

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

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master

Optimisation du procédé d'élaboration de revêtements de chrome par électrolyse

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :
LAKEHAL AYAT Azzouz

Sous la direction de :
Pr. AFFOUNE Abed Mohamed

Juillet 2019

Remerciement

Premièrement, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon projet de fin d'études.

Le grand merci à mon encadreur Pr. Affoune Abed Mohamed pour avoir d'abord proposé ce thème, et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Derabla Tahar pour leur aide et leur serviabilité.

Je remercie en fin ma famille pour son soutien sans faille durant ces années, je remercie également tous mes amis et collègues.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chères : A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire, à celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien, Mon cher père.

A celle qui est toujours à côté de mon cœur, à celle qui m'a appris le vrai Sens de la vie, à celle qui n'a hésité aucun moment à m'encourager, Ma chère mère.

A toute ma famille grande et petite.

À mes camarades de la promotion (2018/2019) de génie des procédés des matériaux.

Sommaire

ملخص	i
Résumé	ii
Abstract	iii
Liste des Figures	iv
Liste des tableaux	vi
Liste des symboles et abréviations	vii
Introduction générale	1

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Dépôt électrolytique	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques	3
I.1.2.1. Transport de masse	3
I.1.2.2. Transport de charges et l'intégration au réseau cristallin	4
I.1.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique	4
I.1.3.1. Densité de courant	4
I.1.3.2. pH du bain	5
I.1.3.3. Agitation de l'électrolyte	5
I.1.3.4. Température	5
I.1.3.5. Conductibilité de l'électrode	6
I.1.3.6. Concentration de l'électrolyte	6
I.1.3.7. Nature de l'électrolyte	6
I.1.3.8. Métal de base	6
I.1.4. Composition du bain électrolytique	7
I.1.5. Propriétés mécaniques de dépôt	8
I.1.5.1. Ductilité	8
I.1.5.2. Tension interne	8
I.1.5.3. Dureté	8
I.1.5.4. Adhérence	9
I.1.6. Contrôle des revêtements	9

I.1.6.1. Epaisseur	9
I.1.6.2. Corrodabilité	10
I.1.6.2. Adhérence	10
I.2. Préparation de la surface	10
I.2.1. Contamination superficielle	10
I.2.2. Composition de la surface à traité	10
I.2.3. Opérations de préparation de surface	11
I.2.3.1. Nettoyage et mise à vif de la surface	11
I.2.3.1.1. Décapage	12
I.2.3.1.2. Dégraissage	15
I.2.3.2. Amélioration de l'aspect de la surface traitée	18
I.2.3.2.1. Polissage	18
I.2.3.2.2. Dégazage	19
I.2.3.2.3. Rinçage	19
I.3. Métal de chrome	20
I.3.1. Historique du chrome	20
I.3.2. Caractéristique du chrome	21
I.3.2.1. Caractéristique physique du chrome	21
I.3.2.2. Caractéristique chimique du chrome	22
I.3.2.3. Caractéristique mécanique du chrome	23
I.3.3. Utilisation et son rôle biologique	23
I.4. Chromage	25
I.4.1. Définition	25
I.4.2. Chromage dur	25
I.4.2.1. Dépôt de chromage dur	26
I.4.2.2. Caractéristique du chromage dur	27
I.4.2.2.1. Micro dureté	27
I.4.2.2.2. Contraints résiduelles	27
I.4.2.2.3. Avantages et inconvénients	27
I.4.2.3. Domaine d'application	28
I.4.3. Autres types de chromage	28
I.4.3.1. Chromage décoratif	28
I.4.3.2. Chromage noir	29
I.4.3.3. Chromage poreux	29

I.4.4. Chromage avec Cr^{6+}	30
I.4.4.1. Mécanisme réactionnelle	30
I.4.4.2. Conductions opératoire	31
I.4.4.2.1. Anodes	31
I.4.4.2.2. Prétraitement	32
I.4.5. Chromage avec Cr^{3+}	32
I.4.5.1. Complexe de Cr^{3+}	33
I.4.5.2. Principaux résultats	33
I.4.5.3. Caractéristiques des dépôts	34
I.5. Vue général sur l'entreprise de stage	34
I.5.1. Historique	34
I.5.2. Localisation	34
I.5.3. Marché actuel	35
I.5.4. Infrastructures	35
I.5.4.1. Département de production	36
I.5.4.2. Bureau d'étude	36
I.5.4.3. Bureau de méthode	36
I.5.4.4. Bureau de l'ordonnancement et lancement	37
I.5.4.5. Service commercial	37
I.5.5. Unité de chromage de GERMAN	37

Chapitre II

Matériels et techniques expérimentaux

II.1. Préparation des substrats en cuivre	39
II.1.1. Décapage	39
II.1.2. Dégraissage	39
II.1.3. Rinçage	40
II.2. Préparation des bains de chrome trivalent et hexavalent	40
II.2.1. Préparation de bains de chrome trivalent	41
II.2.2. Préparation de bains de chrome hexavalent	42
III.3. Dépôt électrolytique	43
III.3.1. Conditions des dépôts	43
III.3.2. Montage de dépôt	45

III.3.3. Différentes mesures de qualité	46
III.3.3.1. Mesure d'épaisseur	46
III.3.3.2. Mesure de rugosité	47
III.3.3.3. Mesure de courant de corrosion	47

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Caractéristiques des bains utilisés	49
III.2. Caractérisations des dépôts obtenus	50
III.3. Analyse des résultats de courbes de polarisation et droites de Tafel	54
III.4. Recherche des conditions optimales de déposition	55
Conclusion générale	59
Références bibliographiques	60

الملخص

في هذا العمل قمنا بإجراء مقارنة بين حمامات الكروم الثلاثي و السداسي التكافؤ في حضور إضافات عضوية و هي بولي ايثيل الجليكول و كبريتات دوديسيل الصوديوم. و درسنا تأثير الحرارة و الوقت و الحموضة و شدة التيار على خصائص الودائع المتحصل عليها. الخصائص المدروسة هي السمك و الخشونة و كثافة تيار التآمر و شدته. وجدنا أن سمك ودائع الكروم الثلاثي أكبر من السداسي و أن سمك الودائع المحتوية على بولي ايثيل الجليكول أكبر من المحتوية على كبريتات دوديسيل الصوديوم. كما وجدنا أن خشونة الودائع المحتوية على كبريتات دوديسيل الصوديوم أفضل من المحتوية على بولي ايثيل الجليكول. كما أظهرت نتائج كثافة تيار التآمر و شدته أن ودائع كروم سداسية التكافؤ تقاوم التآكل أفضل من ثلاثية التكافؤ. و ايضا الودائع المحتوية على كبريتات دوديسيل الصوديوم تقاوم التآكل أفضل من المحتوية على بولي ايثيل الجليكول. و في الأخير أظهرت التحليل البصري أن ودائع كروم سداسية التكافؤ أفضل من ودائع كروم ثلاثية التكافؤ.

كلمات مفتاحية: طلاء كهربائي - كروم - بولي ايثيل الجليكول - كبريتات دوديسيل الصوديوم - الخشونة - كثافة تيار التآكل - شدة تيار التآكل - المظهر.

Résumé

Dans ce travail nous avons fait une étude comparative relative à l'électrodéposition du chrome à partir des bains de chrome trivalent et de chrome hexavalent en présence d'additifs organiques ; le Polyéthylène Glycol (PEG) ou le Dodécylsulfate de Sodium (SDS). Nous avons étudié les effets de la température, le temps, le pH et la densité de courant sur les propriétés des dépôts issus des bains d'électrolyse. Les propriétés investiguées sont : l'épaisseur, la rugosité, la densité de courant de corrosion, la tension de corrosion et l'aspect. Nous avons trouvé que les dépôts de chrome issus des bains de Cr(III) ont des épaisseurs plus grandes que ceux issus des bains de Cr(VI). De plus les épaisseurs des dépôts issus des bains contenant le PEG sont plus grandes que celles des dépôts issus des bains contenant le SDS. Nous avons constaté aussi que la rugosité des dépôts du chrome issus des bains contenant le SDS sont meilleurs que celle des dépôts issus des bains contenant le PEG quelque soit le précurseur de chrome. Les résultats des densités de courant de corrosion et tension de corrosion montrent que les dépôts de chrome obtenus à partir des bains de Cr(VI) résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des bains de Cr(III). D'autres parts, les dépôts de chrome obtenus à partir des bains de Cr(III) additionnés de SDS résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des bains de Cr(III) additionnés de PEG. L'analyse visuelle de dépôts et les photographies correspondantes montrent que tous les dépôts issus des bains de Cr(VI) sont couvrants et brillants. Les dépôts issus des bains de Cr(III) qui contient le PEG sont couvrants avec des bords brulés et une semi brillance. Les dépôts issus des bains de Cr(III) qui contient le SDS sont semi couvrants, semi brulés et semi brillants.

Mots clés : Electrodéposition, Chrome, Polyéthylène Glycol, Dodécylsulfate de Sodium, Rugosité, Densité de courant de corrosion, Tension de corrosion et Aspect de dépôt.

Abstract

In this work we made a comparative study on the electroplating of chromium from trivalent and hexavalent chromium baths in the presence of organic additives: Polyethylene glycol or Sodium dodecyl sulfate. We studied the effects of temperature, time, pH and current density on the properties of deposits from electrolysis baths. The investigated properties are: thickness, roughness, corrosion current density, corrosion stress and appearance. Chromium deposits from Cr (III) baths were found to have greater thicknesses than those from Cr (VI) baths. In addition, the thicknesses of the deposits from the baths containing the PEG are greater than those of the deposits from the baths containing the SDS. We also found that the roughness of chromium deposits from baths containing SDS are better than that of deposits from baths containing PEG whatever the chromium precursor. The results of the corrosion current and corrosion stress densities show that the chromium deposits obtained from the Cr (VI) baths are more resistant to corrosion than those obtained from the Cr (III) baths. On the other hand, chromium deposits obtained from SDS-added Cr (III) baths are more resistant to corrosion than those obtained from PEG-added Cr (III) baths. The visual analysis of deposits and the corresponding photographs show that all deposits from Cr (VI) baths are covering and shiny.

Key words: Electroplating, Chromium, Polyethylene Glycol, Sodium Dodecyl Sulphate, Roughness, Corrosion Current Density, Corrosion Tension and Appearance.

Listes des figures

N° de figure	Légende de figure	Page
Figure I.1	Interface métal-solution	3
Figure I.2	Composition d'un dépôt électrolytique	7
Figure I.3	Dureté des dépôts électrolytiques « échelle brinell »	9
Figure I.4	Testeur d'épaisseur	9
Figure I.5	Outils de décapage mécanique	13
Figure I.6	Décapant chimique	14
Figure I.7	Appareille de décapage électrolytique	14
Figure I.8	Bac de dégraissage ultrason	17
Figure I.9	Opération de polissage	18
Figure I.10	Polissage mécanique dans l'usine de GERMAN	18
Figure I.11	Chrome	21
Figure I.12	Abondance massique du chrome dans la croûte terrestre	22
Figure I.13	Production minière de chromite en 2015	23
Figure I.14	Usage de la chromite en 2015	24
Figure I.15	La criticité du chrome dans l'industrie	25
Figure I.16	Bain de chromage dur dans l'usine de GERMAN	26
Figure I.17	Pièces après chromage dur	26
Figure I.18	Exemple de pièces revêtues par chromage décoratif	29
Figure I.19	Localisation de GERMAN	35
Figure I.20	L'extérieur de l'usine de GERMAN	35
Figure I.21	L'intérieur de l'usine de GERMAN	36
Figure I.22	Chaine de bains dans l'atelier de chromage de GERMAN	38
Figure I.23	Station de traitement de l'eau déminéralisé	38
Figure II.1	Balance électronique	40
Figure II.2	pH mètre	45
Figure II.3	Montage de dépôt électrolytique de chrome	45
Figure II.4	Cellule électrochimique	46
Figure II.5	Pied à coulisse digital	47

Figure II.6	Rugosimètre	47
Figure II.7	Représentation de droite de Tafel	48
Figure II.8	Montage du teste de corrosion	48
Figure III.1	Histogramme relatif à la variation des épaisseurs des dépôts de chrome en fonction des bains utilisés	52
Figure III.2	Histogramme relatif à la variation des rugosités des dépôts de chrome en fonction des bains utilisés	53
Figure III.3	Histogrammes relatif à la variation i_{corr} et E_{corr} des dépôts de chrome en fonction des bains utilisés	53
Figure III.4	Courbes de polarisation et droite de Tafel des bains de Cr(III)	54
Figure III.5	Courbes de polarisation et droite de Tafel des bains de Cr(VI)	54

Liste des tableaux

N° de tableau	Légende de tableau	Page
Tableau II.1	Composition de bain 01	41
Tableau II.2	Composition de bain 02	41
Tableau II.3	Composition de bain 03	42
Tableau II.4	Composition de bain 04	42
Tableau II.5	Composition de bain 05	43
Tableau II.6	Composition de bain 06	43
Tableau II.7	Composition de bain 07	43
Tableau II.8	Composition de bain 08 (GERMAN)	43
Tableau II.9	Conditions des dépôts obtenues dans les bains 01 et 03	44
Tableau II.10	Conditions des dépôts obtenues dans les bains 02 et 04	44
Tableau II.11	Conditions des dépôts obtenues dans les bains 05 et 06 et 07	44
Tableau II.12	Conditions des dépôts obtenues dans le bain 08	44
Tableau III.1	Différents bains utilisés et leurs paramètres d'électrolyse	49
Tableau III.2	Résultats de mesures d'épaisseur, rugosité, densité de courant de corrosion et tension de corrosion	50
Tableau III.3	Résultats d'analyse visuelle de dépôts et photographies correspondantes	51
Tableau III.4	Amélioration de l'aspect de bain 1	55
Tableau III.5	Amélioration de l'aspect de bain 2	56
Tableau III.6	Amélioration de l'aspect de bain 3	56
Tableau III.7	Amélioration de l'aspect de bain 4	57
Tableau III.8	Récapitulation de l'amélioration l'aspect des dépôts de Cr(III)	58

Liste des symboles et abréviations

PEG : Polyéthylène Glycol

SDS : Dodécylsulfate de Sodium

e : épaisseur de dépôt

Δm : différence de masse

ρ : Masse volumique

S : surface de dépôt

Introduction générale

Introduction générale

Les traitements de surface sont des procédés qui modifient les propriétés superficielles d'un matériau afin de le protéger contre la corrosion et pour le rendre apte à être sollicité dans un domaine ou un milieu donné en procurant à sa surface des nouvelles propriétés pouvant leur conférer une résistance, ainsi que l'utilisation d'un matériau moins cher, en améliorant localement ses propriétés de surface. Ces procédés sont nombreux et font intervenir des domaines très variés de la physique et de la chimie : électrochimie, métallurgie, mécanique, optique...etc. Il existe plusieurs types de traitement de surface parmi lesquelles on trouve le revêtement électrolytique. Cette dernière consiste à déposer un matériau différent ou de même nature sur un substrat par voie électrochimique comme le cuivrage, le nickelage et le chromage en mode de courant continu ou en mode de courant pulsé.

