du bain de chrome trivalent

T. DERABLA, A. M. AFFOUNE et A. CHERAITIA

Deuxièmes Journées Nationales de Chimie d'Annaba (JNCA 2013) 09-11 avril 2013

Communications locales

1. Effet des paramètres d'électrolyses sur la couche des dépôts de chrome issu du bain de chrome trivalent

T. DERABLA et A. M. AFFOUNE

3^{ème} Journée thésards du 17 Avril 2013, Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Université 8 Mai 1945 Guelma

2. Electrodeposition et optimisation des paramètres d'électrolyses sur les dépôts de chrome issu du bain de chrome trivalent par utilisation du plan d'expérience

T. DERABLA et A. M. AFFOUNE

4^{ème} Journées Thésards du 15 Avril 2014, Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Université 8 Mai 1945 Guelma

Effects of PEG, PVP and SDS on the Properties of Chromium Coatings Prepared from Trivalent Chromium Chloride Baths Using Experimental Design and Multi-Response Optimisation

T. Derabla^a, A. M. Affoune^{a, *, **}, and M. L. Chelaghmia^a

^aLaboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Guelma, 24000 Algérie

*e-mail: affoune2@yahoo.fr

**e-mail: affoune.abedmohamed@univ-guelma.dz

Received March 5, 2018; revised June 22, 2018; accepted June 25, 2018

Abstract—The effects of three organic additives polyethylene glycol (PEG), sodium dodecyl sulphate (SDS), and polyvinylpyrrolidone (PVP), on the electrodeposition of chromium from trivalent chromium chloride baths were investigated. The experiments were performed based on a two-level factorial design. The effects of electrolysis parameters: pH, temperature, and current density, as well as the concentrations of the three additives, on the thickness, roughness, and corrosion current density of the chromium deposited layers were analysed. Statistical results revealed that all response models are significant. It was found that the contributions of factors in thickness and interactions in roughness and the corrosion current density are more important. The main and interaction effect studies showed that pH and current density have significant effects on all of the responses, whereas the additive concentration only has an effect on the corrosion current density, especially in the presence of PVP and PEG. The interactions of pH with the current density and the temperature with current density have the most important effects on all responses. Optimisation and technical, economic, and environmental investigations revealed that PEG is the most suitable additive for usage in technical and decorative processes. PVP and SDS could substitute PEG for decorative and technical processes, respectively.

Keywords: electrodeposition, trivalent chromium, organic additives, experimental design, chromium coatings, roughness, corrosion resistance, thickness

DOI: 10.3103/S1068375519030062

1. INTRODUCTION

The chromium electrodeposition process is used in various engineering applications and daily life. It can be applied in aerospace, automotive, electronic industries, etc. [1, 2]. Chromium coatings are not hazardous, but electrolytic baths, using hexavalent chromium species are highly hazardous [3, 4] and very toxic [5]. To this end, the USA, the European Union, China and Japan have limited the use of these electrolytes in industry [6].

In this context, several research works have been carried out to replace hexavalent chromium substances with less toxic alternatives. One of the alternatives adopted consists of using trivalent chromium electrolytes based on chlorides [7–9], sulphates [10–14], chloride–sulphate mixtures [15] or methanesulphonate [16]. Another alternative is the co-deposition of chromium with other metals, especially nickel and iron [17–19]. However, trivalent chromium electrolytes lead to chromium deposits suffering from limitations of thickness, lower than 10 μm [20], the presence

of microcracks [21, 22], less glossy appearance or dark deposits [23].

Many studies have addressed these problems. Treatment of chromium deposits by annealing [2, 24, 25] or deposition of chromium by pulsed current may improve microhardness [26, 27], corrosion resistance [15, 28, 29] and decrease hydrogen evolution and microcracks [19, 30]. Optimisation of operating conditions ameliorates the appearance of deposits and reduces microcracks [31–33]. The addition of appropriate organic additives [8, 11, 13, 27] and complexing agents [12, 34] could enhance the quality of chromium deposits.

Sodium dodecyl sulphate (SDS) is widely used as an additive in chromium electrodeposition, but very few studies have been reported on the use of polyethylene glycol (PEG) in chloride baths [8]. However, to the best of our knowledge, there are no reports on the effect of polyvinylpyrrolidone (PVP) in chloride chromium plating baths. In this study, experimental design has been used to investigate the effects of these three additives on the properties of chromium deposits obtained from chromium chloride plating baths. For

Table 1. Trivalent chromium bath compositions used for chromium electrodeposition

Substance	Concentration	Bath no. 1	Bath no. 2	Bath no. 3	Bath no. 4
CrCl ₃ · 6H ₂ O	0.8 M	✓	✓	✓	✓
H ₃ BO ₃	0.5 M	✓	✓	✓	✓
NH ₄ Cl	0.5 M	✓	✓	✓	✓
NaCl	0.5 M	✓	✓	✓	✓
HCOOH	0.5 M	✓	✓	✓	✓
(NH ₂) ₂ CO	0.75 M	✓	✓	✓	✓
PEG	0–10 g L ⁻¹	×	✓	×	×
SDS	0–0.2 g L ⁻¹	×	×	✓	×
PVP	0–2 g L ⁻¹	×	×	×	✓

this purpose, a two-level factorial design was used to study the effect of the pH, the temperature, the current density, and the concentration of additives (PEG, PVP and SDS), and their interactions, on the thickness, roughness and the corrosion current density of the chromium electrodeposits. Optimisation of electrodeposition parameters were then determined. In addition, technical, economic and environmental investigations were carried out.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Bath Composition and Electrodes

The compositions of electrolytic baths used for trivalent chromium plating are shown in Table 1. All electrolytic solutions were prepared from reagents with chemical-grade purities purchased from Fluka, Merck and Sigma-Aldrich, using distilled water as solvent. The chromium deposition was performed in a single-compartment cell on a plate of copper as cathode with an area of 1 cm² and a platinum wire as anode. Prior to electrodeposition of chromium, the copper plate was polished with abrasive papers of different grit sizes (nos. 800, 1200, and 2400), and then soaked in a solution comprising one volume of HCl 37% and one volume of distilled water for 10 s. The copper plates were subsequently cleaned with distilled water and detergent, and then degreased with acetone in an ultrasonic bath for 4 min and finally rinsed with distilled water and dried in air.

2.2. Thickness, Roughness and Corrosion Test Measurements

The thickness e (μm) of the chromium layer was calculated using the weight difference method based on the measurement of the mass of the electrode before and after deposition Δm (g), according to the following formula [35]:

$$e = \frac{\Delta m \times 10^4}{S\rho}, \quad (1)$$

where S is the electrode surface area (cm²) and ρ is the chromium density (7.2 g cm⁻³).

