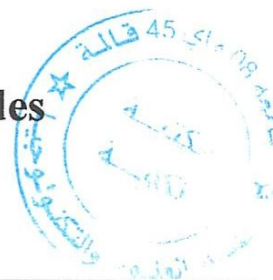


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master



***Influence de l'ajout du PEG lors du chromage à partir du
chrome trivalent***

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :

Saif Eddine MESSAI

Sous la direction de :

Dr CHERAITIA ABDALLAH

Juin 2012

17/624.759
540.901

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master

***Influence de l'ajout du PEG lors du chromage à partir du
chrome trivalent***

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :

Saif Eddine MESSAI

Sous la direction de :

Dr CHERAITIA ABDALLAH

Juin 2012

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
مَنْ كَانَ فِي حَرْفٍ مِنْ حُرُوفِهَا
عَلِمَ بِمَا فِيهَا

مَنْ كَانَ فِي حَرْفٍ مِنْ حُرُوفِهَا
عَلِمَ بِمَا فِيهَا

Remerciements

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma profonde gratitude avant tous à « الله » le tout puissant qui m'a donné le courage et la force pour mener à bien ce travail.

Ma gratitude va d'abord au Dr . CHERAJIA .Abdullah qui m'a honoré de sa confiance par son encadrement. Et surtout au monsieur Taher DRABLA j'étais tout au long du travail impressionné par ses qualités humaines, puissent ces lignes être l'expression de ma profonde reconnaissance.

Comme je tiens à témoigner ma reconnaissance à tous mes professeurs durant toutes les années d'étude à l'université de 8 mai 45 pour leurs conseils rigoureux et leur aide précieuse. Ainsi je tiens à remercier tous ceux qui par leur enseignement, leur soutien et leurs conseils m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

*Enfin au terme de ces remerciements
je rends hommage*

à mes parents, à mes frères.



Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents.

A mes frères et ma sœur.

A mes petites nièces.

A mes camarades.

A mes amis.

SOMMAIRE

Liste des figures.....	i
Listes des tableaux	ii
Introduction général	1

CHAPITRE I - Traitements de surface

I.1 Notions générales sur les traitement des urface.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Le rôle des traitements de surface.....	3
I.2 Technique de traitement de surface.....	3
I.2.1. Préparation et conditionnement.....	3
I.2.1.1 Dégraissage.....	3
I.2.1.1.1. Un pré-dégraissage.....	3
I.2.1.1.2 Le dégraissage lessiviel.....	4
I.2.1.2 Décapage.....	4
I.2.1.2.1 Décapage mécanique.....	4
I.2.1.2.2 Décapage chimique.....	4
I.2.1.2.3 Décapage électrochimique.....	4
I.2.1.3 Polissage.....	4
I.2.1.3.1 Le polissage mécanique.....	4
I.2.1.3.2 Le polissage chimique:.....	4
I.2.1.3.3 Le polissage électrochimique.....	5
I.2.2. Procédés de revêtements et traitements de surface.....	5
I.2.2.1. Revêtements non métalliques.....	5
I.2.2.2. Revêtement métallique.....	5

Chapitre II - Techniques de chromage

II.1 Electrodéposition des Métaux.....	7
II.1.1. Cellule d'électrolyse	7
II.1.1.1 Réactions à la cathode.....	7
II.1.1.2. Réactions à l'anode	8
II.1.1.3. Potentiel d'équilibre.....	8
II.1.1.4. Tension d'électrolyse	9
II.1.2. Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques	10

II.1.2. Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques	10
II.1.2.1. Transport de masse.....	10
II.1.2.2. transferts de charge et intégration an réseau cristallin.....	11
II.1.2.3. Vitesse d'élaborati11.....	11
II.1.2.4. Rendement de courant	12
II.1.3. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition des métaux.....	13
II.1.3.1. Influence du régime d'électrolyse.....	13
II.1.3.1.1. Influence de la densité de courant	13
II.1.3.1.2. Influence de la température.....	13
II.1.3.1.3. Effet de l'agitation.....	13
II.1.3.2. influences de la composition d'électrolyte.....	14
II.1.3.2.1 Concentration des ions métalliques.....	14
II.1.3.2.2. Influcnc de la concentration des ions d'hydrogène.....	14
II.1.3.3. Influence de la nature du métal de base.....	15
II.1.3.4. Nature du revêtement	15
II.1.4. Agents d'addition et leur mécanisme d'action.....	15
II.1.4.1. Sels conducteurs.....	15
II.1.4.2. Solutions tampons	15
II.1.4.3. Additifs minéraux.....	16
II.1.4.4. Additifs organiques.....	16
II.2. Notions générales sur le chrome et le chromage	17
II.2.1 Chrome.....	17
II.2.1.1 Abondance naturelle du chrome.....	17
II.2.1.2. Propriétés du chrome.....	17
II.2.1.3. Les principaux composés du chrome.....	20
II.2.1.4. Chrome et l'industrie.....	21
II.2.1.5 La toxicité du chrome.....	21
II.2.1.5.1. Chez les micro-organismes.....	21
II.2.1.5.2. Chez les végétaux.....	21
II.2.1.5.3. Chez les hommes et les animaux.....	21
II.3. Procédés de chromage.....	22
II.3.1. Le chromage décoratif	22
II.3.2. Le chromage dur.....	22

II.4. Chromage avec électrolyte au chrome hexavalent.....	22
II.4.1. Mecaanisme du phénomène de dépôt.....	23
II.4.2 condition operatoire	24
II.4.2.1. Anodes.....	24
II.4.2.2. Prétraitement.....	25
II.4.3.Cuves et le matériel annexe.....	25
II.4.3.4. Contrôle des bains.....	26
II.4.4. Avantages et inconvénients.....	27
II.5. Chromage avec électrolyte au chrome trivalent.....	27
II.5.1. Complexes du chrome trivalent.....	28
II.5.2. Bains organiques.....	28
II.5.3 . Solutions aqueuses.....	29
II.5.3.1 Complexant formiate.....	29
II.5.3.2, Complexant type thiocyanate.....	30
II.5.4. Installations.....	30
II.5.5 Principaux résultats.....	31