L'électrodéposition de chrome est une technique permettant d'améliorer certaines caractéristiques de surface des métaux qui vont être recouvertes par le chrome électrolytique. La résistance à la corrosion, la brillance, la résistance à l'usure, la dureté, etc. de la pièce métallique à revêtir sont les caractéristiques ciblées par cette technique. Le chromage électrolytique est utilisé dans plusieurs domaines.

Cependant cette technique utilise des bains à base de sels de chrome hexavalent qui ont une toxicité élevée et sont nocives pour la santé humaine et l'environnement. Dans les dernières années, l'utilisation de ces bains a été limitée par plusieurs pays comme le Japon, la Chine, la France et les États-Unis d'Amérique. Pour cela, plusieurs travaux ont été menés pour remplacer les bains hexavalent par d'autres utilisant des éléments moins toxiques.

Dans ce travail nous avons fait une étude comparative entre les dépôts obtenus à partir des bains de chrome trivalent et de chrome hexavalent en présence d'additifs organiques ; le Polyéthylène Glycol (PEG) ou le Dodécylsulfate de Sodium (SDS). Les effets de la température, le temps, le pH et la densité de courant ont été examinés à travers les propriétés des dépôts issus des bains d'électrolyse : l'épaisseur, la rugosité, la densité de courant de corrosion, la tension de corrosion et l'aspect.

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Le premier concerne porte sur une étude bibliographique. Le matériel et techniques expérimentaux sont présentés dan le deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs discussions.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Dépôt électrolytique

I.1.1. Définition

Le dépôt électrolytique est l'un des traitements de surfaces couramment utilisés dans l'industrie. Ces traitements mettent nécessairement en œuvre des réactions électrochimiques. Les revêtements électrolytiques les plus courants concernent le chromage, le cuivrage, le nickelage.

I.1.2. Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques

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

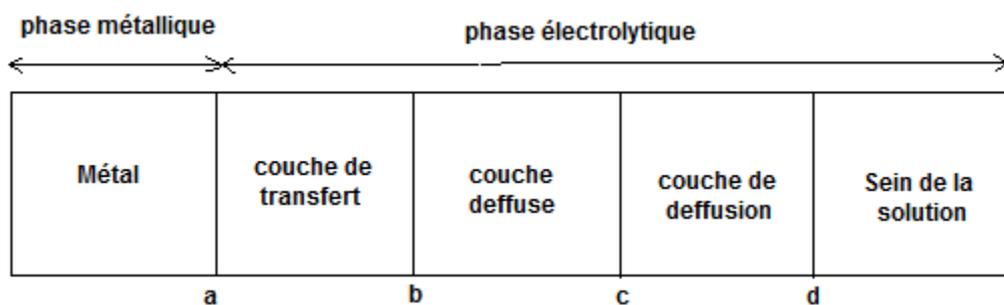


Figure I.1 : Interface métal-solution [1]

- Dans la zone (ac) où la double couche, se produisent les phénomènes d'électrode ;
- Dans la zone (cd) se produisent les phénomènes de diffusion ;
- Zone ab : couche de transfert, (couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent dans la réaction d'électrodes) ;
- Zone bc : couche diffuse (portion de solution électrolytique);
- Zone cd : couche diffusion (portion de solution électrolytique dans laquelle les gradients de potentiels électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse bc et la densité de charge étant en tout point est pratiquement négligeable ou nulle).

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue:

- Le transport de masse : l'apport de l'ion hydraté du sein de la solution jusqu'à l'électrode.
- Le transport de charges et l'intégration au réseau cristallin [1].

I.1.2.1. Transport de masse

Le transport de masse peut se faire suivant trois modes : migration, convection et diffusion [2].

a) Migration

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique, où le déplacement des particules chargées sous l'influence de ce champ s'appelle la migration. Le mouvement des charges est équivalent à un courant I.

b) Convection

La convection peut être forcée si une agitation est créée, elle peut être naturelle en raison des différences de densité et de température qui engendrent un mouvement de la solution le long de l'électrode. En galvanotechnique, on favorise généralement le transport de masse par agitation.

c) Diffusion

La diffusion est due aux modifications de concentration au niveau de l'électrode en raison du passage du courant. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électroactive est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité.

I.1.2.2. Transport de charges et l'intégration au réseau cristallin

a) Anciennes théories

L'ion se décharge sur une imperfection du métal, la réunion d'un certain nombre de ces ions forme des germes de cristallisation sans structures et à partir de ces derniers, l'élaboration de l'édifice cristallin se produit.

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

- formation de germes de cristallisation,
- grossissement cristallin de ces germes.

b) Théories actuelles

L'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et se diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin [3].

I.1.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique

I.1.3.1. Densité du courant

La densité du courant à appliquer dépend du métal à déposer et du type d'application recherchée. Si la densité du courant augmente, un effet favorable peut être constaté au début : en augmentant la densité du courant, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions et donc une accélération de l'électrolyse. Cependant, si la densité du

courant est trop grande, la croissance de revêtement devient irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent se réduisant facilement en poudre qui ne tarde pas à se désagréger [4].

Le nombre d'ampères qui traverse l'unité de surface active de l'anode :

$$i=I/S$$

Avec - i (A/dm²) : Densité de courant ;

- I (A) : Intensité de courant ;

- S (dm²) : surface active de la cathode ;

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger [4].

I.1.3.2. pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions électrolytiques sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [4].

I.1.3.3. Agitation de l'électrolyte

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [5].

I.1.3.4. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [5].

I.1.3.5. Conductibilité de l'électrode

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas de part dans le processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être qu'elle est plus petite dans ce cas et de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [2].

I.1.3.6. Concentration de l'électrolyte

Si la concentration de l'électrolyte augmente, le nombre des ions devient plus grand et la vitesse de leur décharge croît. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent. En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [2].

I.1.3.7. Nature de l'électrolyte

Un électrolyte c'est un composé qui produit une solution ionique quand il est dissous dans une solution aqueuse. En effet, on désigne par le terme « électrolytique », toute substance qui augmente la conductivité de la solution lorsqu'elle est dissoute dans cette dernière.

L'expérience a montré que l'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, les dépôts d'argent réalisés en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) ont formé de longues aiguilles consistants, alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent ; les cristaux sont alors plus fins [2].

I.1.3.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatique). Les propriétés de la couche dépendent de la surface métallique à

recouvrir (elle doit être très propre et parfaitement polie). Cette structure possède des caractéristiques de qualité fondamentale du revêtement, à raison de plus s'il s'agit d'un revêtement [1].

I.1.4. Composition de dépôt électrolytique

Le dépôt électrolytique a pour but d'apporter des propriétés superficielles particulières qui peuvent être utilisées pour un aspect décoratif, une protection contre la corrosion, ou des propriétés physiques ou mécaniques différentes de celles du substrat (dureté, frottement, conductivité, adhérence de produits organiques, couches barrière...) d'une façon générale.

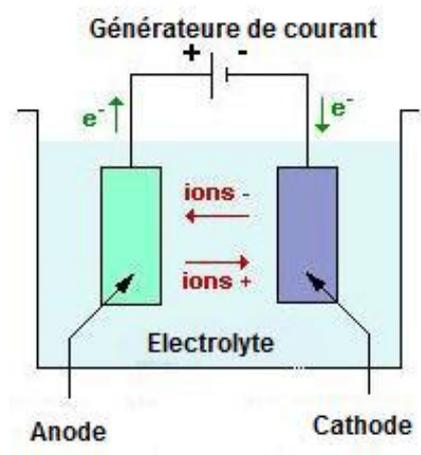


Figure I.2 : Composition d'un dépôt électrolytique [6]

Le métal d'apport initialement sous forme ionique dans un bain, est soumis à une réaction électrochimique de réduction qui le porte à l'état métallique. Cette réaction est provoquée à la surface de la pièce à revêtir par un apport d'électrons assuré par un circuit extérieur. L'opération se déroule dans une cellule d'électrolyse constituée des éléments suivants :

- Une cuve contenant le bain d'électrolyse,
- Les électrodes immergées dans le bain,
- La cathode polarisée négativement constituée de la pièce à revêtir, siège de la réaction de réduction conduisant au dépôt. Cette électrode peut également être le siège d'autres réactions de réduction dont l'électrolyse de l'eau avec dégagement d'hydrogène, qui peut être une source de fragilisation de certains substrats,
- L'anode, est le siège d'une ou des réactions d'oxydation. Elle peut être soluble ou insoluble, lorsqu'elle est soluble, elle est constituée du métal à déposer et est soumise à la réaction

inverse de celle qui se produit à la cathode. Lorsqu'elle est insoluble, la composition du bain varie de façon continue au cours de l'électrolyse,

- Le circuit électrique est constitué de conducteurs alimentant les électrodes reliées à un générateur de courant,

I.1.5. Propriétés mécaniques de dépôt

I.1.5.1. Ductilité

On peut tester la ductilité du dépôt de chrome par enroulement d'une feuille d'acier (Bande de 150 mm de longueur, 10 mm de largeur et 1mm d'épaisseur) revêtue du dépôt de chrome à étudier autour d'un mandrin (diamètre normalisé à 11,5 mm) à 180°C. On considère que le dépôt électrolytique est conforme aux conditions minimales (allongement de 8%) quand la surface de la bande revêtue de chrome ne présente pas de fissures [1].

I.1.5.2. Tension interne

Ce sont des contraintes internes qui prennent naissance dans le dépôt électrolytique et qui ont la tendance à provoquer une extension ou un changement de volume. Ces tensions ne doivent pas atteindre des valeurs élevées, car elles peuvent être la cause de fissures. Elles sont en fonction de plusieurs facteurs [1] :

- Métal de base ;
- Densité de courant ;
- Température de l'électrolyse ;
- Le pH.

I.1.5.3. Dureté

La propriété fondamentale du chrome déposé par électrolyse est sa grande dureté, elle est de l'ordre de 900 à 1000 Vickers, ce qui équivaut à environ 70 Rockwell ou 800 Brinell. Cette grande dureté a conduit de divers pays à adopter la dénomination générale de "chrome dur" pour tous les dépôts électrolytiques de chrome suffisamment épais. Par ailleurs, la coutume s'est instaurée d'ajouter au chiffre de dureté les qualités remarquables de résistance à l'usure, et notamment de résistance à l'abrasion, la résistance à la corrosion par les agents chimiques et aux hautes températures [1].

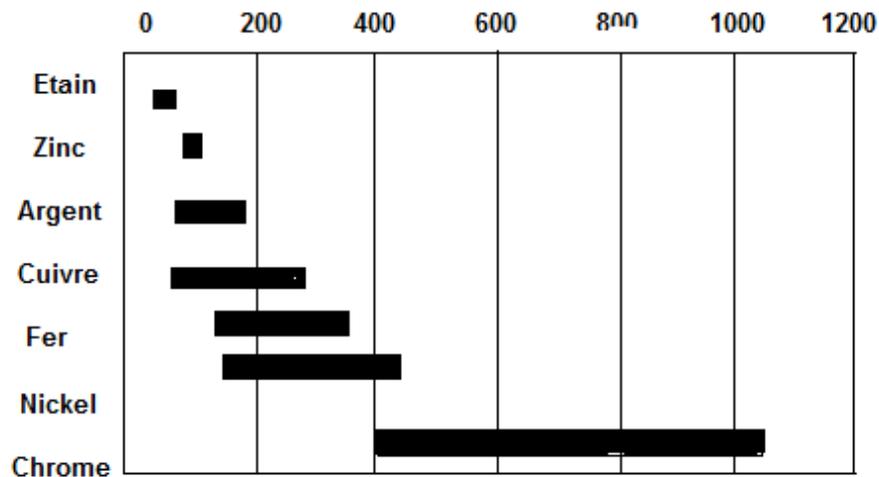


Figure I.3 : Dureté des dépôts électrolytiques « échelle brinell » [1]

I.1.5.4. Adhérence

L'adhérence est une caractéristique optimale de dépôt. Elle assure la qualité de préparation des surfaces à chromer et la qualité de l'opération de revêtements [1].

I.1.6. Contrôle des revêtements

I.1.6.1. Epaisseur

Les épaisseurs des dépôts de chrome électrolytique comme l'ensemble des revêtements de surface peuvent être mesurées par deux méthodes:

- Méthodes destructives : coupe micrographique, dissolution chimique ou anodique avec dosage du métal ou mesure du temps de dissolution,
- Méthodes non destructives : méthode magnétique et courants de Foucault, spectrométrie de rayons X et rétro diffusion de rayonnement BETA [1].



Figure I.4 : testeur d'épaisseur [1]

I.1.6.2. Corrodabilité

Le contrôle de la résistance à la corrosion est significatif uniquement pour la protection cathodique, c.à.d. c'est le revêtement qui subit la corrosion en se sacrifiant pour le substrat [1].

I.1.6.3. Adhérence

On peut distinguer trois types d'essai:

- Par sectionnement (dépôts de faible épaisseur),
- À la lime (forte épaisseur ou pièces de surface réduite),
- Par choc thermique :
 - * Chauffage des aciers à 300°C pendant 1 heure,
 - * Alliages de zinc à 100°C pendant 30 min.
 - * Cuivre et ses alliages à 250°C pendant 1 heure puis trempent à l'eau à température ambiante.

Dans les trois cas, il ne doit pas se produire ni écaillage ni décollement du revêtement [1].

I.2. Préparation de la surface

I.2.1. Contamination superficielle

Lors de divers procédés de fabrication (élaboration et transformation du substrat, stockage et manutention, déformation à froid ou à chaud (emboutissage, repoussage, étirage: matriçage et filage); traitements thermiques notamment le recuit et la soudure, l'usinage jusqu'à la finition). Les matériaux métalliques sont des sujets à une modification en profondeur ou superficielle de leurs microstructures entraînant une transformation physico-chimique de l'interface métallique.

La surface d'une pièce industrielle est toujours souillée par différents polluants au cours des différentes étapes de formation : les souillures organiques (huiles, graisses, etc.) et les composés métalliques (oxydes, nitrures, carbures, etc.) qu'il s'agira d'éliminer afin de conférer à l'interface le caractère hydrophile souhaité.

Une surface industrielle est donc de nature complexe et sera constituée de plusieurs couches superposées résultant d'interactions entre le métal et son environnement [7].