The deposit roughness (R_a) was measured by a Mitutoyo Surface Roughness Tester, model SJ 201. The average roughness value was taken from three different measurements. The corrosion tests were carried out on chromium deposits in a typical three-electrode cell containing 3.5% NaCl solution. The samples were previously placed in this solution for 1 h at room temperature. The cell was connected to a Princeton Applied Research Potentiostat-Galvanostat, model VersaSTAT3, driven by VersaStudio software. The deposited chromium samples were used as working electrode, the platinum wire as counter-electrode, and Ag/AgCl as reference electrode. These tests were carried out at room temperature with a scan rate of 5 mV s⁻¹. The potentiodynamic polarization curves (i vs. E) were recorded in the potential range between -0.6 and 0.1 V vs. Ag/AgCl. The values of corrosion current densities (i_{corr}) were determined from the intercept of the Tafel plots of anodic and cathodic polarization curves in the $\log i$ vs. E coordinates. This procedure was performed using the VersaStudio software.

2.3. Experimental Design

Based on earlier research works [4, 33, 36, 37] and our preliminary experimental tests, the variables taken into account for the chromium electrodeposition involved the following factors: the pH, the temperature, the current density, and the additive concentration. The study of the effect of these factors was done using a two-level factorial design via “Design-Expert 8” version 8.0.6.1 (Stat-Ease Corporation) software. All factors, codes, and levels for the experimental design are indicated in Table 2. Four factors at two levels (2⁴) led to a number of 16 tests for each additive. The pH of the solutions was adjusted to the required value by adding NaOH or HCl solutions.

Table 2. Factors, codes and levels

Factor		Code of factor	Coded level	
			-1	+1
			Real level	
pH		A	1.4	2.2
Current density, A cm ⁻²		B	0.16	0.3
Temperature, °C		C	30	45
Concentration of additive, g L ⁻¹	PEG	D	0	10
	SDS		0	0.2
	PVP		0	2

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Statistical Study

3.1.1. Analysis of variance. The design matrix and experimental results for the thickness, roughness and corrosion current density responses are indicated in Table 3.

Table 4 shows the analysis of variance (ANOVA) including the model probability values (*p*-value model), the contribution (*C* %) of factors and their interactions and correlation coefficients (*R*² and *R*²-adjusted) of the responses. The regression equations for different responses obtained are listed in Table 5.

ANOVA results show that all response models have probability values less than 0.05 and correlation coefficients varying between 94 and 99%, which proves that all these models are significant.

The contribution (*C* %) of the factors is high in thickness. It is over 79%, whereas it is between 22 and 48% in roughness and the corrosion current density. However, the contribution (*C* %) of interactions of factors is small in thickness (8–20%), whereas it is important (51–77%) in roughness and the corrosion current density.

It can be seen from Table 4 that the current density is always significant, and it is the most dominant factor. The pH is also significant in all almost cases, but its contribution is generally weak. The concentration of additives is sometimes non-significant, and their contribution is important in the corrosion current density. The temperature is often non-significant, and its contribution is very low, even negligible. The interaction effects are almost negligible in thickness, but they are important in the corrosion current density and in roughness, but to a lesser degree. It can be deduced that factors have an important effect on the bulk, i.e., the thickness of the deposit, whereas interactions influence mainly the surface, i.e., the roughness and the corrosion current density of the deposit.

3.1.2. Main effects of factors. Figure 1 shows the significant effects of the pH (*A*), the current density (*B*), the temperature (*C*), and the additive concentra-

Table 3. Design matrix and experimental responses

Run no.	Coded factors and levels				Responses								
	A	B	C	D	thickness, μm			roughness, μm			corrosion current density, μA cm ⁻²		
					PEG	SDS	PVP	PEG	SDS	PVP	PEG	SDS	PVP
1	-1	-1	-1	-1	0.84	0.84	0.84	0.29	0.29	0.29	11.016	11.016	11.016
2	+1	-1	-1	-1	6.41	6.41	6.41	0.26	0.26	0.26	8.549	8.549	8.549
3	-1	+1	-1	-1	12.7	12.7	12.7	0.29	0.29	0.29	5.951	5.951	5.951
4	+1	+1	-1	-1	18.58	18.58	18.58	1.19	1.19	1.19	17.386	17.386	17.386
5	-1	-1	+1	-1	0.00	0.00	0.00	0.29	0.29	0.29	14.189	14.189	14.189
6	+1	-1	+1	-1	3.46	3.46	3.46	0.25	0.25	0.25	5.628	5.628	5.628
7	-1	+1	+1	-1	15.40	15.40	15.40	0.29	0.29	0.29	8.701	8.701	8.701
8	+1	+1	+1	-1	24.03	24.03	24.03	0.54	0.54	0.54	21.407	21.407	21.407
9	-1	-1	-1	+1	2.87	1.48	3.10	0.22	0.30	0.13	6.220	12.522	6.558
10	+1	-1	-1	+1	6.63	4.75	9.49	0.29	0.30	0.29	5.130	4.178	4.670
11	-1	+1	-1	+1	16.93	13.39	12.00	0.24	0.28	0.32	7.201	8.437	5.841
12	+1	+1	-1	+1	18.29	20.59	8.68	0.59	1.74	1.64	10.231	40.224	11.338
13	-1	-1	+1	+1	0.29	0.00	2.10	0.28	0.34	0.15	8.794	16.124	6.579
14	+1	-1	+1	+1	3.80	3.00	1.48	0.15	0.41	0.15	3.995	7.781	4.158
15	-1	+1	+1	+1	18.84	7.59	10.4	1.06	0.27	1.48	12.211	6.104	10.842
16	+1	+1	+1	+1	14.24	23.83	18.91	0.44	0.60	0.61	3.956	17.486	6.766

Table 4. ANOVA results for different responses

Responses		Thickness, μm			Roughness, μm			Corrosion current density, $\mu\text{A cm}^{-2}$		
		PEG	SDS	PVP	PEG	SDS	PVP	PEG	SDS	PVP
<i>p</i> -value model		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0018	0.0082	0.0006	0.0135	0.0022
Contribution of factors and interactions, C%	<i>A</i>	4.98	15.89	9.24	2.60	21.36	5.10	0.07*	8.29	1.86
	<i>B</i>	86.24	75.62	68.34	31.54	18.83	36.94	9.56	11.05	12.83
	<i>C</i>	0.07*	0.01*	0.12*	0.02*	6.81	0.75*	0.89	0.62*	0.86
	<i>D</i>	0.00*	0.26*	1.81	0.08*	1.74	3.35	21.27	2.12	23.10
	<i>AB</i>	0.17*	2.87	0.19*	4.72	21.36	4.07	22.18	47.75	29.69
	<i>AC</i>	0.20*	0.50	0.23*	15.51	7.31	16.17	6.78	3.37	3.96
	<i>AD</i>	2.49	0.21*	1.23	9.21	1.50	0.39*	10.14	0.95*	4.54
	<i>BC</i>	1.52	0.89	6.79	0.06*	9.30	0.27*	0.25*	3.51	0.98
	<i>BD</i>	0.18*	0.08*	5.32	0.13*	0.25*	7.94	0.37*	1.63*	0.02*
	<i>CD</i>	0.93	0.58	0.17*	7.23	0.29*	0.80*	0.81*	3.28	0.89
	<i>ABC</i>	0.00*	1.13	4.36	9.21	8.37	12.72	0.00*	0.90*	0.05*
	<i>ABD</i>	1.68	0.77	0.29*	9.47	0.62*	1.54	20.57	3.22	15.38
	<i>ACD</i>	0.31	0.37	0.14*	1.20	0.40*	5.10	1.79	1.28*	0.50*
	<i>BCD</i>	0.49	0.71	0.25*	8.95	1.08	1.41	1.47	7.96	0.56*
<i>ABCD</i>	0.73	0.11*	1.52	0.08*	0.78*	3.45	3.86	4.08	4.78	
R^2		99.37	99.32	98.61	99.63	97.67	97.78	98.50	94.62	98.87
R^2 adjusted		98.44	97.97	97.03	98.89	93.02	91.67	95.51	83.85	95.77

* Factor or interaction contribution is not significant.