CHAPITRE III - Matérielset methode

III.1Cellule d'électrolyse	32
III.2 préparation des électrodes	32
III.2.1. La contre électrode (anode)	32
III.2.2 Préparation de (contre anode)	32
III.2.2.1 Préparation de surface	32
III.2.2.2 Electrodéposition de cuivre	33
III.2.2.2.1Bain de cuivre	33
III.2.2.2.2. Dépôt de cuivre	33
III.3.3. Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction.....	34
III.3 Electrodéposition à partir du chrome trivalent	35
III.3.1 Les bains utilisés	35
III.3.1.1Bain de chrome III sans PEG (bain 1)	35
III.3.1.2 Bain de chrome III (avec PEG)	36
III.3.1.2.1 Bain avec PEG1 (bain 2)	36

III.3.1.2.2 Bain avec PEG2 (bain 3)	37
III.3.2. Dépôt de chrome à partir des bains de chrome trivalent proposé	37
III.4. Modes opératoires	38
III.4.1. Méthodes de caractérisation	38
III.4.1.1 La microdureté	38
III.4.1.2. Observations microscopiques.....	39
III.4.3. Balance analytique.....	40
III.5 Résultat de dépôt du cuivre	41
III.6 Résultats de dépôts du chrome à partir du bain1 sans PEG	41
III.6.1 L'aspect.....	42
III.6.2 relation entre l'épaisseur des dépôts et la microdureté.....	43
III.7. Résultats de dépôts du chrome à partir du bain2 (avec PEG 0,3mmol/l)	43
III.8. Résultats de dépôts du chrome à partir du bain3 avec PEG (0,15mmol/l).....	46
III.8.1 Influence de la température	46
III.8.2. Influence de l'intensité du courant	48
III.9 Comparaison des dépôts obtenus à partir des 3 bains avec celui du cuivre.....	50
III.10 Détermination du rendement des réactions d'électrodéposition du chrome pour les différents bains	50
Conclusion general.....	52
Référence bibliographiques	54

Liste des figures

Liste des figures

Figure II.1 : Schéma de l'interface métal-solution.....	09
Figure III.2 : Schéma de montage d'électrodéposition de cuivre.....	34
Figure III.3 : Schéma de montage d'électrodéposition de chrome.....	37
Figure III.4 : Schéma représentatif d'un indenteur de type Vickers.....	38
Figure III.5 : duromètre utilisé pour la détermination de la microdureté Vickers.....	39
Figure III.6 :Balance analytique de laboratoire.....	40
Figure III.7 : Les photos des dépôts effectués (bain 1).....	42
Figure III.7 : Les photos des dépôts effectués (bain 1).....	43
Figure III.9 : La variation de la microdureté en fonction de l'épaisseur du dépôt (bain2).....	44
Figure III.10 : Les photos des dépôts effectués en fonction de température bain 3.....	47
Figure III.11 : Influence de la température sur l'épaisseur(A) et sur la microdureté Vickers (B)...	47
Figure III.12 : Les photos des dépôts effectués- en fonction de l'intensité de courant.....	49
Figure III.13 :Influence de l'intensité du courant sur l'épaisseur (a) et la dureté Vickers(b)...	49
Figure III 14 : Influence de l'ajout du PEG sur l'épaisseur (A) sur la microdureté Vickers (B)..	50

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau II.1 : les principales caractéristiques physico-chimiques du chrome.....	17
Tableau II 2 : Potentiels normaux des couples de chrome.....	18
Tableau II.3 : Les dérivés du chrome.....	19
Tableau III 4 : composition du bain sans PEG (1).....	36
Tableau III.5 : composition du bain 2.....	36
III.3.1.2.1 :Bain avec PEG2(bain 3)	37
Tableau III.7 : Conditions d'électrolyse, microdureté et épaisseur de quelques pièces revêtues d'un dépôt de cuivre.....	41
Tableau III.8 : Les résultats de dépôts du chrome obtenus à partir du bain1.....	41
TableauIII.11 : Les résultats de dépôts du chrome obtenus à partir du bain 3	46
TableauIII.12 : Influence de l'intensité du courant (bain3).....	48
TableauIII.13 : Les résultats obtenues pour chaque bain	50
Tableau III.14 : Les résultats des rendements obtenus.....	51

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction

Introduction :

Le secteur des revêtements et traitements de surface subie depuis deux ou trois décennies, une mutation technologique importante, provoquée par de nouvelles exigences techniques et/ou réglementaires ou par de récents développements industriels. Le traitement des surfaces est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique, qui a pour objectif de conférer à la surface traitée soit des propriétés physico-chimiques particulières (composition, propreté, aspect, mouillabilité, adhérence...), soit des propriétés mécaniques ou géométriques spécifiques (rugosité, contraintes superficielles, caractéristiques tribologiques...)

L'électrodéposition est l'opération qui consiste à recouvrir, par voie électrolytique, un état de surface par revêtement métallique (chromage, cuivrage, nickelage etc. ...)

Le chromage est un procédé de revêtement par électrolyse qui consiste à recouvrir une pièce d'une épaisseur plus ou moins grande, de 0.5 μm (chrome décoratif) à 1/10 mm (chromage dur).

Le chrome hexavalent utilisé actuellement dans les bains de chromage, est une substance toxique : considérée cancérigène pour l'être humain et à un effet nocif sur l'environnement et sur la diversité biologiques.

Les travaux de recherches depuis plusieurs années visent à substituer le chrome hexavalent par le chrome trivalent vu :

- ✓ Le chrome trivalent est moins toxique et le plus facile à éliminer que le chrome hexavalent ;
- ✓ La densité de courant minimum permettant l'obtention de chrome métallique est plus faible pour le chrome trivalent que pour le chrome hexavalent ;

Les dépôts de chrome à partir de chrome trivalent ont eu peu de succès à cause :

- ✓ Le potentiel négatif de la réduction de Cr (III) en Cr (0) entraîne un dégagement important d'hydrogène à la cathode qui induit localement une élévation du pH ;
- ✓ La stabilité des complexes du chrome trivalent étant très grande, la réduction à l'état métallique est plus difficile.
- ✓ L'augmentation de pH augmente la formation d'espèces complexes ;
- ✓ La sensibilité du bain de chrome trivalent aux contaminants ;
- ✓ La limitation d'épaisseur de dépôt et le problème de fissuration.

