

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

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MAGISTER

---

*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*

---

**Filière** : Génie des Procédés

**Option** : Génie des Matériaux

**Présenté par** : Tahar DERABLA

**Devant le jury:**

Hamid SATHA	Professeur	Université de Guelma	Président
Abed Mohamed AFFOUNE	Professeur	Université de Guelma	Rapporteur
Abderrafik NEMAMCHA	M.C.A.	Université de Guelma	Examineur
Achour SERIDI	M.C.A.	Université de Guelma	Examineur

Mai 2012

# Remerciements

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

*Je tiens à remercier Professeur **Abed Mohamed Affoune** mon directeur de mémoire, pour sa confiance, grâce à lui j'ai appris ce qu'est la vraie recherche! Je le remercie aussi pour son aide scientifique, encouragement, soutien moral et pour sa large contribution pour l'élaboration de cet œuvre, je lui exprime toutes mes reconnaissances.*

*Je remercie Mr. **Hamid Satha** Professeur à l'université de Guelma pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire de magister.*

*Mes remerciements vont aussi à Mr. **Abderrafik Nemamcha**, Maitre de conférences A et Mr. **Achour Seridi**, Maitre de conférences A, à l'université 08 Mai 1945 de Guelma de l'attention qu'ils portent à ce travail en acceptant de m'avoir honoré par leur présence au jury entant qu'examineurs.*

*Je remercie vivement **Prof. Mohamed. Nemamcha**, recteur de l'université de Guelma, qui m'a donné l'autorisation et l'occasion de s'inscrire en post-graduation. Je voudrais qu'il trouve ici mes remerciements les plus sincères.*

*Je suis très reconnaissant envers Messieurs **Dr. Abd Ellah Cheraitia**, **Dr Mounir Kharoubi** et Mr. **Mohamed Lyamine Chelaghmia** pour leurs assistance et conseils ci précieux.*

*Je remercie en particulier Mrs **Mohamed Aib**, **Aziz Madi** et **Abdellah Guendouz**, pour l'aide qui m'ont procuré pour la réalisation des essais de microdureté et de microscopie optique.*

*Mes remerciements vont aussi aux responsables et personnels du département de Génie des Procédés, surtout **Mme Zohra Nemouchi** pour leur compréhension et soutien.*

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

*Enfin, un merci spécial à ma famille: mes parents, mes enfants **Aya et Youssouf**, mes sœurs, mes frères et surtout **Riad** pour leur soutien moral et financier.*

## SOMMAIRE

<b>Liste des figures</b> .....	v
<b>Liste des tableaux</b> .....	vii
<b>Résumé</b> .....	ix
<b>Abstract</b> .....	x
<b>المخلص</b> .....	xi
Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I : Electrodeposition et préparation de surface</b>	
I.1. Electrolyse et électrodeposition.....	03
I.1.1. Electrolyse.....	03
I.1.2. Electrodeposition (galvanoplastie).....	04
I.1.2.1. Electrodeposition par courant continu.....	04
I.1.2.2. Electrodeposition par courant pulsé.....	04
I.2. Influence de différents paramètres sur l'électrolyse .....	06
I.2.1. Influence du pH .....	06
I.2.2. Influence de la température .....	06
I.2.3. Influence de la concentration de la solution.....	07
I.2.4. Influence de la densité de courant.....	07
I.2.5. Influence de l'agitation du bain .....	07
I.2.6. Influence des additifs.....	08
I.3. Description des procédés de préparation de surfaces.....	09
I.3.1. Prétraitement mécanique.....	10
I.3.2. Dégraissage chimique .....	11
I.3.3. Dégraissage électrolytique.....	11
I.3.3.1. Dégraissage anodique .....	12
I.3.3.2. Dégraissage cathodique .....	12
I.3.3.3. Dégraissage électrolytique inverse -Périodique .....	13
I.3.3.4. Dégraissage électrolytique par courant pulsé .....	13
I.3.4. Décapage chimique (activation acide) .....	13
<b>Chapitre II : Electrodeposition de chrome</b>	
II.1. Généralités sur le chrome.....	14
II.1.1. Caractéristiques physiques du chrome.....	14

II.1.2. Caractéristiques chimiques du chrome.....	14
II.1.3. Utilisations du chrome.....	15
II.1.4. Rôle biologique du chrome.....	16
II.2. Electrodeposition de chrome à partir des bains de chrome hexavalent.....	16
II.2.1. Dépôt de chrome décoratif .....	16
II.2.1.1. Caractéristiques du dépôt de chrome décoratif .....	17
II.2.1.2. Applications du dépôt de chrome décoratif .....	18
II.2.2. Dépôt de chrome dur .....	18
II.2.2.1. Caractéristiques du dépôt de chrome dur .....	18
II.2.2.2. Domaines d'application du dépôt de chrome dur.....	19
II.3. Electrodeposition du chrome à partir des bains de chrome trivalent.....	19
II.3.1. Electrodeposition du chrome à partir des bains de chlorure de chrome trivalent.....	21
II.3.2. Electrodeposition du chrome à partir des bains de sulfate de chrome trivalent.....	21
II.3.3. Electrodeposition du chrome à partir des bains renfermant un mélange de chlorure et sulfate de chrome trivalent.....	22
II.3.4. Electrodeposition d'alliages de chrome à partir des bains de chrome trivalent.....	22
II.4. Méthodes de mesure d'épaisseur de dépôts.....	24
II.4.1. Méthode basée sur l'application de la loi de Faraday.....	24
II.4.2. Méthode basée sur la différence de poids.....	25
<b>Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales</b>	
III.1. Préparation du matériel d'électrodeposition.....	26
III.1.1. Composants d'électrolyse.....	26
III.1.1.1. Cellule d'électrolyse .....	26
III.1.1.2. Les électrodes.....	26
III.1.1.3. Le bain électrolytique.....	28
III.1.2. Procédé d'électrodeposition.....	28
III.2. Bains électrolytiques utilisés.....	29
III.2.1. Préparation des bains électrolytiques .....	29
III.2.1.1. Bain de cuivre .....	29
III.2.1.2. Bain de chrome hexavalent .....	29

III.2.1.3. Bain de chrome trivalent.....	29
III.2.2. Rôles des constituants des bains utilisés.....	30
III.2.2.1. Constituants du bain de cuivre utilisé.....	30
III.2.2.2. Constituants du bain d chrome hexavalent utilisé.....	30
III.2.2.3. Constituants du bain de chrome trivalent utilisé.....	31
III.2.3. Tests de dépôt.....	34
III.2.3.1. Dépôt de cuivre .....	34
III.2.3.2. Dépôt de chrome à partir du bain de chrome hexavalent.....	34
III.2.3.3. Dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent .....	35
III.3. Microdureté.....	36
III.3.1. Définition et principe de la microdureté.....	36
III.3.2. Description de microduromètre utilisé.....	38
III.3.3. Tests de microdureté.....	39
III.4. Tracés voltampérométriques.....	39
III.5. Microscopie optique.....	40
III.6. Tests de corrosions électrochimiques.....	41
III.6.1. Cellule et appareillage.....	41
III.6.2. Procédure électrochimique.....	42
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
IV.1. Tests de dépôt.....	43
IV.1.1. Tests de dépôt de cuivre.....	43
IV.1.2. Tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome hexavalent.....	44
IV.1.3. Tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent.....	45
IV.1.3.1 Influence des paramètres physico-chimiques sur la qualité de dépôt de chrome issu du bain de chrome trivalent.....	46
IV.1.3.1.1. Influence de la température.....	46
IV.1.3.1.2. Influence de l'intensité de courant .....	47
IV.1.3.1.3. Influence du pH .....	48
IV.1.3.1.4. Influence de la distance entre les électrodes (d).....	50
IV.1.3.1.5. Influence du temps d'électrolyse .....	51
IV.1.3.1.6. Influence de l'agitation du bain .....	52
VI.1.3.2. Etude cinétique de l'électrodéposition de chrome à partir du bain de chrome trivalent.....	53

IV.1.3.2.1. Préparation des bains pour l'étude cinétique.....	53
IV.1.3.2.2. Etude du comportement électrochimique des constituants des bains de l'étude cinétique.....	53
IV.2. Microscopie optique.....	57
IV.3. Tests de corrosion électrochimiques.....	59
Conclusion générale .....	62
Références bibliographiques .....	64

## LISTE DES FIGURES

N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse	03
Figure I.2	Courant pulsé simple	05
Figure I.3	Courant pulsé avec inversion de la polarité	05
Figure I.4	Courant pulsé avec inversion, puis interruption du courant	05
Figure III.1	Schéma de principe d'une électrode au calomel	27
Figure III.2	Schéma du procédé d'électrodéposition par courant continu	28
Figure III.3	Dimensions de la pièce à recouvrir en cuivre	34
Figure III.4	Dimensions de la pièce à recouvrir en chrome	35
Figure III.5	PH mètre utilisé dans la mesure de pH du bain de chrome trivalent	35
Figure III.6	Principe de la dureté Vickers	38
Figure III.7	Appareil de mesure de microdureté	39
Figure III.8	Empreinte laissée sur une pièce revêtue de chrome, suite à une charge de 300g (image prise par microduromètre « AFFRI »)	39
Figure III.9	Montage de tracés voltampérométriques	40
Figure III.10	Microscope optique utilisé	41
Figure III.11	Montage de test de corrosion	41
Figure IV.1	Influence de la température sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent	46
Figure IV.2	Influence de la température sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent	46
Figure IV.3	Influence de l'intensité de courant sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent	48
Figure IV.4	Influence de l'intensité de courant sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent	48
Figure IV.5	Influence du pH sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent	49
Figure IV.6	Influence du pH sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent	49
Figure IV.7	Influence de la distance entre les électrodes sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent	50

Figure IV.8	Influence de la distance entre les électrodes sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent	50
Figure IV.9	Influence du temps d'électrolyse sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent	51
Figure IV.10	Influence du temps d'électrolyse sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent	51
Figure IV.11	Influence de la vitesse d'agitation sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent	53
Figure IV.12	Influence de la vitesse d'agitation sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent	53
Figure IV.13	Voltammogramme de la solution contenant l'électrolyte support (NaCl +NH <sub>4</sub> Cl), sur une électrode de cuivre	54
Figure IV.14	Voltammogramme de la solution contenant un mélange de l'électrolyte support et l'agent tampon (NaCl +NH <sub>4</sub> Cl+ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ), sur une électrode de cuivre	54
Figure IV.15	Voltammogramme de la solution contenant le mélange électrolyte support, l'agent tampon et l'ion de chrome trivalent (NaCl+NH <sub>4</sub> Cl+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +CrCl <sub>3</sub> ), Sur une électrode de cuivre	55
Figure IV.16	Voltammogrammes des différentes solutions de tests cinétiques, Sur une électrode de cuivre	56
Figure IV.17	Photos des différents dépôts élaborés	58
Figure IV.18	Photos de microscopie optique avec un agrandissement de 40x.	59
Figure IV.19	Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de NaCl à 3,5 %	59
Figure IV.20	Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome hexavalent dans une solution de NaCl à 3,5 %	60
Figure IV.21	Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M.	60
Figure IV.22	Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome hexavalent dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M.	61

## LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre de tableau	Page
Tableau II.1	Potentiels normaux des couples de chrome	15
Tableau IV.1	Conditions d'électrolyse, microdureté et épaisseur de quelques pièces revêtues d'un dépôt de cuivre, réalisés pendant un temps d'électrolyse de 2 minutes, une température ambiante et sans agitation du bain.	43
Tableau IV.2	Conditions d'électrolyse, microdureté en HV et épaisseurs estimées des dépôts obtenus à partir des bains de chrome hexavalent en utilisant le graphite comme anode à 45 °C et sans agitation du bain.	44
Tableau IV.3	Conditions d'électrolyse, microdureté en HV et épaisseurs estimées des dépôts obtenus à partir des bains de chrome hexavalent avec une anode en plomb à 45 °C.	45
Tableau IV.4	Résultats obtenues lors des tests de l'influence de la température sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent effectués pendant 2 minutes d'électrolyse, une distance entre les électrodes de 0,7 cm et sans agitation du bain.	46
Tableau IV.5	Résultats obtenus lors des tests de l'influence de l'intensité de courant sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts issus du bain de chrome trivalent pendant 2 minutes d'électrolyse, une distance entre les électrodes de 0,7 cm et sans agitation du bain.	47
Tableau IV.6	Résultats obtenus lors des tests de l'influence de pH sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent préparés à une distance entre les électrodes de 0,7 cm, pendant 4 minutes d'électrolyse et sans agitation du bain.	49
Tableau IV.7	Résultats obtenus lors des tests de l'influence de la distance entre les électrodes sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent préparés pendant 2 minutes d'électrolyse et sans agitation du bain.	50
Tableau IV.8	Résultats obtenus lors des tests de l'influence du temps d'électrolyse sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent préparés à une distance entre les électrodes de 0,7 cm et sans	

	agitation du bain.	51
Tableau IV.9	Résultats obtenus lors des tests de l'influence de la vitesse d'agitation sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent obtenus pendant 2 minutes d'électrolyse avec une distance entre les électrodes de 0,7 cm.	52
Tableau IV.10	Estimation du nombre des électrons échangés lors de la réduction de l'ion de chrome trivalent à la cathode	57
Tableau IV.11	: Les paramètres de corrosion obtenus à partir des droites de Tafel des dépôts de chrome dans un électrolyte de NaCl de 3,5% et de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M.	61

## RESUME

Des dépôts de chrome ont été élaborés à partir des bains de chrome trivalent contenant le chlorure de chrome trivalent ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) comme source d'ion, les chlorures de d'ammonium et de sodium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{NaCl}$ ) en tant que des électrolytes supports, l'acide formique et l'urée ( $\text{HCOOH}$  et  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) comme agents complexants et l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) jouant le rôle d'un agent tampon. L'influence des paramètres physico-chimiques sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome ont été étudiées.

Les résultats obtenus montrent que les dépôts de chrome élaborés dans les conditions optimales citées ci-dessous sont uniformément étalés sur toute la surface, d'un aspect peu brillant, d'une épaisseur de la couche de chrome allant jusqu'à  $25 \mu\text{m}$  et d'une microdureté de 1241 HV:

- La température du bain :  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- L'intensité de courant :  $0,3 \text{ A}$ .
- pH du bain :  $0,44 \div 1,22$ .
- La distance entre les électrodes :  $0,6 \div 0,8 \text{ cm}$ ;
- La vitesse d'agitation du bain :  $0 \div 60 \text{ tours/minute}$ ;
- Le temps maximal d'électrolyse : 18 minutes.

L'étude faite par voltampérométrie cyclique montre que la complexation par le mélange d'urée et d'acide formique inhibe considérablement la réaction de réduction. Ceci peut expliquer la bonne qualité des dépôts de chrome obtenu à partir du bain du mélange des complexants. Les tests de corrosion montrent que les dépôts de chrome issus des bains de chrome trivalent résistent mieux à la corrosion que ceux issus des bains de chrome hexavalent dans la solution de  $\text{NaCl}$  à  $3,5 \%$ .

### Mots clés :

Chrome, électrodéposition, voltampérométrie cyclique, microdureté, corrosion.

## ABSTRACT

Chromium deposits have been elaborated using the trivalent chromium baths containing trivalent chromium chloride ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) as ion's source, sodium and ammonium chlorides ( $\text{NaCl}$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) as supporting electrolytes, the formic acid and the urea ( $\text{HCOOH}$  and  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) as complexing agents and the boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) playing the role of buffering solution. The influence of the physicochemical parameters on the thickness and the microhardness of the chromium deposits were studied.

The obtained results show that the chromium deposits prepared under the optimum conditions quoted below are uniformly spread out over all surface, with an aspect less shining, a thickness of the layer of chromium deposited which reaches  $25 \mu\text{m}$  and the microhardness of 1241 HV.

- The temperature of the bath:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Intensity of current:  $0.3 \text{ A}$ .
- pH of the bath:  $0.44 \div 1.22$ .
- The electrode spacing:  $0.6 \div 0.8 \text{ cm}$ ;
- Stirring velocity of the bath:  $0 \div 60 \text{ turns/minute}$ ;
- The maximum time of electrolysis: 18 minutes.

The study made by cyclic voltammetry shows that the complexation by mixture of urea and formic acid inhibits the reaction of reduction considerably. This can explain the good quality of the chromium deposits obtained employing the bath of the mixture of the two complexant agents. The corrosion tests show that the trivalent chromium deposits have a better corrosion resistance than those obtained from hexavalent baths in the solution of  $\text{NaCl}$  to 3,5%.

### Key words:

Chromium, electrodeposition, cyclic voltammetry, microhardness, corrosion.

## الملخص

إن رواسب الكروم المتحصل عليها عن طريق محاليل الكروم الثلاثي و المتشكلة من كلور الكروم الثلاثي ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) مصدر أيونات  $\text{Cr}^{3+}$ ، كلور الأمونيوم و الصوديوم ( $\text{NaCl}$  و  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) كحاملات كهروليئية، حمض النمل و اليوريا ( $\text{HCOOH}$ ) و ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) كمعقدات و في الأخير حمض البوريك ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) الذي يلعب دور منظم الحموضة. و قد قمنا بدراسة تأثير العوامل الفيزيوكيميائية على السمك و صلابة رواسب الكروم.

النتائج تبين أن رواسب الكروم المتحصل عليها في الظروف الحسنة المبينة في الأسفل، أنها موزعة على كامل المساحة المغلفة، ذات مظهر قليل اللمعان، ذات سمك طبقة الكروم يصل إلى 25 ميكرو متر و صلابة تقدر ب HV 1241:

- درجة حرارة الوسط : 30 °م،
- شدة التيار : 0,3 آ،
- درجة حموضة المحلول: 0,44 ÷ 1,22،
- البعد بين الأقطاب: 0,6 ÷ 0,8 سم،
- سرعة التحريك: 0 ÷ 60 دورة/دقيقة
- أكبر وقت للتحليل الكهربائي: 18 دقيقة،

الدراسة التي أجريت باستعمال تقنية الفولطا مترية الحلقية تبين أن التعقيد باستعمال خليط من اليوريا و حمض النمل يوقف كثيرا المعادلة الارجاعية. الشيء الذي يشرح النوعية الجيدة لرواسب الكروم المتحصل عليها من خلال الحمامات التي تستعمل خليط من المعقدات.

إن اختبارات التآكل تبين أن رواسب الكروم المتحصل عليها عن طريق محاليل الكروم الثلاثي تقاوم بشكل أفضل التآكل مقارنة مع الرواسب المتحصل عليها من محاليل الكروم السداسي في وسط كلور الصوديوم المائي ( $\text{NaCl}$ ) 3,5%.

## الكلمات المفتاحية

الكروم ، التلييس الكهربائي، الفولطا مترية الحلقية ، الصلابة، التآكل.

# *Introduction générale*

## INTRODUCTION GENERALE

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 [1 – 3] en mode de courant continu ou en mode de courant pulsé [4].

Le revêtement par le chrome est un procédé utilisé pour des fins décoratifs et/ou techniques. Le premier procédé à pour but d'améliorer l'aspect et d'augmenter la résistance à la corrosion et à l'usure. La couche de la pièce revêtue est de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$  à quelques micromètres. Le procédé utilisé pour des buts techniques consiste à étaler une couche épaisse de chrome de quelques micromètres jusqu'à une dizaine de millimètres. Il est utilisé dans le revêtement des pièces en rotation ou en translation dont la résistance à l'usure et aux frottements sont des qualités prises en considération lors de l'élaboration de ce genre de pièces comme le cas des vérins des engins.

Certains pays de l'union européenne, le Japon, la Chine et les USA, ont limité l'utilisation des bains d'électrolyse contenant le chrome hexavalent dans le domaine de traitement de surface, en raison de ses effets néfastes sur l'environnement et sa cancérogénicité intenses envers la santé humaine [5], à ce propos, plusieurs travaux de recherches sont déployés pour le remplacer par des bains contenant le chrome trivalent qui présente les avantages suivantes:

- Le peu de soucis environnementaux dus à la toxicité inférieure du chrome trivalent,
- Frais d'exploitation inférieurs (énergie électrique par rapport au procédé de chrome hexavalent).
- Réduction des problèmes des coûts de disposition de rebut.