Table 5. Regression equations for all responses

Additive	Response model	no.
PEG	$e = 10.21 + 1.72A + 7.17B - 1.22AD + 0.95BC - 0.74CD - 1.00ABD - 0.43ACD - 0.54BCD - 0.66ABCD$	(2)
	$R_q = 0.42 + 0.047A + 0.16B + 0.063AB - 0.11AC - 0.088AD + 0.078CD - 0.088ABC - 0.089ABD - 0.032ACD + 0.087BCD$	(3)
	$i_{\text{corr}} = 9.41 + 1.47B + 0.45C - 2.19D + 2.24AB - 1.24AC - 1.51AD - 2.16ABD - 0.64ACD - 0.58BCD - 0.93ABCD$	(4)
SDS	$e = 9.75 + 3.33A + 7.26B + 1.42AB + 0.59AC + 0.79BC - 0.63CD + 0.89ABC + 0.73ABD + 0.51ACD - 0.7BCD$	(5)
	$R_q = 0.48 + 0.18A + 0.17B - 0.1C + 0.053D + 0.18AB - 0.11AC + 0.049AD - 0.12BC - 0.11ABC - 0.041BCD$	(6)
	$i_{\text{corr}} = 12.86 + 2.47A + 2.86B + 1.25D + 5.94AB - 1.58AC - 1.61BC - 1.56CD + 1.54ABD - 2.42BCD - 1.74ABCD$	(7)
PVP	$e = 9.22 + 2.16A + 5.86B - 0.95D - 0.79AD + 1.85BC - 1.64BD + 1.48ABC + 0.87ABCD$	(8)
	$R_q = 0.51 + 0.11A + 0.28B + 0.086D + 0.094AB - 0.19AC + 0.13BD - 0.17ABC - 0.058ABD - 0.11ACD + 0.056BCD - 0.087ABCD$	(9)
	$i_{\text{corr}} = 9.35 + 0.64A + 1.68B + 0.44C - 2.25D + 2.56AB - 0.93AC - 1.00AD + 0.46BC - 0.44CD - 1.84ABD - 1.03ABCD$	(10)

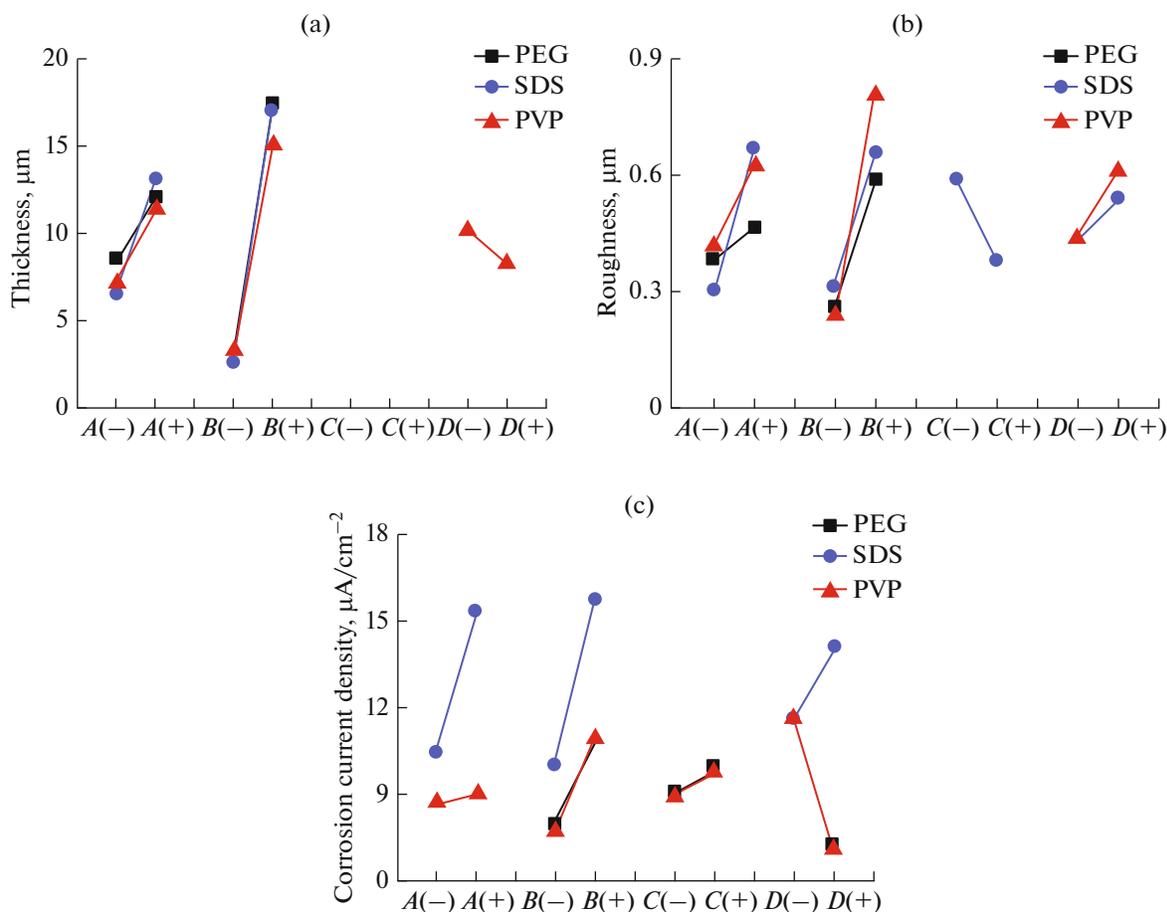


Fig. 1. Main effects of pH (*A*), current density (*B*), temperature (*C*), and additive concentration (*D*) on thickness (a), roughness (b) and corrosion current density (c) on chromium deposits from Cr(III) baths with addition of PEG (—), SDS (—), and PVP (—). Signs (–) and (+) indicate low and high levels of factors, respectively.

tion (*D*) on the thickness (Fig. 1a), roughness (Fig. 1b), and the corrosion current density (Fig. 1c). It can be seen from these graphs that both the pH and the current density (*A* and *B*) have always the same effect on the responses. They have a positive effect on thickness (Fig. 1a) and a negative effect on roughness and the corrosion current density (Figs. 1b, 1c); however, the pH has no effect on the corrosion current density in the presence of PEG. The facts that roughness increases either with the current density or the pH have been reported in literature [38, 39].