Introduction

Les bains actuels contiennent en plus des sels conducteurs, des tampons, des complexants et des agents mouillants. Notre travail vise à utiliser un bain de chrome trivalent avec et sans molécules de PEG (polyéthylène glycol) comme agent mouillant et de voir la structure des dépôts obtenus.

Le mémoire est composé de trois chapitres. Le chapitre I et II sont consacrés à des études bibliographiques relatives aux traitements de surface métallique et au chromage électrolytique.

Dans le chapitre III, nous décrirons les dispositifs expérimentaux, les techniques opératoires utilisées et les résultats obtenus.

CHAPITRE I

TROITEMENTS DE SURFACE

I.1 Notions générales sur les traitements de surface :

I.1.1. Définition : Le traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter aux conditions d'utilisation [1].

I.1.2. Le rôle des traitements de surface :

Les traitements de surface permettent de :

- Améliorer l'aspect externe (rugosité, couleur, brillance ...),
- Maîtriser les performances d'une pièce (résistance à la corrosion),
- Améliorer ou de modifier les propriétés mécanique et physiques (conductibilité électrique, usure, frottement...)
- Augmenter la durée de vie et la fiabilité d'un produit[1].

I.2 Technique de traitement de surface :**I.2.1. Préparation et conditionnement :**

La préparation consiste à éliminer les polluants par un nettoyage ou un dégraissage afin de lui conférer une réactivité maximale.

La qualité d'un revêtement dépend énormément de la préparation préalable de la surface. De façon générale, le but de la préparation de la surface est l'augmentation de l'adhérence. Pour qu'il y ait adhérence, il faut avoir des liaisons directes entre le substrat et le revêtement, donc il faut éliminer les agents étrangers déposés sur la surface, essentiellement les graisses et produits chimiosorbés. L'existence d'une rugosité facilite l'accrochage. Au préalable, on peut faire une opération de sablage (écrouissage superficiel) pour créer une certaine rugosité.

La préparation des surfaces se fait avec trois opérations : Dégraissage, décapage et polissage [3].

I.2.1.1 Dégraissage :

Il constitue un simple nettoyage ou il n'y a pas d'attaque du métal, les pellicules de graisse sont éliminées selon 2 parties :

I.2.1.1.1. Un pré-dégraissage :

Parfois nécessaire pour solubiliser et ainsi éliminer la majorité des huiles, graisses et polluants divers. Il s'effectue avec des solvants chlorés ou, de plus en plus souvent, pour des raisons de santé et d'environnement, avec des solvants dits de substitution.

Pour améliorer l'efficacité du pré-dégraissage, on augmente la température ou on agit sur la pièce avec différents facteurs mécaniques (jets, bulles de gaz, brosses, ultrasons...) [2].

I.2.1.1.2 Le dégraissage lessiviel:

À base de détergents, de composés chimiques généralement alcalins ou encore de composés organiques complexant, le dégraissage lessiviel est utilisé, de préférence sur les chaînes

automatisées.

I.2.1.2 Décapage :

C'est une opération qui consiste à se débarrasser des oxydes formés naturellement ou lors de formages à haute température. Il existe 3 types de décapage : Décapage chimique, décapage mécanique et décapage électrolytique.

I.2.1.2.1 Décapage mécanique :

À la suite d'un dégraissage préalable, industriellement, on réalise une projection d'abrasif tel que le sablage : qui consiste à projeter du sable avec une lance sous pression, ce qui entraîne l'enlèvement de la rouille et des oxydes. On peut aussi faire un grenailage ou on remplace le sable par de petites billes d'acier [2].

I.2.1.2.2 Décapage chimique :

C'est l'action d'un réactif chimique – généralement un acide (HCl ou H₂SO₄), en but de dissoudre les oxydes se trouvant sur la surface du substrat. Il faut dissoudre le moins possible de métal, ainsi on ajoute un inhibiteur de corrosion pour ralentir la vitesse de corrosion. Il intervient par un mécanisme d'adsorption sur le métal et bloque les sites réactifs [3].

I.2.1.2.3 Décapage électrochimique:

L'objectif du nettoyage électrochimique est d'enlever toutes les huiles en surface et d'activer la surface du métal. L'activation est habituellement obtenue en employant le nettoyage électrochimique en courant inversé (anodique). Le dégagement d'oxygène élimine toute trace d'huile en surface du métal et évite aussi toute redéposition de particules métallique. Une immersion en acide minéral le procédé de dégraissage électrochimique de façon à neutraliser le film alcalin de la surface en métal.

I.2.1.3 Polissage :

À pour but d'éliminer de toutes les imperfections et la rugosité au niveau de la surface géométrique et microscopique, le polissage se fait selon trois techniques :

I.2.1.3.1 Le polissage mécanique : est utilisé comme un prétraitement, pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité),

I.2.1.3.2 Le polissage chimique: correspond à une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (solutions oxydantes)[3].

I.2.1.3.3 Le polissage électrochimique: la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des rugosités et donc à une surface plane, sans ondulation.

I.2.2. Procédés de revêtements et traitements de surface :

Le secteur des revêtements et traitements de surface subit, depuis deux ou trois décennies, une mutation technologique importante, provoquée par de nouvelles exigences techniques et/ou réglementaires ou par de récents développements industriels [2] :

- Augmentation de la fiabilité et de la durabilité des pièces traitées ;
- Besoins de matériaux nouveaux ou « améliorés » (aspect, caractéristiques physico-chimiques ou mécaniques, barrières thermiques...);
- Apparition de nouveaux procédés liés au développement de la microélectronique ;
- Apparition de nouveaux concepts (ingénierie de surface, hybridation de techniques) ;
- Application de textes réglementaires, de recommandations, de normes.