Cependant le développement d'un bain de chrome trivalent s'est avéré difficile à cause de:

- La sensibilité du bain de chrome trivalent aux contaminants [5, 6] tels que  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans le bain électrolytique ;
- La limitation d'épaisseur de dépôt issue des bains de chrome trivalent à peine arrivé à  $20\ \mu\text{m}$  [7, 8].

De plus, la présence des microfissures dans les dépôts de chrome. Ces inconvénients poussent les chercheurs à développer un bain de chrome trivalent qui peut être utilisé en industrie et qui peut donner un dépôt de chrome épais [9 - 14].

Dans ce travail, on a opté à la substitution de chrome hexavalent par le développement d'un bain de chrome trivalent, en optimisant les paramètres d'électrolyse (le pH, la température, la densité de courant, la distance entre les électrodes, etc.) et la composition du bain pour aboutir à des dépôts de qualités satisfaisantes.

Le mémoire de cette étude comporte quatre chapitres. Le premier chapitre décrit les procédés d'électrolyse et d'électrodéposition d'une façon générale, les différents paramètres influençant l'électrolyse ainsi que la description des étapes de préparation de surface de la pièce pour qu'elle soit apte à recevoir la nouvelle couche de revêtement.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur le chrome et les différentes applications des dépôts de chrome issus des bains de chrome hexavalent et enfin l'état de l'art des bains de chrome trivalent.

Le matériel, le dispositif expérimental et les techniques d'analyse font l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et l'analyse des résultats obtenus.

*Chapitre I*

*Electrodéposition et préparation  
de surface*

## CHAPITRE I : ELECTRODEPOSITION ET PREPARATION DE SURFACE

### I.1. Electrolyse et électrodéposition

#### I.1.1. Electrolyse

L'électrolyse est un processus d'échange au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. Il permet d'obtenir des réactions chimiques grâce à une activation électrique. Cette activation est assurée par une source de courant continu pour procurer l'énergie nécessaire à la réaction. La matière à décomposer ou à transférer est dissoute dans un solvant approprié de sorte que ses ions constitutifs soient disponibles pour pouvoir circuler librement dans la solution et dans le sens des deux électrodes ; on appelle cette solution, électrolyte. La liaison entre l'électrolyte et le générateur du courant, est effectuée par l'intermédiaire de deux électrodes immergées dans l'électrolyte (Figure I.1).

Une différence de potentiel électrique est appliquée entre les deux électrodes immergées dans la solution. Lors du passage d'un courant électrique continu, les électrodes attirent à elles les ions de charge opposée. La cathode est le siège d'une réduction et l'anode le siège d'une oxydation. On peut dire que l'anode est la borne positive et que la cathode est la borne négative. Notons que ces bornes sont inversées dans le cas d'une pile.

Pour contrôler les réactions dans une cellule d'électrolyse, il faut choisir le matériau de l'électrode ainsi que le type d'électrolyte pour promouvoir une réaction plutôt qu'une autre.

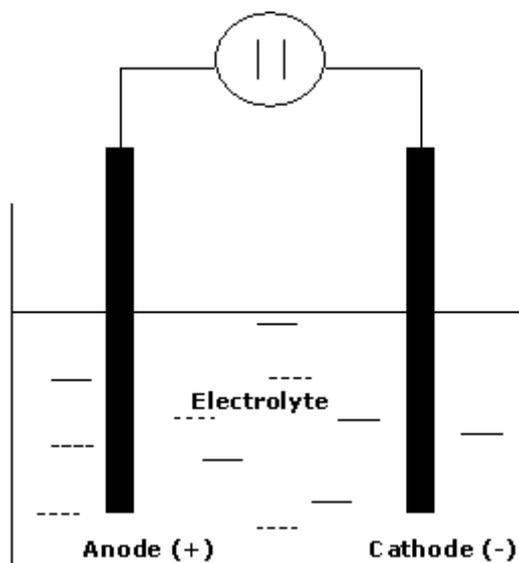


Figure I.1: Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse

## **I.1.2. Electrodeposition (galvanoplastie)**

### **I.1.2.1. Electrodeposition par courant continu**

L'électrodeposition ou la galvanoplastie est un procédé électrochimique permettant de recouvrir un substrat au moyen d'un courant électrique continu, d'une couche (dépôt) de métal ou d'alliage de cuivre, nickel, chrome...etc. Le métal à déposer étant contenu initialement sous forme d'un sel soluble dans un solvant en présence des additifs qui jouent un rôle important dans l'efficacité du procédé. Ce milieu est communément appelé bain électrolytique.

La surface de la pièce à recouvrir est dénommée substrat. Les substrats sont choisis en fonction de leurs caractéristiques physiques ; les dépôts effectués assurent des qualités électriques et physico-chimiques améliorées telles que:

- Meilleure protection contre l'oxydation et la corrosion.
- Amélioration de la conductivité du substrat.
- Avoir un aspect brillant.

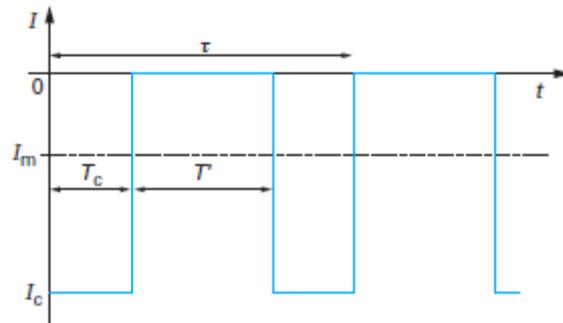
L'électrodeposition (galvanoplastie) est basée sur le principe de l'électrolyse pour sa mise en œuvre et à partir de laquelle on peut aboutir à des dépôts de métal pur ou allié suivant les conditions d'électrolyse et les constituants du bain électrolytique. L'électrodeposition ne peut avoir lieu que si la pièce à revêtir subira une préparation de la surface avant qu'elle ne reçoive la nouvelle couche de dépôt électrolytique.

### **I.1.2.2. Electrodeposition par courant pulsé**

L'électrodeposition en mode pulsé consiste à faire alterner rapidement un courant ou un potentiel entre deux valeurs différentes, ce qui engendre une série de pulses d'amplitudes et de durée variables. Le nombre de paramètres à contrôler devient plus important comparé aux techniques directes.

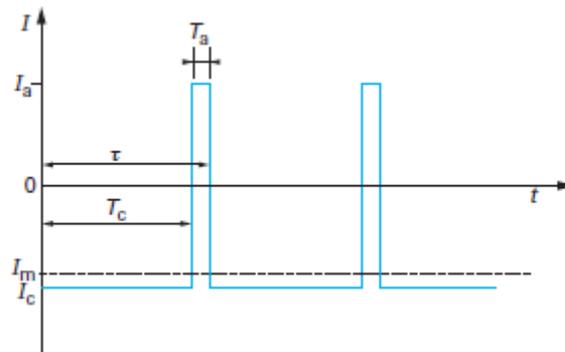
L'utilisation d'un régime électrique pulsé est souvent signalé qu'il est susceptible d'améliorer la qualité des dépôts métalliques (l'aspect, structure, répartition d'épaisseur, dureté, pureté, etc.), ainsi que la diminution de la teneur en hydrogène adsorbé à la surface de dépôt. Les qualités de dépôt métallique sont obtenues différemment suivant le régime pulsé utilisé dont les plus simples sont [4]:

- Le régime de courant pulsé simple (Figure I.2) : un courant cathodique  $I_c$  est imposé pendant le temps  $T_c$  et le circuit est ouvert pendant le temps  $T'$  ce qui constitue une pause à courant nul ;



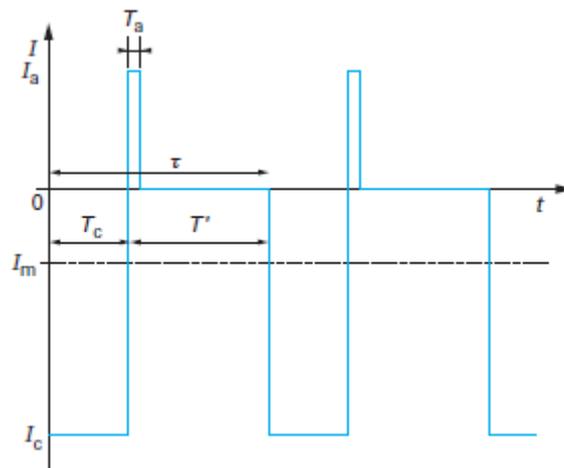
**Figure I.2** : Courant pulsé simple

- Le régime de courant pulsé avec inversion périodique du courant (Figure I.3), défini par un courant cathodique  $I_c$  imposé pendant le temps  $T_c$  et un courant anodique  $I_a$ , de signe opposé, pendant le temps  $T_a$  ;



**Figure I.3** : Courant pulsé avec inversion de la polarité

- Le régime de courant pulsé avec inversion, puis interruption du courant (Figure I.4). Ces régimes se caractérisent, par cinq paramètres indépendants  $I_c$ ,  $T_c$ ,  $I_a$ ,  $T_a$ ,  $T'$ .



**Figure I.4** : Courant pulsé avec inversion, puis interruption du courant

## **I.2. Influence de différents paramètres sur l'électrolyse**

### **I.2.1. Influence du pH**

La stabilité du pH dans le bain électrolytique joue un rôle très important, alors que sa diminution ou son augmentation se répercute sur la qualité du dépôt:

#### **a- La diminution du pH peut provoquer:**

- La fragilisation par l'hydrogène ; étant donné que les potentiels d'équilibres sont en générale négatifs et qui ne peuvent être déposés sur la surface de la cathode sans qu'il y ait un dégagement d'hydrogène ( $H_2$ ). Cette fragilisation est causée par l'interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation (ductilité) du métal. Il est extrêmement important de respecter les conditions d'électrolyse prescrites dans le but de contrer les effets non visibles mais néfastes de la fragilisation par l'hydrogène (rupture soudaine des matériaux).
- Une diminution du rendement de courant
- Diminution de l'épaisseur de dépôt.

#### **b- L'augmentation du pH peut conduire à:**

- La déposition des sels hydroxydes sur la cathode
- Un dépôt mat.

Pour éviter ces inconvénients; l'ajout d'un sel tampon (exemple: l'acide borique) aux bains électrolytiques est indispensable pour maintenir un pH constant et d'avoir une meilleure qualité de dépôt.

### **I.2.2. Influence de la température**

L'influence de la température sur l'électrolyse et le dépôt en général peut être visualisée par son augmentation qui conduit aux effets suivants:

- Une augmentation du flux de matière (mobilité des ions électroactifs se présentant à la cathode), qui est dû à la diminution de la viscosité du milieu.
- Une augmentation de la vitesse de formation de dépôt,
- Une augmentation excessive de la température peut former des microcristaux sur le dépôt en obtenant des structures plus grossières à la surface du substrat.

L'intérêt principal d'une élévation de la température est l'augmentation de la vitesse de dépôt.

### **I.2.3. Influence de la concentration de la solution**

Les bains doivent contenir principalement un/ou deux sels précurseurs qui fournissent l'élément à déposer, en présence des additifs. Les bains avec des concentrations faibles en élément à électrodeposer entraînent une augmentation de la surtension, ce qui engendre la formation de dépôts sous forme de couche minces avec une structure fine, par contre les bains avec des concentrations élevées dépassant une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent et sa vitesse de déposition diminue. Donc, il est nécessaire d'effectuer des essais de dépôts avec différentes concentrations de l'élément à déposer, afin d'optimiser la quantité du sel précurseur dans le bain d'électrolyse.

### **I.2.4. Influence de la densité de courant**

La densité de courant est en fonction du volume de la pièce à revêtir, elle présente une influence très marquée sur la qualité du dépôt de sorte que:

- Un accroissement de la densité de courant favorise le phénomène de germination au dépend du phénomène de croissance ce qui conduit à une structure plus fine de l'élément à déposer.
- Au-delà d'une limite de densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou caviteux et même il peut y avoir des dépôts brûlés.
- Une densité de courant trop faible, favorise la formation d'un dépôt mat à cause de la présence des gros cristaux.

La densité de courant est influencée par plusieurs facteurs:

- La température
- L'agitation
- La conductivité du milieu
- Le phénomène de transport et de diffusion
- La concentration des éléments à déposer
- La géométrie du système
- La cinétique de la réaction électrochimique
- Dégagement de l'hydrogène

### **I.2.5. Influence de l'agitation du bain**

L'agitation du bain à pour but :

- De provoquer le départ des bulles de gaz qui se forment sur le dépôt et qui sont la source de piqûre.

- D'augmenter l'intensité limite anodique ou cathodique, afin de faciliter la diffusion des espèces électroactives vers les électrodes et donc, d'éliminer le gradient de concentration et d'uniformiser la polarisation des électrodes dans le bain.

L'agitation peut être assurée par:

- Voie mécanique
- Par insufflation d'air comprimé (N<sub>2</sub>, Ar...) exempt d'huile.
- Par utilisation des électrodes tournantes.
- Par circulation du bain grâce à des jets d'électrolyte.

L'agitation présente un inconvénient majeur dans le cas de présence des boues au fond du bain. Lors de l'agitation, ces boues vont être fixées à la surface des dépôts, et par conséquent leurs aspects deviennent mats.

### **I.2.6. Influence des additifs**

Plusieurs types d'additifs sont utilisés dans la préparation des bains électrolytiques et qui ont pour objectif d'améliorer la qualité des dépôts, parmi lesquelles on a:

#### **1. Sels conducteurs (électrolytes supports):**

Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, qui ne participent pas aux réactions qui se déroulent à la surface des électrodes. Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution, donc augmenter la mobilité des ions présents dans le milieu qui influe sur le pouvoir de répartition et le pouvoir couvrant du dépôt. Les sels les plus utilisés comme électrolytes supports dans les bains électrolytiques sont les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium. [15]

#### **2. Sels tampons**

Ils permettent de maintenir le pH constant du bain et surtout dans le film cathodique. Sans ces composés la réduction des protons H<sup>+</sup> est très favorisée par l'augmentation de la densité de courant et de l'acidité du bain, ce qui se traduit par une élévation du pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxydes. L'acide borique est l'agent tampon le plus utilisé dans les bains électrolytiques.

#### **3. Les complexants**

Afin d'obtenir une structure fine et une meilleure qualité de dépôt; l'utilisation des ligands est indispensable pour rendre l'électroréduction de l'espèce à réduire possible au niveau de la cathode. Parmi les complexants les plus utilisés, on trouve:

Les formiates, acétates, urée, diméthyl formamide (DMF), glycine, acide glycolique, acide malique, citrates, oxalates, cyanates, thiocyanates, etc.

#### 4. Additifs organiques et minéraux

Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter en faible concentration des additifs qui sont très souvent de nature organique et qui ont des rôles déterminants. En général, ils interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives et permettent de maîtriser la qualité du dépôt en fournissant des propriétés marquées:

- **La brillance:** les additifs agissent au niveau de la microrugosité du dépôt et empêche l'apparition des piqûres. Le mécanisme et leur mode d'action ne sont pas encore très connus.
- **L'adhérence:** Grâce aux additifs, on tente d'empêcher la fragilisation du dépôt par l'accélération de dégagement des bulles d'hydrogène de la surface.

#### 5. L'eau

L'eau est le solvant le plus utilisé et le plus dominant dans la composition des bains et dans la majorité des cas de galvanoplastie.

### I.3. Description des procédés de préparation de surfaces

Dans tout processus de galvanoplastie, avant de procéder au revêtement superficiel de la pièce, une série de traitement préalable de préparation de la surface est requise, en vue d'éliminer tous les restes de contaminant que cette dernière peut contenir.

Parmi ces contaminants, on peut trouver:

- Les huiles minérales (huiles de protection contre la rouille, fluides de coupes des liquides réfrigérants, graisses, etc.).
- Souillures organiques diverses (peintures et vernis, lubrifiants animaux et végétaux, empreintes digitales).
- Particules solides diverses (poussières, oxydes, tartres, taches de suie et de la rouille).

En général, ces restes existent dans la pièce provenant de traitement de formage mécanique. De même, les pièces peuvent être soumises à un polissage mécanique en vue d'améliorer leur état superficiel, en éliminant aussi de cette façon la présence d'une éventuelle graisse. Cette préparation de surface est destinée à assurer une adhérence forte et uniforme du métal à déposer sur le substrat. Les techniques de préparation de la pièce sont très variées [16], en fonction du matériau de base et de la nature des contaminants qu'on doit éliminer. Les techniques les plus fréquentes dans la préparation de surface sont:

- Prétraitement mécanique
- Décapage mécanique

- Dégraissage chimique
- Dégraissage aux ultrasons
- Dégraissage électrolytique
- Décapage chimique /activation acide

### I.3.1. Prétraitement mécanique

Habituellement, le prétraitement se classe en deux groupes préliminaire et final:

#### a- Le prétraitement préliminaire

Consiste à éliminer mécaniquement les éléments bruts et résiduaux présents à la surface des pièces, tels que:

- Les restes de pâtes à polir ;
- Les poussières et les taches d'oxyde ;
- La graisse et les gouttes d'huile.

#### b- Le prétraitement final

Dans cette phase, l'élimination par des moyens mécaniques ne se fait que sur le gros des restes d'huiles et de graisse, en conditionnant la pièce pour le processus de galvanoplastie proprement dit. Dans n'importe quel cycle de prétraitement dans lequel les pièces à traiter présentent autant de reste d'huiles que d'oxyde, c'est une bonne pratique d'éliminer mécaniquement ces polluants, avant d'introduire les pièces directement dans la ligne de traitement, ce qui facilite l'élimination d'une façon plus uniforme des huiles et des oxydes.

Ce traitement se résume comme suit:

- **Le nettoyage mécanique** : l'enlèvement des particules, des bavures, des tartres et des oxydes de la pièce, peut être effectué par l'abrasion ce qui confère au métal une surface plus lisse et plus brillante.
- **Le nettoyage ultrasonique** : l'action de frottement est produit par de nombreuses petites cavités de vide formant en raison du passage des ondes soniques issue d'un générateur d'ultrasons ce qui crée un effet d'impact sur la surface de la pièce en collaborant au lavage mécanique de celle-ci; ces dernières passent à travers un fluide (solvant, détergent alcalin), dans lequel la pièce est submergée à la température ambiante.

Le nettoyage ultrasonique est fortement efficace pour enlever les particules solides, la saleté et les taches.

- **Le nettoyage par pulvérisation**: le nettoyage s'effectue par des solutions aqueuses (alcalines ou acides doux) fournis à la surface de la pièce à nettoyer par des becs de pulvérisation à haute pression.

### I.3.2. Dégraissage chimique

#### ➤ Dégraissage par solvant

C'est une opération de nettoyage qui consiste à solubiliser les souillures de nature organique ou minérale (huiles, graisses et empreintes digitales etc.) dans un solvant qui peut être employé à l'état liquide à froid quand la pièce est immergée, ou à l'état gazeux par pulvérisation (dégraissage à vapeur de solvant) quand les souillures (peintures, vernis et graisses) sont dissoutes par les vapeurs dissolvantes.

#### ➤ Dégraissage par émulsion

Les solvants organiques dispersés dans une solution aqueuse, contenant des émulsifiants qui peuvent diminuer la tension superficielle du bain en provoquant la dissolution des souillures dans la solution (la surface de la substance tensioactive empêche la coalescence des composants dispersés). Le nettoyage des émulsions est suivi d'un nettoyage alcalin pour enlever les composants organiques (les émulsions) de la surface de la pièce avant son revêtement.