The temperature (*C*) has a positive effect on roughness when using SDS. However, its effect is negative on the corrosion current density when using PEG and PVP. It does not have any effect on thickness.

It can be noted that the effect of the additive concentration (*D*) on the responses is not constant. PVP concentration had a negative effect on thickness (Fig. 1a) while SDS and PVP concentrations have negative effects on roughness (Fig. 1b). PEG and PVP concentrations have positive effects on the corrosion

current density (Fig. 1c) contrary to SDS, which has a negative effect.

Thus it can be concluded that the current density (*A*) and the pH (*B*) are the parameters most influential on the chromium properties. They are followed by the additive concentration (*D*) while the temperature (*C*) seems to have a limited effect. Furthermore, the presence of SDS or PVP can have a positive, negative or no effect on the responses. However, only the presence of PEG does not have a negative effect on any of the responses.

3.1.3. Effects of factors interaction. The analysis of the surface-response graphs corresponding to regression Eqs. (2)–(10) of different responses is presented in Table 5. This enables a good understanding of how interactions of various factors influence the properties of chromium deposits. From Eqs. (2)–(10), it can be observed that all different interactions, except that of (*B* × *D*), have effects on all responses. However, the effect of each interaction depends on the response studied and the nature of the additive.

For thickness, only the interactions $A \times B$, $A \times C$, and $B \times C$ have positive effects. Figure 2 presents only the interactions that can give the greatest thickness. It can be seen from the plots obtained in the presence of PEG, SDS, and PVP (Figs. 2a–2c) that an increase of the temperature (C) at a constant current density (B) leads to a small variation in thickness (1.58 to 3.71 μm). However, thickness can have a significant variation (8.02 to 16.24 μm) with an increase in the current density, especially at higher temperatures. The highest thickness levels can reach the values of 18.33 μm with PEG, 17.8 μm with SDS, and 16.94 μm with PVP, by the interaction $B \times C$ at high levels of factors.

The response surface of thickness, related to the interaction between the pH (A) and the current density (B) in the presence of SDS, is presented in Fig. 2d. As can be seen, at each value of the pH or the current density, an increase of the other factor always increases thickness. This increase could reach 21.76 μm through this interaction. This value is higher than that obtained with $B \times C$ interaction, which is probably due to the effect of the pH, which seems to have more influence than the temperature.

Concerning the roughness response, the interactions: $A \times B$ with the different additives, $A \times D$ with SDS additive, $B \times D$ with PVP additive, and $C \times D$ with PEG additive, have positive effects. However, the interactions: $A \times C$ with the different additives, $A \times D$ with PEG, and $B \times C$ with SDS have negative effects on roughness. The interactions that can give lowest values of roughness are presented in Fig. 3.

It can be seen that lower values of roughness can be recorded either by the interaction of the current density (B) of low levels with the pH (A) of a high level in the presence of PEG or SDS (Figs. 3a, 3b), or by the interaction of the current density (B) of a low level with a high PVP concentration (D) (Fig. 3c). Lower values of roughness can be also found by a combination of the pH (A) of a low level of with the current density (B) of a high level in the presence of SDS.

In the case of the corrosion current density response, the interactions that have positive effects are: $A \times B$ with different additives and $B \times C$ with PVP. However, interactions $A \times C$ with different additives, $A \times D$ with PEG and PVP, $B \times C$ with SDS, and $C \times D$ with SDS and PVP, have negative effects.

The best results obtained by interactions which can give the lowest values of the corrosion current densities are depicted in Fig. 4. As can be seen, the lowest values of the corrosion current density are observed by interactions of the pH (A) and the current density (B) at reverse levels, i.e., the interaction of one factor at a low level with another at a high level (Figs. 4a–4c). The lowest values of corrosion current density obtained with PEG, PVP, and SDS are 5.70, 5.75 and 6.53 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectively.

Concerning the interaction effect of additive concentration (D) of PEG or PVP with the pH (A) on the

corrosion current density (Figs. 4d, 4e), it can be noted that i_{corr} decreases by the interaction $A \times D$ at high levels of the two factors. Corrosion current densities reach the values of 5.71 and 6.74 $\mu\text{A cm}^{-2}$ with PEG and PVP concentrations, respectively.

3.2. Optimisation

Optimisation of electrolysis parameters for chromium deposits was performed by a multiple response method. We were interested in two optimisation approaches. The first, called technical optimisation, consists of maximising thickness and minimising roughness and current density. The second, called decorative optimisation, consists in minimising roughness and current density and keeping thickness in the range. These two optimisations were investigated by keeping all factors in the range (see Table 6). The results of optimisation solutions are presented in Table 7.

Results in Table 7 show that PVP and SDS additions are not suitable for technical and decorative processes respectively, which is justified by the fact that their concentrations are nulls i.e., without effect in optimisation solutions. This means that these additives cannot improve thickness in the case with PVP nor the surface properties (roughness and the corrosion current density) in the case with SDS addition. Optimisation results show also that the pH values are slightly different from those used in this study. This concerns the value of the pH in the technical optimisation (pH 1.90) with SDS and that in decorative optimisation (pH 2.12) with PVP. That is why validation experiments were carried out under these two values of the pH. The comparison between experimental and optimisation results, including error calculations, are presented in Table 8.

Technical optimisation (Table 8) indicates that the presence of SDS contributes to thicker deposits with less surface qualities. PEG can give deposits with high thickness and a good surface quality.

It was reported elsewhere that chromium deposits obtained using PEG as additive in the bath improves the surface brightness [8]. Results show also that PVP addition improves the surface quality of deposits in case of decorative optimisation. This result is in agreement with those in [13] whose authors report an improvement of the surface appearance of chromium electrodeposits in the presence of PVP in a trivalent chromium sulphate bath.