On distingue deux types de revêtement : non métallique et métallique :

I.2.2.1. Revêtements non métalliques :

C'est un revêtement protecteur qui isole du milieu corrosif tels que :

- La peinture
- Email (verre minéral à l'aspect poli)
- Matières plastiques
- On fabrique un composé inorganique par réaction du métal avec un milieu donné.
Exemple : phosphatations (si l'alliage se trouve dans un milieu phosphatant, le phosphate va se mettre sur la surface et donc protège le métal).

I.2.2.2. Revêtement métallique :

Terme général désignant toute couche de métal sur une surface obtenue par un procédé de recouvrement, tel que la surface du métal d'apport soit assez homogène et les modifications du matériau de base à l'interface négligeable pour que la qualité de la couche soit définie par son épaisseur, selon le potentiel de corrosion du métal à protéger deux types de revêtement sont possibles :

- Revêtements nobles : pour un métal qui, dans le milieu considéré, a un potentiel de corrosion plus élevé que celui du substrat. C'est le substrat qui va se corroder facilement que le revêtement noble, Exemple. : Pour protéger le Fe, on utilise le Cr, Ni, Cu et Pb. Le revêtement doit être de très bonne qualité et empêche l'accès de l'électrolyte au substrat.

- *Revêtements sacrificiels* : pour un métal, qui dans un milieu donné, a un potentiel de corrosion inférieur au substrat. C'est le revêtement qui va se dissoudre dans un milieu corrosif. Donc il faut que l'épaisseur soit suffisante pour éviter sa disparition complète.

Exemple : Zn (sur le fer donne les aciers galvanisés)[3].

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CHROMAGE

II.1 Electrodeposition des Métaux :

L'électrodeposition est l'opération qui consiste à recouvrir, par voie électrolytique, un état de surface par revêtement métallique (chromage, cuivrage, nickelage etc. ...)

Toute technique de revêtement a pour but d'améliorer certaines propriétés de surface telles que la résistance à la corrosion, l'aspect, la soudabilité, la dureté, la conductibilité, la résistance à l'usure.

Les critères de sélection d'un revêtement protecteur sont généralement [4].

- Une bonne résistance aux milieux corrosifs (bases, sels ou acide).
- Une bonne adhérence
- Une facilité d'application sans pour cela recourir à des équipements trop coûteux.
- Une durée de service importante par rapport à celle du matériau non traité.

II.1.1. Cellule d'électrolyse :

Les revêtements électrolytiques sont réalisés dans une cellule appelée électrolyseur contenant une anode, une cathode (pièce à recouvrir) connectée à un générateur de courant continu et un ampèremètre monté en série pour mesurer le courant traversant la cellule.

II.1.1.1 Réactions à la cathode :

Près des électrodes surviennent les phénomènes d'oxydoréduction. Ainsi, pendant l'électrodeposition du métal (Me), la **cathode** reçoit des électrons de la source de courant et les transmet aux ions métalliques hydratés qui s'incorporent dans le réseau cristallin du dépôt en formant le revêtement.

Les réactions possibles lors de l'électrodeposition des métaux sur la cathode sont :

La décharge des ions de H^+



La décomposition de l'eau

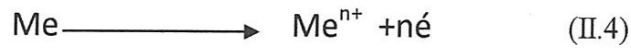


La décharge des ions du métal.

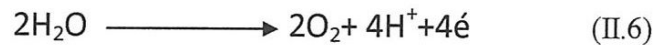
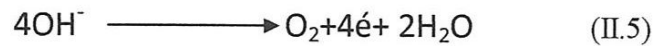


II.1.1.2. Réactions à l'anode

On observe à l'anode, le phénomène de dissolution de métal donnant naissance à des ions métallique selon la réaction suivant :



Dans d'autre cas ou l'anode est constituée du métal noble (platine), on observe un dégagement d'oxygène provenant de la décharge des ions OH⁻ et de l'électrolyse de l'eau selon les réactions suivant :



II.1.1.3. Potentiel d'équilibre :

En plongeant un métal dans une solution contenant ses propres ions, un échange ionique se produit entre le métal et la solution. Au bout d'un certain temps, le potentiel se stabilise est conserve une valeur constante correspondant à l'équilibre métal-solution. De la même manière les vitesses de passage des ions du métal la solution et la solution vers le métal seront constante et égale :

$$i_0 = |i_c| = |i_a| \quad (\text{II.7})$$

i_0 : est appelé courant d'échange

A l'équilibre le potentiel d'équilibre est déterminé à partir de l'équation de Nernst.



$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}] \quad (\text{II.9})$$

E_0 : potentiel standard

R : constante des gaz parfait = $8,314570 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température (K).

F : constante de Faraday = $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ F}$.

n : nombre de électrons transférés dans la demi-réaction.

$[\text{M}^{n+}]$: concentration des ions métalliques dans la solution.

II.1.1.4. Tension d'électrolyse :

Lorsque la tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse est supérieure à une certaine valeur minimale, appelée tension de décomposition d'électrolyte, un courant appréciable est observé, et ce moment la décharge commence sur la cathode.

SI l'intensité qui traverse la cellule est I et la résistance comprise entre les deux électrodes est R_{sol} , la tension correspondante ΔU est égale à [4] :

$$\Delta U = E_A - E_c + I \cdot R_{sol} \quad (II.10)$$

E_A : tension de l'anode correspondant au courant I .

E_c : tension de l' cathode correspondant au courant I .

De plus :

$$E_A = E_{A0} + \mu A \quad (II.11)$$

Et :

$$E_c = E_{c0} + \mu C \quad (II.12)$$

E_{A0} : tension de l'anode pour une intensité égale ou voisine de zéro

E_{c0} : tension de l' cathode pour une intensité égale ou voisine de zéro.

μA : Surtension de l'anode correspondant au courant I .