#### ➤ Dégraissage alcalin

C'est un nettoyage des souillures organiques (huiles, empreintes digitales, cire etc.) et des particules solides par des solutions alcalines chaudes. Les méthodes appliquées sont, soit le dégraissage par émulsion ou le nettoyage par pulvérisation, suivie d'un rinçage à l'eau. La température de travail avec les solutions alcalines est de 50 à 84 °C.

#### ➤ Rinçage

Se fait avec de l'eau déminéralisée. Il consiste à éliminer les films moléculaires hydrophiles formés des huiles retenues dans les micelles des émulsifiants ainsi que l'élimination des produits restants du bain sur la pièce. L'eau de rinçage ne doit pas être trop chaude, la température ne doit pas dépassée 30 °C.

### I.3.3. Dégraissage électrolytique

Le nettoyage électrolytique est un processus par lequel un courant électrique direct, inverse ou pulsé passe à travers un électrolyte alcalin souvent très chaud dont la partie à nettoyer est relié comme anode ou cathode. Le dégraissage électrolytique fait réunir les effets du nettoyage en milieu alcalin et du nettoyage mécanique provoqué par les bulles de gaz, qui forment sur la surface de la pièce en raison de la réaction électrochimique (I. 1).



Ce procédé peut enlever toutes les graisses et les huiles saponifiables, les particules solides et les oxydes adhérentes en surface du métal. La préparation (dégraissage) électrolytique est suivie d'un rinçage à l'eau puis un décapage de la surface du métal par un acide. Les techniques électrolytiques employées sont:

### I.3.3.1. Dégraissage anodique

Dans cette technique, la pièce est reliée au côté positif du redresseur. L'oxydation des ions hydroxydes, se déroule sur la surface de l'anode avec un dégagement d'oxygène :



Les bulles d'oxygène libérées aident à éliminer toutes traces d'huiles qui se trouvent sur la surface du métal et évitent la re-déposition de particules métalliques sur la surface extérieure de la pièce.

### I.3.3.2. Dégraissage cathodique

Lors du dégraissage cathodique, la pièce est reliée au côté négatif du redresseur. La réduction de l'eau qui se produit à la surface de la cathode donne lieu à un dégagement de bulles d'hydrogène.



Les graisses saponifiables sont attaquées et saponifiées sous l'action de la solution alcaline, et l'hydrogène résultant de l'électrolyse sur la cathode favorise la libération des graisses de la pièce. Avec ce système, les oxydes métalliques se dégagent aussi du fait de leur réduction à travers l'hydrogène.

Le dégraissage cathodique est plus efficace que le dégraissage anodique à cause de la libération intensive de l'hydrogène gazeux sur la surface de la pièce par rapport au dégagement de l'oxygène. Le dégraissage cathodique est employé pour les applications suivantes :

- Pour nettoyer les métaux tels que le chrome, l'étain, le laiton, le magnésium, et l'aluminium.
- Pour polir le nickel avant le chromage. L'action d'oxydation du dégraissage anodique produit un film passif sur le nickel.

Les inconvénients du dégraissage cathodique sont:

- Dépôt possible d'impuretés métalliques sur la pièce
- fragilisation de la surface à cause du dégagement d'hydrogène sur la pièce.

### **I.3.3.3. Dégraissage électrolytique inverse -Périodique**

Dans cette technique, la pièce est alternativement reliée à l'anode et à la cathode à intervalles commandés de temps. Cette technique fait réunir les avantages des deux procédés de dégraissage anodique et cathodique.

### **I.3.3.4. Dégraissage électrolytique par courant pulsé**

Avec ce type de dégraissage, la pièce est alternativement placée à la cathode et à l'anode sous l'action d'une solution alcaline contenant des agents complexants. Quand ce type de dégraissage est en phase final, il est nécessaire que les pièces quittent ce procédé en phase anodique du cycle.

### **I.3.4. Décapage chimique (Activation acide)**

Après le dégraissage électrolytique, il est nécessaire d'effectuer un décapage chimique sur la surface de la pièce à revêtir en utilisant un acide (activation acide).

L'activation acide est employée pour enlever les oxydes (rouille) ou la ternissure, les précipités divers, aussi bien que pour neutraliser n'importe quelle base alcaline demeurant sur les pièces pour mettre la surface du métal à nue, et créer des points de fixation pour le dépôt ultérieur.

En fonction du type d'oxyde à éliminer et de la nature de l'alliage ou du métal utilisé, on emploie un acide fort ou faible dans des bains à chaud ou à froid pour activer la partie de surface de métal avant son revêtement.

Des acides doux (citrique, phosphorique) sont employés pour l'activation de la surface d'aluminium, des moules de zinc et d'autres alliages sensibles.

La plupart des alliages d'acier sont nettoyés par des solutions d'acides sulfuriques ou chlorhydriques, bien que l'acide chlorhydrique puisse fragiliser certains types d'acier et est employé seulement dans des applications spécifiques.

Dans ce processus, la pièce dont elle fait l'objet d'électrodéposition, passe généralement du bain d'activation acide par une série de rinçages pour une préparation finale de la surface avant galvanoplastie.

## *Chapitre II*

### *Electrodéposition de chrome*

## CHAPITRE II : ELECTRODEPOSITION DE CHROME

### II.1. Généralités sur le chrome

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Louis Vauquelin. Il a été appelé chrome (chroma “ grecs ”, qui veut dire couleur) en raison des nombreuses couleurs trouvées dans ces composés. Le chrome est le 21ème élément le plus abondant dans la terre et le sixième concernant les métaux de transition.

Le minerai principal de chrome est la chromite ferrique ( $\text{FeCrO}_4$ ), qui se trouve principalement en Afrique du Sud (avec 96% de réserve mondial). En Russie et les Philippines; les sources incluent le crocoïte  $\text{PbCrO}_4$ , et l'ocre de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

L'émeraude, le rubis et les pierres précieuses détiennent leurs couleurs des traces de chrome [17].

#### II.1.1. Caractéristiques physiques du chrome

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

#### II.1.2. Caractéristiques chimiques 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 degré d'oxydation :  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  et  $\text{Cr}^{+6}$ . L'ion  $\text{Cr}^{+2}$  est très peu stable.

Le Tableau II.1, présente quelques potentiels normaux des couples de chrome.

**Tableau II.1:** Potentiels normaux des couples de chrome

Demi-réaction	E° V/ENH
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	- 0.424
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	- 0.74
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	- 0.90
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CrOH}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1.26
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr(OH)}_2^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.14
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr(s)} + 7\text{H}_2\text{O}$	+0.29
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.326
$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_3\text{(s)} + 5\text{OH}^-$	- 0.11
$\text{HCrO}_4^- + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.28
$\text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.40
$\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.28
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.95
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0.36

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.

### II.1.3. Utilisations du chrome

- En métallurgie, le chrome 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.

- Comme catalyseur dans 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.

#### **II.1.4. Rôle biologique du chrome**

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 hexavalent est toxique par toutes les voies d'exposition [17]. Le chrome hexavalent 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 [18].

### **II.2. Electrodéposition de chrome à partir des bains de chrome hexavalent**

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) est en position d'anode. La réaction électrochimique s'effectue plus ou moins facilement selon la stabilité de l'ion électroactif 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).

#### **II.2.1. Dépôt de chrome décoratif**

Le chrome décoratif est un dépôt de chrome mince, de faible épaisseur (généralement 0,2  $\mu\text{m}$  à quelques micromètres) qui est appliqué sur un substrat métallique. Le dépôt de chrome est obtenu à partir des bains de chrome hexavalent, afin de donner à la surface à enduire des propriétés extérieures particulières.

Le chrome décoratif s'effectue sur des surfaces généralement revêtues au préalable d'une couche de nickel (ou éventuellement de couches de cuivre et de nickel). Il a pour but essentiel de donner au revêtement un aspect brillant, augmenter la dureté et éviter le

ternissement de la couche de nickel, en procurant à la surface revêtue une résistance qui peut être entretenu pendant de longues années. Ces bains sont constitués principalement de trioxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ) et d'un catalyseur:

#### a- Catalyseur simple

Les ions sulfates sont utilisés dans les bains de chrome hexavalent avec un rapport massique  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{-2}$  de 80 à 200; un rapport élevé peut conduire à un dépôt gris ou noir "brûlé" sur les sections de densité de courant élevées. Généralement, le rapport massique d'acide chromique /sulfate au voisinage de 100, est le plus utilisé [3].

#### b- Mélange de catalyseurs

Ce procédé est catalysé par un mélange des ions sulfates et fluorures. Les bains de fluorures ont une efficacité de courant plus haute que celles des bains de sulfates. En plus les bains de fluorures peuvent fonctionner à une densité de courant plus élevée sans brûlure ni dégradation. En conséquence le taux d'électrodéposition dans les bains de fluorures peut être 50% plus haut que dans les bains catalysés par sulfates conventionnels à cause de leurs fortes activités chimiques.

#### Formulation du bain de chrome décoratif [3] :

- Acide chromique ( $\text{CrO}_3$ ): 450 g/l.
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 2,5 g/l.
- Fluorure ( $\text{SiF}_6^{-2}$ ): 1 g/l.

Les conditions de fonctionnement, sont les suivantes :

- Densité de courant : de 20  $\text{A}/\text{dm}^2$ .
- Température : de 45 °C

Dans ce processus, le sous-produit qui existe est le chrome trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ), qui s'oxydent de nouveau au ( $\text{Cr}^{6+}$ ), à l'anode. Ainsi que l'efficacité du courant à la cathode est inférieure à 18% ; Plus de 80% de l'énergie est épuisée par la formation d'hydrogène gazeux [8], ce qui représente une énorme perte de l'énergie électrique.

#### II.2.1.1. Caractéristiques du dépôt de chrome décoratif

Le dépôt de chrome décoratif est utilisé en raison de ces différentes caractéristiques telles que:

- Aspect brillant.
- Résistance à la corrosion.
- Résistance à l'usure.
- Résistance à l'éraflure.

Les dépôts de chrome décoratifs sont moins épais que ceux du chrome dur, et en plus ils ont une micro discontinuité dans la structure (présence des micropores et des microfissures).

### II.2.1.2. Applications du dépôt de chrome décoratif

Le dépôt de chrome décoratif trouve des applications dans différents secteurs :

- Pièces de moteur des véhicules.
- Montages de tuyauterie.
- Meubles en métal.
- Outils à main.
- Outils de sport (bicyclettes, etc.).
- Outils d'optiques, de précision et médicaux (machines mécanos thérapeutiques).

### II.2.2. Dépôt de chrome dur

Le chrome dur se distingue du précédent par le fait que son épaisseur est plus importante (de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres).

#### Formulation du bain de chrome dur

Les bains utilisés pour l'élaboration des dépôts de chrome dur sont appelés ; les bains conventionnels (standard) ou de Sargent [3], qui ont la formulation suivante:

- Acide chromique ( $\text{CrO}_3$ ) : de 250 g/L ;
- Acide sulfurique : ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) : de 2,5 g/L.

Les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

- Densité de courant : de 30 à 60 A/dm<sup>2</sup>.
- Température : de 50 à 55 °C ;
- Anode : en alliage de plomb.

#### II.2.2.1. Caractéristiques du dépôt de chrome dur

Ce revêtement procure au matériau sur lequel est effectué, des propriétés remarquables :

- Dureté de surface très élevée.
- Bonne résistance aux frottements.
- Bonne résistance à la corrosion.

Ce type de traitement est le revêtement privilégié dans plusieurs domaines tels que:

- Le domaine de la mécanique ; surtout les pièces en rotation ou en translation.
- Les domaines où l'adhérence présente un inconvénient (exemple : cylindres de laminoir).

### **II.2.2.2. Domaines d'application du dépôt de chrome dur**

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.
- Automatisme.
- 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.

### **II.3. Electrodéposition du chrome à partir des bains de chrome trivalent**

L'électrodéposition de chrome à partir des bains de chrome trivalent a été développée principalement pour remplacer les bains décoratifs de chrome hexavalent vu la toxicité de ce dernier envers l'environnement et la santé humaine.

Actuellement les travaux de recherche ont pour objectifs l'élaboration des dépôts de chrome durs possédants des qualités semblables à celles de chrome conventionnels.

Les processus utilisant le chrome trivalent poussent les chercheurs et les industrielles pour l'adopter à cause des intérêts suivants:

- Le peu de soucis environnementaux dus à la toxicité inférieure du chrome trivalent.
- Frais d'exploitation inférieurs en énergie électrique.

- Réduction des problèmes des coûts de disposition de rebut comme le cas de chrome hexavalent.

Plusieurs inconvénients liés au processus de chrome trivalent, ont limité son expansion tels que :

- Sa sensibilité à la présence des contaminants telles que :  $Cr^{6+}$  obtenu lors de l'oxydation de  $Cr^{3+}$  auprès de l'anode,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  dans le bain électrolytique [5, 6].
- La limitation d'épaisseur de dépôt qui ne dépasse pas 20  $\mu m$  et qui ne peut pas, en conséquence, être employé pour la plupart des applications de chromage dur [7, 8].
- Le fort dégagement d'hydrogène gazeux à la surface de la cathode qui peut fragiliser le dépôt.
- Augmentation du pH au voisinage de la cathode.
- La présence des microfissures dans le dépôt.

Le développement d'un procédé industriel de dépôt épais de chrome à partir de chrome trivalent et l'établissement de nouvelles formulations des bains électrolytiques sont des objectifs prioritaires tracés par les chercheurs du domaine de traitement de surface et de la galvanoplastie.

Les bains électrolytiques utilisés contiennent principalement un sel de chrome trivalent sous forme de chlorures de chrome, sulfates de chrome ou les deux sels à la fois pour avoir un dépôt de chrome simple d'une part, ou additionné d'un ou plusieurs sels contenant des ions métalliques ( $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc.) ou des sels renferment des éléments simple (P, N) pour avoir un alliage de chrome, d'autre part. Ces bains peuvent contenir aussi:

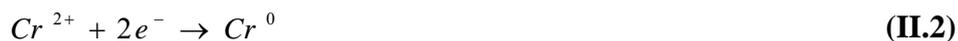
1. Sels conducteurs (NaCl, KCl,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , etc.).
2. Agents tampons (réglage de pH).
3. Complexants (formiates, urée, glycine, acétates, citrates, DMF, etc.).
4. Autres (tensioactifs, additifs organiques, brillanters, etc.).

Les agents complexants contribuent à rendre la réduction des ions de  $Cr^{3+}$  possibles au niveau de la cathode.

Le mécanisme adopté et les réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler aux électrodes sont les suivantes :

- a) **A la cathode** : le chrome se dépose selon le mécanisme réactionnel suivant:





b) **A l'anode** : l'eau se dissocie en donnant de l'oxygène qui peut former des oxydes à la surface des électrodes qui empêchent le passage de courant.



Le chrome hexavalent formé à l'anode lors de la réaction (II.5) est un contaminant très gênant à cause de la sensibilité des bains de chrome trivalent.

### II.3.1. Electrodéposition du chrome à partir des bains de chlorure de chrome trivalent

Dans l'électrodéposition du chrome, il existe plusieurs bains qui utilisent le chlorure de chrome trivalent [7–13] 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 [19-25]. Quelques-uns utilisent un seul électrolyte support comme le KCl [7, 11, 20], NH<sub>4</sub>Cl [25], un seul agent complexant (les formiates (HCOO<sup>-</sup>)) [7, 8, 11, 20, 25] la glycine et le diméthyl formamide (DMF) [3], et d'autres qui utilisent deux ou plusieurs électrolytes supports: (NaCl - NH<sub>4</sub>Cl) [19], (NaCl-NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>Br) [7, 11, 20] et une combinaison de deux complexants tels que ; formiates - urée [26], formiates - acétate [7] et formiates- citrates [3, 27].

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) [7, 11], le surfactant non ionique (SAS) [27] et le polyéthylène glycol (PEG) [3]. 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/dm<sup>2</sup>, à l'exception de Z. Zeng *et al.* [8] qui ont manipulés à une température de 20 °C, un pH de 0,5 et une densité de courant de 60 A/dm<sup>2</sup>.

### II.3.2. Electrodéposition du chrome à partir des bains de sulfate de chrome trivalent

Ces bains sont constitués principalement d'un sel de sulfate de chrome trivalent [28-34] et de l'acide borique comme agent tampon. Quelques-uns utilisent un seul sel conducteur tels que l'Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3, 28], NH<sub>4</sub>Cl [3, 29], un seul complexant (les formiates (HCOO<sup>-</sup>)) qui sont les plus utilisées dans les bains sulfates, l'acide malonique [6], DMF [3]. D'autres bains renfermant deux électrolytes supports (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) [3, 6, 14,31] ou

plusieurs (KCl - NH<sub>4</sub>Cl - NH<sub>4</sub>Br) [3] avec la combinaison de deux complexants : Formiates - urée [14, 31, 33], Formiates - oxalate [28]

Les bains de sulfates contiennent également des additifs supplémentaires tels que:

- Le dodécyl sulfate de sodium (DSS) prise en très petite quantité de l'ordre de milli moles. Les bains renferment cet additif [3, 6, 14], ont travaillé dans des conditions opératoires ; La température du bain est de 30 à 35 °C, Un pH du bain est de 1,5 et une densité de courant de 30 à 40 A/dm<sup>2</sup>.
- Les molécules de polyéthylène glycol (PEG) sont utilisées pour améliorer la qualité du dépôt de chrome [29, 30] dans ces conditions ; un pH de 2,5, une densité de courant de 10 A/dm<sup>2</sup> et une température de 30 °C.
- L'hydrazine et l'hydroxylaminophosphate sont utilisées pour réduire les hydrures formés dans le dépôt de chrome [31] dans des conditions de fonctionnement de température de 50 °C, un pH de 2 et une densité de courant de 20 à 30 A/dm<sup>2</sup>.

### **II.3.3. Electrodéposition du chrome à partir des bains renfermant un mélange de chlorure et sulfate de chrome trivalent**

Les bains contenant un mélange de deux sels de chlorure et de sulfate de chrome trivalents (CrCl<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) sont très peu utilisés par rapport aux bains simples de chlorures ou de sulfates [3, 26]. Le bain [3] utilise l'acide borique comme agent tampon en présence d'un seul électrolyte support (NH<sub>4</sub>Cl), un complexant (HCOOH), le polyéthylène glycol (PEG) et les sulfamates d'ammonium comme additifs.

X.K. HE *et al.* [26] ont travaillé sur un bain contenant NaCl comme électrolyte support et une combinaison de deux complexants formiates-urée en présence de l'acide borique comme agent tampon en appliquant les deux modes de courant ; continu et pulsé. Ce bain fonctionne dans des conditions de température de 35 °C, un pH 2,5 et de densités de courant de 6 et 10 A/dm<sup>2</sup> pour le mode de courant pulsé et continu respectivement.

### **II.3.4. Electrodéposition d'alliages de chrome à partir des bains de chrome trivalent**

Les bains d'alliages sont constitués principalement d'un sel de chrome trivalent en chlorures ou en sulfates et un sel ou un mélange de sels renfermant les éléments (Ni, Cu, Al, Co, Fe, Mo, C, P, N, etc.) pour avoir un alliage binaire [21, 22, 24, 26, 33, 35], ternaire [36] ou quaternaire [25].

C.A. Huang *et al.* [10, 12, 13, 22] ont ajouté du chlorure de nickel (II) à différentes concentrations 0,2M [21], 0,4 M [24] en appliquant deux techniques pour l'obtention d'un

alliage de Cr-Ni; le dépôt obtenu lors de l'électrodéposition par courant continu est d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ , traité par recuit à 700 °C pendant 30 minutes possède une dureté de l'ordre de 1150 HV et une bonne résistance à la corrosion [21].