Deposition rates calculated from the actual thicknesses, obtained with different additives, varied from 0.15 to 1.85 $\mu\text{m min}^{-1}$ while current efficiencies varied from 3.42 to 41.29%. These values are high compared to those reported in literature on sulphate baths. A deposition rate of 0.5 $\mu\text{m min}^{-1}$ and a current efficiency lower than 32% with PEG have been reported in [11], a deposition rate of 0.8–1 $\mu\text{m min}^{-1}$ and a current efficiency less than 40% with SDS at optimal con-

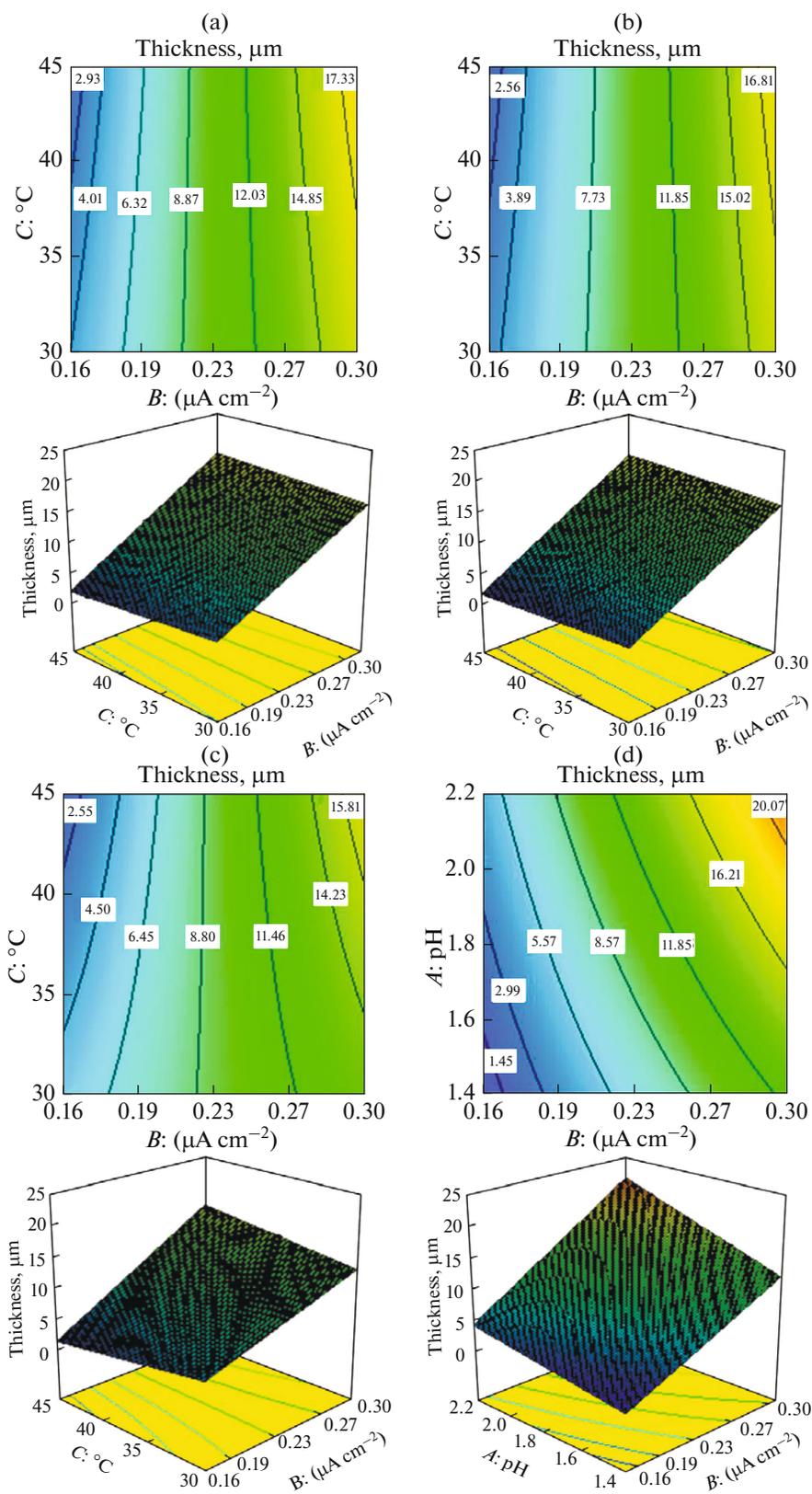


Fig. 2. Contour-line maps and response surface plots of interactions giving greatest thickness of deposits prepared from Cr(III) baths in the presence of PEG (a), SDS (b and d), and PVP (c).

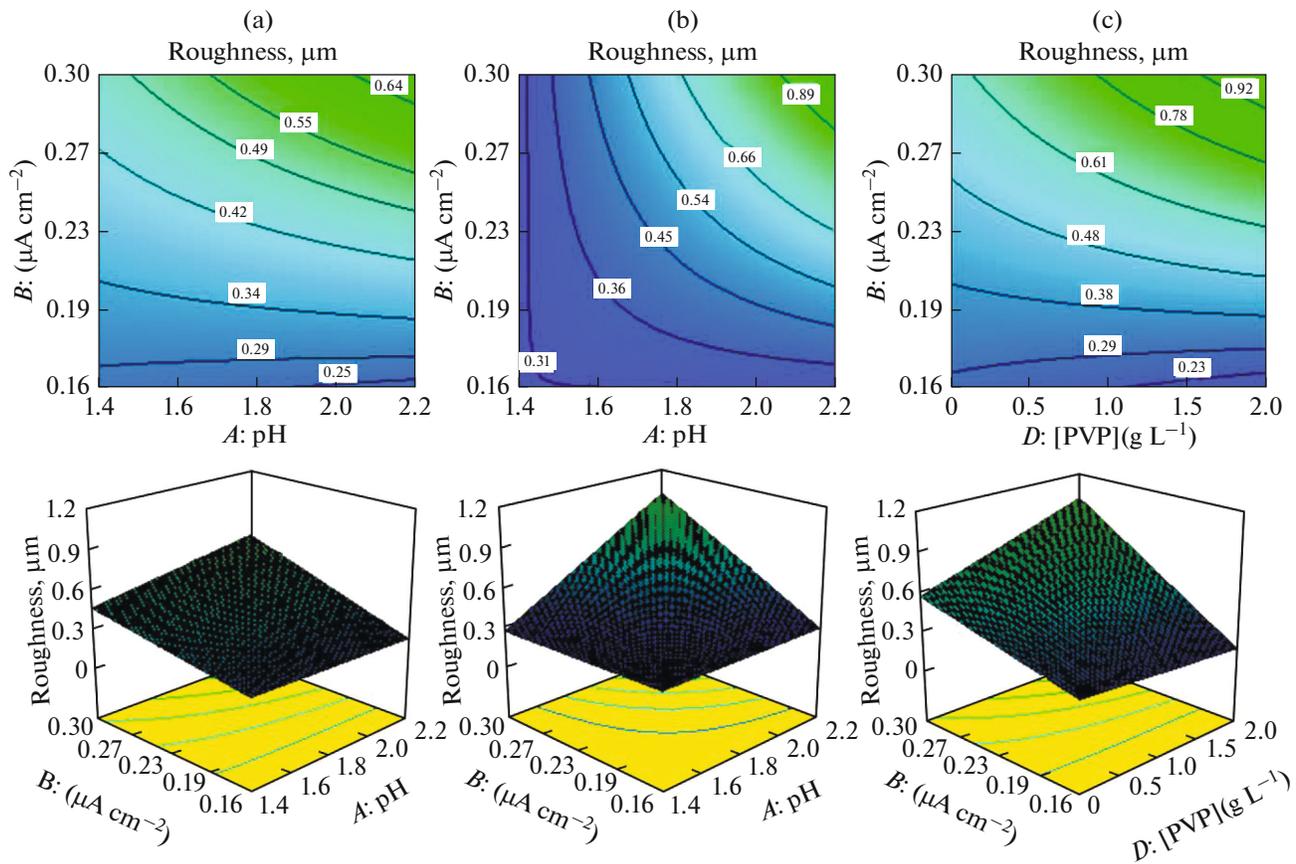


Fig. 3. Contour-line maps and response surface plots of interactions giving the lowest values of roughness (R_a) of deposits prepared from Cr(III) baths in the presence of PEG (a), SDS (b) and PVP (c).

ditions were obtained by the authors in [12] and with PVP additive, a deposition rate of $0.2 \mu\text{m min}^{-1}$ and a current efficiency less than 10% were reported in [13].