I.2.2. Composition de la surface à traité

La surface en question est en fait un volume, avec des éléments étrangers sur le métal dans la « peau » du métal et dans les imperfections de continuité du métal (joints de grains,

fissures, porosités, jonctions et assemblages de pièces). Ces éléments étrangers dépendant de l'origine de la pièce sont :

- Des oxydes et des scories de traitements ou d'usage à hautes températures (fonderie, laminage, brasure, reprise après traitements thermiques);
- Des « calamines » et des graisses brûlées;
- Des oxydes « naturels » et des couches de passivation (réhabilitation de pièces, reprise après stockage);
- Des huiles et des graisses de lubrification ou de protection (usinage, estampage, reprise après stockage);
- Des produits adsorbés (inhibiteur de corrosion par exemple);
- Des poussières et des copeaux (polissage, usinage);
- Des traces d'eau (réhabilitation de pièces);
- Des sels minéraux (réhabilitation de pièces);
- Des micro-organismes (réhabilitation de pièces);
- Des gaz dissous ou occlus (fonderie, traitements de surfaces);
- Des revêtements provenant d'un traitement précédent (masque, pellicule de protection temporaire, métal, etc.);
- Des éléments de la couche superficielle du métal écrouie ou non;
- Des bavures (traitements de surfaces, usinage).

Cette diversité de matériaux à éliminer résulte la diversité des préparations de surface [7].

I.2.3. Opérations de préparation de surface

Les principales techniques de mise en œuvre pour la préparation d'une surface peuvent être classées en deux catégories:

- Techniques de nettoyage et de mise à vif de la surface : le décapage et le dégraissage;
- Techniques qui consistent à améliorer l'aspect de la surface : le polissage et les traitements thermiques de restauration.

I.2.3.1. Nettoyage et mise à vif de la surface

Avant de subir un traitement de surface, un matériau métallique est généralement oxydé et couvert d'huiles ou de graisses. Il faut donc procéder à différents stades de la fabrication un nettoyage préalable au sens large du terme, afin de passer d'une interface souillée à une interface physiquement et chimiquement propre, apte à recevoir convenablement les traitements de surfaces ultérieures. Ces préparations, routinières dans

l'industrie des traitements de surface, sont d'une grande importance. Elles conditionnent en grande partie la réussite des opérations ultérieures de fabrication ou de traitements de surface [8].

On distingue classiquement deux opérations : le dégraissage et le décapage

I.2.3.1.1. Décapage

Le décapage est une préparation soit:

1. De la pièce oxydée avant revêtement en éliminant les produits solides adhérents à la surface sans altération du métal de base:

- Couches d'oxydes superficiels;
- Sable de la fonderie;
- Produits de corrosion.

2. De rénover les matériaux revêtus qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (dé métallisation sélective).

La diversité infinie des matériaux métalliques et de leurs oxydes, ainsi que la multiplicité des procédés mécaniques ou chimiques pouvant être mis en œuvre, montre qu'il n'existe pas un seul décapage mais de plusieurs décapages à savoir [9]:

- Décapage mécanique;
- Décapage chimique;
- Décapage thermochimique;
- Décapage ionique.

a) Décapage mécanique

Il est réalisé par divers procédés:

- Grattage ou piquage à l'aide d'un instrument de percussion;
- Brossage à l'aide d'une brosse métallique;
- Sablage et microbillage;
- Grenailage (projection d'abrasifs);
- Meulage (surtout pour supprimer la calamine des pièces de grandes dimensions).

Ces opérations peuvent se dérouler à sec par exemple (le grenailage), ou par voie humide (par exemple le sablage humide). Dans ce dernier on ajoute un passivant afin de créer un film mince qui assure une bonne adhérence des revêtements ultérieurs.



Figure I.5 : une outil de décapage mécanique [9]

b) Décapage chimique

Il a pour objectif d'éliminer à l'aide des acides (l'acide sulfurique ; l'acide chlorhydrique ; l'acide fluorhydrique, etc.), les couches d'oxydes adhérentes à la surface de la pièce à traiter. L'opération peut se faire à froid, mais elle est accélérée lorsque la température du bain augmente. Ce type de décapage est réalisé par divers méthodes :

- Par circulation de la solution (pour canalisation);
- Par projection (pour des petits objets);
- A la pâte (pour des gros objectifs);
- A la mousse (pour les volumes très important);
- Au trempé.

Exemple

Pour décaper :

1. les aciers au carbone, l'aluminium et ses alliages, on utilise des bains contenant de l'eau additionnée de:

- 5 à 15% d'acide sulfurique;
- 10% d'acide chlorhydrique;
- 2 à 15 % d'acide fluorhydrique.

2. les aciers inoxydables se décapent avec un bain contenant:

- 15% d'acide chlorhydrique;
- 15% d'acide azotique;
- 5% d'acide sulfurique et de l'eau.

3. pour le cuivre et ses alliages, on emploie un bain contenant un mélange:

- 5% d'acide azotique;
- 5% d'acide sulfurique et d'eau.

On note qu'il est nécessaire de faire suivre ce décapage par un rinçage afin d'éliminer toute trace de produit de corrosion.



Figure I.6 : Décapant chimique [9]

c) Décapage électrolytique

Le principe de ce type de décapage est simple, il consiste à imposer au produit à décaper une polarisation anodique et/ou cathodique. Les objectifs visés sont multiples:

- Accélération de la pénétration du proton dans la couche d'oxydes (sous l'effet du champ électrique);
- Réduction des oxydes;
- Action des dégagements gazeux (oxygène + hydrogène) à l'interface métallique, résultant de l'alternance des polarisations anodique et cathodique;
- Meilleur contrôle des conditions de décapage;
- Gain de productivité.

L'électrolyte utilisé, est généralement à base de sulfate et peut être acide ou neutre. Le décapage se fait à chaud afin d'éviter la cristallisation des sulfates métalliques.



Figure I.7 : Appareille de décapage électrolytique [9]

d) Décapage thermochimique

Il consiste à traiter les pièces en acier dans un bain de sels fondus. Ce procédé permet une transformation des oxydes superficiels aux autres types d'oxydes plus solubles dans une solution acide.

e) Décapage ionique

Il s'effectue à l'aide des ions de gaz rares, focalisés sous forme d'un faisceau qui balaie la surface à nettoyer. Ce type de décapage est plus intéressant, mais il peut conduire à une modification structurelle de la pièce à traiter à cause de la forte énergie des ions projetés.

I.2.3.1.2. Dégraissage

Ce que l'on cherche à éliminer dans cette opération clef, ce sont des graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent et de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures et par là même, de garantir la qualité du produit fini.

Dans la pratique, la phase de dégraissage se subdivise généralement en deux grandes classes:

- Pré dégraissage aux solvants, qui contribue à éliminer l'essentiel des polluants organiques;
- Dégraissage final, réalisé en milieu aqueux et destiné à détruire le résidu huileux de faible épaisseur.

Choisir un dégraissage, pour une application donnée, nécessite de réaliser un état des lieux détaillés prenant en compte :

- La nature des matériaux à dégraisser et les critères de propreté de la surface;
- La nature des polluants de surface à traiter;
- Les contraintes dans les domaines de la protection des travailleurs et de l'environnement;
- Les options technologiques proposées par les différents fournisseurs de produits et de matériels.

En somme, il n'existe pas une seule forme de dégraissage mais un ensemble de techniques, chacune d'entre elles possédant sa spécificité. Savoir apprécier la nature exacte de l'interface métallique et par voie de conséquence connaître l'histoire amont du matériau d'une part, et les conditions aval des traitements superficiels d'autre part, constituera un atout important pour le choix du dégraissage [10].

Le dégraissage peut s'effectuer soit par:

- Voie chimique;
- Voie électrolytique;

- Effet mécanique;
- Aux ultrasons.

a) Dégraissage mécanique

Il utilise du dioxyde de carbone congelé ou la projection de billes de glace sur la surface à dégraisser.

b) Dégraissage chimique

Il est un simple moyen de nettoyage, permettant d'obtenir une surface physiquement propre, conforme aux besoins. Les dégraissants chimiques couramment utilisés sont classés en deux groupes:

- Dégraissants organiques : solvants chlorés, hydrocarbures, etc.;
- Dégraissants alcalins ou neutres : soude, carbonate de soude, etc.;

Ils sont très répandus dans les industries mécaniques et métallurgiques en mettant en œuvre, de manière isolée ou conjointe, trois mécanismes d'action :

- La dissolution des graisses par un solvant organique;
- La solubilisation des corps gras d'origine animale ou végétale (esters) par saponification dans des solutions alcalines concentrées et chaudes;
- L'emploi d'un produit tensio-actif dans un bain de dégraissage a pour effet de produire un mouillage de la surface à nettoyer, ce qui diminue l'aire de contact de la goutte graisseuse avec la pièce et en facilite l'élimination.

Au surplus, le tension-actif produit l'émulsion des graisses insaponifiables en une multitude de particules sphériques qui sont décollées de la surface souillée et mises en suspension dans le bain.

c) Dégraissage électrolytique

Le dégraissage électrolytique est généralement employé comme finition dégraissante. Il conjugue l'effet d'une polarisation de la pièce à partir d'une source de tension extérieure, la solution aqueuse étant utilisée comme électrolyte dans un réacteur où le matériau métallique à dégraisser occupe la position d'anode ou de cathode. Lors de la polarisation, le système réagit vers un nouvel équilibre ce qui induit des réactions électrochimiques et un violent dégagement gazeux sur la surface des pièces :

a) À la cathode

- Dégagement de l'hydrogène;
- Réduction des solvants ou de celle des cations métalliques parasites contenus dans le milieu.

b) À l'anode

- Dégagement de l'oxygène;

- Oxydation du solvant si le métal est inattaquable;
- Ionisation du matériau s'il n'est pas stable dans le milieu (ex : Al, Mg, Zn, etc.).

Ces dégagements (de l'oxygène et de l'hydrogène), générateurs d'une agitation locale associés aux propriétés dégraissantes du bain en assurant un excellent nettoyage de la surface à traiter, mais certains effets secondaires sont parfois néfastes :

- Formation d'oxyde à l'anode;
- Attaque du métal par la solution basique à la cathode;
- Fragilisation du substrat;
- Redéposition d'impuretés à partir de bain pollué.

Pour remédier les inconvénients de ce traitement, on fait alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser.

Les dégraissants alcalins utilisés sont la encore :

- La soude caustique :70g/l;
- Cyanure de soude :25g/l;
- Carbonate de soude : 30g/l;
- Phosphate tri sodique :30g/l;
- Agent mouillant :3g/l.

d) Dégraissage ultrasons

Cette technique consiste à transmettre des vibrations suivant les caractéristiques chimiques du bain liquide, sous forme des ondes sonores pour faciliter le décollement des salissures.



Figure I.8 : Bac de dégraissage ultrason [10]

I.2.3.2. Amélioration de l'aspect de la surface traitée

I.2.3.2.1. Polissage

Le polissage peut être mécanique, chimique ou électrolytique.



Figure I.9 : Operateur de polissage [11]

a) Polissage mécanique

Le polissage est un usinage de surface, au moyen d'abrasifs de plus en plus fins. Il consiste à polir les surfaces par la suppression des cavités et des irrégularités superficielles à l'aide des machines rotatives.

Les abrasifs sont collés sur des disques de bois ou de feutre animés d'un mouvement de rotation rapide, comme les meules. L'état de la surface à polir dépend de la dureté du métal et la qualité finale désirée.

Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables.



Figure I.10 : polissage mécanique dans l'usine de GERMAN

b) Polissage chimique

Le polissage chimique ne diffère pas essentiellement du polissage électrolytique, la source du courant étant constitué par la multitude de couples locaux (piles) qui se manifestent à la surface du métal pendant l'opération.

Pour augmenter la tension de ces couples, on opère à haute température, en présence d'oxydants et d'un sel lourd.

c) Polissage électrolytique

La pièce à polir constitue l'anode dans l'électrolyte sous des conditions électriques qui permettent une dissolution sélective des irrégularités du métal (zone où la densité du courant est très importante). Il confère à la surface un pouvoir réflecteur très élevé.

L'avantage principal de ce procédé est le gain de temps et l'absence des couches minces superficielles écrouies, mais il ne peut pas être appliqué pour des échantillons à forte porosité [11].

I.2.3.2.2. Dégazage

Les métaux peuvent retenir des gaz aussi bien par adsorption superficielle que par dissolution dans leur masse. Ces gaz sont susceptibles de se dégager lors d'un traitement sous vide ou à tout autre moment entraînant le décollement d'un revêtement. Par ailleurs, l'hydrogène détériore les propriétés mécaniques des aciers. Les dégazages se font par étuvage, la température et la durée dépendant du matériau.

I.2.3.2.3. Rinçage

Une ligne de traitements de surfaces est une succession de traitements chimiques ou électrolytiques, séparés par des rinçages qui ont donc une double vocation :

- Débarrasser les pièces de leur pellicule d'entraînement du bain après immersion ;
- Jouer le rôle de barrière antipollution entre deux opérations consécutives.

Après émergence d'un bain de traitement, le matériau métallique traité est recouvert d'un film de solution « concentrée » dont l'épaisseur dépend des caractéristiques de la solution (concentration, température, etc.) mais également de celles du matériau (forme géométrique, rugosité, etc.). Rincer une surface consiste donc à diluer cette fine pellicule de solution, c.à.d. diminuer la concentration du squelette minéral de la solution mais également à déstabiliser les émulsions.

Pour améliorer le rinçage, il convient d'associer l'effet de dilution avec une agitation (Mécanique ou par injection d'air déshuilé), en augmentant la vitesse de diffusion des espèces en solution par chauffage des rinçages ou en intervenant sur le rapport de dilution.

Plusieurs structures de rinçages sont exploitées en pratique [12]:

a) Rinçage statique

Il est souvent considéré comme un pré rinçage (rinçage mort) qui sert à retenir une partie de la pollution en provenance du bain de traitement.

b) Rinçage simple courant

Nécessitant un débit d'eau élevé pour assurer un rapport de dilution satisfaisant.

c) Rinçage cascade

C'est la configuration la plus rencontrée dans les installations de traitements de surface. L'arrivée d'eau se situe dans la dernière cuve de rinçage et traverse en cascade les différentes cuves de rinçages jusqu'à la première. L'eau brute circule donc à contre-courant du transfert des pièces rincées.

d) Rinçage pas aspersion

Il permet d'améliorer la qualité du rinçage grâce à l'effet hydromécanique et peut être réalisé en combinaison avec un rinçage au trempé.

I.3. Métal de chrome

I.3.1. Historique du chrome

L'histoire du chrome débute en 1765 lorsque fut découvert, en Russie, un minerai de plomb orangé: la crocoïte ou plomb rouge de Sibérie. En 1797, Vauquelin étudia ce minerai dont il ôta le plomb par l'action du carbonate de potassium et d'acides minéraux. En chauffant "l'acide de plomb rouge" ainsi obtenu (acide chromique CrO_3) en présence de charbon, il découvrit un métal gris pâle qui réagissait avec le borax pour donner une perle verte. La légende veut que des amis de Vauquelin suggérèrent de donner le nom de chrome à ce nouveau métal (du grec $XPCOIIU$: couleur) en hommage aux couleurs vives qu'il confère à ses composés. Vauquelin écrivait que l'acide chromique jouissait « (...) *de quelques propriétés dont on pourra tirer parti dans les arts*». Et de fait, les composés du chrome furent utilisés comme colorants de peintures. Le métal, quant à lui, resta encore de nombreuses années une curiosité de laboratoire.