μC : Surtension de l' cathode correspondant au courant I .

On peut donc écrire :

$$\Delta U = E_{A0} + \mu A - E_{c0} + \mu C + I \cdot R_{sol} \quad (II.13)$$

$$\Delta U = E_{A0} - E_{c0} \quad (II.14)$$

Si :

Donc :

$$\Delta U = \Delta U^0 (\mu A + \mu C) + I \cdot R_{sol} \quad (II.15)$$

Donc ce cas, le transfert de charge impose la cinétique l'une réaction.

L'intensité de courant de décharge pour des surtensions notable, est liée à la surtension suivant la relation de TAFEL :

$$\mu = a \pm b \cdot \log I \quad (II.16)$$

- a et b sont des constantes
- Le signe (+): processus anodique
- Le signe (-) : processus cathodique

II.1.2. Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques :

Dans les cas des électrodes plongée dans un bain, l'interface métal-solution peut se présentée suivant le schéma de la figure II.1.

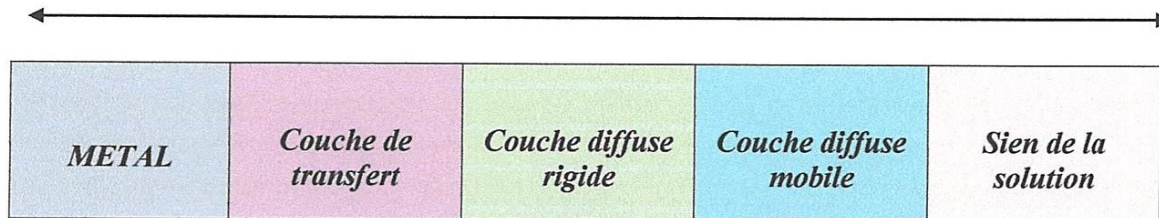


Figure II.1 : Schéma de l'interface métal-solution

Lors d'un dépôt électrolytique (figure I.2), on distingue :

- l'apport de l'ion hydraté du sien de la solution jusqu'à l'électrode
- Le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

II.1.2.1. Transport de masse :

Le transport de masse est l'apport de l'ion hydraté de la solution jusqu'à l'électrode. Il peut se produire suivant trois modes:

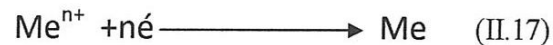
- a) **Migration** : Le déplacement des particules chargées sous l'influence d'une différence de potentiel entre deux électrode placée à une certain distance, appelée migration. Ce mouvement est équivalent à un courant I .
- b) **Convection** : la convection peut être forcée si une agitation est créée, elle peut être naturelle en raison des différences de densité et de température qui engendrent un mouvement de la solution le long de l'électrode. En galvanotechnique on favorise le transport de masse par agitation, Celle-ci minimise, en effet, les mouvements de convection naturel qui provoquent des irrégularités dans la formation des dépôts.
- c) **Diffusion** : la diffusion est due aux modifications de concentration au niveau de l'électrode en raison du passage de courant.

II.1.2.2. transferts de charge et intégration an réseau cristallin :

Les théories actuelles sur la formation des dépôts métalliques sont basées sur les points suivants :

- a) - déshydratation de l'ion ou perte de molécules d'eau de solvatation.
- b) - neutralisation de l'espèce ionique par un ou plusieurs électrons du métal

comme le montre cette réaction :



- c) fixation de l'atome sur un centre actif de la cathode.

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

- La formation des germes.
- La croissance des germes.

Les propriétés d'un dépôt électrolytique sont intimement liées aux valeurs de la vitesse de formation et croissance des germes.

II.1.2.3. Vitesse de formation du dépôt:

Dans le cas d'une réaction d'électrodéposition d'un dépôt électrolytique, l'équivalent gramme est le rapport de la masse atomique M au degré d'oxydation n du métal à déposer,

La masse m de substance réduite est obtenue d'après la relation suivante :

$$m = \frac{I.t.M}{96500.n} \quad (\text{II.18})$$

- ❖ m : masse du dépôt obtenu (g) ,
- ❖ I : intensité de courant (A),
- ❖ t : temps de passage de courant (s),
- ❖ n : degré d'oxydation ,
- ❖ M : masse atomique (g/mol) .

on a :

$$m = \rho.e.s \quad (\text{II.19})$$

- ❖ e : épaisseur de dépôt [cm] ;
- ❖ s : surface de l'électrode sur laquelle il y a un dépôt [cm²] ;
- ❖ ρ : masse volumique [g/cm³] .

La vitesse de formation du dépôt pour une densité de courant :

$$J = I/s = 1 \text{ A/dm}^2 \quad (\text{II.20})$$

II.1.2.4. Rendement de courant :

Les électrons débités par le générateur lors de l'électrodéposition ne sont pas toujours utilisés en totalité par la seule réaction du dépôt envisagé, il est nécessaire de considérer le rendement faradique R qui varie avec les conditions d'électrolyse pour certains dépôts, il est égal à 100 %, pour d'autres il est voisin ou nettement inférieur à cette valeur.

Ce rendement est défini comme étant la masse du dépôt obtenu par la masse théorique calculée par la loi Faraday, ou encore par le rapport de la quantité d'électricité Q_{re} réellement utilisée pour l'obtention de la quantité déposée sur la quantité d'électricité totale Q_t , qui a traversé la cellule :

$$R = m_d / m_{th} = Q_{re} / Q_t \quad (\text{II.21})$$

- ❖ M_d : masse de dépôt
- ❖ M_{th} : masse théorique

En tenant compte de ce rendement, par la loi de Faraday pour une masse déposée est :

$$M_d = I.t.M.r/96500.n \quad (\text{II.22})$$

II.1.3. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition des métaux :**II.1.3.1. Influence du régime d'électrolyse :****II.1.3.1.1. Influence de la densité de courant :**

La densité de courant appliquée en électrolyse est en réalité une densité moyenne et sa distribution le long d'une électrode joue un rôle important car elle détermine notamment la répartition de l'épaisseur du dépôt métallique à la cathode. Cette densité dépend de certains facteurs qui sont la :

- La géométrie du système,
- La conductivité du bain,
- La surtension d'activité (fonction de la cinétique des réactions électrochimiques),
- La polarisation de concentration (déterminer par le phénomène de transport, diffusion et de convection).