The values of roughness obtained with PVP and PEG were from 0.15 to $0.24 \mu\text{m}$ and with SDS from 0.29 to $0.45 \mu\text{m}$. Bibliographic results show roughness values of chromium alloys compounds only of 0.37 and $1 \mu\text{m}$ [38, 40]. Furthermore, it can be noted that the corrosion current density values obtained with deposits realised from different baths vary between 3.995 and $13.22 \mu\text{A cm}^{-2}$. These values are lower than those in literature. Some authors have reported values of the corrosion current density higher than $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ [7, 41] and a value of $157.63 \mu\text{A cm}^{-2}$ in the presence of SDS [42] in trivalent chromium chloride baths.

Comparison between predicted (optimisation results) and actual values (experimental results) (Table 8) shows a general good agreement. While some results show errors higher than 10%, the absolute values are good enough. These errors concern three results of roughness and one result of the corrosion current density. The values of 0.15, 0.25 and even $0.29 \mu\text{m}$ for actual roughness and the value of $5.628 \mu\text{A cm}^{-2}$ for the corrosion current density are smaller than those in

literature, as mentioned in the paragraph above. So, it can be concluded that different responses can be correctly predicted by the regression equations (Eqs. (2)–(10)) in Table 5.

3.3. Technical, Economic and Environmental Evaluations

In order to complete this investigation, the electro-deposition processes were evaluated with respect to technical, economic, and environmental aspects. To this end, a notation system inspired by works [43, 44] is adopted. It includes different notes for different parameters: thickness (Note 1), roughness (Note 2), and corrosion current density (Note 3) for the process evaluation; the cost of additives (Note 4) for economic evaluation; and the toxicity of additives (Note 5) for environmental evaluation.

Notes 1, 2 and 3 were calculated from the actual values of thickness, roughness and the corrosion current density (Table 8), while Notes 4 and 5 were calculated from the price and lethal dose 50 (LD50) of each additive, respectively. The data of prices and toxicities of additives were taken from the Sigma-Aldrich web-

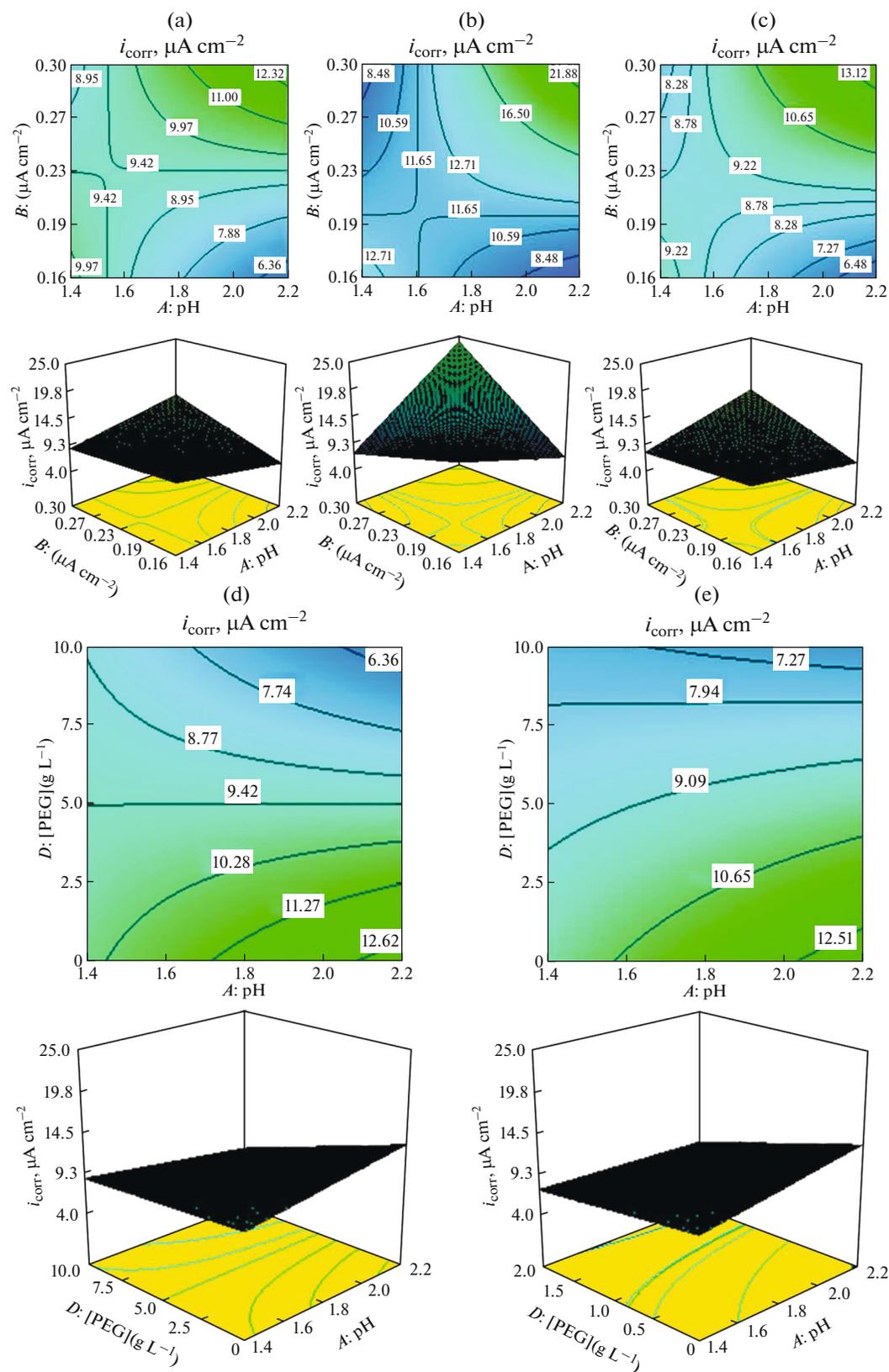


Fig. 4. Contour-line maps and response surface plots of interactions giving the lowest values of corrosion current density of deposits prepared from Cr(III) baths in the presence of PEG (a and d), SDS (b) and PVP (c and e).