Si, en 1843, Becquerel proposa pour la première fois de préparer le chrome par voie électrolytique, ce n'est qu'en 1854 que Bunsen y parvint par électrolyse d'une solution de chlorure de chrome. Malgré ce succès, le chrome métallique ne connut son essor qu'après que

Goldschmidt, en 1898, ait mis au point la réduction aluminothermique de l'oxyde de chrome trivalent (Cr_2O_3), procédé qui permettait de produire du chrome en grande quantité. Dès lors, de nouveaux alliages tels que les ferrochromes furent créés.

Les procédés électrolytiques étaient face à un problème majeur: bien qu'à plusieurs reprises on ait réussi à obtenir des dépôts de chrome, les expériences étaient peu reproductibles. C'est pourquoi, en 1905, Carveth étudia l'influence de différents paramètres sur l'obtention du chrome électrolytique. Ces travaux permirent de mettre en évidence que, non seulement, il était nécessaire d'utiliser une densité de courant élevée mais, surtout, qu'il était indispensable d'ajouter des ions sulfates (SO_4^{2-}) à l'acide chromique. Enfin, en 1920,

Sargent publia les résultats d'un travail expérimental considérable qui lui permirent de préciser les paramètres majeurs du chromage: la température, la densité de courant, les compositions du bain ainsi que la nature des anodes. Li nota ainsi, qu'il est possible d'obtenir un dépôt de chrome de couleur gris pâle, épais et résistant à de nombreux agents chimiques si on utilise les paramètres suivants:

- composition du bain: 30 % d'acide chromique et 0,5% de sulfate de chrome,
- densité de courant: 75 A/dm^2
- température: $35 \text{ }^\circ\text{C}$
- anode : plomb.

Les bases du chromage étaient posées. Désormais, il était techniquement possible de revêtir de chrome la surface d'une pièce afin de lui conférer les propriétés de ce métal.



Figure I.11 : chrome [13]

I.3.2. Caractéristique du chrome

I.3.2.1. Caractéristique physique du chrome

Le chrome est un métal gris très dur et très brillant. Le métal pur est cassant d'une couleur bleutée.

Quelques propriétés physiques ont été énumérées ci-dessous :

- Numéro atomique : 24
- Masse atomique : 52,01 g.mol⁻¹
- Masse volumique : 7,2 g · cm⁻³.
- Température de fusion : 1 830°C.
- Température d'ébullition : 2672 °C
- Coefficient de dilatation à 20°C : 7×10⁻⁶°C.
- Dureté [HV] : 500 à 1200
- Conductivité thermique du dépôt brut : 23 W · m⁻¹ · k⁻¹.
- Résistivité du dépôt brut : (30 à 65) ×10⁻⁸ m.
- Module d'élasticité [MPa] : 25000
- Potentiel standard : - 0,74 V (Cr3+/Cr)

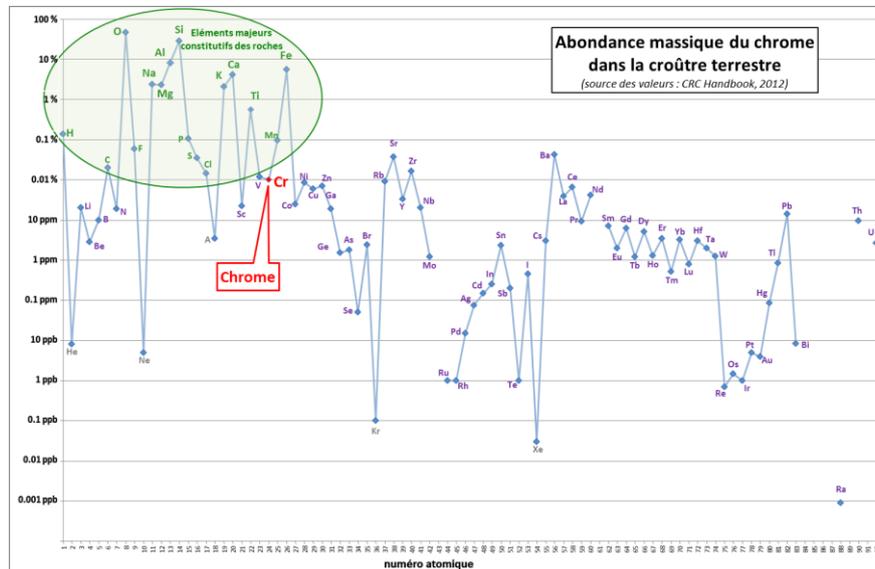


Figure I.12 : Abondance massique du chrome dans la croûte terrestre

I.3.2.2. Caractéristique chimique du chrome

Le chrome peut résister à la corrosion aux températures ordinaires dans les milieux suivants:

- L'air atmosphérique.
- L'eau usuelle.
- La plupart des produits chimiques courants.
- Le pétrole et ses dérivés.
- Les produits alimentaires.
- La plupart des matières plastiques.
- Les pâtes à papier.

- Le verre fondu, les pâtes de charbon.

Le chrome résiste à l'oxydation jusqu'à 800 °C à la pression atmosphérique et il peut se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation : Cr^{+2} , Cr^{+3} et Cr^{+6} . L'ion Cr^{+2} est très peu stable.

Le chrome est déposé par galvanoplastie, avec une épaisseur de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres selon la technique de chromage effectué (décoratif ou dur). IL se dépose bien sur le nickel et le cuivre avec une meilleure adhérence par rapport au fer [13].

I.3.2.3. Caractéristique mécanique du chrome

La caractéristique essentielle est le coefficient de frottement bas de ce matériau, comparativement à d'autres métaux lorsqu'il est électrodéposé.

I.3.3. Utilisation et son rôle biologique

a) Utilisation

L'utilisation de chrome est variée :

- En métallurgie, il est utilisé comme:
 - Constituant d'alliage (dans l'acier inoxydable et les alliages spéciaux) ;
 - Revêtement anticorrosion des métaux ferreux par chromage électrolytique ;
- Pour améliorer la résistance à la corrosion, et pour avoir un aspect brillant.
- Pour catalyser certaines réactions d'hydrogénation.
- Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre.
- Le chrome trivalent est utilisé dans le tannage des cuirs et le mordantage des tissus.
- Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures comme pigments.

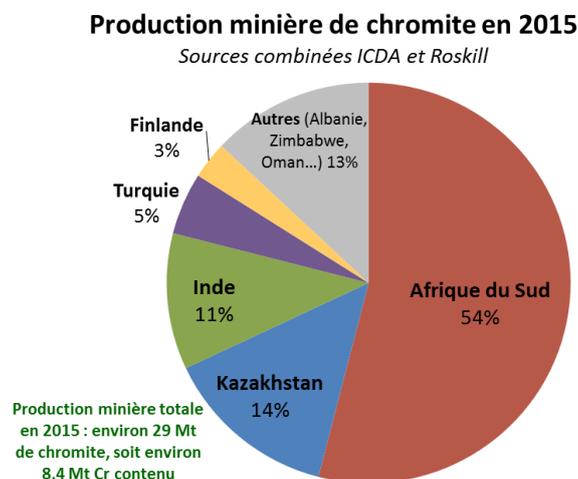


Figure I.13 : Production minière de chromite en 2015 [14]

Usages de la chromite* en 2015

(source : ICDA 2016)

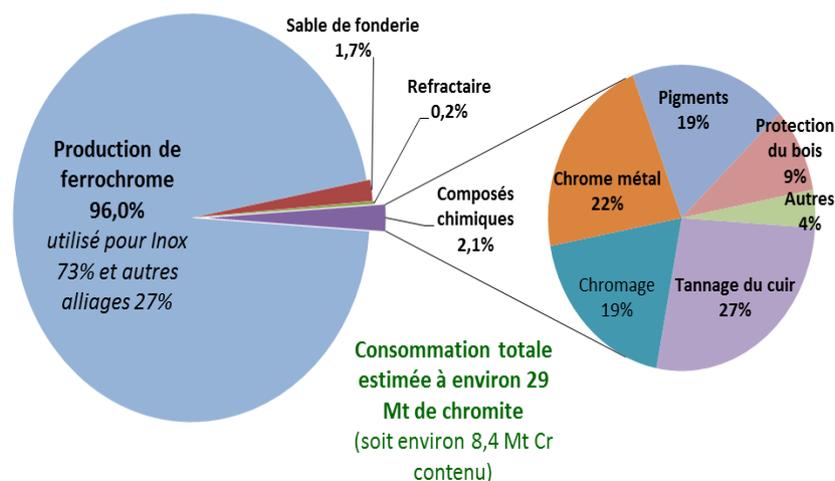


Figure I.14 : Usage de la chromite en 2015 [14]

b) Rôle biologique

Le chrome trivalent est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme du sucre chez l'être humain. Une déficience en chrome peut affecter le potentiel de l'insuline à réguler le niveau de glucose dans le sang. Il est employé pour contrôler certains cas de diabète. Il peut également réduire le niveau de cholestérol en diminuant la concentration des lipoprotéines de faible densité dans le sang. Le chrome est prétendu faciliter le développement des muscles. En fait, un supplément diététique contenant le picolinate de chrome (sa forme plus soluble) est très populaire dans le culturisme.

En revanche, le chrome hexa valent est toxique par toutes les voies d'exposition.

Le chrome hexa valent est également dangereux pour la santé, il est classé parmi les composés cancérigènes pour l'être humain qui peut causer des dommages à long terme sur le foie, la circulation rénale, les tissus nerveux et provoquer des irritations de la peau. D'autres études rapportent qu'il peut provoquer des cancers des poumons, des irritations nasales, des ulcères, de l'asthme et affecter le système immunitaire [14].

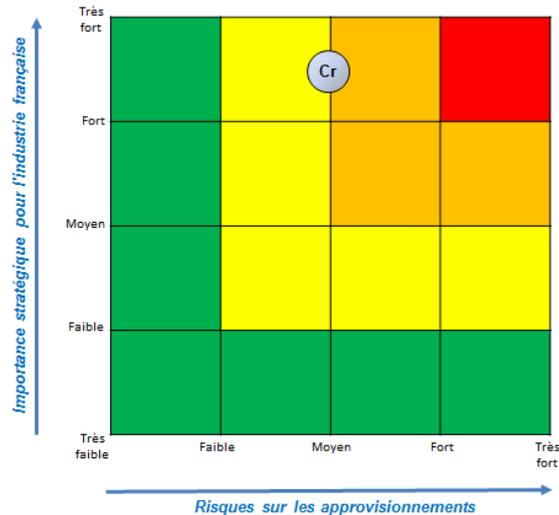


Figure I.15 : La criticité du chrome dans l'industrie [14]

I.4. Chromage

I.4.1. Définition

Le chromage est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer du chrome métallique sur les surfaces à traiter pour leur conférer les propriétés de ce métal. Ce traitement bien connu est effectué pour deux applications importantes le chromage décoratif et le chromage dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur.

I.4.2. Chromage dur

Il se distingue du précédent par le fait que son épaisseur est plus importante (de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres). Il procure au matériau sur lequel il est effectué, un bon coefficient de frottement et de bonnes propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion.

Il est très visible par exemple sur les vérins des appareillages mécaniques (appareils de levage ou engins de travaux publics, etc.). Ce type de traitement est le revêtement privilégié dans le domaine de la mécanique pour les pièces en rotation ou en translation qui ont à résister à l'usure et à avoir de bonnes qualités de frottement, et pour les domaines où l'adhérence pourrait être un handicap (plasturgie, cylindres de laminoir, etc.) [15].



Figure I.16 : Bain de chromage dur dans l'usine de GERMAN

I.4.2.1. Dépôt de chromage dur

Le chrome dur est un dépôt électrolytique appliqué directement sur l'acier, la fonte, les alliages d'aluminium et les alliages cuivreux, avec une épaisseur assez forte pour profiter des propriétés remarquables du chrome:

- Dureté très élevée;
- Résistance à l'usure;
- Qualités spéciales de frottement et de non mouillabilité;
- Résistance à la corrosion;
- Large palette d'épaisseur qui autorise la protection de pièces neuves comme le rechargement pour réparation;
- Non nuisible à l'environnement;
- Adaptable sur tous supports à caractère métallique, pièces cylindriques, planes;
- Offre un très bel aspect largement modulable par différents procédés;
- Parfaite adhérence sur son support (accroche moléculaire).



Figure I.17 : pièces après chromage dur

I.4.2.2. Caractéristique du chromage dur

D'une manière générale, industriellement, le chromage des pièces à revêtir est réalisé au moyen des solutions dans lesquelles le chrome est au degré d'oxydation 6, c'est-à-dire chromage avec électrolyte au chrome hexavalent. Il est généralement utilisé avec des épaisseurs pouvant varier de 5 à 500 μm . L'utilisation des dépôts découle des caractéristiques décrites qui permettent de conférer à la surface revêtue une bonne résistance à l'usure, à l'abrasion et des propriétés anti adhérentes. Le chromage peut aussi être utilisé pour le rechargement des surfaces usées ou pour rattraper des erreurs lors de la réalisation de pièces. Les dépôts de chrome dur présentent comme caractéristiques importantes, outre bien sûr leur dureté, le fait qu'ils soient microfissures, et qu'ils soient aussi le siège de contraintes résiduelles de traction qui sont, pour les dépôts brillants réalisés à 50°C, de l'ordre de plusieurs centaines de MPa [16].

I.4.2.2.1. Micro dureté

La microdureté est, de manière générale, de l'ordre de 1 000 HV pour les dépôts de chrome dur. Cette microdureté peut varier de 800 à 1 200 HV. Pour les dépôts obtenus à partir de chrome hexavalent, cette micro dureté chute notablement en fonction de la température de traitement pour atteindre des valeurs de l'ordre de 300 HV à 700°C.

I.4.2.2.2. Contraints résiduelles

Deux modèles ont été proposés:

1. Le premier fait l'hypothèse que ces contraintes seraient liées directement à la présence d'hydrogène piégé au sein du dépôt au cours de l'électrolyse et qui diffuserait par la suite en provoquant une contraction du dépôt. Cette contraction étant bloquée par le substrat, il s'ensuivrait l'apparition de contraintes résiduelles de traction.
2. Le second modèle proposé fait appel, au cours du dépôt, à la formation d'hydrures de chrome de structure hexagonale, qui se transformerait en chrome de structure cubique centrée de taille plus réduite que la structure hexagonale, provoquant par là des contraintes de traction.

I.4.2.2.3. Avantages et inconvénients

Avantages

- Facilité de réalisation des dépôts;
- Faible coût d'application, comparé aux autres procédés concurrents;

- Absence de modification des propriétés du substrat (il est nécessaire toutefois de prévenir la fragilisation du substrat par l'hydrogène) font que le chromage s'avère un traitement de choix dans de nombreuses applications.

Inconvénients

- Mauvais rendement cathodique (compris entre 10 et 25 % suivant la nature du catalyseur);
- pouvoir médiocre de pénétration notamment pour des pièces de formes complexes;
- Utilisation de chrome hexavalent, produit réputé toxique, peut rendre ce procédé polluant si les mesures de prévention ne sont pas utilisées correctement.