R. Giovanardi et G. Orlando [27], eux aussi ont préparé un dépôt d'alliage binaire de Cr-Ni à partir de deux bains renfermant les chlorures de chrome et de nickel ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ), citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 11 \text{H}_2\text{O}$ ) et l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) comme complexants et d'un agent mouillant (surfactant non ionique (SAS)). Ils ont utilisé le bromure de sodium ( $\text{NaBr}$ ) et l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) comme électrolyte support et agent tampon respectivement. Dans le premier bain, tandis que dans le deuxième ils ont remplacés l'acide borique par le sulfate d'aluminium et le chlorure d'ammonium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

S. Surviliené *et al.* [33], ont obtenu un dépôt d'alliage de chrome-cobalt (Cr-Co) à partir d'un bain composé de sulfate de chrome et chlorure de cobalt ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CoCl}_2$ ), le sulfate de sodium et d'aluminium ainsi que le fluorure de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaF}$ ) sont des sels conducteurs, les formiates – urée et l'acide borique ( $\text{HCOO}^-$ - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) constituent les agents complexants et l'agent tampon respectivement. Ce bain fonctionne dans des conditions de température de 50 °C, un pH de 2, une densité de courant de 20 à 30  $\text{A}/\text{dm}^2$  avec l'utilisation de cuivre comme cathode.

H. Adelkhani et M. R. Arshadi [36] ont préparé un alliage ternaire Fe-Ni-Cr par les deux modes de courant ; direct et pulsé. Le bain est composé de chlorures des métaux déposés sur le cuivre ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), le citrate trisodique ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 11 \text{H}_2\text{O}$ ) et le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ). L'électrodéposition a eu lieu à une température de 30 °C, un pH de 0,3, une densité de courant  $i$  de 5 à 15  $\text{A}/\text{dm}^2$  et l'acier inoxydable comme anode.

L'alliage quaternaire Fe-Cr-Ni-Mo préparé par A.G. Dolati *et al.* [25], à partir d'un bain renfermant les chlorures de (Cr, Ni, Fe) et le molybdate de sodium constituent les ions métalliques à déposer sur le cuivre,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{KBr}$  sont des électrolytes supports, l'acide borique est un agent tampon, l'acide glycolique et le citrate trisodique sont des agents complexants. Le dépôt est obtenu dans une cellule à compartiments séparés par une membrane en céramique avec l'utilisation du graphite comme anode. Le bain fonctionne à une température de 25 °C, un pH de 2 et une densité de courant de 10 à 30  $\text{A}/\text{dm}^2$ .

Les bains [3, 6, 32] se servent de phosphites  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$  comme un agent réducteur et source de phosphore qui sera inséré dans le dépôt de chrome pour le confère des qualités de protection de la surface contre corrosion et l'oxydation à des températures élevées [6].

Z. Zeng *et al.* [9] ont pu déposer des alliages de Cr-C de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui sont devenus durs après un traitement thermique par recuit à différentes températures à 200 et 600 °C. Ces dépôts possèdent une meilleure résistance à la corrosion.

## II.4. Méthodes de mesure d'épaisseur de dépôts

### II.4.1. Méthode basée sur l'application de la loi de Faraday

Selon la loi de Faraday, lorsque  $n$  moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle,  $q$ , passe à travers l'interface électrode – électrolyte [38].

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

D'où

$q$ : La quantité de charge [Coulomb]

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

$F$ : Constante de Faraday ( $1F=96485$  [C/mol])

$N$ : Nombre de moles réduites au cours de la réaction électrochimique [moles]

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

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

D'où :

$I$ : Représente l'intensité de courant électrique en (A).

$\frac{dN}{dt}$ : Représente la vitesse de réaction en (moles/s).

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

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

On à:

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

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

D'où

$i$ : Densité de courant en (A/cm<sup>2</sup>).

$t$ : Temps d'électrodéposition en seconde (s).

$S$  : est la surface étalée de dépôt de chrome en ( $\text{cm}^2$ ).

$\rho$  : est la masse volumique du métal à déposer en ( $\text{g/cm}^3$ ).

$e$  : est l'épaisseur de dépôt, en micromètre ( $\mu\text{m}$ ).

$M$  : La masse molaire du métal à déposer en ( $\text{g/mole}$ ).

$m$  : La masse du métal déposé en ( $\text{g}$ ).

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

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

De (II.8), (II.9) et (II.11), on déduit l'expression de l'épaisseur en  $\mu\text{m}$ :

$$e = \frac{q \cdot M \cdot 10^{-4}}{n \cdot \rho \cdot s \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t \cdot 10^{-4}}{n \cdot \rho \cdot s \cdot F} = \frac{M \cdot i \cdot t \cdot 10^{-4}}{n \cdot \rho \cdot F}$$

$$e = \frac{M \cdot i \cdot t \cdot 10^{-4}}{n \cdot \rho \cdot F} \quad (\text{II.12})$$

#### II.4.2. Méthode basée sur la différence de poids

La Formule (II.13), a été adoptée par HE Xin-kuai, dans son étude faite en 2007 sur l'électrodéposition des nanocristallines de chrome à partir du chrome trivalent par le procédé de courant pulsé [26], pour calculer l'épaisseur de la couche de chrome déposée.

La méthode de différence de masse est appliquée généralement en industrie avec une précision suffisante.

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

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

Où :

$\Delta m$  = : représente la différence de masse de la pièce en grammes, avant ( $m_1$ ) et après la déposition ( $m_2$ ) de chrome en ( $\text{g}$ ).

$S$  : est la surface étalée de dépôt de chrome en ( $\text{cm}^2$ ).

$\rho$  : est la masse volumique du métal à déposer ;  $\rho(\text{Cr})=7,2 \text{ g/cm}^3$  et  $\rho(\text{Cu})=8,9 \text{ g/cm}^3$ .

$e$  : est l'épaisseur de dépôt, en micromètre ( $\mu\text{m}$ ).

*Chapitre III*  
*Matériels et techniques*  
*expérimentales*

## CHAPITRE III : MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### III.1. Préparation du matériel d'électrodéposition

#### III.1.1. Composants d'électrolyse

##### III.1.1.1. Cellule d'électrolyse

L'électrodéposition de chrome se déroule dans une cellule à compartiment unique, l'anode et la cathode étant immergées ensemble dans l'électrolyte et séparées l'un de l'autre par une distance de 0,5 à 1 cm. Malgré l'effet tampon de l'acide borique, le dégagement cathodique d'hydrogène est ainsi favorisé par rapport à la réaction de réduction des espèces de chrome trivalent.

##### III.1.1.2. Les électrodes

L'électrode de travail et la contre électrode (cathode et anode) doivent subir une préparation spécifique de surface pour chacun, avant qu'elles ne soient introduites dans la cellule et utilisées dans l'électrodéposition.

###### III.1.1.2.1. La contre électrode

L'anode (dans notre cas, une tige de graphite) subit une préparation de surface avant qu'elle soit utilisée dans la cellule d'électrolyse (bain de chrome), selon les étapes suivantes :

- a- Décapage mécanique** : est un polissage manuel qui s'effectue à l'aide d'un papier abrasif de grains 800, 1000 et 2000 successivement.
- b- Rinçage** : La tige de graphite est rincée par l'eau distillée et séchée à l'aide d'un papier hygiénique.
- c- Dégraissage par solvant** : La tige de graphite est placée dans un bécher contenant 30 ml d'acétone. L'ensemble est plongé dans un bain Ultrasonique pendant 2 à 4 minutes. Ce procédé est répété 2 à 3 fois dans des nouvelles portions de 30 ml d'acétone jusqu'à avoir une solution limpide.
- d- Séchage** : La tige de graphite est séchée dans l'étuve à 70 °C pendant 30 minutes.  
L'électrode de graphite est prête à être utilisée dans le bain de chrome.

###### III.1.1.2.2. Electrode de travail

L'électrode de travail adoptée dans notre étude est le cuivre provenant du tuyau d'alimentation domestique en gaz et en eau, dont la composition chimique n'est pas disponible. Ce tuyau est aplati, coupé en morceaux, ensuite il subit une préparation de surface

pour qu'il soit prêt à recevoir une couche de cuivre pur et d'être utilisé ultérieurement comme un substrat dans les bains prévus dans notre étude (chromage).

Les étapes de préparation de surface de la pièce en cuivre sont les suivantes:

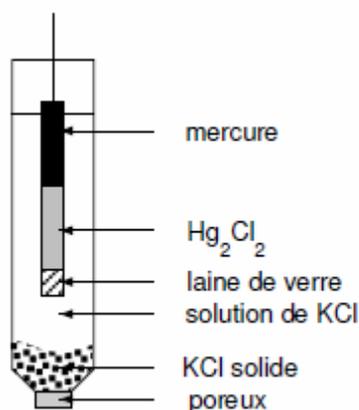
- a- **Décapage mécanique** : Un polissage manuel des deux faces de la pièce à traiter est effectué à l'aide d'un papier abrasif de grains 600, 800 et 1000 successivement.
- b- **Décapage chimique**: Se fait par immersion de la pièce dans une solution (50-50) d'acide chlorhydrique - eau distillée à une température de 50 °C pendant 15 secondes.
- c- **1<sup>er</sup> Rinçage** : Le rinçage de la pièce, se fait par l'eau distillée.
- d- **Dégraissage par émulsion** : Le lavage de la pièce, se fait par un détergent.
- e- **2<sup>ème</sup> Rinçage** : Le rinçage de la pièce est effectué par l'eau distillée.
- f- **Dégraissage par solvant** : La pièce en cuivre est placée dans un bécher contenant une quantité suffisante d'acétone d'une façon qu'elle soit totalement immergée. L'ensemble est ensuite plongé dans un bain ultrasonique pendant 2 à 4 minutes.
- g- **3<sup>ème</sup> Rinçage** : Le rinçage de la pièce est effectué deux à trois fois par de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une surface propre.
- h- **Séchage** : Le séchage de la pièce se fait à l'aide d'un séchoir.

Après avoir terminé ces étapes de traitement de surface, maintenant la pièce est prête à recevoir une nouvelle couche de cuivre pur.

### III.1.1.2.3. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée dans ce travail est l'électrode au calomel saturée (ECS). Elle est composée de mercure Hg (I) en contact avec du chlorure mercureux ou calomel  $Hg_2Cl_2$  (s). Son électrolyte est une solution saturée de chlorure de potassium.

La Figure III.1 montre le schéma d'un type d'électrode au calomel saturée couramment utilisée [38]. Son potentiel par rapport à l'électrode normal à hydrogène est 0,241 V.



**Figure III.1** : Schéma de principe d'une électrode au calomel saturée (ECS)

### III.1.1.3. Le bain électrolytique

Le bain électrolytique est le composant primordial dans le processus d'électrodéposition. Il contient les éléments à déposer sous forme des ions en présence des sels conducteurs, à travers lesquels le courant passe d'une électrode à l'autre.

### III.1.2. Procédé d'électrodéposition

Le montage utilisé pour l'électrodéposition de cuivre et de chrome, effectuée par courant continu sur un substrat en cuivre est schématisé sur la Figure III.2.

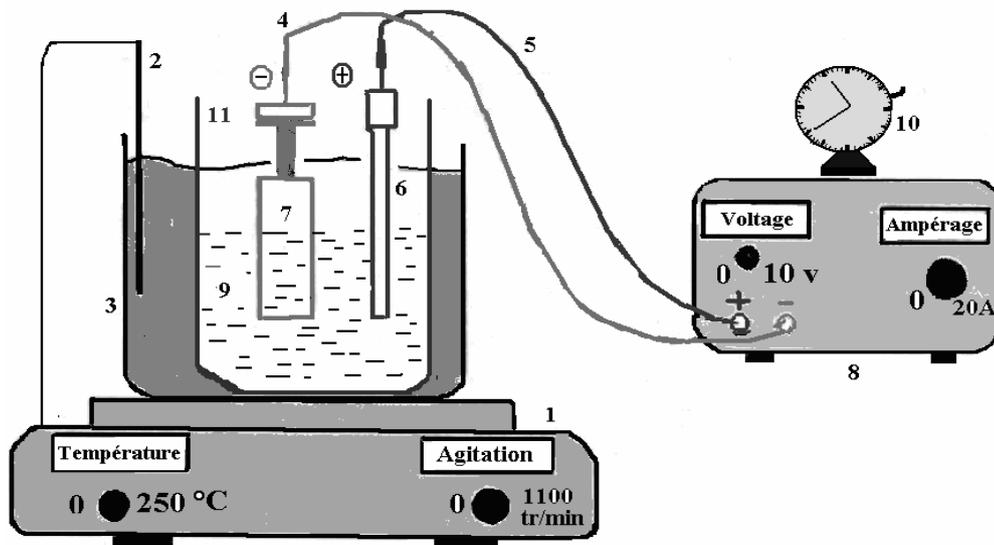


Figure III.2 : Schéma du procédé d'électrodéposition par courant continu

Le montage d'électrodéposition par courant continu est constitué de :

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

## **III.2. Bains électrolytiques utilisés**

### **III.2.1. Préparation des bains électrolytiques**

#### **III.2.1.1. Bain de cuivre**

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau distillée, on ajoute 28,125 g de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en agitant jusqu'à la dissolution complète. Ensuite, on verse avec précaution, 2,7 g (1,46 ml) d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré à 98 %. Le volume de la solution est ensuite étendu à 100 ml par de l'eau distillée. L'expérience se déroule à température ambiante (20 à 30 °C).

C'est un bain applicable sur n'importe quel alliage de fer; il peut être utilisé en sous couche avant le revêtement de chrome/nickel, afin d'offrir une meilleure résistance à la corrosion. Il est très utilisé dans la fabrication de circuits imprimés, les couches de revêtements obtenues sont très fines ou épaisses suivant le temps d'électrolyse adopté et la nécessité exigée de la pièce à revêtir.

#### **III.2.1.2. Bain de chrome hexavalent**

Dans une fiole jaugée de 100 ml, on introduit environ 40 ml d'eau distillée, on ajoute 25 g d'acide chromique ( $\text{CrO}_3$ ) et 0,25 g (0,14 ml) d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré à 96%. On agite le mélange jusqu'à la solubilité complète. Enfin le volume de la solution est étendu jusqu'à 100 ml par ajout de l'eau distillée.

#### **III.2.1.3. Bain de chrome trivalent**

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau distillée, ensuite on fait introduire les constituants suivants :

- Le chlorure de chrome trivalent ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) : 16 g (0,6 M).
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) : 2,92 g (0,5M).
- Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ): 2,67 g (0,5 M).
- Acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) : 3 g (0,48 M).
- Acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) : 0,92 g (0,75 ml) (0,2 M).
- Urée ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) : 12,01 g (2 M).

Après l'ajout de ces constituants dans la fiole, on agite le mélange jusqu'à la dissolution complète. Le volume de la solution est ensuite étendu jusqu'à 100 ml par de l'eau distillée.

### III.2.2. Rôles des constituants des bains utilisés

#### III.2.2.1. Constituants du bain de cuivre utilisé

##### 1. Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ )

Le sulfate de cuivre est le constituant principal du bain de cuivrage, il est considéré comme générateur des ions de  $\text{Cu}^{2+}$  responsables du dépôt de cuivre à l'état métallique.

##### Caractéristiques

**Marque de produit:** Riedel-deHaën.

**Formule chimique:**  $\text{CuSO}_4$ .

**Masse moléculaire:** 159,61 g/mole.

**Degré de pureté:** 99 – 100,5 %.

##### 2. L'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

L'acide sulfurique facilite le maintien du cuivre sous la forme  $\text{Cu}^{2+}$ , il augmente la conductivité du bain et la corrosion des anodes.

##### Caractéristiques

**Marque de produit :** Merck.

**Formule chimique :**  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Masse moléculaire :** 98,08 g/mole.

**Degré de pureté :** 95 – 97%.

**Masse volumique :**  $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$ .

#### III.2.2.2. Constituants du bain de chrome hexavalent utilisé

##### 1. Acide chromique ( $\text{CrO}_3$ )

L'oxyde chromique est le constituant principal du bain de chrome hexavalent et le fournisseur des ions de  $\text{Cr}^{6+}$ .

##### Caractéristiques

**Marque de produit:** Biochem chemopharma.

**Formule chimique:**  $\text{CrO}_3$ .

**Masse moléculaire:** 99,99 g/mole.

**Degré de pureté:** 99%.

##### 2. L'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

L'acide sulfurique est le fournisseur des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ces ions catalysent la réaction de réduction des ions  $\text{Cr}^{6+}$  en chrome métallique. La présence des sulfates dans le

bain électrolytique est indispensable pour améliorer la qualité et la quantité du dépôt : il accroît la conductivité de l'électrolyte et réduit les polarisations des électrodes.

### **Caractéristiques**

**Marque de produit:** Merck.

**Formule chimique:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Masse moléculaire:** 98,08 g/mole.

**Degré de pureté:** 95 – 97 %.

**Masse volumique :**  $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$ .

### **III.2.2.3. Constituants du bain de chrome trivalent utilisé**

#### **1. Chlorure de chrome trivalent**

Le chlorure de chrome trivalent est l'un des sels le plus utilisé dans l'électrodéposition de chrome à partir des bains de chrome trivalent, il est considéré comme constituant principal du bain et source de cations de  $\text{Cr}^{3+}$ . Il a été choisi comme sel précurseur dans notre bain vu sa disponibilité dans le laboratoire.

### **Caractéristiques**

**Marque de produit:** ALDRICH-SIGMA.

**Formule chimique:**  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Masse moléculaire:** 266,45 g/mole.

**Degré de pureté:** 98%.

**Point de fusion:** 83 °C.

#### **2. Acide borique**

Durant le processus d'électrodéposition du chrome, le pH à proximité de la cathode augmente considérablement à cause du fort dégagement d'hydrogène. Un pH supérieur à 4,5 peut provoquer la formation et la précipitation des hydroxydes de chrome trivalent [7] à la surface avec inhibition de la déposition de chrome.

Par conséquent le contrôle et la stabilisation du pH durant le processus d'électrodéposition, en particulier dans la zone de diffusion de la couche revêtue au niveau de la cathode est très importante. L'acide borique a un rôle marqué sur la stabilité du pH du bain et joue également un rôle particulier pour l'amélioration de la couche déposée pendant une période prolongée d'électrodéposition. L'absence de l'acide borique permet la formation d'un dépôt très mince de chrome brillant avec un grand changement de pH au niveau de la cathode et de la solution.

Les travaux faits par Baosong Li *et al.* [6] suggèrent une concentration optimale d'acide borique dans le bain de chrome trivalent entre 0,8 et 1,2 moles/l, une précipitation de l'acide borique est remarquée en dehors de cet intervalle et surtout avec la diminution de la température de la solution.

Il sera utilisé dans le bain proposé à cause de son pouvoir tampon lors de l'électrodéposition du chrome à partir du chrome trivalent [5-14, 17 - 37].

### Caractéristiques

**Marque de produit:** FLUKA.

**Formule chimique:** H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

**Masse moléculaire:** 61,83 g/mole.

**Degré de pureté:** 99%.

### 3. Acide formique

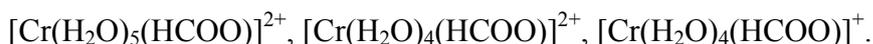
L'électroréduction totale de Cr<sup>3+</sup> aqueux est difficile à obtenir à cause du complexe octaédrique stable qui se forme lors de sa présence en solution aqueuse. Pour déstabiliser ce complexe, il est nécessaire d'ajouter des agents complexants à la solution [19].

Dans les bains de chrome trivalent, l'électrodéposition du chrome n'aura pas lieu sans l'ajout d'un complexant organique comme les formiates ou les acétates [7].

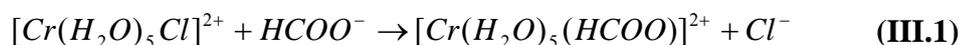
La présence des ions formiates (acide formique) en solution favorisent la conversion du complexe stable en un complexe intermédiaire qui possède une structure octaédrique irrégulière avec l'ion Cr<sup>3+</sup> au sommet. Par conséquent, l'ion complexe peut entrer en contact direct avec la cathode et l'électroréduction totale peut y avoir lieu.