II.1.3.1.2. Influence de la température :

En général, la tension de décharge se rapproche de la valeur d'équilibre. Lorsque la température augmente, la surtension diminue et par conséquent, les vitesses des dépôts augmentent. En outre, l'élévation de la température augmente la densité du courant [4].

II.1.3.1.3. Effet de l'agitation :

Ce facteur favorise les échanges entre l'électrolyte et le sein de la solution, il permet au niveau des électrodes de diminuer l'influence de la diffusion et ainsi dans la plupart des cas d'accroître aussi les densités de courant.

Lors de l'électrolyse, l'agitation provoque l'élimination des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt au cours de l'élaboration et qui sont une source de piqures. Elle favorise aussi la mise en suspension des particules solides qui s'attachent ensuite sur la cathode en créant des surfaces rugueuses [4].

II.1.3.2. influences de la composition d'électrolyte :**II.1.3.2.1 Concentration des ions métalliques :**

La structure d'un dépôt varie avec la composition du bain, la concentration des espèces électro actives, l'existence de complexes, la nature et la présence des cations et des anions etc.....

Une faible concentration des espèces électro-actives, augmente la polarisation et favorise une structure fine du dépôt. Il peut se produire une mauvaise répartition des lignes de courant entraînant un mauvais développement de l'édifice cristallin. L'idéal serait d'avoir peu d'ions électro-actifs libres en solution et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoir d'ions métalliques déposer.

L'addition des sels conducteurs, pour les bains bien ionisés, contenant à l'état libre beaucoup d'ions électro-actifs, fait rétrograder la dissociation des sels métalliques, diminuant ainsi la quantité d'ions libres et constituant une réserve importante qui peut se dissocier en cas de besoin.

II.1.3.2.2. Influence de la concentration des ions d'hydrogène :

La concentration des ions hydrogène joue un rôle important lors de l'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important et par conséquent le rendement de courant diminue.

Notons que le rendement de courant diminue avec l'augmentation de l'acidité, Le dégagement d'hydrogène influe non seulement sur le rendement de courant mais aussi sur la structure et les propriétés physique -chimique des dépôts.

L'incorporation de l'hydrogène dans les dépôts provoque des tensions internes et conduit à leur fragilisation. La surtension de hydrogène sur les métaux dépend de la composition de l'électrolyte; plus elle est grande moins l'hydrogène s'adsorbera. De plus, si le temps de contact métal-hydrogène, est grand l'incorporation de l'hydrogène est probable et le dépôt sera poreux.

II.1.3.3. Influence de la nature du métal de base :

Le métal à couvrir conditionne en partie le choix du métal à déposer. Lorsque ce choix est adopté, il faut que l'adhérence soit la meilleure possible. Il en ressort que la préparation de la surface du métal de base est déterminante pour l'obtention d'un bon contact direct entre les atomes du réseau cristallin du support et ceux du métal à déposer. Il devient alors indispensable de choisir judicieusement les gammes de traitements, la nature des bains et les conditions opératoires.

II.1.3.4. Nature du revêtement :

Le métal et les conditions d'électrolyse sont les facteurs prépondérants dans détermination de la structure du dépôt. Par exemple, à partir de sels simples (sulfates, chlorures, nitrates, etc...), certains métaux ont une tendance très marquée à donner des dépôts à grains fins

Citons : le cuivre, le zinc, le chrome, le fer, le nickel. Par contre, l'argent, le plomb et l'étain donnent des dépôts à gros grains.

II.1.4. Agents d'addition et leur mécanisme d'action :**II.1.4.1. Sels conducteurs**

Leur rôle est d'augmenter la conductivité de la solution. Ils minimisent ainsi la tension aux bornes et de ce fait l'échauffement du bain. Ils influent également sur le pouvoir de répartition le pouvoir couvrant du dépôt.

II.1.4.2. Solutions tampons

Le pH d'une solution est défini comme étant le logarithme de l'inverse de la concentration en protons H^+ :

$$pH = -\log [H^+] \quad (I.23)$$

Le pH joue un rôle fondamental sur:

- Le pouvoir oxydant ou réducteur
- La solubilité de certains sels
- La stabilité des complexes.

Les conditions sont telles qu'il y a risque :

- a) - de dégagement d'hydrogène avec alcalinisation du bain.
- b) - de dégagement d'oxygène avec acidification du bain.

Il devient donc indispensable de « tamponner » le bain. Les solutions tampons, sont solutions dont le pH reste sensiblement constant malgré l'apport de H^+ ou OH^- et malgré dilution.

II.1.4.3. Additifs minéraux

Lorsque ces additifs sont constitués de cations électro-actifs, ils codéposent et procurent une finesse de la structure plus grande, donc une grande dureté. Un meilleur pouvoir recouvrant, ainsi la possibilité d'obtention de teintes différentes.

II.1.4.4. Additifs organiques

Les premiers bains de nickelage brillant comportaient des additifs tels que le cobalt, zinc, cadmium, le plomb, le sélénium. Les bains actuels utilisent des additifs organiques, c'est-à-dire des affineurs, des brillanters (primaires et secondaires), des nivelants et des agents mouillants ou tensio-actifs.

II.2. Notions générales sur le chrome et le chromage :

II.2.1 Chrome:

Le chrome est un métal à reflet bleuté qui s'allie par voie thermique avec d'autres métaux tels que le fer, le nickel ou le cobalt permettant d'obtenir des alliages métalliques aux caractéristiques variées [5].