I.4.2.3. Domaine d'application

Les dépôts de chrome dur peuvent être appliqués dans les activités suivantes:

- Aéronautique (pièces de réacteurs) et armement.
- Automobile (vilebrequins, chemises de cylindres, etc.).
- Céramique, tuilerie briqueterie et verrerie.
- Chemin de fer.
- Industrie nucléaire, chimique et matières plastiques.
- Automatismes.
- Industrie du papier et du textile.
- Machines hydrauliques et oléopneumatiques (vérins, cylindres, arbre de transmission...etc.).
- Machines thermiques.
- Marine.
- Matériels miniers et travaux publics.
- Mécanique générale (outillage, moules métalliques).
- Photo, optique, cinéma.
- Travail des métaux [17].

I.4.3. Autres types de chromage

I.4.3.1. Chromage décoratif

Il se distingue du précédent par le fait que son épaisseur est moins importante de quelques micromètres.

Le chromage décoratif se fait toujours sur une sous-couche dont la nature peut varier selon les caractéristiques que l'on recherche. Généralement, cette sous-couche est du nickel (En couche unique ou bicouche) avec éventuellement une couche de cuivre électrolytique entre le substrat et le nickel. Le chromage de faible épaisseur est réalisé pour produire des surfaces d'un aspect

aussi brillant que possible, pour en augmenter la dureté et aussi pour éviter le ternissement (par oxydation) de la couche de nickel [18].

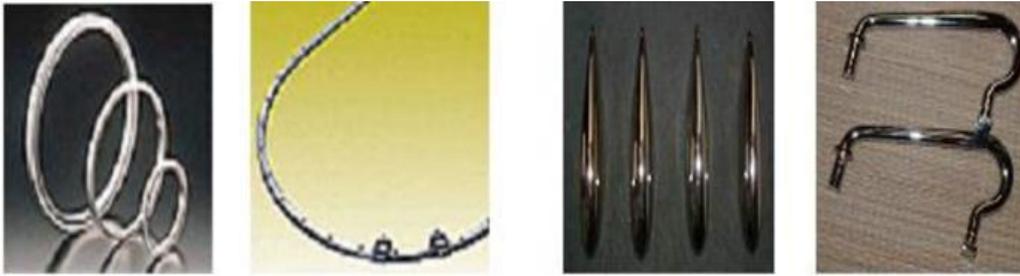


Figure I.18 : Exemple de pièces revêtues par chromage décoratif [18]

I.4.3.2. Chromage noir

Les dépôts de chrome noir présentent des propriétés dans le domaine de l'absorption des rayonnements du visible, ils sont très utilisées dans l'industrie des panneaux solaires, en optique, aussi bien que pour les appareils de rayons X.

Il contient du chrome et de l'oxyde de chrome obtenu à partir d'un bain d'acide chromique.

Les solutions de chromage noir travaillent, en général, à forte densité de courant. Des compositions possibles de solution sont les suivantes:

- CrO₃: 250 à 400 g/l (en l'absence de sulfate);
- CH₃COOH: 5 à 10 ml/l;
- température: 30°C;
- densité de courant..... : De 80 à 100 A/dm².

Il a été montré que l'addition de nickel ou de vanadium pouvait améliorer de manière notable les conditions d'obtention de chrome noir.

Une solution à 250 g/l d'acide chromique, avec 20 g/l de vanadate d'ammonium et 6,5ml/l d'acide acétique permettent d'obtenir des dépôts de chrome noir à des densités de courant de 100 A/dm² à une température de 40°C [16].

I.4.3.3. Chromage poreux

On désigne par le chrome poreux, un dépôt électrolytique de chrome dur qui présente en surface une structure poreuse susceptible d'améliorer la lubrification et surtout les cylindres de pistons de moteur à explosion.

Le chrome poreux est réalisé soit par des procédés mécaniques, soit par des procédés chimiques ou électrochimiques [16].

I.4.4. Chromage avec Cr (VI)

Les dépôts de chrome sont réalisés généralement à partir des bains électrolytiques aqueux ou en sels fondus contenant les ions de chrome hexavalent. Ces dépôts peuvent être effectués lors du passage d'un courant continu ou pulsé à travers deux électrodes placées dans un bain électrolytique. La pièce à recouvrir est en position de cathode et le matériau inerte (graphite ou autre) est en position d'anode. La réaction électrochimique s'effectue plus ou moins facilement selon la stabilité de l'ion électro actif et sa mobilité. L'adhérence du dépôt est souvent bonne mais dépend beaucoup de la qualité de la préparation préalable de la surface.

L'épaisseur de dépôt de chrome est choisie selon le procédé utilisé (chromage dur ou décoratif).

I.4.4.1. Mécanisme réactionnelle

Les réactions globales aux électrodes peuvent être schématisées comme suit :

a) A la cathode

Il se déroule trois réactions principales :

- Dégagement d'hydrogène par la réaction de réduction des protons : $2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent.
- Réduction du chrome hexavalent en chrome métallique.

b) A l'anode

Il se déroule deux réactions d'oxydations :

- Dégagement d'oxygène par la réaction d'oxydation de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Oxydation du chrome trivalent formé par la réaction cathodique en chrome hexavalent.

L'ensemble de ces réactions permet de se rendre compte que l'équilibre électrochimique du processus réactionnel sera d'autant meilleur que l'augmentation du pH, provoquée par le dégagement cathodique d'hydrogène sera contrebalancée par la réaction anodique avec formation d'oxygène et que la formation de chrome trivalent à la cathode sera, elle aussi, contrebalancée par l'oxydation anodique du chrome trivalent en chrome hexavalent.

Si, apparemment dans la littérature, l'accord se fait quant aux différentes réactions pouvant se produire sur les électrodes, il n'en est pas de même pour ce qui concerne le mécanisme de formation et de réaction permettant de passer du chrome hexavalent au chrome métallique.

De nombreux auteurs se sont interrogés sur le mécanisme réactionnel permettant d'expliquer le phénomène.

Nous ne retiendrons des mécanismes proposés que quelques idées essentielles

- Il semble à peu près certain que cette réduction du chrome hexavalent ne se fait pas par l'intermédiaire du chrome trivalent : le chrome trivalent formé à la cathode se retrouve intégralement dans la solution s'il n'est pas oxydé en chrome hexavalent lors du processus anodique.
- S'il n'y a pas d'additifs dans la solution, cet hydroxyde chromeux se décharge à la cathode sous forme de boues noires, mélange d'oxydes, d'hydroxydes et de métal.
- En présence d'ions du type HSO_4^- , on a pu mettre en évidence la formation d'un complexe entre les ions sulfates et l'oxyde de chrome chromeux par pont hydrogène entre l'oxygène de l'oxyde de chrome et l'hydrogène des ions sulfate HSO_4^- .

Il est clair que cette modélisation est encore sujette à pas mal d'évolution dans la mesure où l'expérimentation n'est pas encore venue en support de ces idées. Un travail important dans ce domaine fondamental reste à effectuer [19].

I.4.4.2. Conductions d'électrolyses

De manière générale, les conditions opératoires pour le chromage, que l'on cherche à faire un chromage pour ses propriétés mécaniques, d'anticorrosion ou décoratives, sont les suivantes :

- Composition du bain :
 - * Acide chromique : de 250 à 400 g/l.
 - * Acide sulfurique : de 2,5 à 5 g/l.
- Densité de courant : de 20 à 50 A/dm².
- Température : de 45 à 60 °C.

I.4.4.2.1 Anodes

Lors des traitements de surface par dépôt électrolytique, les anodes conditionnent la qualité d'un bon dépôt. Dans le cas du chromage, les anodes utilisées sont du type anodes insolubles, le chrome consommé lors du dépôt est rajouté régulièrement sous forme de CrO_3 (solide ou en solution aqueuse).

De manière générale, les anodes utilisées pour le dépôt de chrome sont des anodes en plomb ou en alliage de plomb. Toute fois, pour des applications bien particulières, il est possible d'utiliser des anodes en fer, en platine, ou en titane platiné. Dans ces applications, il

est nécessaire de prendre en compte l'influence du métal de l'anode pour la bonne marche du bain.

En effet, au cours de l'électrolyse. Le chrome trivalent formé à la cathode s'oxyde en chrome hexavalent, permettant ainsi de maintenir la concentration de chrome trivalent à des valeurs correctes. Nous reviendrons par la suite sur l'influence des ions Cr^{3+} sur la qualité du dépôt.

Cette réaction d'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent a été étudiée par de nombreux auteurs. Son rendement est fonction des potentiels réciproques des réactions pouvant se produire, potentiel qui est bien sur fonction du matériau sur lequel se produit cette réaction, mais aussi fonction de son état physique et de son état de la surface.

I.4.4.2 Prétraitement

Préalablement au dépôt de chrome, les pièces à traiter doivent subir un traitement qui les rend aptes à recevoir cette couche.

Il existe 3 types essentiels de préparation des surfaces : mécanique, chimique ou électrochimique.

La surface de la pièce à chromer doit permettre une bonne adhérence de la couche de chrome qui sera déposée : elle doit être exempte de graisses, d'oxydes et présenter une légère attaque pour être parfaitement saine.

Le dégraissage est une opération courante qui se pratique de manière classique soit par des solutions spécifiques soit par électrolyse [20].

I.4.5. Chromage avec Cr (III)

Dans l'électrodéposition du chrome, il existe plusieurs bains qui utilisent le chlorure de chrome trivalent qui fournit l'élément à déposer, en présence d'un agent tampon (l'acide borique) qui est employé par la majorité des bains de chrome trivalent.

Quelques-uns utilisent un seul électrolyte support comme le KCl, NH_4Cl , un seul agent complexant (les formiates (HCOO^-)) la glycine et le diméthyle formamide (DMF), et d'autres qui utilisent deux ou plusieurs électrolytes supports: (NaCl

- NH_4Cl), ($\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{Br}$) et une combinaison de deux complexant tels que ; formiates - urée, formiates - acétate et formiates- citrates.

Il existe peu de bains de chlorure de chrome trivalent qui utilisent des agents mouillants comme additifs en petite quantité de l'ordre de milli moles parmi lesquels on trouve le

dodécyl sulfate de sodium (DSS), le surfactant non ionique (SAS) et le polyéthylène glycol (PEG). Ces bains fonctionnent dans des conditions de température de 20 à 30 °C, un pH de 1 à 2 et une densité de courant de 30 A/dm², à l'exception de *Z. Zeng et al* qui ont manipulés à une température de 20 °C, un pH de 0,5 et une densité de courant de 60 A/dm².

I.4.5.1. Complexe de Cr (III)

Le chrome, par ces degrés d'oxydation divers présente une chimie des plus complexes. IL existe, d'après la littérature, des milliers de composés qui, mis à part quelques rares exceptions, sont des complexes hexacoordonnés.

L'ion de chrome trivalent, avec 6 molécules d'eau $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, cette forme bipyramidale, est un des complexes de ce type les plus stables. Classiquement, les complexes aqueux formés avec les métaux ont une cinétique d'échange rapide entre une molécule d'eau de la sphère de coordination et de la solution. Cet échange est beaucoup plus lent pour les complexes du chrome.

Une étude a montré que la constante de vitesse d'échange pour une molécule d'eau dans le cas du complexe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ était 11 fois plus rapide que pour le complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ [21].

I.4.5.2. Principaux résultats

La couleur des dépôts obtenus en chrome trivalent est légèrement plus sombre que celle du chrome hexavalent qui apparaît plus bleuté.

En effet, comme on peut le constater, les courbes donnant la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la densité de courant pour le chromage à partir de chrome trivalent et de chrome hexavalent sont assez caractéristiques :

- D'une part, la densité de courant minimum permettant l'obtention de chrome métallique est plus faible pour le chrome trivalent que pour le chrome hexavalent.
- D'autre part, la vitesse de dépôt pour le chrome trivalent est à peu près constante en fonction de la densité de courant.

Ces 2 constatations permettent de dire que :

- D'une part, le pouvoir couvrant du chrome à partir de solution de chrome trivalent sera meilleur que pour le chrome hexavalent.
- D'autre part, le pouvoir de répartition sera bon, l'on évitera ainsi les phénomènes de surépaisseur et les brûlures de dépôt aux fortes densités de courant.

En ce qui concerne la porosité déterminée par le test de Dupbernell, il a été démontré qu'elle augmentait à la fois avec l'épaisseur de dépôt et avec la densité de courant.

La résistance à la corrosion de ce type de procédé, comparé à celle obtenue par des dépôts réalisés au moyen de solution de chromage est du même ordre de grandeur.

I.4.5.3. Caractéristiques des dépôts

Il apparaît qu'une caractéristique non négociable des dépôts obtenus en chrome trivalent est leur facilité à voir leur micro dureté augmenter de manière considérable lors de traitements thermique. Un certain nombre d'auteurs ont montré que cette micro dureté pouvait atteindre des valeurs de 1700 à 1900 HV 100 lors d'un traitement thermique à 400-500 °C pendant quelques heures. Cette caractéristique semble liée à la formation de carbures de chrome (Cr_7C_3 ou $Cr_{23}C_6$) en fonction de la température de traitement, en raison de la teneur en carbone des dépôts après sortie du bain.

La vitesse d'usure de dépôts de chrome trivalent, 3 à 4 fois supérieure à celle obtenue pour des dépôts obtenus en chrome hexavalent est diminuée d'un facteur 8 à 10 après traitement thermique à 500 et 650 °C [21].

I.5. Vue général sur l'entreprise de stage

I.5.1. Historique

Les travaux d'infrastructure et édification du complexe (GERMAN) en juillet 1987. L'investissement important de ce complexe à été réalisé avec la collaboration du partenaire Germano Bulgare (Balkan der koch), le complexe d'une superficie de 13.5H est situé au sud de Constantine et intégré dans l'enceinte de la zone industrielle de Ain-Smara.

I.5.2. Localisation

GERMAN dispose d'une usine dotée d'un équipement de dernière génération et d'une technologie de pointe. Constituée de 214 machines et autres installations à forte densité de production, elle est située à la zone industrielle d'Ain Smara (Constantine). GERMAN dispose également d'une unité de production de transpalette, situé à Ain Oussara.