Table 6. Fixing optimisation goals

Names			Optimisation approach		Lower limit	Upper limit
			technical optimisation	decorative optimisation		
Responses	Thickness, μm	PEG	Maximize	In range	0	24.03
		SDS				
		PVP				
	Roughness, μm	PEG	Minimize	Minimize	0.15	1.19
		SDS			0.25	1.74
		PVP			0.13	1.64
	Corrosion current density, $\mu\text{A cm}^{-2}$	PEG	Minimize	Minimize	3.956	21.407
		SDS			4.178	40.224
		PVP			4.158	21.407
Factors	A: pH		In range		1.40	2.20
	B: (A cm^{-2})		In range		0.16	0.3
	C: ($^{\circ}\text{C}$)		In range		30	45
	D: [PEG] (g L^{-1})		In range		0.00	10
	D: [SDS] (g L^{-1})		In range		0.00	0.2
	D: [PVP] (g L^{-1})		In range		0.00	2

Table 7. Solutions of different optimisation approaches

Factors and responses		Optimisation approach					
		technical optimisation			decorative optimisation		
		PEG	SDS	PVP	PEG	SDS	PVP
Factors	A: pH	1.40	1.90	1.40	2.20	2.20	2.12
	B: Current density, A cm^{-2}	0.30	0.30	0.30	0.16	0.16	0.16
	C: Temperature, $^{\circ}\text{C}$	30	45	30	45	45	45
	D: Concentration of additive, g L^{-1}	10.0	0.20	0.00	10.0	0.00	2.00
Responses	Thickness, μm	17.11	18.42	13.49	3.62	3.47	1.41
	Roughness, μm	0.25	0.48	0.21	0.17	0.18	0.15
	Corrosion current density, $\mu\text{A cm}^{-2}$	7.44	13.16	5.997	4.24	4.25	4.157

site. The following equations were used to calculate different notes:

$$\text{Note 1} = a \frac{e - e(\text{without additive})}{e(\text{without additive})}; \quad (11)$$

$$\text{Note 2} = b \frac{R_a(\text{without additive}) - R_a}{R_a(\text{without additive})}; \quad (12)$$

$$\text{Note 3} = c \frac{i_{\text{corr}}(\text{without additive}) - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}(\text{without additive})}; \quad (13)$$

$$\text{Note 4} = -\text{Price of additive}; \quad (14)$$

$$\text{Note 5} = -\frac{\text{Concentration of additive}}{\text{LD50}}. \quad (15)$$

The coefficients a , b , and c are introduced to emphasise the importance of each parameter in the corresponding process (technical or decorative). The values of 3, 1, and 1 were attributed in the technical process, and the values of 1, 2 and 3 in the decorative process, for the coefficients a , b and c , respectively. Negative signs are introduced in Notes 4 and 5

Table 8. Comparison between experimental and optimisation results

Response		Optimisation approach					
		technical optimisation			decorative optimisation		
		PEG	SDS	without additive	PEG	without additive	PVP
Thickness, μm	Predict	17.11	18.42	13.49	3.62	3.47	1.41
	Actual	16.93	18.54	12.7	3.8	3.46	1.54
	Error, %	1.06	0.64	6.22	4.73	0.28	8.44
Roughness, μm	Predict	0.25	0.48	0.21	0.17	0.18	0.15
	Actual	0.24	0.45	0.29	0.15	0.25	0.15
	Error, %	4.16	6.66	27.58	13.33	28	0.00
Corrosion current density, $\mu\text{A cm}^{-2}$	Predict	7.44	13.16	5.997	4.24	4.25	4.157
	Actual	7.201	13.22	5.951	3.995	5.628	4.400
	Error, %	3.31	0.60	0.77	6.13	24.48	5.52

Table 9. Technical, economic and environmental evaluation of chromium electrodeposition processes from trivalent chromium chloride baths with and without additives

Parameter	Notation	Technical process			Decorative process		
		bath without additive	bath with SDS	bath with PEG	bath without additive	bath with PEG	bath with PVP
		Concentration of additive, g L^{-1}					
		0	0.2	10	0	10	2
Thickness	e , μm	12.7	18.54	16.93	3.46	3.8	1.54
	Note 1	0	1.379	0.999	0	0.098	-0.554
Roughness	R_a , μm	0.29	0.45	0.24	0.25	0.15	0.15
	Note 2	0	-0.551	0.172	0	1.2	1.2
Corrosion current density	i_{corr} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	5.951	13.22	7.201	5.628	3.995	4.4
	Note 3	0	-1.221	-0.21	0	0.58	0.412
Technical evaluation		0	-0.393	0.961	0	1.878	1.058
Cost	Price of additive for 1 L of bath, €	0	0.11	0.45	0	0.45	0.55
	Note 4	0	-0.11	-0.45	0	-0.45	-0.55
Toxicity	LD50, g kg^{-1}	////////	1.2	50	////////	50	100
	Note 5	0	-0.16	-0.2	0	-0.2	-0.02
Economic and environmental evaluation		0	-0.27	-0.65	0	-0.65	-0.57
Total evaluation: Technical, economic and environmental evaluation		0	-0.663	0.311	0	1.228	0.488
Ranking		2	3	1	3	1	2

because the use of additives always requires additional cost and changes toxicity. Details of calculations of notes are given in Table 9.

From the results in Table 9, it appears that PEG is the best additive in technical evaluations as well as in the total one. PEG can give deposits with higher qualities of thickness, roughness, and the corrosion current density, in either technical or decorative processes. If an account is taken of economic and environmental evaluation results, then SDS can substitute PEG in technical processes because of its low cost, while PVP can substitute PEG in decorative processes because of its lower toxicity. In both cases, the technical properties of deposits are lower than those that could be obtained with PEG.

4. CONCLUSIONS

In this study, a two-level factorial design was used for statistical modelling and optimisation of chromium electroplating from trivalent chromium chloride baths. The effect of factors and their interactions on thickness, roughness, and the corrosion current density of chromium deposits have been explored. Statistical results revealed that all response models are significant, with correlation coefficients over 94%.

The current density is the factor which makes the most important contribution, mainly in thickness and in roughness; whereas, for the corrosion current density, the additive concentration predominates in the presence of PEG and PVP. The contribution of the pH factor is very varied, while that of temperature is very low or even negligible. The contribution of the factors is more important to the bulk deposition, i.e. thickness, while the contribution of the factors interactions is more important on surface properties of the deposits i.e., roughness and the corrosion current density.

The main effect study showed that the pH and the current density factors have an effect on all responses. The temperature has a significant effect on roughness only in the presence of SDS. The additive concentration factor has either no effect, or a negative one, on thickness and roughness, but it has a positive effect on the corrosion current density in the presence of PVP and PEG, contrary to the presence of SDS.