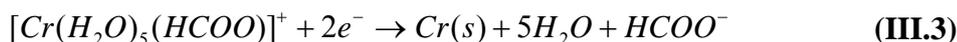
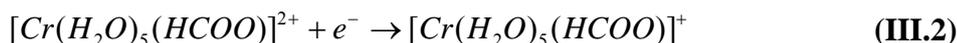
En 2010, Zhixiang Zeng *et al.* [37] lors de l'étude sur le rôle des ligands complexants dans le dépôt électrolytique de chrome trivalent dans les systèmes : (Cr<sup>3+</sup>- formiate), (Cr<sup>3+</sup>-oxalate) et de (Cr<sup>3+</sup>-glycine) ; montrent que ces ligands complexants augmentent la distance r entre l'ion de Cr<sup>3+</sup> et les molécules d'H<sub>2</sub>O, Ce qui favorise la réduction électrochimique de Cr<sup>3+</sup> au Cr métallique.

Les études faites sur l'effet de présence des formiates et les agents complexants [5, 7, 28, 37] confirment la formation de plusieurs complexes telles que:



L'étude [7] suggère le mécanisme suivant pour l'électroréduction de l'ion Cr<sup>3+</sup> :





La réduction de  $Cr^{3+}$  en  $Cr^0$  se déroule en deux étapes en passant par un complexe intermédiaire de  $Cr^{2+}$  selon les potentiels observés [6, 7, 27].



### Caractéristiques

**Marque de produit:** Riedel-deHaën.

**Formule chimique:** HCOOH.

**Masse moléculaire:** 46,03 g/mole.

**Degré de pureté:** 98-100%.

**Masse volumique:**  $\rho = 1,22 \text{ g/cm}^3$ .

### 4. Chlorure de sodium

La présence des sels de chlorure de sodium améliore la conductivité électrique de l'électrolyte pour permettre l'utilisation des hautes densités de courant.

#### Caractéristiques

**Marque de produit:** FLUKA.

**Formule chimique:** NaCl.

**Masse moléculaire:** 58,44 g/mole.

**Degré de pureté:** 99,5%.

### 5. Chlorure d'ammonium

Son rôle est très marqué dans la conductivité du bain électrolytique.

#### Caractéristiques

**Marque de produit:** ROTH.

**Formule chimique:**  $NH_4Cl$ .

**Masse moléculaire:** 53,5 g/mole.

### 6. Urée

La présence de l'urée dans le bain de chrome trivalent favorise la complexation de l'ion  $Cr^{3+}$ , elle peut être présente seule dans le bain ou combinée avec les formiates [14, 26, 31, 33].

### Caractéristiques

**Marque de produit:** MERCK.

**Formule chimique:**  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ .

**Masse moléculaire:** 60,06 g/mole.

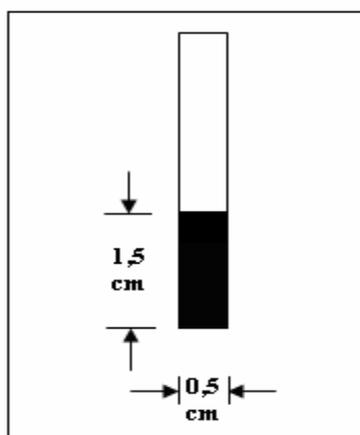
**Degré de pureté :** extra pure.

### III.2.3. Tests de dépôt

#### III.2.3.1. Dépôt de cuivre

L'électrolyse est effectuée sur une pièce de cuivre ordinaire de dimension  $(1,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm})$  (Figure III.3), dans un bécher contenant 50 ml de la solution électrolytique. Les deux électrodes sont immergées dans le bain, la cathode (pièce en cuivre) est reliée à la borne négative d'une source de courant électrique et l'anode (une tige en cuivre pur) est reliée à la borne positive de cette même source (Figure III.2).

Le dépôt de cuivre est employé comme sous-couche pour la liaison qu'il procure entre le métal de base et le dépôt définitif (dépôt de chrome).



**Figure III.3:** Dimensions de la pièce à recouvrir en cuivre

#### III.2.3.2. Dépôt de chrome à partir du bain de chrome hexavalent

Le dépôt de chrome est réalisé dans un bécher contenant 30 ml de la solution électrolytique. La cathode est constituée de la pièce à recouvrir en chrome, tandis qu'une électrode en Plomb ou en graphite constitue l'anode (Figure III.2). Les dépôts de chrome sont effectués sur des pièces revêtues préalablement d'une couche de cuivre pur, sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$  ( $2 \times (1 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm})$ ) (Figure III.4). L'électrolyse est effectuée dans les conditions suivantes :

- Température : 40 à 60 °C.

- Densité de courant : 20 à 50 A/dm<sup>2</sup>.

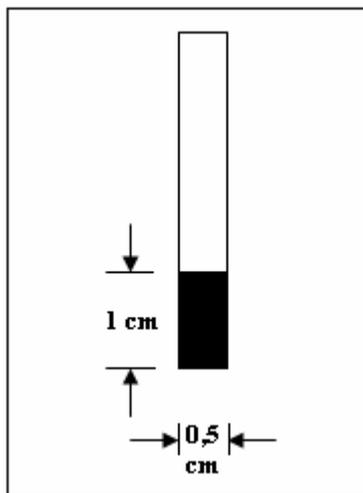
### III.2.3.3. Dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent

Le dépôt de chrome est réalisé dans un bécher contenant 30 ml de la solution électrolytique. La cathode comprend la pièce à recouvrir en chrome et une tige en graphite constitue l'anode. L'électrodéposition de chrome s'effectue dans un bain-marie muni d'un thermocouple (Figure III.2) pour fixer la température pendant l'électrolyse.

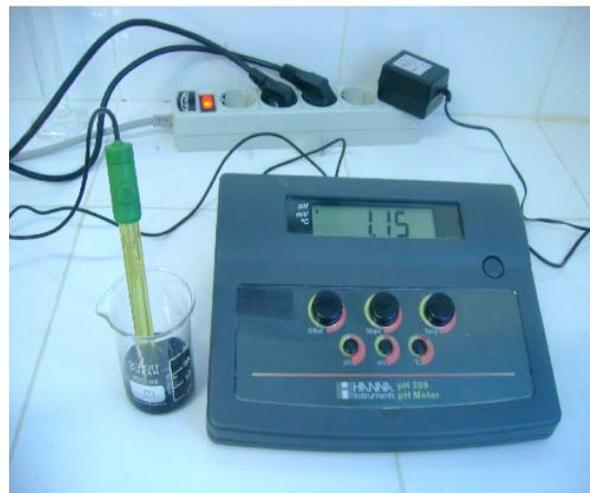
Les dépôts de chrome sont réalisés sur des pièces revêtues préalablement d'une couche de cuivre pur, sur une surface de 1 cm<sup>2</sup> (2 × (1 cm × 0,5 cm)) (Figure III.4), dans les conditions de fonctionnement ci-dessous, qui doivent être optimisées afin d'obtenir des dépôts de bonnes qualités.

#### Les conditions opératoires :

- L'intensité de courant qui varie I : 0,1 à 0,4 A.
- La température T: 20 à 50 °C.
- Temps d'électrolyse t: 2 à 20 minutes.
- Un pH de 0,3 à 2 (la mesure du pH est effectuée à l'aide d'un pH mètre de type "HANNA instruments PH209" (Figure III.5).
- La distance entre les électrodes d: 0,3 à 0,9 cm.
- Vitesse d'agitation: 0 à 900 tr/min.



**Figure III.4:** Dimensions de la pièce à recouvrir en chrome



**Figure III.5:** PH mètre utilisé dans la mesure de pH du bain de chrome trivalent.

### **III.3. Microdureté**

#### **III.3.1. Définition et principe de la microdureté**

##### **Définition**

La dureté d'un métal est la résistance qui s'oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui (exemple le diamant) pendant un temps donné. L'instrument utilisé pour mesurer la microdureté est appelé microduromètre.

##### **Principe du microduromètre:**

Il est possible de faire des mesures de microdureté sous très faible charge dans un microduromètre muni d'un microscope métallographique. Il permet une étude très localisée de la surface du métal, par exemple un cristal de quelques dizaines de microns de côté. Le pénétrateur est du type Vickers et la charge peut excéder 500 g. Après avoir amené au centre du champ du microscope le point de la surface de l'échantillon choisi pour l'essai, on substitue à l'objectif une pièce supportant le pénétrateur. L'axe de la pyramide étant confondu avec l'axe optique du microscope. La charge est appliquée pendant un temps donné; elle est ensuite éliminée et l'objectif substitué au porte pénétrateur. Il est alors possible de mesurer la longueur de la diagonale du carré de base de l'empreinte pyramidale faite sur le métal [39].

Il existe plusieurs types d'essais de dureté qui sont couramment utilisés. Leurs principes est le même, ils ne diffèrent que par la forme du pénétrateur utilisé parmi lesquelles on peut citer:

1. Essai Brinell
2. Assai Rockwell
3. Essai Vickers

##### **Essai Vickers**

La méthode de Vickers est l'une des plus précises pour la détermination de la microdureté des couches minces. Cette méthode, adoptée en 1952, est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur (pénétrateur) sous une charge donnée maintenue pendant un temps donné.

L'indenteur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de  $136^\circ$  (Figure III.6). La charge appliquée  $P$  est de 300 g (à cause de l'épaisseur faible du dépôt), la mesure s'effectue à l'aide d'un microscope intégré dans l'appareil.

La dureté Vickers est définie par le rapport P/S (Equation (III.7)), où S est la surface de l'empreinte qui peut s'exprimer en fonction de la diagonale d :

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin 68^\circ} \quad (\text{III.6})$$

D'où

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{2 \cdot P \cdot \sin 68^\circ}{d^2} \quad (\text{III.7})$$

D'où:

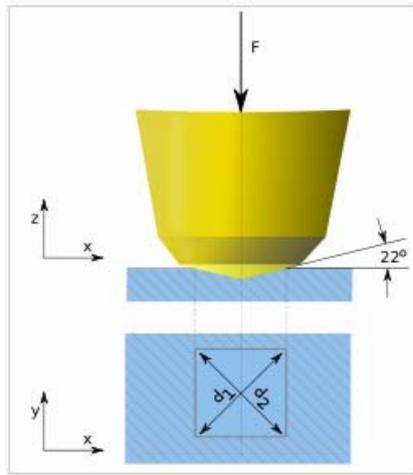
HV: microdureté (Hardness Vickers)

P: charge appliquée à la pyramide

d: moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte ( $\mu\text{m}$ ).

### Remarques

- Il est nécessaire d'effectuer plusieurs mesures et d'adopter une valeur moyenne pour la dureté. La pénétration du poinçon dans le métal détermine un écrouissage dans la région voisine de l'empreinte. Il faut donc effectuer les essais en des points suffisamment distants les uns des autres pour que les mesures ne soient pas faussées.
- Le temps pendant lequel la charge est appliquée sur le pénétrateur modifie de façon notable la dimension de l'empreinte de dureté. Il importe donc de fixer ce facteur avec soin.
- La dureté est très sensible à la grosseur des grains du métal.
- L'état de surface a une influence importante sur la dureté d'un métal en particulier lorsque l'essai est effectué sous charge assez faible, et en microdureté.
- La dureté est une propriété complexe qu'il est difficile de rattacher à des caractéristiques du métal ou de l'alliage. Cependant, elle est très utilisée dans le contrôle des fabrications car elle est simple à mesurer et souvent non destructive.



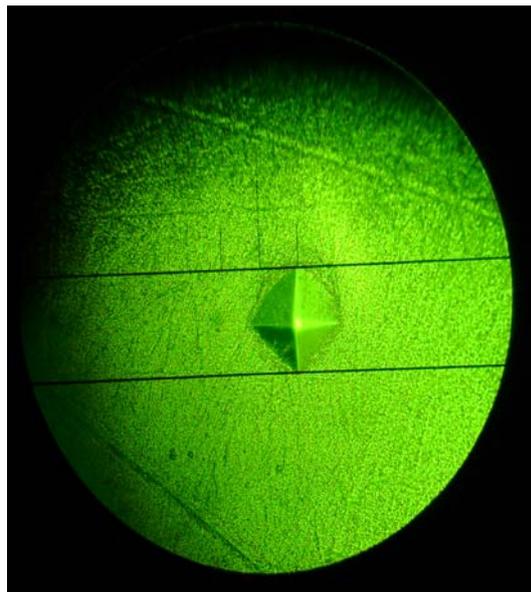
**Figure III.6 :** Principe de la dureté Vickers

### III.3.2. Description de microduromètre utilisé

Le microduromètre présenté dans la Figure III.7, est de marque ; « Digital Micro Hardness Tester », modèle ; « AFFRI DM2-D N° 390 », (Laboratoire de Génie Mécanique, Université de Guelma). C'est un appareil de mesure de microdureté en (HV), muni d'un pénétrateur (indenteur) de diamant qui peut laisser une empreinte en pyramide ortho-tétraogonale à base carrée avec des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (Figure III.6) dont les faces opposées forment un angle relatif de  $136^\circ$ . L'empreinte laissée sur la surface du matériau testé (exemple : Figure III.8), est suite à l'action d'une charge de différents poids de (10, 25, 50, 100, 200, 300, 500g et 1 kg), pendant un temps de 15 secondes de maintien de la charge appliquée. Les diagonales  $d_1$  et  $d_2$  sont mesurés directement sous forme digitale à l'aide d'un objectif de (40 $\times$ ). Les valeurs de microdureté sont prises en (HV) (HARDNESS VICKERS).



**Figure III.7:** Appareil de mesure de microdureté



**Figure III.8:** Empreinte laissée sur une pièce revêtue de chrome, suite à une charge de 300g (image prise par microduromètre « AFFRI »)

### III.3.3. Tests de microdureté

Les tests de microdureté ont été réalisés avec le microduromètre digital, en utilisant une charge dont le poids peut être 100, 200 ou 300 g appliquée sur une surface d'une pièce revêtue en cuivre ou en chrome, maintenue pendant 15 secondes. La valeur de microdureté adoptée est la moyenne de trois (03) à cinq (05) mesures effectuées sur des différents points de la surface du dépôt étudié, elle est prise en (HV) (Hardness Vickers).

### III.4. Tracés voltampérométriques

Pour imposer à l'électrode de travail un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé Potentiostat-Gavanostat (Figure III.9), aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode, nécessaire pour que la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil. Pour obtenir un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique. La mesure automatique du courant peut aussi être effectuée et portée en fonction du potentiel, point par point. L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement du voltampérogramme.



**Figure III.9 :** Montage de tracés voltampérométriques

Le montage permettant les tracés voltampérométriques est composé de :

1. Potentiostat-Galvanostat; marque: Princeton Applied Research; Modèle: 273 A.
2. Micro-ordinateur comprend le logiciel (Power suite) qui commande le potentiostat
3. Cellule d'électrolyse comprend trois électrodes (électrode de travail, contre électrode et électrode de référence)

### III.5. Microscopie optique

Le microscope optique utilisé est illustré sur la Figure III.10. Il est de marque; « Mic 1062 », modèle; « euromex. HOLLAND ». C'est un instrument d'optique muni de quatre objectifs (4×, 10×, 40× et 100×) permettant de grossir l'image d'un objet de petites dimensions, dont l'essentiel sont les deux dernières et de deux oculaires permettant de voir l'agrandissement de l'image par l'œil humain. Ce microscope possède un pouvoir de résolution qui permet de séparer les détails des images. Il est utilisé en biologie pour observer les cellules et les tissus, en pétrographie pour reconnaître les roches, en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure et l'état de surface d'un métal ou d'un alliage.



**Figure III.10 :** Microscope optique utilisé

### III.6. Tests de corrosion électrochimiques

#### III.6.1. Cellule et appareillage

Les tests de corrosion sont effectués dans une cellule à trois électrodes. Les échantillons à tester comprennent les dépôts de cuivre et de chrome. Ces échantillons sont utilisés comme électrodes de travail, le platine et l'électrode au calomel saturée (ECS) comme contre électrode et électrode de référence respectivement. Les électrodes sont reliées à l'impédance mètre, pilotée par un logiciel (Versastudio) (Figure III.11).



**Figure III.11 :** Montage de test de corrosion

Le montage de test de corrosion est composé de :

1. Impédance mètre; marque: "Princeton Applied Research", modèle: "VersaSTAT 3".
2. Micro-ordinateur muni d'un logiciel de pilotage.
3. Cellule électrochimique

### **III.6.2. Procédure électrochimique**

Les tests de corrosion sont effectués sur les dépôts de chrome. Ces tests ont été réalisés dans deux solutions différentes ; NaCl à 3,5 % [19] et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M [21] à température ambiante. La vitesse de balayage est de 5 mV s<sup>-1</sup>.

*Chapitre IV*  
*Résultats et discussions*

## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.1. Tests de dépôt

L'épaisseur de la couche de revêtement en cuivre ou en chrome, est estimée selon la Formule (II.13) de la méthode de mesure d'épaisseur basée sur la différence de poids.

#### IV.1. 1. Tests de dépôt de cuivre

L'électrode de travail adoptée dans cette étude, est une pièce en cuivre ordinaire traitée de la façon mentionnée dans le Paragraphe (III.1.1.2.2). La déposition d'une couche de cuivre pur est nécessaire pour qu'on soit sûr que les revêtements ultérieurs seront sur le cuivre pur. Le dépôt est effectué sur une surface de  $1.5 \text{ cm}^2$  de la pièce à revêtir (Figure III.3), en utilisant le bain du Paragraphe (III.2.1.1). L'électrodéposition du cuivre s'est déroulée à la température ambiante, sans agitation du bain avec une tige en cuivre comme anode.

Les pièces revêtues en cuivre seront utilisées comme électrodes de travail dans les revêtements de chrome issus des deux bains.

Le Tableau IV.1 présente les conditions d'électrolyse, la microdureté en (HV) et l'épaisseur estimée des dépôts élaborés en micromètre.

**Tableau IV.1:** Conditions d'électrolyse, microdureté et épaisseur de quelques pièces revêtues d'un dépôt de cuivre réalisé pendant un temps d'électrolyse de 2 minutes, une température ambiante et sans agitation du bain.

Courant (A)	Tension (Volt)	Masse de dépôt (g)	Surface ( $\text{cm}^2$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Microdureté (HV)	
					avant dépôt	après dépôt
0,15	0,06	0,0063	1,5	4,719	124,63	144,02
0,15	0,06	0,0072	1,5476	5,227	125,92	145,87
0,14	0,06	0,0064	1,3502	5,325	125,89	147,01
0,13	0,6	0,0062	1,5912	4,368	119,55	139,13
0,12	0,6	0,0051	1,5552	3,676	113,9	133,23
0,14	0,6	0,0056	1,944	3,229	120,35	133,96
0,12	0,6	0,0040	1,508	2,973	115,25	128,16
0,14	0,7	0,0059	1,776	3,72	124,75	135,025
0,12	0,6	0,0057	1,404	4,551	122,2	143,93

Les mesures ci-dessus montrent que les dépôts de cuivre obtenus ont une microdureté élevée à celle des substrats en cuivre ordinaire. Ceci indique que les dépôts électrolytiques sont plus compacts, ce qui leur confère une dureté sensiblement élevée.

#### IV.1.2. Tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome hexavalent

Nous avons d'abord préparé des dépôts de chrome en utilisant des bains de chrome hexavalent pour pouvoir les comparer par la suite avec les dépôts que nous allons les préparer en utilisant des bains de chrome trivalent.

Etant donné que le processus de dépôt de chrome issu des bains de chrome hexavalent est bien connu, nous n'avons pas étudié l'influence de chaque paramètre d'électrolyse. Nous avons directement utilisé les valeurs établies dans la littérature [3]. Néanmoins, nous avons voulu tester l'influence de la nature du matériau de l'anode. Pour cela nous avons examiné l'influence du graphite et du plomb sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts.

##### IV.1.2.1. Electrode de graphite

Le Tableau IV.2 présente les conditions d'électrolyse, les valeurs de microdureté et les épaisseurs estimées des dépôts de chrome obtenus.