II.2.1.1 Abondance naturelle du chrome:

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg /Kg avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg/Kg. Il est largement présent dans les roches ignées où le chrome trivalent peut se substituer au fer(III) et à Al(III) dans d'autres minéraux, comme dans les tourmalines, les micas et les agrégats. Les traces de chrome sont souvent responsables de la couleur de ces minéraux comme le vert de l'émeraude et le rouge du rubis. La teneur en chrome des sols est largement dépendante de leur nature. La concentration moyenne d'un sol est autour de 40 mg.Kg⁻¹ avec des variations entre 10 et 150 mg.Kg⁻¹.

II.2.1.2. Propriétés du chrome :

La plupart des composés du chrome sont des solides à la température ambiante, les propriétés chimiques et toxicologiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal.

Le chrome est utilisé afin de déposer une couche protectrice résistante et anti-oxydation et de donner un effet miroir à diverses pièces métalliques. Le désavantage majeur de cette opération est l'utilisation de bains d'électrodeposition de chrome hexavalent. Cet élément est hautement toxique et polluant ; de nombreuses précautions sont à prendre lorsqu'on le manipule.

Le tableau II-1 regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques du chrome.

Tableau II.1 : Les caractéristiques physico-chimiques du chrome.

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)/+

Propriété électrochimique :

Le chrome peut se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation en plus de la forme métallique (valence 0), et avec des valences pouvant varier de 2+ à 6+, mais seuls le chrome trivalent (3+) et hexavalent (6+) se rencontrent fréquemment. Le chrome 2+ (est très peu stable) s'oxyde rapidement en 3+ et 4+, et l'état 5+ est un intermédiaires dans la conversion entre les états 3+ et 6+.

Le métal est très peu noble (moins que le zinc), et les potentiels normaux sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II 2 : Potentiels normaux des couples de chrome.

Demi-réaction	E° V/ENH
$\text{Cr}^3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	- 0.408
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	- 0.744
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	- 0.91
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CrOH}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	+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
$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.20
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_3(\text{s}) + 5\text{OH}^-$	- 0.13
$\text{HCrO}_4^- + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+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 se passive très facilement en milieu oxydant (par création à la surface d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles). Cette faculté explique le comportement du chrome qui est à la fois attaquant en milieu acide et/ou réducteur, et qui résiste bien à la corrosion en milieu neutre, basique et/ou oxydant.

II.2.1.3. Les principaux composés du chrome :

Les applications des principaux composés du chrome sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Les dérivés du chrome.

Les dérivés	Domaines d'applications
Dichromate de sodium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Constituant de protection du bois. ➤ Colorant des textiles. ➤ Fabrication de pigments minéraux.
Acide chromique CrO_3	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fabrication de catalyseur. ➤ Pile solaire. ➤ Pigments minéraux. ➤ Mordanceur dans les textiles. ➤ Chromage dur et décor.
Dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Constituants chimiques pour photographie, ➤ Pyrotechnie, ➤ Gravure de lithographie, ➤ Colorant de céramique.
Dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fabrication du CrO_2 pour bande magnétique, vidéo et audio, ➤ Agent oxydant pour les synthèses organiques.
Sulfate de chrome Cr_2SO_4	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tannage du cuir.
Oxyde de chrome Cr_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fabrication de chrome métal

II.2.1.4. Chrome et l'industrie :

Dans le monde, 17000 tonnes de chrome sont produites annuellement. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés.

Les sels hexavalents, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois (As-Cu-Cr) de même que par l'industrie papetière.

Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défailantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles, le sol étant le plus touché avec. Viennent ensuite les eaux de surface et l'atmosphère [5].

II.2.1.5 La toxicité du chrome :

Le chrome hexavalent, du fait de sa solubilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

II.2.1.5.1. Chez les micro-organismes :

La présence du métal chrome peut être tolérée par certains micro-organismes. Par contre, à de fortes concentrations le chrome (VI) a des effets toxiques et mutagènes. 10 à 12 mg de chrome (VI) par litre peuvent inhiber le développement de bactéries du sol alors que les mêmes concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet sur ce développement. Le chrome a un effet sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton.

II.2.1.5.2. Chez les végétaux :

Comme pour les micro-organismes, le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes. Sa toxicité vis à vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome. Certains auteurs s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'absorption du chrome par les végétaux mais seulement une absorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante [5].

II.2.1.5.3. Chez les hommes et les animaux :

A l'état de trace, le chrome est un oligo-élément essentiel pour l'homme et les animaux, il est associé au métabolisme du glucose par son action sur l'insuline et serait aussi impliqué dans le métabolisme des graisses. Le chrome métallique est biologiquement inerte Il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle.

La déficience en chrome se traduit par une augmentation de l'insuline circulante, du cholestérol du sérum, des triglycérides et de l'apolipoprotéine B et par la diminution de la tolérance au glucose.

Les recommandations journalières sont de 25 µg par jour pour les femmes et de 33 µg par jour pour les hommes. Pour les enfants, l'apport journalier doit être compris entre 10 et 40 µg par jour. Les sources alimentaires sont les fruits, les légumes, la levure de bière, le foie, les champignons et les céréales. La viande rouge, la volaille, le poisson et les laitages en contiennent peu [7].

II.3.Procédés de chromage :

Le chromage est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer du chrome métallique sur les surfaces à traiter pour leur conférer les propriétés de ce métal. Ce traitement bien connu est effectué pour deux applications importantes : *le chromage décoratif et le chromage dur*.

II.3.1. Le chromage décoratif :

Il s'effectue sur des surfaces généralement revêtues au préalable d'une couche de nickel (ou éventuellement de couches de cuivre et de nickel) et il a pour but essentiel de donner au revêtement les caractéristiques de brillance du chrome. La résistance au ternissement de ce métal, associée à sa dureté, font que cette couche décorative de l'ordre du micromètre permet de donner un aspect brillant qui peut être entretenu pendant de longues années.

Les chromes brillants des automobiles d'antan (toujours visibles à l'heure actuelle) et des motos de maintenant en sont un témoignage.