The interaction of the pH with the current density and the interaction of the temperature with the current density have the most important effects on the investigated responses. The current density is the factor that participates in the majority of effectiveness interactions.

Optimisation results have revealed that PVP and SDS additions are not suitable for technical and decorative processes, respectively. Technical, economic, and environmental evaluations show that PEG is the best additive in the technical evaluation as well as in the total evaluation. PEG can give deposits with higher qualities of thickness, roughness, and the cor-

rosion current density in either technical or decorative processes. SDS can be a substitute for PEG in technical processes because of its low cost, while PVP can be a substitute for PEG in decorative processes because of its lower toxicity. In both cases, the technical properties of deposits are lower than those that could be obtained with PEG.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

1. El-Sharif, M., McDougall, J., and Chisholm, C.U., *Trans. Inst. Met. Finish.*, 1999, vol. 77, no. 4, pp. 139–144.
2. Zeng, Z., Wang, L., Liang, A., and Zhang, J., *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, no. 3, pp. 1366–1373.
3. Zeng, Z. and Zhang, J., *Tribol. Lett.*, 2008, vol. 30, no. 2, pp. 107–111.
4. Bayramoglu, M., Onat, B., and Geren, N., *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, vol. 203, nos. 1–3, pp. 277–286.
5. Mohan, U.D. and Pittman, C.U., Jr., *J. Hazard. Mater.*, 2006, vol. 137, no. 2, pp. 762–811.
6. Zeng, Z., Sun, Y., and Zhang, J., *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, no. 2, pp. 331–334.
7. Saravanan, G. and Mohan, S., *J. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 40, no. 1, pp. 1–6.
8. Hoque, A., Haque, M.E., Islam, M., Islam, M.S., et al., *Int. J. Innovation Sci. Math.*, 2015, vol. 3, no. 2, pp. 124–130.
9. Lu, C.-E., Pu, N.-W., Hou, K.-H., Tseng, C.-C., et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 282, pp. 544–551.
10. Katirci, R., *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, 2016, vol. 10, no. 1, pp. 73–85.
11. Phuong, N.V., Kwon, S.C., Lee, J.Y., Lee, J.H., et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2012, vol. 206, no. 21, pp. 4349–4355.
12. Protsenko, V.S., Danilov, F.I., Gordiienko, V.O., Kwon, S.C., et al., *Thin Solid Films*, 2011, vol. 520, no. 1, pp. 380–383.
13. Protsenko, V., Gordiienko, V., Butyrina, T., Vasil'eva, E., et al., *Turk. J. Chem.*, 2014, vol. 38, no. 1, pp. 50–55.
14. Li, L., Wang, Z., Wang, M.-Y., and Zhang, Y., *Int. J. Miner., Metall. Mater.*, 2013, vol. 20, no. 9, pp. 902–908.
15. He, X.K., Qiu, G.Z., Chen, B.Z., Zhou, N.B., et al., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2007, vol. 17, pp. s685–s691.
16. Protsenko, V.S., Kityk, A.A., and Danilov, F.I., *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 5, pp. 384–389.
17. Ohgai, T., Tanaka, Y., and Fujimaru, T., *J. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 42, no. 10, pp. 893–899.
18. Xu, L., Du, J., Ge, S., He, N., et al., *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, no. 5, pp. 713–717.

19. Adelkhani, H. and Arshadi, M.R., *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 476, no. 1, pp. 234–237.
20. Song, Y.B. and Chin, D.-T., *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, no. 4, pp. 349–356.
21. Kwon, S.C., Kim, M., Park, S.U., Kim, D.Y., et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 183, no. 2, pp. 151–156.
22. Sziraki, L., Kuzmann, E., Papp, K., Chisholm, C.U., et al., *Mater. Chem. Phys.*, 2012, vol. 133, no. 2, pp. 1092–1100.
23. Liang, A. and Zhang, J., *Surf. Coat. Technol.*, 2012, vol. 206, no. 17, pp. 3614–3618.
24. Ghaziof, S., Golozar, M.A., and Raeissi, K., *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 496, no. 1, pp. 164–168.
25. Huang, C.A., Liu, Y.W., and Chuang, C.H., *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, no. 17, pp. 4902–4904.
26. Danilov, F.I., Protsenko, V.S., Gordiienko, V.O., Baskevich, A.S., et al., *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 328–333.
27. Protsenko, V.S., Danilov, F.I., Gordiienko, V.O., Baskevich, A.S., et al., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2012, vol. 31, pp. 281–283.
28. Saravanan, G., and Mohan, S., *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, no. 8, pp. 1393–1397.
29. Saravanan, G. and Mohan, S., *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 197–202.
30. Lin, K.-L., Hsu, C.-J., Hsu, I.-M., and Chang, J.-T., *J. Mater. Eng. Perform.*, 1992, vol. 1, no. 3, pp. 359–362.
31. Hordienko, V.O., Protsenko, V.S., Kwon, S.C., Lee, J.-Y., et al., *Mater. Sci.*, 2011, vol. 46, no. 5, pp. 647–652.
32. Li, B., Lin, A., and Gan, F., *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, no. 6, pp. 2578–2586.
33. Suarez, O.J., Olaya, J.J., and Rodil, S., *Rev. Mex. Ing. Quim.*, 2013, vol. 12, no. 1, pp. 129–141.
34. Danilov, F.I., Protsenko, V.S., Gordiienko, V.O., Kwon, S.C., et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, no. 18, pp. 8048–8053.
35. Protsenko, V.S. and Danilov, F.I., *Clean Technol. Environ. Policy*, 2014, vol. 16, no. 6, pp. 1201–1206.
36. Porocho-Seritan, M., Cretescu, I., Cojocar, C., Amariei, S., et al., *Chem. Eng. Res. Des.*, 2015, vol. 96, pp. 138–149.
37. Porocho-Seritan, M., Gutt, S., Gutt, G., Cretescu, I., et al., *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011, vol. 89, no. 2, pp. 136–147.
38. Sheu, H.H., Lu, C.E., Lee, H.B., Pu, N.W., Wu, P.F., Hsieh, S.H., and Ger, M.D., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, vol. 59, pp. 496–505.
39. Yao, Y., Wei, Q., Sun, M., Chen, Y., et al., *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 13131–13136.
40. Boiadjieva, Tz., Kovacheva, D., Lyutov, L., and Monev, M., *J. Appl. Electrochem.*, 2008, vol. 38, no. 10, pp. 1435–1443.
41. Saravanan, G., Studies on the electrodeposition of chromium and its alloy from ecofriendly Cr(III) electrolytes and room temperature ionic liquids-RTIL, *PhD Thesis*, Karaikudi: Central Electrochem. Res. Inst., 2011.
42. Etminanfar, M.R. and Heydarzadeh Sohi, M., *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, no. 16, pp. 5322–5327.
43. Demirci, U.B., *J. Power Sources*, 2007, vol. 169, no. 2, pp. 239–246.
44. Nacef, M. and Affoune, A.M., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 6, pp. 4208–4219.