**Tableau IV.2** : Conditions d'électrolyse, microdureté en (HV) et épaisseurs estimées des dépôts obtenus à partir des bains de chrome hexavalent en utilisant le graphite comme anode à une température du bain de 45 °C et sans agitation du bain.

Courant (A)	Tension (Volt)	Temps (min)	Épaisseur (µm)	Microdureté (HV)
0,47	3,3	2	0,194	147,85
0,45	2,8	5	0,382	155,56
0,45	3,3	6	0.409	156,75

Les tests de microdureté réalisés sur les dépôts de chrome préparés en utilisant le graphite comme anode, indiquent que ce dernier n'est pas l'électrode convenable pour l'obtention d'un dépôt plus épais à cause des faibles valeurs de microdureté constatées.

#### IV.1.2.2. Electrode de plomb

Le Tableau IV.3 présente les conditions d'électrolyse, les valeurs de microdureté et les épaisseurs estimées des dépôts de chrome obtenus.

**Tableau IV.3** : Conditions d'électrolyse, microdureté en (HV) et épaisseurs estimées des dépôts obtenus à partir des bains de chrome hexavalent avec une anode en plomb à 45 °C.

Courant (A)	Tension (Volt)	Temps (min)	Vitesse d'agitation Tr/min	Masse dépôt (g)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Epaisseur (µm)	Microdureté (HV)
0,49	3,2	4	Sans	0,0002	0,981	0,283	152,9
0,49	3,2	6	Sans	0,0003	1,002	0,416	156,0
0,49	3,2	6	100	0,0005	0,8832	0,786	173,1
0,49	3,1	8	100	0,0012	0,9016	1,848	188,5
0,49	3,2	15	100	0,0015	1,0488	1,986	200,46
0,49	3,2	18	100	0,0013	1,0488	1,721	211,9
0,49	3,1	20	100	0,0034	0,97	4,868	259,26
0,49	3,2	25	100	0,0035	0,95	5,116	359,76

Les résultats mentionnés dans le Tableau IV.3 montrent l'intérêt de l'utilisation de plomb en tant qu'anode. Il semble que la polarisation anodique sur le plomb est faible par rapport à celle sur le graphite ce qui favorise la réduction des ions de chrome et permet l'obtention de revêtements plus épais.

#### IV.1.3. Tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent

Les tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent, ont été obtenus en utilisant le graphite comme anode et la pièce revêtue en cuivre pur comme cathode.

### IV.1.3.1 Influence des paramètres physico-chimiques sur la qualité de dépôt de chrome issu du bain de chrome trivalent

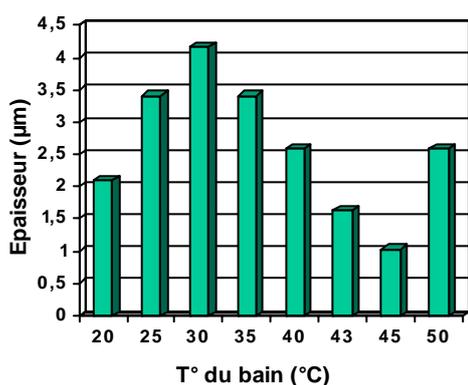
#### IV.1.3.1.1. Influence de la température

Dans cette étude, le bain de chrome est chauffé à différentes températures de 20 à 50 °C pendant 2 minutes d'électrolyse et sans agitation du bain.

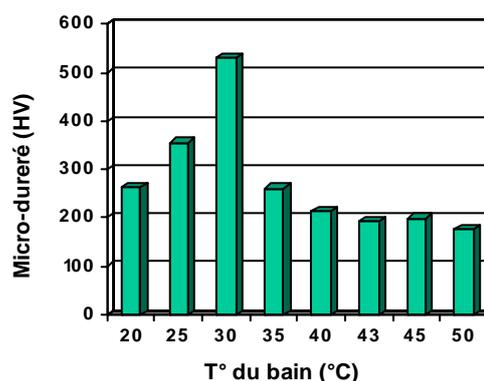
Les conditions d'électrolyse, les valeurs de microdureté en (HV) et les épaisseurs estimées de chaque dépôt de chrome trivalent, sont récapitulées dans le Tableau IV.4 et représentées dans les Figures IV.1 et IV.2.

**Tableau IV.4 :** Résultats obtenues lors des tests de l'influence de la température sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent effectués pendant 2 minutes d'électrolyse, une distance entre les électrodes de 0,7 cm et sans agitation du bain.

<b>pH du bain</b>	0,82	0,79	0,79	0,80	0,8	0,73	0,75	0,74
<b>Température (°C)</b>	20	25	30	35	40	43	45	50
<b>Courant (A)</b>	0,3	0,29	0,29	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Tension (Volt)</b>	3,9	3,9	3,8	3,8	3,6	3,5	3,4	3,3
<b>Epaisseur (µm)</b>	2,100	3,404	4,167	3,404	2,585	1,633	1,026	2,583
<b>Microdureté (HV)</b>	262,7	356,43	531,6	260,93	212,93	192,1	198,96	175,82



**Figure IV.1 :** Influence de la température sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent



**Figure IV.2:** Influence de la température sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent

Les résultats obtenus, montrent clairement que l'épaisseur de la couche de chrome déposée est influencée par la température. On constate que l'épaisseur est supérieure à 3,4  $\mu\text{m}$  dans l'intervalle de température 25 à 35  $^{\circ}\text{C}$ ; Cependant l'épaisseur diminue en dehors de cet intervalle (Figure IV.1).

Les tests de microdureté réalisés sur ces dépôts (Figure IV.2), montrent que la microdureté est fonction de la température. Elle atteint une valeur maximale (531 HV) à 30  $^{\circ}\text{C}$ . Un comportement similaire est observé par F.I. Danilov *et al* [14] à partir d'un bain de sulfate de chrome trivalent.

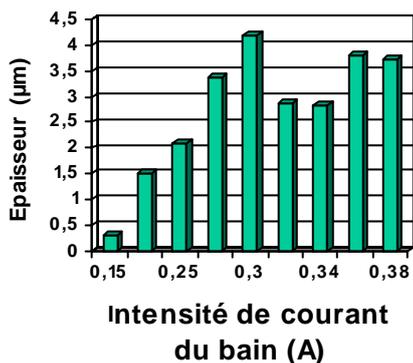
#### IV.1.3.1.2. Influence de l'intensité de courant

Nous avons examiné l'influence de courant sur la qualité de dépôt de chrome, en faisant varier son intensité de 0,15 à 0,38 A.

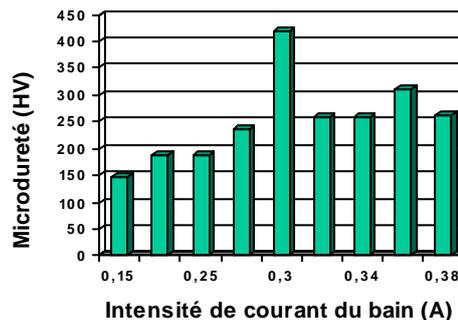
Les conditions de fonctionnement du bain de chrome trivalent, les valeurs de microdureté en (HV) et les épaisseurs estimées des dépôts obtenus lors de cette étude, sont mentionnées dans le Tableau IV.5 et les Figures IV.3 et IV.4.

**Tableau IV.5 :** Résultats obtenus lors des tests de l'influence de l'intensité de courant sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts issus du bain de chrome trivalent pendant 2 minutes d'électrolyse, une distance entre les électrodes de 0,7 cm et sans agitation du bain.

<b>pH du bain</b>	0,78	0,93	0,77	0,63	0,97	0,70	0,69	0,68	0,69
<b>Température <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	30	30	31	30	30	30	30	30	30
<b>Courant (A)</b>	0,15	0,21	0,25	0,28	0,3	0,33	0,34	0,36	0,38
<b>Tension (Volt)</b>	3,0	3,3	3,5	3,7	3,9	3,9	3,8	4,1	4,0
<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,301	1,527	2,083	3,376	4,178	2,858	2,818	3,787	3,707
<b>Microdureté (HV)</b>	147,4	188,16	186,53	237,23	417,86	258,93	257,1	309,3	261,43



**Figure IV.3 :** Influence de l'intensité de courant sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent.



**Figure IV.4:** Influence de l'intensité de courant sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent.

La Figure IV.3 montre que l'épaisseur de la couche de chrome obtenue augmente avec l'augmentation de l'intensité de courant. Ensuite l'influence de la densité de courant diminue au delà de 0,3 A. L'épaisseur maximale (4 µm) est obtenue avec cette dernière valeur de courant. H.X. kuai *et al* [25] ont montré des résultats analogues à partir des bains mélanges de chlorure et sulfate de chrome trivalent.

La Figure IV.4 montre que l'influence du courant sur la microdureté est proche à son influence sur l'épaisseur. Ceci a été observé par F.I. Danilov *et al* [14] lors de son étude des dépôts issus des bains de sulfate de chrome trivalent

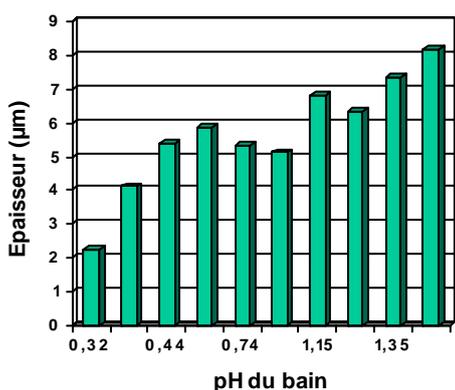
#### IV.1.3.1.3. Influence du pH

Le pH du bain joue un grand rôle dans l'électrodéposition de chrome de telle sorte qu'au delà de la zone de pH optimisée, soit on n'obtient pas le dépôt (pH très faible), soit on obtient un dépôt brûlé (pH élevé).

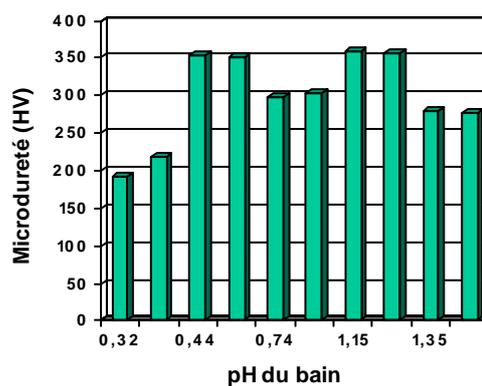
Les conditions de fonctionnement du bain de chrome trivalent, les valeurs de microdureté en (HV) et les épaisseurs estimées des dépôts obtenus lors de cette étude, sont présentées dans le Tableau IV.6 et les Figures IV.5 et IV.6.

**Tableau IV.6 :** Résultats obtenus lors des tests de l'influence de pH sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent préparés à une distance entre les électrodes de 0,7 cm, pendant 4 minutes d'électrolyse et sans agitation du bain.

pH du bain	Température °C	Courant (A)	Epaisseur (µm)	Microdureté (HV)
0,32	42	0,3	2,225	191,83
0,40	41	0,3	4,117	219,5
0,44	41	0,3	5,391	354,66
0,66	41	0,3	5,844	349,9
0,74	41	0,3	5,303	298,16
0,83	41	0,3	5,123	303,36
1,15	40	0,3	6,831	358,83
1,22	40	0,3	6,340	357,2
1,35	40	0,3	7,323	278,96
1,37	40	0,3	8,152	275,73



**Figure IV.5 :** Influence du pH sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent



**Figure IV.6:** Influence du pH sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent

La Figure IV.5 montre que l'obtention d'un dépôt de chrome d'une couche supérieure à 5 µm, peut avoir lieu dans la zone de pH du bain de chrome trivalent de **0,44 à 1,37**, par contre à un pH inférieur nous obtenons une faible épaisseur. B. Li *et al* [6] ont rapporté dans leur travail que la faible quantité déposée (faible épaisseur) revient au fort dégagement de l'hydrogène gazeux au niveau de la cathode qui empêche la réduction des ions de  $\text{Cr}^{3+}$  en chrome métallique, et à un pH élevé (supérieur à la zone de pH optimal), la réaction de génération des hydroxydes aura lieu à la cathode qui bloque la réduction des ion de  $\text{Cr}^{3+}$

favorisant la formation d'un précipité d'hydroxyde de chrome. Cependant cet intervalle est un peu réduit (**0,44 à 1,22**) pour la préparation des revêtements dont l'épaisseur dépasse 5  $\mu\text{m}$  et la microdureté les 300 HV (Figure IV.6). F.I. Danilov *et al.* [14] ont trouvé que la valeur maximale de microdureté est obtenue à un pH de 1,45 et au-delà, elle diminue considérablement.

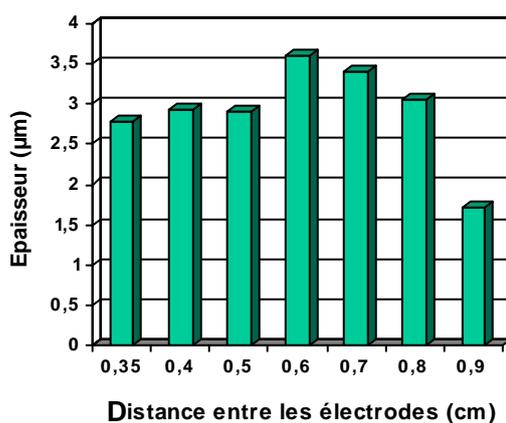
#### IV.1.3.1.4. Influence de la distance entre les électrodes (d)

Dans cette partie, les dépôts de chrome sont réalisés avec des distances entre les électrodes variées de 0,3 à 0,9 cm et sans agitation du bain.

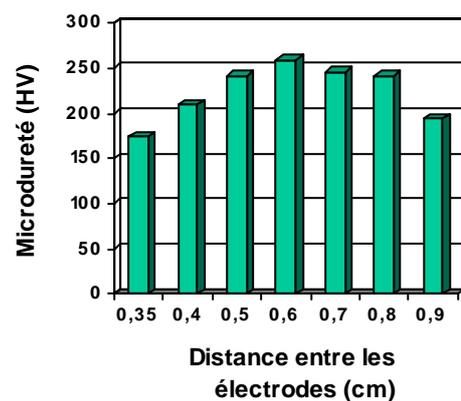
Les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau IV.7 et les Figures IV.7 et IV.8.

**Tableau IV.7 :** Résultats obtenus lors des tests de l'influence de la distance entre les électrodes sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent préparés pendant 2 minutes d'électrolyse et sans agitation du bain.

<b>pH du bain</b>	0,56	0,55	0,59	0,56	0,55	0,53	0,52
<b>Température °C</b>	30	30	30	30	30	30	30
<b>Courant (A)</b>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Distance d (cm)</b>	0,35	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	2,780	2,938	2,910	3,607	3,401	3,060	1,721
<b>Microdureté (HV)</b>	174,4	209,32	241,26	258,26	245,86	240,96	193,76



**Figure IV.7 :** Influence de la distance entre les électrodes sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent



**Figure IV.8:** Influence de la distance entre les électrodes sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent

La Figure IV.7 révèle la bonne distance qu'il faut utiliser entre les électrodes afin d'obtenir une épaisseur supérieure ou égale à 3  $\mu\text{m}$ . Elle se situe entre 0,6 et 0,8 cm. Les tests de microdureté (Figure IV.8), effectués sur les dépôts élaborés lors de la présente étude indiquent que la distance entre les électrodes a une influence mineure sur la microdureté des dépôts.

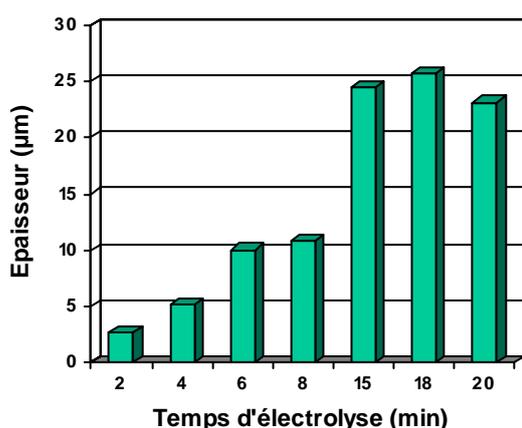
#### IV.1.3.1.5. Influence du temps d'électrolyse

Afin d'étudier l'influence du temps d'électrolyse, nous avons préparé des revêtements de chrome avec des temps d'électrolyse allant de 2 à 20 minutes, sans agitation et avec une distance entre les électrodes de 0,7 cm.

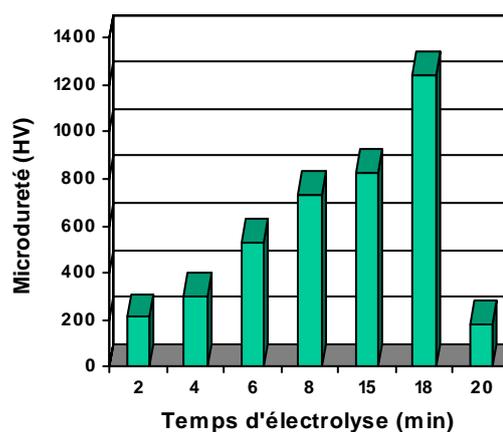
Les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau IV.8 et les Figures IV.9 et IV.10.

**Tableau IV.8 :** Résultats obtenus lors des tests de l'influence du temps d'électrolyse sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent préparés à une distance entre les électrodes de 0,7 cm et sans agitation du bain.

<b>pH du bain</b>	0,8	0,83	0,54	0,54	0,55	0,56	0,59
<b>Température °C</b>	40	41	41	41	41	41	41
<b>Courant (A)</b>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,29
<b>Temps (min)</b>	2	4	6	8	15	18	20
<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	2,585	5,123	10,030	10,787	24,518	25,691	23,174
<b>Microdureté (HV)</b>	212,93	303,36	530,23	735,3	826,86	1241,9	183,5



**Figure IV.9 :** Influence du temps d'électrolyse sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent



**Figure IV.10 :** Influence du temps d'électrolyse sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent

La Figure IV.9 montre clairement que l'épaisseur de la couche de chrome augmente avec le temps jusqu'à 18 minutes d'électrolyse. Au-delà, l'épaisseur diminue et le dépôt devient brûlé. B. Li *et al.* [6] indiquent qu'au-delà de 30 minutes d'électrolyse la formation des hydroxydes est favorisée à cause de l'augmentation du pH à la surface de la cathode.

Les valeurs de microdureté (Figure IV.10) confirment le temps optimal pour l'obtention d'une couche de chrome avec un maximum d'épaisseur (25  $\mu\text{m}$ ) et un maximum de microdureté (1241 HV) est de 18 minutes. Ce résultat est encourageant par rapport à ce qui a été trouvé dans la littérature. En effet, les travaux publiés dans la littérature [11, 19] indiquent que la microdureté des dépôts de chrome issus des bains de chlorure de chrome trivalent d'une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  est aux alentours de 730 HV.

#### IV.1.3.1.6. Influence de l'agitation du bain

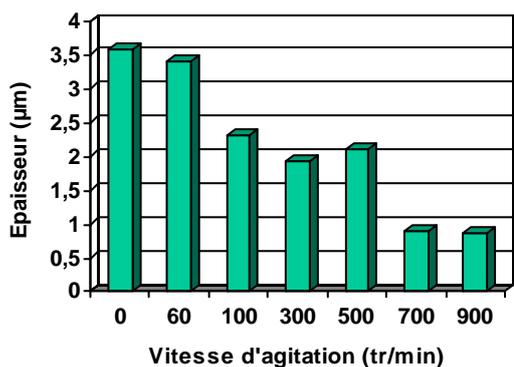
Pour examiner l'effet de l'agitation du bain, nous avons utilisé des différentes vitesses de rotation de 0 jusqu'au 900 tr/min avec une distance entre les électrodes de 0,7 cm.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.9 et les Figures IV.11 et IV.12.