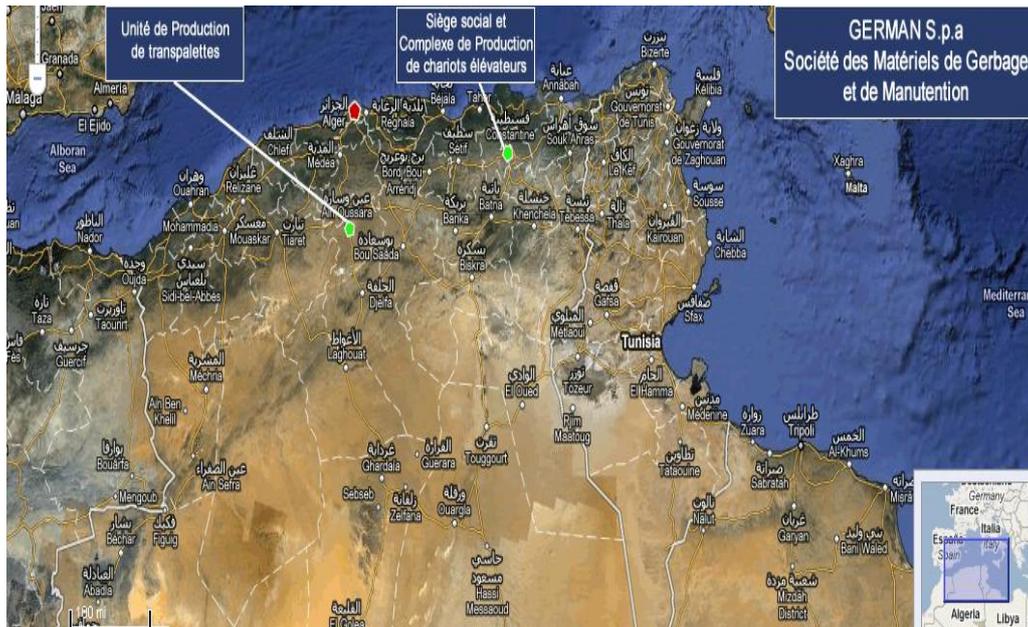


Figure I.19 : Localisation de GERMAN

I.5.3. Marché actuel

Le marché des matériels de manutention, notamment les chariots élévateurs, connaît une croissance progressive d'année en année, due au développement économique induit en partie par les budgets importants alloués par l'état pour la réalisation des projets relevant des infrastructures de base.

Malgré une rude concurrence sur le marché national, GERMAN demeure leader du marché Algérien des matériels de manutention de petit et moyen tonnage, avec environ 50% de parts.

I.5.4. Infrastructures



Figure I.20 : L'extérieur de l'usine de GERMAN

I.5.4.1.Département de production

Ce département renferme trois ateliers de production :

- Un atelier débit soudure et construction.
- Un atelier d'usinage.
- Un atelier de montage.
- Ainsi que d'autres ateliers annexes sont prévus.



Figure I.21 : L'intérieur de l'usine de GERMAN

I.5.4.2.Bureau d'étude

Le rôle du bureau d'étude c'est de concevoir et de décrire les en vue leurs réalisation, mais vise la performance la description des produits comprend :

- Des spécifications.
- Des feuilles de calcul (utiliser lors des litiges) la description des produits peut éventuellement comprendre une option sur les moyennes d'exécution quand il s'agit de procédés d'une technologie avancé, les documents émies par ce service sont :
- Des cahiers de charges (au sens le plus général).
- Des nomenclatures, spécification, dessin...etc.

I.5.4.3.Bureau de méthode

Le rôle de ce service est dire (comment fabriquer) le produit, décrire par les plants et la nomenclature fonctionnelle établie par le bureau, il reste maitre des pars matières main d'œuvre du prix de revient pour remplir ce rôle, le service (préparation) méthode outillage ou plus brièvement méthode.

- Transforme la nomenclature fonctionnelle en exécution.

- Précisé les matières et débits.
- Etudie et définit les procédés de réalisation.
- Choisit les machines.
- Etudie postes.
- Crée les outillages de positionnement de travail.
- Indique ou alloue de temps.
- Définit avec précision les modes opératoires.

Les documents émis par le service préparation sont des gammes, et des plans d'outillage des instructions.

I.5.4.4. Bureau de l'ordonnancement et lancement

Le rôle de service ordonnancement lancement est d'établir les programmes de production, d'assurer la comptabilité entre les charges entraînées par ces programmes et les capacités de ces ateliers de la distribution de travail et de contrôler l'avancement, les services son responsables des taux d'emploi, des en cours et stocke du respect les délais, il vise donc un optimum complexe.

I.5.4.5. Service commercial

Service bien connu et qui est la charge d'assurer et de promouvoir la vente des produits fabriqués par l'entreprise, sa pression sur les éléments coût délai qualité et service s'est habituellement très fort mais bénéfique, il est possible cependant qu'elle atteigne une intensité tellement contraignant vis-à-vis des éléments prix et/ou délai en soit lésés (jusqu'au point d'expédier sciemment que client des produits de mauvais qualité).

I.5.5. L'unité de chromage de GERMAN

Il ya 7 bains dans l'atelier de chromage de GERMAN :

- Bain de dégraissage chaud (1160 litre)
- Bain de rinçage froid (1160 liter)
- Bain de dé-chromage (1160 litre)
- Bain de rinçage chaud (1160 litre)
- Bain d'attaque chimique (2320 litre)
- Bain de rinçage pulvérisé (1160 litre)
- Bain de chromage dur (3712 litre)



Figure I.22 : Chaine de baigns dans l'atelier de chromage de GERMAN

Composition de quelques baigns

- Bain de chromage dur :
 - trioxyde de chrome CrO_3 (250-300 g/l)
 - acide sulfurique H_2SO_4 (1-1,3 g/l)
 - acide fluosilicique H_2SiF_6 (8-10 mol/l)
 - température 58 °C
- Bain de dégraissage :
 - dégraissant (Blasolit uni)
- Bain de rinçage :
 - eau déminéralisé
- Bain de dé-chromage :
 - soude caustique + eau (electro entchromum)
- Bain de décapage :
 - trioxyde de chrome (hexata) (150g/l)
 - chlorure (moins de 50 mg/l)
 - fer (10g/l)



Figure I.23 : Station de traitement de l'eau déminéralisé

Chapitre II

Matériels et Techniques expérimentaux

II.1.Préparation des substrats en cuivre

Dans notre travail, le métal de base utilisé est le cuivre, on prend ce métal sous forme de plaque de même taille, Pour avoir un bon dépôt électrolytique adhérent, il faut qu'il soit au contact direct et intime avec le métal support la surface des objets métalliques à recouvrir doit être parfaitement préparé c'est à dire débarrasser de toutes traces de poussières de corps et oxydes. Puis on va commencer le traitement à partir des étapes suivantes :

II.1.1.Décapage

Décapage chimique : Ce traitement se fait à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 50% pour éliminer les oxydes et les hydroxydes superficiels. La pièce en cuivre est immergée dans la solution acide pendant quelques secondes puis on fait le rinçage à l'eau distillée.

Décapage mécanique (polissage): Ce traitement s'effectue sur les pièces à recouvrir pour éliminer les imperfections qui se trouvent sur la surface (fissures, pores et traits existantes...).

Le polissage est réalisé par trois différents types de papiers abrasifs ; 800, 1200 et 2400. Cette opération s'effectue premièrement par le papier abrasif N° 800 suivi par 1200 et à la fin par 2400 pour avoir une surface très polie ensuite et après chaque étape on rincera la pièce avec l'eau distillée.

II.1.2.Dégraissage

Le dégraissage est une opération de nettoyage de la pièce à utiliser comme cathode dans la préparation des dépôts de chrome. Elle peut être réalisée par utilisation d'un détergent liquide ou solide et une étoffe rugueuse (Ajax), qui s'effectue manuellement sur la surface de la pièce. Cette opération a pour but d'obtenir une surface propre exempte de souillures et matière grasse. Après ça, on rince la pièce avec de l'eau distillée. Cette opération de nettoyage permettra au dépôt de chrome de s'adhérer à la surface de la pièce en cuivre plus tard.

II.1.3.Rinçage

L'opération de rinçage permet d'éviter d'amener les traces de matières provenant du bain précédent afin de limiter la pollution du bain suivant. Elle est particulièrement nécessaire dans le cas des dépôts et des traitements de surface. Entre chaque étape, le rinçage doit être effectué avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain et d'augmenter les quantités de sels ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et par la suite à la qualité du traitement. Dans notre cas Pour bien rincer, on a toujours préparé des bouteilles d'eau distillé. Le rinçage permet de réduire la concentration de trace de matière sur la pièce.

II.2.Préparation des bains de chrome trivalent et hexavalent

Pour préparer les bains il faut suivre les étapes suivantes : À l'aide d'une balance analytique, on a pesé les différents composés. Dans une fiole jaugée introduire les composés à l'aide d'un entonnoir que l'on rincera avec le solvant on générale l'eau distillé puis on ajoute l'acide nécessaire pour la préparation (HCOOH dans le cas de chrome trivalent et H_2SO_4 dans le cas de chrome hexavalent), et compléter jusqu'à le trait de jaugé avec le solvant lorsque on finit ces étapes on fait l'agitation manuelle de solution qu'on a préparée.

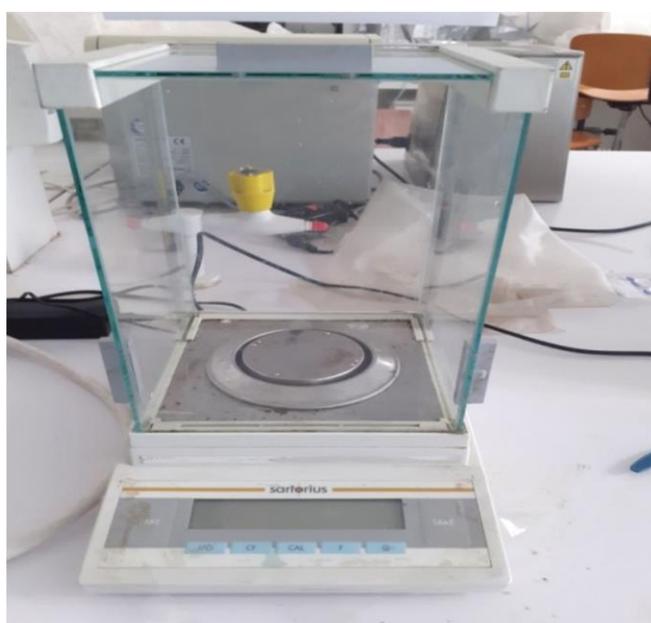


Figure II.1 : Balance électronique

II.2.1.Préparation composition de bains de chrome trivalent

Les compositions des bains de Cr(III) sont : ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , HCOOH , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, NaCl , NH_4Cl) avec des déferents concentrations de SDS et PEG.

Tableau II.1 : Composition de bain 01

Substance	Quantité (g/100 ml)
Chlorure de chrome ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	21,316
Acide borique (H_3BO_3)	3,0915
Acide méthanoïque (HCOOH)	2,3015
Urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	4,5045
Chlorure de sodium (NaCl)	2,922
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)	2,6745
Polyéthylène glycol (PEG)	1
Température de préparation	ambiante
pH de Solution	0,26

Tableau II.2 : Composition de bain 02

Substance	Quantité (g/100 ml)
Chlorure de chrome ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	21,316
Acide borique (H_3BO_3)	3,0915
Acide méthanoïque (HCOOH)	2,3015
Urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	4,5045
Chlorure de sodium (NaCl)	2,922
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)	2,6745
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	0,02
Température de préparation	ambiante
pH de Solution	0,21

Tableau II.3 : Composition de bain 03

Substance	Quantité (g/100 ml)
Chlorure de chrome ($\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$)	21,316
Acide borique (H_3BO_3)	3,0915
Acide méthanoïque (HCOOH)	2,3015
Urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	4,5045
Chlorure de sodium (NaCl)	2,922
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)	2,6745
Polyéthylène glycol (PEG)	1
Température de préparation	65 °C
pH de Solution	0,25

Tableau II.4 : Composition de Bain 04

Substance	Quantité (g/100 ml)
Chlorure de chrome ($\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$)	21,316
Acide borique (H_3BO_3)	3,0915
Acide méthanoïque (HCOOH)	2,3015
Urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	4,5045
Chlorure de sodium (NaCl)	2,922
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)	2,6745
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	0,02
Température de préparation	65 °C
pH de Solution	0,27

II.2.2. Préparation et composition de bains de chrome hexavalent

Les compositions des bains de Cr(VI) sont : (CrO_3 , H_2SO_4) avec des différents concentrations de SDS et PEG.

Tableau II.5 : Composition de bain 05

Substance	Quantité (g/100 ml)
Trioxyle de chrome (CrO ₃)	25
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	0,25

Tableau II.6 : Composition de bain 06

Substance	Quantité (g/100 ml)
Trioxyle de chrome (CrO ₃)	25
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	0,25
Polyéthylène glycol (PEG)	1

Tableau II.7 : Composition de bain 07

Substance	Quantité (g/100 ml)
Trioxyle de chrome (CrO ₃)	25
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	0,25
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	0,02

Tableau II.8 : Composition de bain 08 (GERMAN)

Substance	Quantité (g/100 ml)
Trioxyle de chrome (CrO ₃)	23,3
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	0,129
Fer (Fe)	0,437

III.3. Dépôt électrolytique

III.3.1. Conditions des dépôts

Pour faire des bons dépôts électrolytiques, il faut suivre des conditions précisées ces conditions sont illustrées dans les tableaux :

Tableau II.9 : Conditions des dépôts obtenues dans les bains 01 et 03

Paramètre d'électrolyse	Conditions
Densité de courant (A/cm ²)	0,3
Potentiel (V)	5,4
pH	1,4
Température du bain (°C)	30
Distance entre les électrodes (cm)	1
Temps (min)	10

Tableau II.10 : Conditions des dépôts obtenues dans les bains 02 et 04

Paramètre d'électrolyse	Conditions
Densité de courant (A/cm ²)	0,3
Potentiel (V)	4,8
pH	1,9
Température du bain (°C)	45
Distance entre les électrodes (cm)	1
Temps (min)	10

Tableau II.11 : Conditions des dépôts obtenues dans les bains 05 et 06 et 07

Paramètre d'électrolyse	Conditions
Densité de courant (A/cm ²)	0,3
Potentiel (V)	3
Température du bain (°C)	50
Distance entre les électrodes (cm)	1
Temps (min)	10

Tableau II.12 : Conditions des dépôts obtenues dans le bain 08

Paramètre d'électrolyse	Conditions
Densité de courant (A/cm ²)	0,3
Potentiel (V)	3
Température du bain (°C)	58
Distance entre les électrodes (cm)	1
Temps (min)	10

III.3.2.Montage de dépôt

Après la fin de chaque réaction, on procède à l'ajustement de pH du bain dans la valeur conçue pour le dépôt électrolytique de chrome trivalent. L'ajustement de pH se fait à l'aide d'un pH mètre.



Figure II.2 : pH mètre

L'électrodéposition de chrome trivalent s'effectue après ajustement du pH du bain à l'aide d'une solution de NaOH.



Figure II.3 : montage de dépôt électrolytique de chrome

Le montage de dépôt électrolytique de chrome est constitué de : 1) Thermomètre. 2) Cristallisoir. 3) Agitateur magnétique chauffant. 4) chronomètre. 5) cellule électrolytique. 6) Support élévateur. 7) Fils de connexion. 8) Générateur de courant continu.