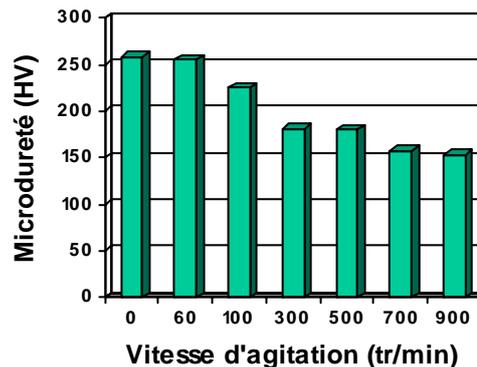
**Tableau IV.9 :** Résultats obtenus lors des tests de l'influence de la vitesse d'agitation sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent obtenus pendant 2 minutes d'électrolyse avec une distance entre les électrodes de 0,7 cm.

<b>pH du bain</b>	0,84	0,82	0,93	0,9	0,83	0,85	0,85
<b>Température °C</b>	30	30	30	30	30	30	30
<b>Courant (A)</b>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Vitesse d'agitation (tr/min)</b>	0	60	100	300	500	700	900
<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3,572	3,384	2,306	1,915	2,096	0,886	0,868
<b>Microdureté (HV)</b>	257,53	254,63	224,83	180,73	180,0	156,93	153,23

La Figure IV.11 montre que la couche de chrome déposée est maximale, lorsque les vitesses d'agitation n'excèdent pas les 60 tr/min, tandis qu'à des vitesses supérieures ou égales à 100 tr/min ; l'épaisseur de la couche de chrome diminue graduellement jusqu'à 0,5  $\mu\text{m}$  à 900 tr/min. Les tests de microdureté (Figure IV.12), effectués sur ces dépôts sont en accord avec les tests précédents concernant la vitesse de sorte qu'à une vitesse d'agitation qui n'excède pas 60 tr/min, on pourra avoir des valeurs de microdureté supérieure à 250 HV.



**Figure IV.11 :** Influence de la vitesse d'agitation sur l'épaisseur de dépôts issus du bain de chrome trivalent.



**Figure IV.12:** Influence de la vitesse d'agitation sur la microdureté de dépôts issus du bain de chrome trivalent.

#### IV.1.3.2. Etude cinétique de l'électrodéposition de chrome à partir du bain de chrome trivalent

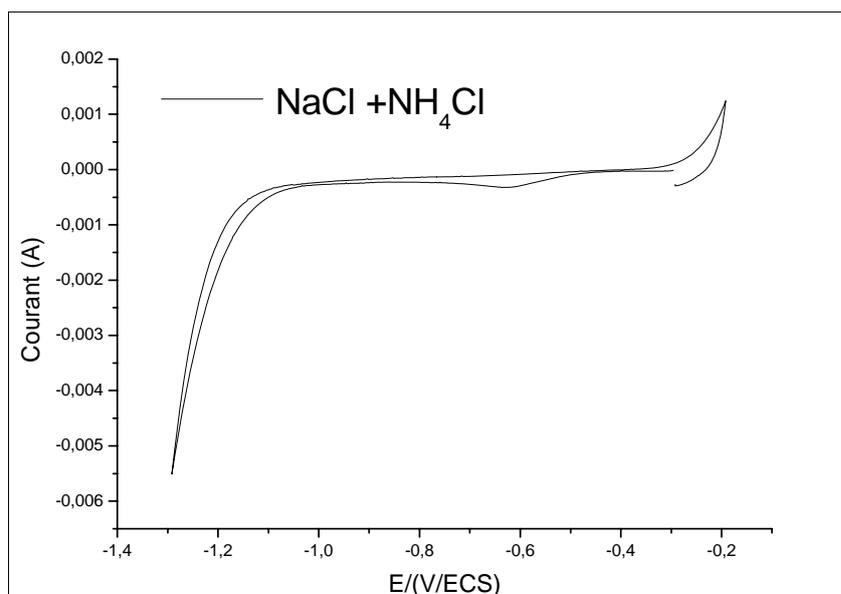
##### IV.1.3.2.1. Préparation des bains pour l'étude cinétique

Afin d'étudier la cinétique de la réduction électrochimique du chrome trivalent, nous avons suivi les comportements électrochimiques des constituants de bain électrolytique. Ceci nous a amené à étudier les six solutions suivantes:

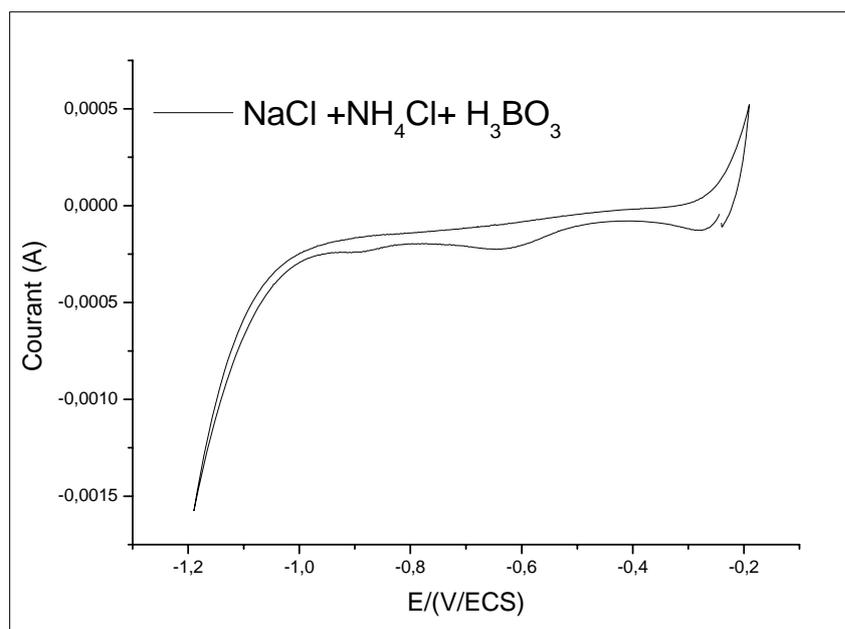
1. La première solution est constituée de sels conducteurs ( $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) ;
2. La deuxième solution: 1<sup>ère</sup> solution et le tampon acide ( $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) ;
3. La troisième solution: 2<sup>ème</sup> solution et le sel de chrome trivalent ( $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CrCl}_3$ ) ;
4. La quatrième solution: 3<sup>ème</sup> solution et le premier complexant "l'urée" ( $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CrCl}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) ;
5. La cinquième solution : 3<sup>ème</sup> solution et le deuxième complexant "l'acide formique" ( $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CrCl}_3 + \text{HCOOH}$ ) ;
6. La sixième solution : 3<sup>ème</sup> solution et les deux complexants "l'urée et l'acide formique" ( $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CrCl}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{HCOOH}$ ).

##### IV.1.3.2.2. Etude du comportement électrochimique des constituants des bains de l'étude cinétique

L'étude cinétique de ces solutions a conduit aux voltammogrammes suivants:



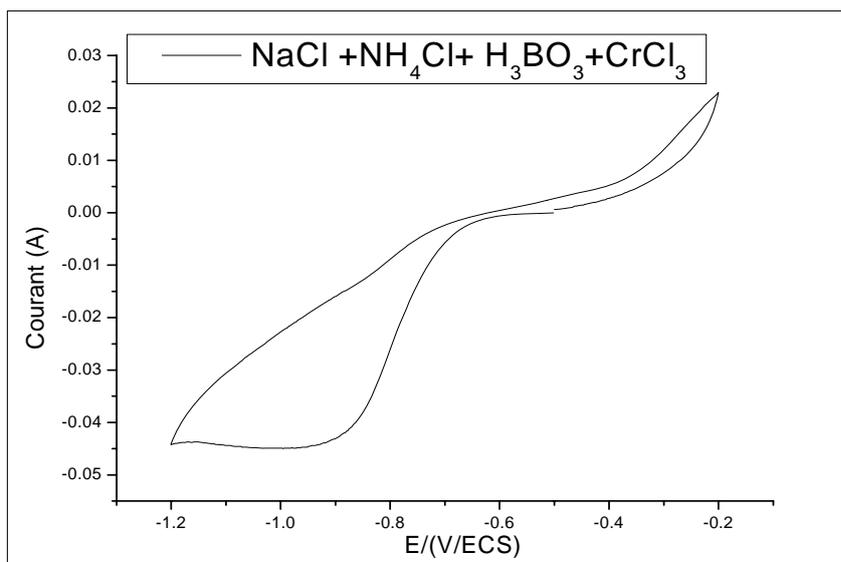
**Figure IV.13:** Voltammogramme de la solution contenant l'électrolyte support (NaCl + NH<sub>4</sub>Cl), sur une électrode de cuivre



**Figure IV.14:** Voltammogramme de la solution contenant un mélange de l'électrolyte support et l'agent tampon (NaCl + NH<sub>4</sub>Cl + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), sur une électrode de cuivre.

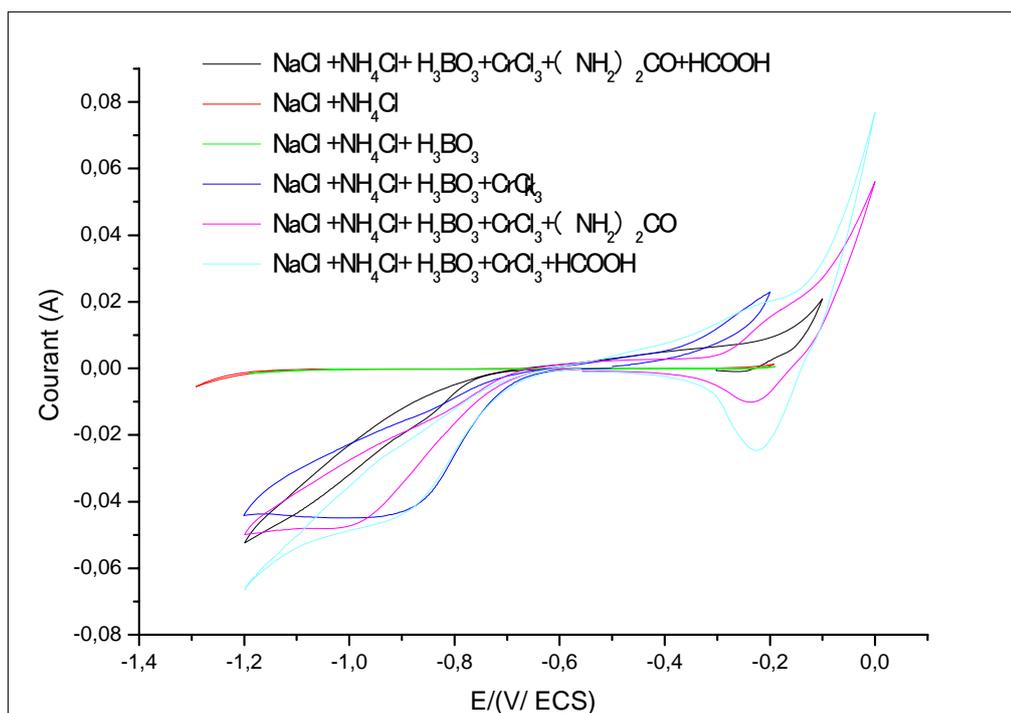
Les Figures IV.13 et IV.14, présentent les comportements électrochimiques de l'électrolyte support (NaCl + NH<sub>4</sub>Cl) et le mélange; électrolyte support avec le tampon acide (NaCl + NH<sub>4</sub>Cl + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) respectivement. Nous pouvons constater l'oxydoréduction de

l'électrode de cuivre aux alentours de -0,3 V. La limite cathodique correspond au dégagement d'hydrogène. Ceci étant, l'ajout de l'acide borique contribue à l'augmentation du courant cathodique suite à la réduction des protons issus de la dissociation de l'acide borique. L'hydrogène dégagé de la solution des sels conducteurs provient de la réduction de l'eau. Les deux faibles courants à -0,6 V et -0,9 V correspondent, très probablement, à la réduction des ions ammonium et du protons en hydrogène atomique respectivement.



**Figure IV.15:** Voltammogramme de la solution contenant le mélange électrolyte support, l'agent tampon et l'ion de chrome trivalent ( $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CrCl}_3$ ), Sur une électrode de cuivre.

L'addition du  $\text{CrCl}_3$  fait apparaître un seul pic cathodique à -0,85 V relatif à la réduction des ions de chrome trivalent en une seule étape (Figure IV.15). L'oxydation du chrome obtenu lors du balayage aller commence à -0,5 V. Cet écart de potentiel de 0,3 V indique que le transfert électronique est irréversible c'est à dire très lent.



**Figure IV.16:** Voltammogrammes des différentes solutions de tests cinétiques, Sur une électrode de cuivre.

La complexation des ions chrome par l'urée ne modifie pas significativement le processus de réduction de chrome trivalent (Figure IV.16). Cependant la complexation par l'acide formique inhibe simultanément les deux réactions de réduction et d'oxydation du chrome. Par ailleurs la complexation par le mélange d'urée et d'acide formique inhibe considérablement la réaction de réduction. Ceci peut expliquer la bonne qualité des dépôts de chrome obtenu à partir du bain du mélange de complexants.

L'application des relations théoriques relatives à la voltampérométrie cyclique permet l'estimation du nombre d'électrons échangés. Les expressions (IV.1) et (IV.2) permettent de calculer le courant du pic cathodique  $I_{pc}$  ainsi que la relation entre le potentiel du pic et le potentiel de demi-pic respectivement.

$$I_{pc} = -0,496 nFSC_0 \left[ \frac{\beta n_c F D_0 v}{RT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.1})$$

$$E_{pc} - E_{pc/2} = -1,857 \frac{RT}{\beta n_c F} \quad (\text{IV.2})$$

Où:

$E_{pc}$ : Potentiel du pic cathodique (V)

$E_{pc/2}$ : Potentiel du demi-pic cathodique (V)

R: Constante du gaz parfait ( $R=8,314 \text{ Joule.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

T: Température du bain ( $T=303 \text{ K}^\circ$ )

S: Surface de l'électrode ( $S=0,358 \text{ cm}^2$ )

F: Constante de Faraday ( $F=96485,31 \text{ Cb.mole}^{-1}$ )

$\beta$ : constante de transfert de charge cathodique

$n_c$ : nombre d'électrons de l'étape cinétiquement déterminante

n: Nombre des électrons échangés à la cathode

$I_{pc}$ : Intensité de courant du pic cathodique (A)

$C_0^*$ : Concentration de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{moles.cm}^{-3}$ )

$D_0$ : Coefficient de diffusion de l'ion de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $D_0=5,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) [7]

v: Vitesse de balayage ( $v=0,05 \text{ V.s}^{-1}$ )

A partir des données des voltampérogrammes de la Figure IV.16, nous avons estimé le nombre d'électrons échangé en utilisant les Relations (IV.1) et (IV.2). Les valeurs calculées sont présentées dans le Tableau IV.10, montrent qu'effectivement les voltampérogrammes mesurés sont relatifs à un transfert de charge correspondant à trois électrons confirmant ainsi la réduction des ions de chrome trivalent au chrome métallique.

**Tableau IV.10:** Estimation du nombre des électrons échangés lors de la réduction de l'ion de chrome trivalent à la cathode

Graphe utilisé	$E_{pc}$ (V)	$E_{pc/2}$ (V)	$I_{pc}$ (A)	$\beta n_c$	n
Solution N° 03	-1	-0,79	-0,047	0,230878802	3,045
Solution N° 04	-1,03	-0,85	-0,048	0,269358602	2,879
Solution N° 05	-0,94	-0,78	-0,046	0,303028428	2,601

## IV.2. Microscopie optique

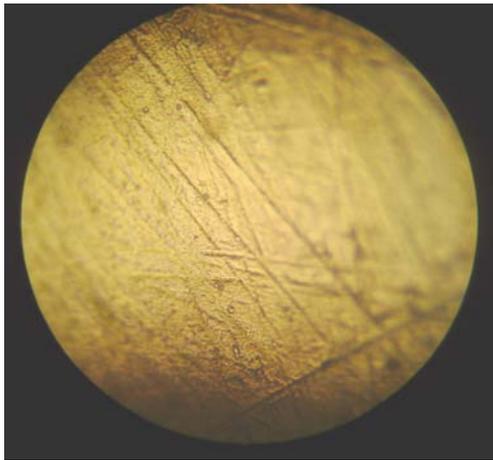
Les dépôts élaborés à partir des bains de cuivre, de chrome trivalent et de chrome hexavalent, ont été analysés par microscopie optique pour discerner l'état de surface des

pièces avant et après qu'elles soient revêtues d'une couche de cuivre ou de chrome. Les photos de différents dépôts sont présentées sur la Figure IV.17.

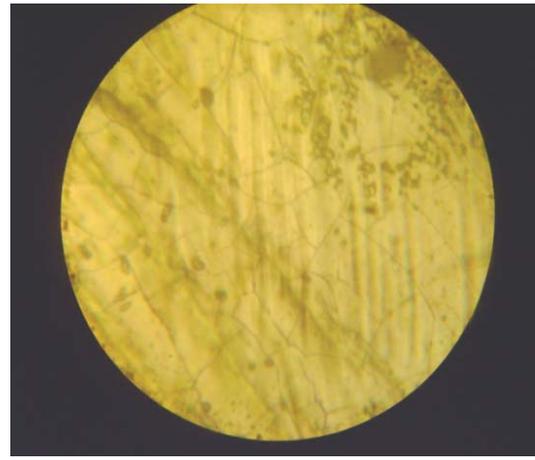
Nous nous sommes surtout intéressés aux fissures des dépôts. L'objectif du microscope utilisé est d'un agrandissement de 40x. C'est un agrandissement faible mais nous avons pu distinguer la présence de fissures sur certains dépôts; d'autres sont exempts de fissures (Figure IV.18). Mais à ce stade, nous ne pouvons pas nous prononcer sur les conditions expérimentales favorisant l'absence de fissures.

Pièce avant le revêtement en cuivre	Pièce après le revêtement en cuivre	Pièce après le revêtement en chrome issu du bain de chrome hexavalent	Pièce après le revêtement en chrome issu du bain de chrome trivalent
			

**Figure IV.17** : Photos des différents dépôts élaborés



1. Dépôt de chrome sans fissures



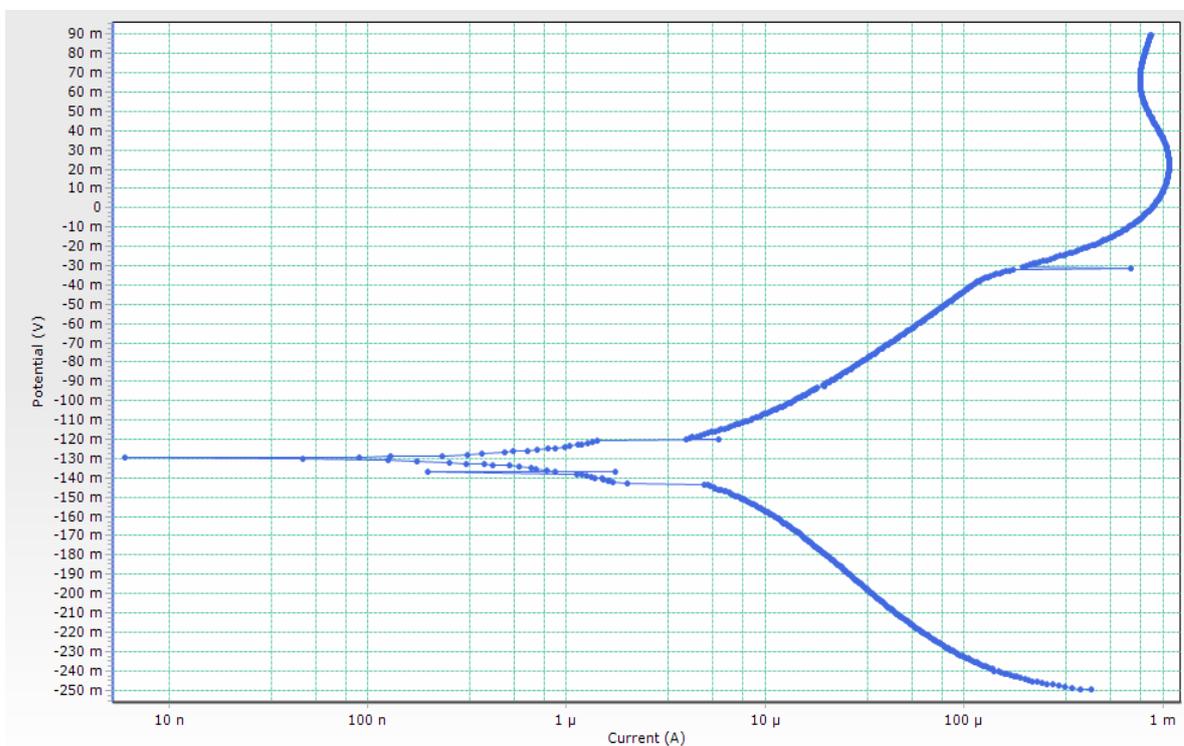
2. Dépôt de chrome avec fissures

**Figure IV.18** : Photos de microscopie optique avec un agrandissement de 40x.

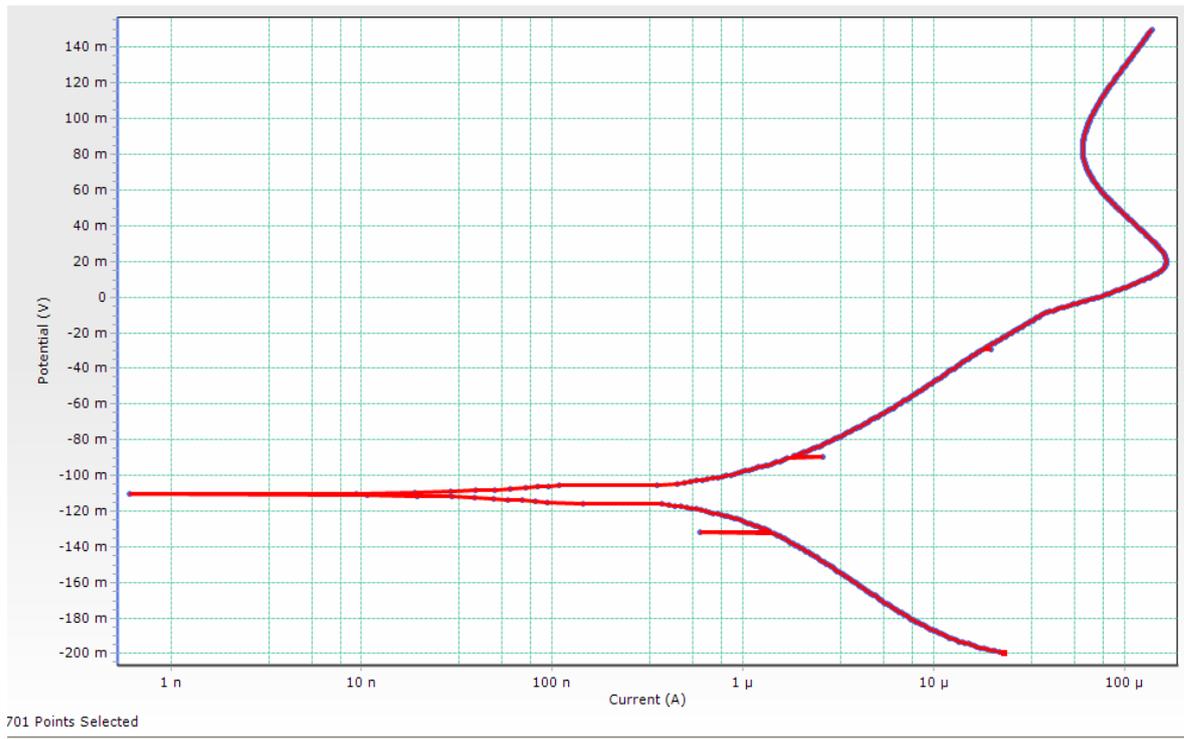
### IV.3. Tests de corrosion électrochimiques

Les tests de corrosion des dépôts de chrome, ont été effectués dans deux solutions ; la première renferme NaCl à 3,5 % et la deuxième contient H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M. Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 5 mVs<sup>-1</sup>.

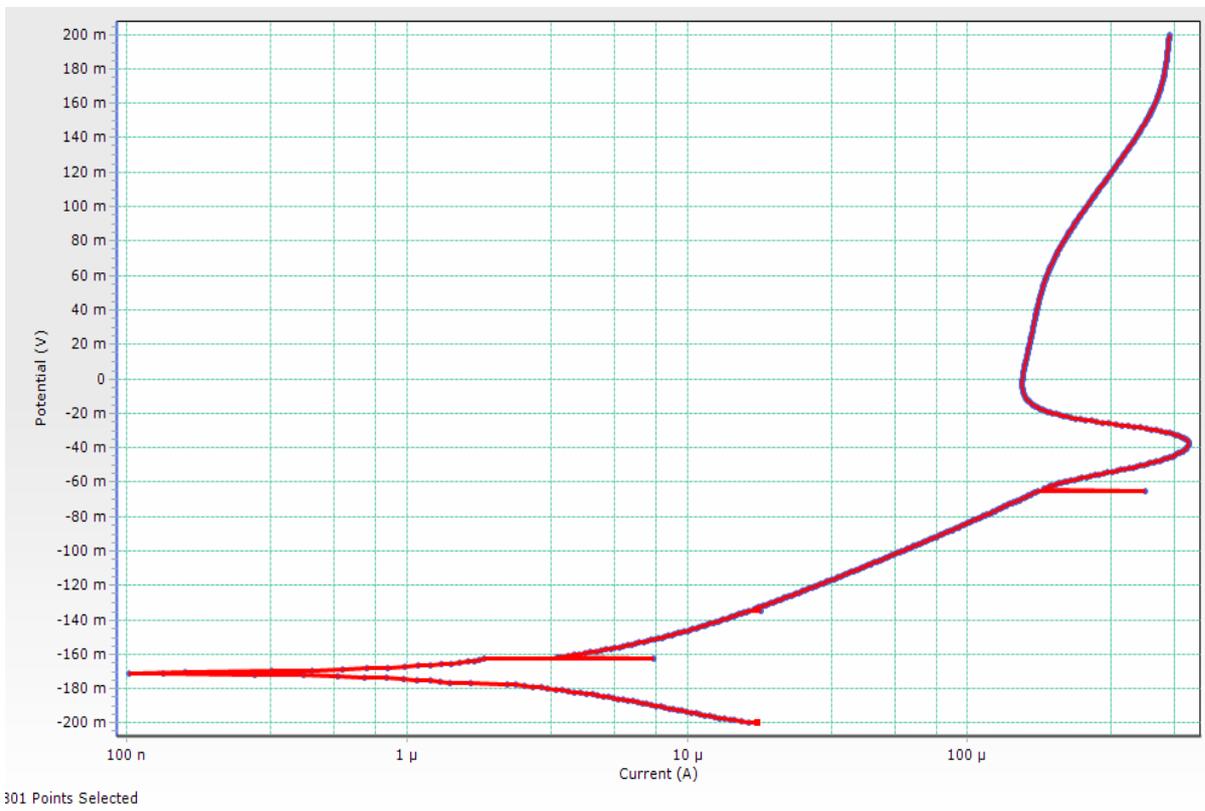
Les droites de Tafel obtenues lors des tests de corrosion, sont présentées dans les Figures IV.19, IV.20, IV.21 et IV.22.



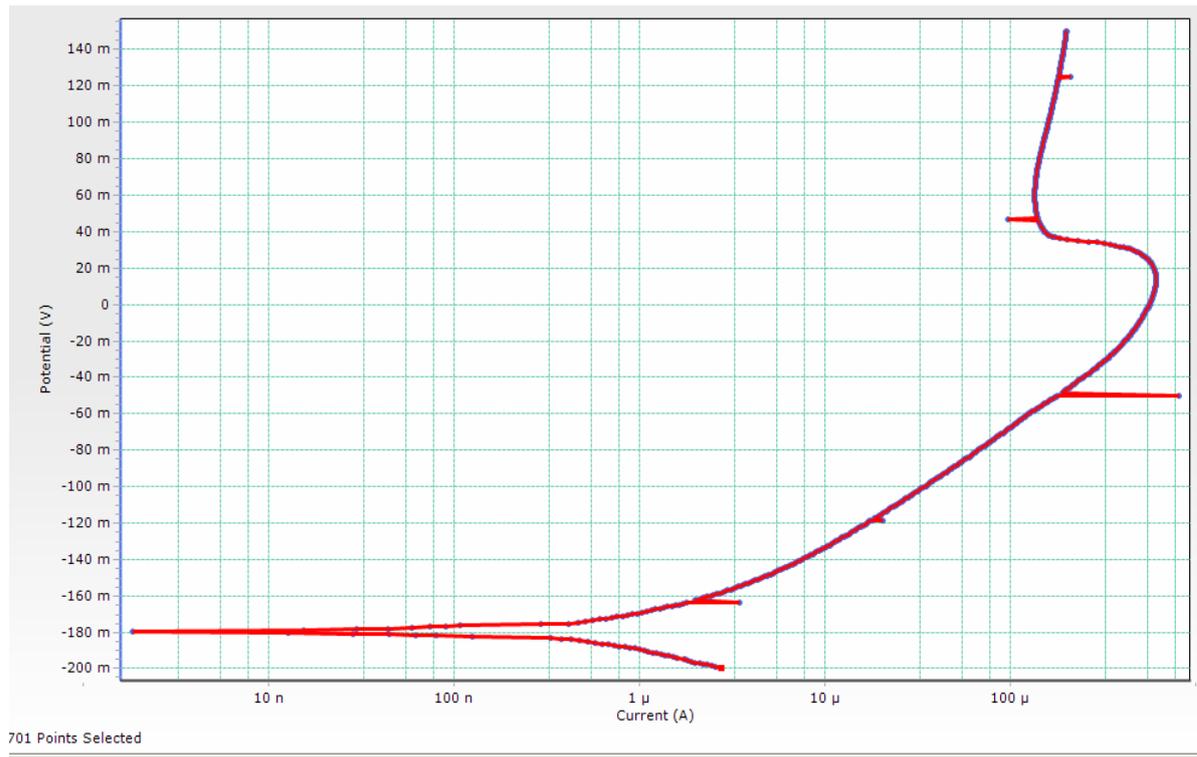
**Figure IV.19** : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de NaCl à 3,5 %



**Figure IV.20** : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome hexavalent dans une solution de NaCl à 3,5 %



**Figure IV.21** : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.



**Figure IV.22** : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome hexavalent dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

L'intersection des droites de Tafel à courant nul, permet d'identifier le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) ainsi que la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ).

Les différentes valeurs de  $E_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}$  sont présentées dans le Tableau IV.11.

**Tableau IV.11** : Les paramètres de corrosion obtenus à partir des droites de Tafel des dépôts de chrome dans un électrolyte de NaCl de 3,5% et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M.

Bains de test de corrosion	Paramètres de corrosion	Dépôt de chrome Issu du bain de Cr (III)	Dépôt de chrome Issu du bain de Cr (VI)
Solution de NaCl à 3,5 %	$E_{\text{corr}}$ (V)	$-127 \times 10^{-3}$	$-193 \times 10^{-3}$
	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-5,097 \times 10^{-6}$	$-125,51 \times 10^{-6}$
Solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0,5 M	$E_{\text{corr}}$ (V)	$-180 \times 10^{-3}$	$-116 \times 10^{-3}$
	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-3,722 \times 10^{-6}$	$-1,998 \times 10^{-6}$

Par comparaison entre les paramètres de corrosion, on s'aperçoit qu'il n'y a pas une différence significative du comportement des deux revêtements de chrome. Cependant, il apparaît que le dépôt de chrome issu du bain de chrome trivalent résiste mieux à la corrosion dans la solution d'NaCl.

## *Conclusion générale*

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail entre dans le cadre de la substitution des substances de chrome hexavalent des bains électrolytiques, vu ces effets néfastes envers l'environnement et la santé humaine. A cet effet plusieurs travaux ont été publiés concernant l'obtention d'un dépôt de chrome pur ou allié à partir des bains de chrome trivalent.

Dans ce travail, nous avons opté après étude bibliographique d'utiliser un bain de chrome trivalent composé des constituants suivants ;  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Les dépôts ont été élaborés sur un substrat en cuivre, dans une cellule à compartiment unique.

Nous avons d'abord étudié l'influence de différents paramètres d'électrolyse en l'occurrence ; la température du bain, le pH, l'intensité de courant, le temps d'électrolyse, la vitesse d'agitation du bain et la distance entre les électrodes, sur l'étendue de l'épaisseur de dépôt et la microdureté. L'analyse des résultats obtenus nous a permis d'identifier les conditions optimales permettant l'obtention de dépôts de chrome uniformément étalés sur toute la surface, avec un aspect peu brillant et une épaisseur de la couche de chrome allant jusqu'à  $25 \mu\text{m}$  et d'une microdureté de 1241 HV:

- La température du bain :  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- L'intensité de courant : 0,3 A.
- pH du bain :  $0,44 \div 1,22$ .
- La distance entre les électrodes :  $0,6 \div 0,8 \text{ cm}$ ;
- La vitesse d'agitation du bain :  $0 \div 60 \text{ tours/minute}$ ;
- Le temps maximal d'électrolyse : 18 minutes.

L'étude cinétique par voltampérométrie cyclique a montrée que l'addition du  $\text{CrCl}_3$  fait apparaître un seul pic cathodique à  $-0,85 \text{ V}$  relatif à la réduction des ions chrome (III) en une seule étape alors que l'oxydation du chrome obtenu lors du balayage aller commence à  $-0,5 \text{ V}$ . La complexation des ions chrome par l'urée ne modifie pas significativement le processus de réduction de chrome trivalent. Cependant la complexation par l'acide formique inhibe simultanément les deux réactions de réduction et d'oxydation du chrome. Par ailleurs la complexation par le mélange d'urée et d'acide formique inhibe considérablement la

réaction de réduction. Ceci peut expliquer la bonne qualité des dépôts de chrome obtenus à partir du bain du mélange de complexants.

Les tests de corrosion des dépôts de chrome dans les solutions de NaCl à 3,5 % et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les paramètres de corrosion de dépôts issus des bains de chrome trivalent et hexavalent. Cependant, il apparaît que le dépôt de chrome issu du bain de chrome trivalent résiste mieux à la corrosion dans la solution d'NaCl.

En perspective à ce travail, il serait intéressant de suivre l'effet des paramètres d'électrolyse sur l'apparition des fissures des dépôts par microscopie. Il serait également important d'étudier l'influence du courant pulsé sur la qualité des dépôts.

## *Références bibliographiques*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Y. Badé, Cuivrage, M 1 605, traité Matériaux métalliques Janv. 1982.
2. Y. Badé, Nickelage M1610, traité Matériaux métalliques Oct. 1983.
3. P. Benaben, Chromage M1615, traité Matériaux métalliques.
4. B. Nguyen, Electrodeposition par courant pulsé, M1627. Traité Matériaux métalliques.
5. Z. Zeng, Y. Sun et J. Zhang, The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 331–334
6. B. Li, A. Lin et F. Gan, Preparation and characterization of Cr–P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2578–2586
7. Y.B. Song et D.-T. Chin Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta* 48 (2002) 349-356
8. Z. Zeng, A. Liang et J. Zhang. A Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating. *Recent Patents on Materials Science* 2009, 2, 50-57
9. Z. Zeng, L. Wang, A. Liang et J. Zhang, Tribological and electrochemical behavior of thick Cr–C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1366–1373
10. C.A. Huang, Y.W. Liu, C. Yu et C.C. Yang, Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Surface & Coatings Technology* (2011). Article in press.
11. S. Ghaziof, M.A. Golozar et K. Raeissi, Characterization of as-deposited and annealed Cr–C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Compounds* 496 (2010) 164–168
12. C.A. Huang, Y.W. Liu et C.H. Chuang, The hardening mechanism of a chromium–carbon deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Thin Solid Films* 517 (2009) 4902–4904
13. C.A. Huang, U.W. Lieu et C.H. Chuang, Role of nickel undercoat and reduction-flame heating on the mechanical properties of Cr–C deposit electroplated from a trivalent chromium based bath. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2921–2926
14. F.I. Danilov, V.S. Protsenko, V.O. Gordiienko, S.C. Kwon, J.Y. Lee et M. Kim, Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical

- corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Applied Surface Science* 257 (2011) 8048–8053
15. B. Le Gorrec. Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale.pdf. Janvier 2005.
  16. Document « Alternatives de prévention de la pollution à la source dans le secteur du traitement de surfaces », CAR/PP, Barcelona (Espagne), 2002.
  17. D. Mohan et C.U. Pittman Jr, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 762–811
  18. A. Janin. Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté. Thèse de doctorat (Ph.D). Univ. Québec (Mai 2009) 10-11.
  19. G. Saravanan et S. Mohan, Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques. *Corrosion Science* 51 (2009) 197–202
  20. S.C. Kwon, M. Kim, S.U. Park, D.Y. Kim, D. Kima, K.S. Nam et Y. Choi, Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 151–156
  21. C.A. Huang, C.K. Lin et C.Y. Chen, CHEN. Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3686–3691
  22. C.A. Huang, C.K. Lin et Y.H. Yeh, Increasing the wear and corrosion resistance of magnesium alloy (AZ91D) with electrodeposition from eco-friendly copper- and trivalent chromium-plating baths. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 139–145
  23. Z. Abdel Hamid, Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. *Surface & Coatings Technology*. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3442–3449
  24. C.A. Huang, C.Y. Chen, C.C. Hsu et C.S. Lin, Characterization of Cr–Ni multilayers electroplated from a chromium(III)–nickel(II) bath using pulse current. *Scripta Materialia* 57 (2007) 61–64
  25. A.G. Dolati, M. Ghorbani et A. Afshar, The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 105–110

26. X.K. HE, G.Z. QIU, B.Z. CHEN, N.B. ZHOU, L.Y. WU et L.J. XU, Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17(2007) s685-s691
27. R. Giovanardi et G. Orlando, Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 3947–3955
28. V. Protsenko et F. Danilov, Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5666–5672
29. N.V. Phuong, S.C. Kwon, J.Y. Lee, J. Shin, B.T. Huy et Y.I. Lee, Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process. *Microchemical Journal* 99 (2011) 7–14
30. J.Y. LEE, M. KIM et S.C. KWON, Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19(2009) 819-823
31. S. Surviliene, V. Jasulaitiene, O. Nivinskiene et A. Cesuniene, Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes. *Applied Surface Science* 253 (2007) 6738–6743
32. B. Li, A. Lin, X. Wu, Y. Zhang et F. Gan, Electrodeposition and characterization of Fe–Cr–P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 93–101
33. S. Survilienė, V. Jasulaitienė, A. Češūnienė et A. Lisowska-Oleksiak, The use of XPS for study of the surface layers of Cr–Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate–urea baths. *Solid State Ionics* 179 (2008) 222–227
34. H. Yu, B.n Chen, H. Wu, X. Sun et B. Li, Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on Al 6063 alloy via urea and thiourea addition. *Electrochimica Acta* 54 (2008) 720–726
35. V. Zin et M. Dabala, Iron–chromium alloy nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry: Synthesis and characterization. *Acta Materialia* 58 (2010) 311–319
36. H. Adelhani et M.R. Arshadi, Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 234–237
37. Z. Zeng, Y. Zhang, W. Zhao et J. Zhang, Role of complexing ligands in trivalent chromium electrodeposition. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 4771–4775

## Références bibliographiques

---

38. Dieter Landolt. Traité des matériaux. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Alden press, Oxford (GB) 1997, p 4-5.
39. J. Bénard, Métallurgie générale, Masson, Paris, 1991, page 622.