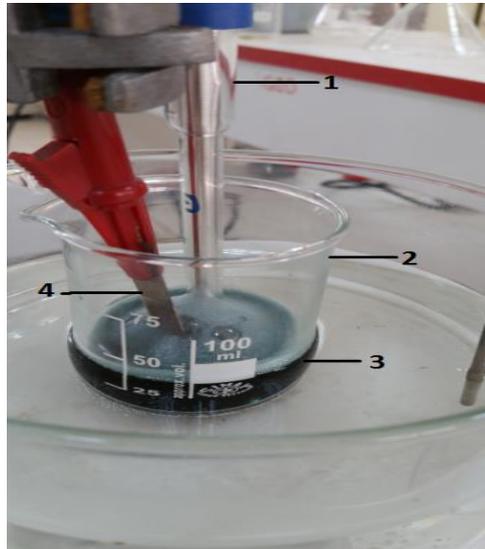


Figure II.4 : cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée de: 1) Anode. 2) Bécher 100 ml. 3) Solution électrolytique. 4) Electrode de travail.

III.3.3. Différences mesures de qualité

III.3.3.1. Mesure d'épaisseur

L'épaisseur a été estimée en utilisant l'équation $e = \frac{\Delta m \times 10^4}{\rho \times S}$ de différence de masse.

La différence de masse a été calculée en pesant la masse de la pièce en cuivre avant et après déposition de chrome : $\Delta m = m_2 - m_1$.

Où :

e : épaisseur de dépôt de chrome en μm

Δm : différence de masse en gramme

ρ : Masse volumique de chrome 7.2 g/cm^3

S : surface de dépôt de chrome en cm^2

m_1 : Masse avant le dépôt de chrome (pièce de cuivre) en gramme

m_2 : Masse après dépôt de chrome en gramme

La surface de dépôt de chrome a été mesurée en utilisant un pied à coulisse.



Figure II.5 : pied à coulisse digital

III.3.3.2. Mesure de rugosité

Les tests de rugosité ont été effectués en utilisant un rugosimètre de marque Mitutoyo, sur une course de 4 mm. La rugosité arithmétique (Ra) a été prise sur la moyenne de 4 différentes mesures sur la surface de dépôt de chrome.



Figure II.6 : Rugosimètre

III.3.3.3. Mesure de courant de corrosion

Les dépôts de chrome, doivent être immergés dans une solution d'NaCl à 3,5% pendant une heure de temps à la température ambiante avant d'être utilisé comme électrode de travail dans la mesure de leurs courants de corrosion.

La mesure du courant de corrosion s'effectue dans une cellule électrochimique à cinq trous contenant une solution d'NaCl à 3,5% en présence de la pièce de dépôt de chrome comme électrode de travail, le platine comme contre électrode et l'Ag/AgCl dans KCl saturé comme électrode de référence. Cette cellule est connectée au Potentiostat-Galvanostat piloté

par un logiciel VersaStudio. Des tests ont été effectués à température ambiante dans un potentiel $(-0,2 \pm 0,2 \text{ V})$ avec une vitesse de balayage de $1,66 \text{ mV/s}$.

Droite de Tafel

La droite de Tafel sert à déterminer les courant et potentiel de corrosion d'un métal seul.

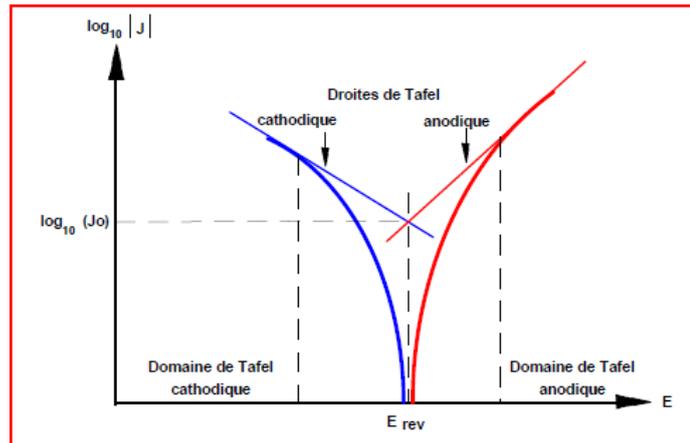


Figure II.7 : Représentation de droite de Tafel

Dans la théorie, il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection donne la valeur du courant et de potentiel de corrosion.

L'intersection de deux courbes $i=f(E)$ défini le courant de corrosion et le potentiel du couplage de deux métaux.

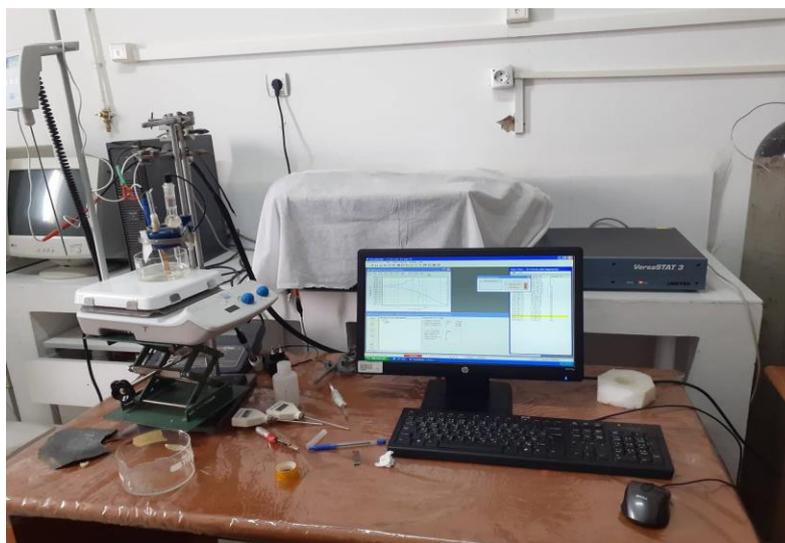


Figure II.8 : Montage du teste de corrosion

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Caractéristiques des bains utilisés

Dans le tableau III.1, nous avons présenté les compositions des bains d'électrolyse de chrome à partir des solutions des ions de Cr(III) et Cr(VI) ainsi que leurs températures de préparation. Nous avons également présenté dans ce tableau les paramètres d'électrolyse qui sont la densité du courant, la température et le pH.

Tableau III.1 : Différents bains utilisés et leurs paramètres d'électrolyse

Bains d'électrolyse								
N° du Bain	1	2	3	4	5	6	7	8
Type de chrome	Cr(III)				Cr(VI)			
Electrolyte de base	+	+	+	+				
CrCl ₃	+	+	+	+				
PEG	+		+			+		
SDS		+		+			+	
H ₂ SO ₄					+	+	+	
CrO ₃					+	+	+	
Bain GERMAN								+
Température de préparation	ambiante	Ambiante	65 °C	65 °C	ambiante	ambiante	ambiante	ambiante
Paramètres d'électrolyse								
i (A.cm ⁻²)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
T (°C)	30	45	30	45	50	50	50	58
pH	1.4	1.9	1.4	1.9	/			

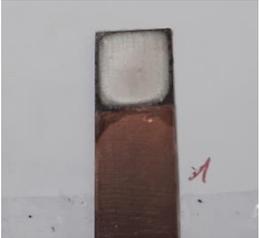
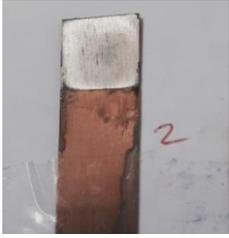
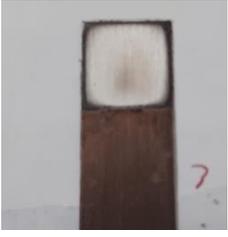
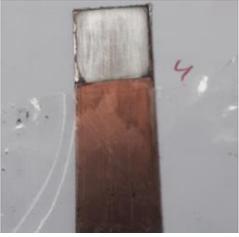
III.2 Caractérisations des dépôts obtenus

Les dépôts obtenus dans les conditions mentionnées dans le tableau III.1 ont été caractérisées par différentes techniques. D'abord, nous avons déterminé leurs épaisseurs ; ensuite nous avons mesuré leurs rugosités, leurs tensions de corrosion et leurs densités de courant de corrosion (Tableau III.2). Enfin nous avons estimé leurs aspects par examen visuel (Tableau III.3). Afin de bien montré les résultats obtenus relatifs à l'épaisseur, la rugosité, la tension de corrosion et la densité de courant de corrosion, nous avons les présentés sous forme d'histogrammes dans les figures III.1, III.2 et III.3.

Tableau III.2 : Résultats de mesures d'épaisseur, rugosité, densité de courant de corrosion et tension de corrosion

Bain	E, μm	Ra, μm	I_{corr}, $\mu\text{A. cm}^{-2}$	E_{corr}, mV
1	19,34	1,200	-14,505	-531,374
2	09,91	0,206	-06,763	-379,480
3	23,39	1,244	-23,939	-659,922
4	14,24	0,250	-06,999	-299,373
5	04,85	0,381	-0,41747	-167,255
6	05,56	0,740	-0,36683	-198,557
7	05,07	0,413	-0,43976	-168,550
8	04,96	0,280	-0,12112	-188,672

Tableau III.3 : Résultats d'analyse visuel de dépôts et photographies correspondantes

N° du bain	Analyse visuel de l'aspect et photo du dépôt	N° du bain	Analyse visuel de l'aspect et photo du dépôt
1	couvrant / bords brulés / semi brillant 	2	Semi couvrant / semi brulés / semi brillant 
3	couvrant / bords brulés / semi brillant 	4	Semi couvrant / semi brulés / semi brillant 
5	couvrant / brillant 	6	couvrant / brillant 
7	couvrant / brillant 	8	couvrant / brillant 

L'analyse des résultats de l'épaisseur montre des dépôts issus des bains de Cr(III) ont des épaisseurs plus grande que ceux issus des bains de Cr(VI). De plus les épaisseurs des

dépôts issus des bains contenant le PEG sont plus grandes que celles des dépôts issus des bains contenant le SDS (Figure III.1).

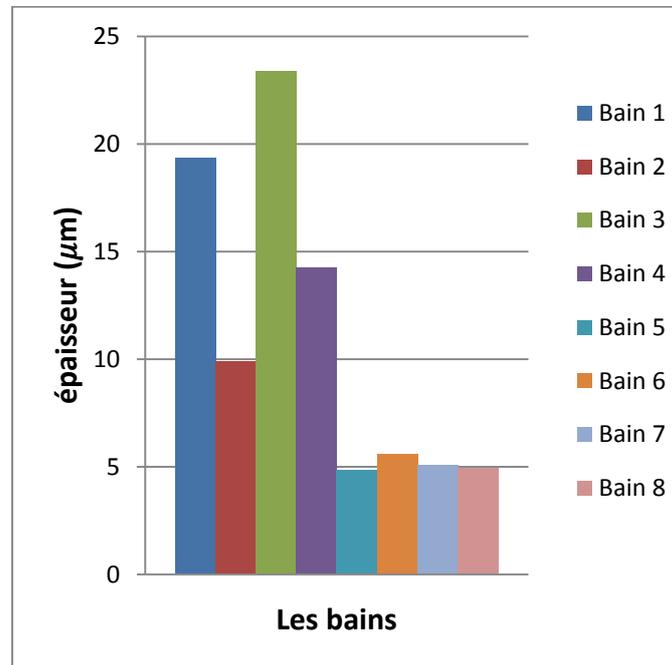


Figure III.1 : Histogramme relatif à la variation des épaisseurs des dépôts de chrome en fonction des bains utilisés

Nous constatons que la rugosité des dépôts du chrome issus des bains contenant le SDS sont meilleurs que celle des dépôts issus des bains contenant le PEG quelque soit le précurseur de chrome (Figure III.2).

Les résultats d' i_{corr} et E_{corr} montrent que les dépôts de chrome obtenus à partir des bains de Cr(VI) résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des bains de Cr(III). D'autres parts, les dépôts de chrome obtenus à partir des bains de Cr(III) additionnés de SDS résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des bains de Cr(III) additionnés de PEG (Figure III.3).

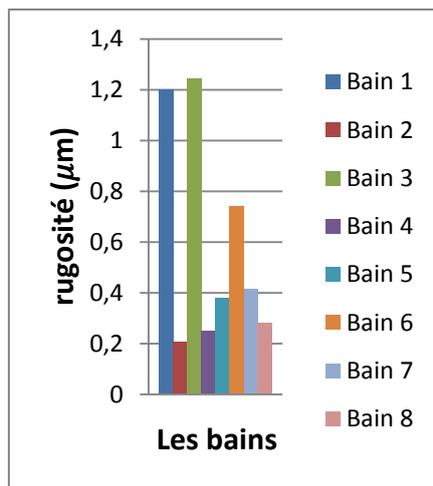


Figure III.2 : Histogramme relatif à la variation des rugosités des dépôts de chrome en fonction des bains utilisés

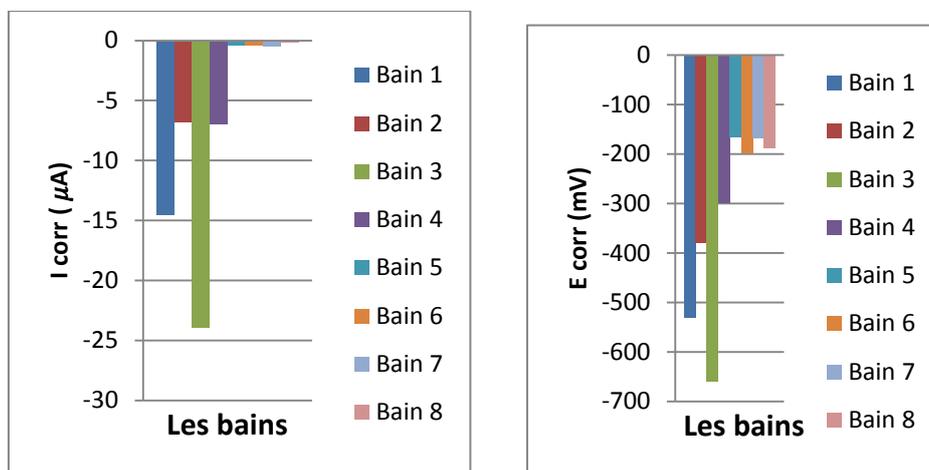


Figure III.3 : Histogrammes relatif à la variation i_{corr} et E_{corr} des dépôts de chrome en fonction des bains utilisés

D'après les résultats d'analyse visuelle de dépôts et photographies correspondantes qu'on a présentées dans le tableau III.3. On a trouve que tous les bains de Cr(VI) sont couvrants et brillants. Et que les dépôts des bains de Cr(III) qui contient le PEG sont couvrants mais aves des bords brulée et une semi brillance. Et que les dépôts des bains de chrome III qui contient le SDS sont semi couvrants, semi brulées et semi brillants.

L'analyse globale des résultats obtenus montrent que les dépôts issus des bains de Cr(VI) ont des caractéristiques meilleures que ceux issus des bains de Cr(III). Les valeurs élevées des épaisseurs et les valeurs d' i_{corr} et E_{corr} des dépôts issus des bains de Cr (III) indiquent que ces dépôts sont moins compacts que ceux des dépôts issus des bains de Cr(VI).

III.3 Analyse des résultats de courbes de polarisation et droites de Tafel

Les courbes des polarisations et droites de Tafel des bains de Cr(III) sont présentées sur la figure III.4. Sur les courbes de polarisations, on constate que les dépôts de chrome obtenus à partir des bains de chrome avec ajout de PEG (Courbes en bleu et en noir) sont faciles à oxyder par rapport à ceux obtenus avec ajout de SDS (Courbes en rouge et en vert). De plus, les résultats des courbes de Tafel montrent que les tensions de corrosion des dépôts obtenus avec SDS sont plus nobles que ceux des dépôts obtenus avec PEG.

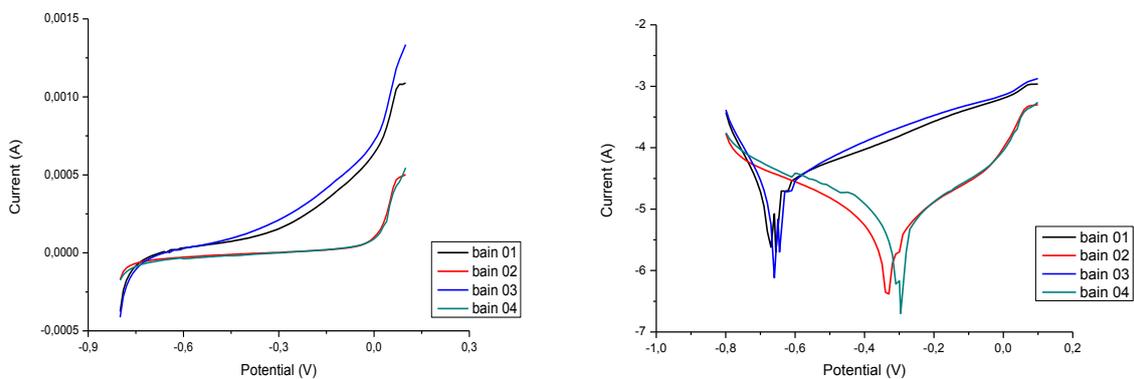


Figure III.4 : Courbes des polarisations et droites de Tafel des bains de Cr(III)

Les courbes des polarisations et droites de Tafel des bains de Cr(VI) sont présentées sur la figure III.5. On remarque que jusqu'à 0 V, les courbes sont presque identiques, cependant au delà de 0 V, les courbes avec SDS et PEG sont plus faciles à oxyder que ceux sans additifs ou issue des bains de GERMAIN. Par ailleurs les tensions de corrosion sont presque identiques.

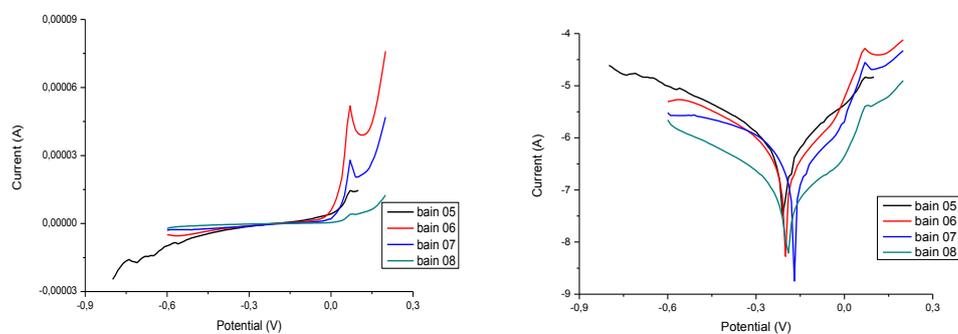


Figure III.5 : Courbes des polarisations et droites de Tafel des bains de Cr(VI)

La comparaison des courbes des figures III.4 et III.5 montrent que les dépôts de chrome issus des bains de Cr(III) sont moins résistants à la corrosion que ceux issus des bains de Cr(VI).

III.4 Recherche des conditions optimales de déposition

Dans cette partie nous présentons les résultats de recherche des conditions optimales de déposition du chrome brillant à partir des quatre bains de Cr(III). Pour chaque, nous avons fait des changements de la tension du courant, le pH, la température ou le temps d'électrolyse. Les conditions des différents essais et l'aspect des dépôts obtenus sont présentés dans les tableaux III.4, III.5 III.6 et III.7.

Tableau III.4 : Différents essais effectués en vue d'améliorer l'aspect des dépôts issus du bain N° 1

N° d'essai	i (A.cm ⁻²)	pH	T (C°)	t (min)	Aspect du dépôt
0	0,3	1,4	30	10	Couvrant / bords brulés/ semi-brillant
1	0,3	1	30	3	Couvrant / bords brulés/ semi-brillant
2	0,3	1,4	35	3	Couvrant / bords brulés/ semi-brillant
3	0,2	1,4	30	3	Couvrant / bords brulés/ semi-brillant
4	0,3	1,4	30	5	Couvrant / bords brulés/ semi-brillant
5	0,2	1	30	3	Couvrant / bords brulés / brillant
6	0,2	1	35	3	Semi couvrant / semi brillant
7	0,2	1,4	30	10	Semi couvrant / brillant
8	0,3	1	35	3	Couvrant / brillant

Dans le tableau III.4 et après 8 essais pour améliorer l'aspect de dépôt, les conditions optimales pour l'obtention d'un dépôt couvrant et brillant sont :

$$i = 0,3 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$\text{pH} = 1$$

$$T = 35 \text{ °C}$$

$$t = 3 \text{ min.}$$

Tableau III.5 : Différents essais effectués en vue d'améliorer l'aspect des dépôts issus du bain N° 2

N° essai	i (A.cm ⁻²)	pH	T (C°)	t (min)	Aspect
0	0,3	1,9	45	10	Semi couvrant / semi brulée / semi-brillant
1	0,3	1,9	50	3	Semi couvrant / semi brulés / matte
2	0,2	1,9	45	5	Semi couvrant / semi brulés / matte
3	0,2	1	50	3	Semi couvrant / semi brillant
4	0,2	1,9	50	3	Semi couvrant / semi brillant
5	0,2	1,9	45	3	Couvrant / brillant

Dans le tableau III.5 et après 5 essais pour améliorer l'aspect de dépôt, les conditions optimales pour l'obtention d'un dépôt couvrant et brillant sont :

$$i = 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$\text{pH} = 1,9$$

$$T = 45 \text{ °C}$$

$$t = 3 \text{ min}$$

Tableau III.6 : Différents essais effectués en vue d'améliorer l'aspect des dépôts issus du bain N° 3

N° essai	i (A.cm ⁻²)	pH	T (C°)	t (min)	Aspect
0	0,3	1,4	35	10	Couvrant / bords brulés / semi-brillant
1	0,3	1,4	35	3	Couvrant / bords brulés / semi-brillant
2	0,2	1	35	4	Couvrant / semi brulés / brillant
3	0,2	1	35	5	Couvrant / semi brulés / brillant
4	0,2	1,4	35	3	Couvrant / semi brillant
5	0,2	1	35	3	Couvrant / brillant

Dans le tableau III.6 et après 5 essais pour améliorer l'aspect de dépôt, les conditions optimales pour l'obtention d'un dépôt couvrant et brillant sont :

$$i = 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$\text{pH} = 1$$

$$T = 35 \text{ °C}$$

$$t = 3 \text{ min}$$

Dans le tableau III.7 et après 3 essais pour améliorer l'aspect de dépôt, les conditions optimales pour l'obtention d'un dépôt couvrant et brillant sont :

$$i = 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$\text{pH} = 1$$

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

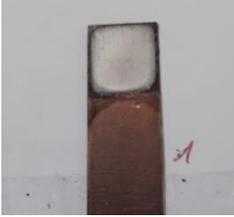
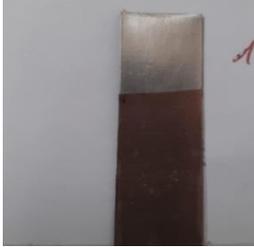
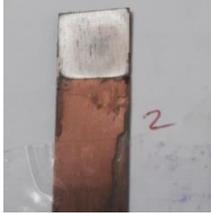
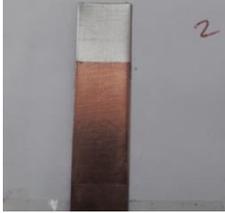
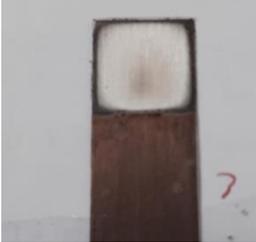
$$t = 3 \text{ min}$$

Tableau III.7 : Différents essais effectués en vue d'améliorer l'aspect des dépôts issus du bain N° 4

N° essai	i (A.cm ⁻²)	pH	T (C°)	t (min)	Aspect
0	0,3	1,9	45	10	Semi couvrant / semi brulés / semi-brillant
1	0,3	1	50	5	Semi couvrant / semi brulés / semi-brillant
2	0,2	1,9	50	3	Couvrant / semi brulée / brillant
3	0,2	1	50	3	Couvrant / brillant

Dans le tableau III.8, nous avons récapitulés les conditions d'électrolyse avant et après optimisation ainsi que les photos des échantillons avant et après optimisation. Ces résultats montrent que les modifications des paramètres d'électrolyse ont été opérées généralement dans le sens de diminution de leurs valeurs. Les paramètres les plus concernés sont surtout le temps d'électrolyse et le pH.

Tableau III.8 : Récapitulation des conditions d'électrolyse en vue d'obtention des dépôts de chrome brillant

N° du bain	Conditions d'électrolyse			Aspect des dépôts	
		Avant optimisation	Après optimisation	Photo avant optimisation	Photo après optimisation
1	i (A.cm ⁻²)	0,3	0,3		
	pH	1,4	1		
	T (C°)	30	35		
	t (min)	10	3		
2	i (A.cm ⁻²)	0,3	0,2		
	pH	1,9	1,9		
	T (C°)	45	45		
	t (min)	10	3		
3	i (A.cm ⁻²)	0,3	0,2		
	pH	1,4	1		
	T (C°)	30	35		
	t (min)	10	3		
4	i (A.cm ⁻²)	0,3	0,2		
	pH	1,9	1		
	T (C°)	45	50		
	t (min)	10	3		

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons trouvé que les dépôts de chrome issus des bains de Cr(III) ont des épaisseurs plus grandes que ceux issus des bains de Cr (VI). De plus les épaisseurs des dépôts issus des bains contenant le PEG sont plus grandes que celles des dépôts issus des bains contenant le SDS.

Nous constatons aussi que la rugosité des dépôts du chrome issus des bains contenant le SDS sont meilleurs que celle des dépôts issus des bains contenant le PEG quelque soit le précurseur de chrome.

Les résultats des densités de courant de corrosion et tension de corrosion montrent que les dépôts de chrome obtenus à partir des bains de Cr(VI) résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des bains de Cr(III). D'autres parts, les dépôts de chrome obtenus à partir des bains de Cr(III) additionnés de SDS résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des bains de Cr(III) additionnés de PEG.

L'analyse visuelle de dépôts et les photographies correspondantes montrent que tous les dépôts issus des bains de Cr(VI) sont couvrants et brillants. Les dépôts issus des bains de Cr(III) qui contient le PEG sont couvrants avec des bords brulés et une semi brillance. Les dépôts issus des bains de Cr(III) qui contient le SDS sont semi couvrants, semi brulés et semi brillants.

Nous avons cherché les conditions optimales de déposition du chrome brillant à partir des quatre bains de chrome trivalent. Les résultats obtenus montrent que les modifications des paramètres d'électrolyse à opérer vont généralement dans le sens de diminution de leurs valeurs. Les paramètres les plus concernés sont surtout le temps d'électrolyse et le pH.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. G. Laala, mémoire de Magister, *Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier xc45*, Université Hadj Lakhdar de Batna, 2008.
2. I. Rezgui, mémoire Magister, *Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine en Présence d'Additifs*, Université Hadj Lakhdar de Batna, 2010.
3. M. Annou, mémoire Magister, *Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃)*, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2013.
4. M. Mouzdalifa, mémoire Master, *Effet Du ph Sur La Résistance à La Corrosion Des Couches De Nickel Electro déposés*, Université Med Khider Biskra, 2014.
5. M. AMER, mémoire Master, *Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique*, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
6. Revêtements et protections anticorrosion, document pdf.
<http://docplayer.fr/12719159-Laclusienne-revetements-et-protections-anticorrosion-www-laclusienne-com.html>, consulté le 10 juin 2019.
7. M. Wery, *Dégraissage*, Technique de l'Ingénieur (M1450) 2000, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-contrôle-et-préparation-42362210/degraissage-m1450/>. consulté le 10 juin 2019.
8. S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, and M. Mazille, Préparation d'une Surface, *Traitements de Surface et Protection contre la Corrosion*, Les Éditions de Physiques, Paris, France, 1987, p 169–174
9. M. Wery, *Décapage des Métaux*, M1455, Technique de l'Ingénieur, 2000, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-contrôle-et-préparation-42362210/decapage-des-metaux-m1455/>. consulté le 10 juin 2019.
10. A. Pollack, *Nettoyage et Dégraissage des Métaux*, des forges Edition ,1964.
11. R. Tournier, *Polissage Mécanique*, M1495, Technique de l'Ingénieur, 2000, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-traitement-des-metaux-tiamd/archive-1/polissage-mecanique-m1495/>. consulté le 10 juin 2019.
12. J. Deruelle, *Préparation des Surfaces, Introduction*, Technique de l'Ingénieur, 2000, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-traitement-des-metaux-tiamd/archive-2/preparation-des-surfaces-m1435/>. consulté le 10 juin 2019.

13. F. Ogburn, A. Brenner, *Expériences sur les Dépôts Electrolytiques de Chrome à Partir du Chrome Radioactif*, J. Electrochem. Soc. USA, Décembre, 1949.
14. A. Janin. Thèse de doctorat, *Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté*. Université de Québec, 2009.
15. Ahoufi Anas. Projet de fin d'étude. *Station de chromage sur les chemises de piston*. Université de Fès. 2012.
16. P. Morisset, *Chromage Dur et Décoratif*, CETIM ,4e Edition, 1993.
17. Derabla Tahar. *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 Guelma. 2012.
18. C. Kasper, *Théorie du Chromage*, J.Res.Nat.Bur. Stand (USA) ,1932.
19. Mandich N.V, Sur/Fin 96 (AESF), Inter-national technical conference proceeding : session L, 401 (1996).
20. Wery M. *Dégraissage*, M 1 450, traité Matériaux métalliques, dés. 1998.
21. Smart D, Such (T.E) et Wake (S.J). *Trans. Inst. Met. Finish.* 61,105. (1983).
22. Benaben P et Durut F. Rapport AESF. A paraitre dans : *Plating ans Surface Finishing* (1996).