II.3.2. Le chromage dur :

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

Ce revêtement procure au matériau sur lequel il est effectué un bon coefficient de frottement et lui assure de bonnes propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion. Il est très visible par exemple sur les vérins des appareillages mécaniques (appareils de levage ou engins de travaux publics...). Ce type de traitement est le revêtement privilégié dans le domaine de la mécanique pour les pièces en rotation ou en translation qui ont à résister à l'usure et à avoir de bonnes qualités de frottement, et pour les domaines où l'adhérence pourrait être un handicap (plasturgie, cylindres de laminoir...) [6].

II.4. Chromage avec électrolyte au chrome hexavalent

Comme nous l'avons vu précédemment, le chrome peut se présenter au degré d'oxydation 6. La solution aqueuse du trioxyde de chrome (anhydride chromique) est appelée acide chromique. En solution dans l'eau, on peut trouver, suivant la concentration C en CrO_3 des composés différents.

Concentration (mol/L)	Nature du complexe
$C < 10^{-2}$	HCrO_4^-
$10^{-2} < C < 10^{-1}$	$\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{Cr}_4\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$10^{-1} < C < 1,5$	$\text{Cr}_4\text{O}_7^{2-}$
$1,5 < C < 3,5$	$3\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$3,5 < C < 7,5$	$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$
$7,5 < C < 10$	$4\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Le dépôt électrolytique de chrome se fait par réduction des ions chrome à la cathode. La réduction à l'état métallique du chrome hexavalent par électrolyse ne se réalise qu'en présence d'ions catalyseurs tels que : SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- , etc. Les solutions pures d'acide chromique soumises à électrolyse ne donnent lieu à la cathode qu'à un dégagement d'hydrogène et à un dépôt noirâtre.

II.4.1. Mécanisme du phénomène de dépôt :

Les mécanismes proposés se basent sur les points suivants :

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

Les réactions globales aux électrodes peuvent être schématisées comme suit :

À la cathode, trois réactions principales :

- Dégagement d'hydrogène $2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2$ (II.24)
- Réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent (pas de dépôt métallique) ;
- Réduction du chrome hexavalent en chrome métallique.

À l'anode :

- Dégagement d'oxygène par la réaction $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ (II.2)
- Oxydation du chrome trivalent formé par la réaction cathodique en chrome hexavalent.

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

II.4.2 Conditions opératoires

De manière générale, les conditions opératoires usuelles pour le chromage, sont les suivantes :

La composition du bain :

- Acide chromique (CrO_3) : de 250 à 400g/L
- Acide sulfurique : (H_2SO_4) : de 2,5 à 5 g/L ;

Densité de courant : de 20 à 50 A/dm²

Température : de 45 à 60C⁰.

II.4.2.1. Anodes :

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

De manière générale, les anodes utilisées pour le dépôt de chrome sont des **anodes en plomb** ou en alliage de plomb (tels que Pb-Sb, Pb-Sn). Toutefois, pour des applications bien particulières, il est possible d'utiliser des anodes en fer, en platine, ou en titane platiné. Dans

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

En effet, au cours de l'électrolyse, le chrome trivalent formé à la cathode s'oxyde en chrome hexavalent, permettant ainsi de maintenir la concentration de chrome trivalent à des valeurs réduites.

Cette réaction d'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent a été étudiée par de nombreux auteurs. Son rendement est fonction des potentiels réciproques des réactions pouvant se produire, potentiel qui est bien sûr fonction du matériau sur lequel se produit cette réaction (plomb, fer, platine...), mais aussi fonction de son état physique (massif, électrodéposé...) et de son état de la surface (polie, couche d'oxyde formée dans le bain...).

Comme on peut le constater, un grand soin doit être apporté à la nature, la forme, l'entretien des anodes pour assurer un fonctionnement correct des bains.

II.4.2.2. Prétraitement :

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

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

La surface de la pièce à chromer doit permettre une bonne adhérence de la couche de chrome qui sera déposée ; elle doit être exempte de graisses, d'oxydes et présenter une légère attaque pour être parfaitement saine. Le dégraissage est une opération courante qui se pratique de manière classique soit par des solutions spécifiques soit, soit par électrolyse.

II.4.3. Cuves et le matériel annexe :

En ce qui concerne les cuves, la matière en contact avec la solution de chromage devra être en matériau résistant à l'agressivité à la fois acide et fortement oxydante de cette solution, d'autant plus que les traitements sont généralement réalisés à une température de l'ordre de 50 à 55 C⁰.

De plus, pour éviter tout phénomène de modification dans la répartition du courant sur les pièces traitées, l'ensemble de la cuve devra être parfaitement isolée électriquement pour ne

laisser en fonctionnement que les parties métalliques des anodes ou des pièces à revêtir. Les amenées de courant devront aussi être protégées [6].

II.4.3.4. Contrôle des bains :

La composition chimique des bains utilisés varie. Si tout phénomène admet un domaine d'utilisation, les valeurs des paramètres de l'opération doivent rester dans la plage d'utilisation optimale. Au cours de l'électrolyse et des différentes manipulations, la solution s'appauvrit en chrome hexavalent, et s'enrichit en cations métalliques (type fer, nickel, cuivre) et chrome trivalent. Il peut aussi y avoir variation de la concentration en catalyseur. Nous ne traiterons pas ici des cas particuliers de dégradation des différents composés d'addition pouvant être ajoutés dans le bain (type tensio-actifs)... Il faut cependant se méfier de certains composés organiques antimoussants qui pourraient, par dégradation anodique ou cathodique, relarguer des ions semblables au catalyseur utilisé (ions sulfates par exemple). Pour un bon fonctionnement, il est nécessaire de connaître les concentrations respectives des différents composants majeurs du chromage pour ajuster au mieux, quand cela est possible, leur concentration dans la zone adéquate.

➤ chrome hexavalent:

Sa concentration se situe entre 200 et 400 g/L, mais la variation autour de la valeur choisie ne doit guère dépasser 10 % en valeur relative.

L'appauvrissement du bain en chrome hexavalent a pour causes essentielles d'une part, bien sûr, le chrome déposé, et d'autre part les entraînements de solution que ce soit par dégagement gazeux ou lors de la sortie hors du bain des pièces après traitement (nous supposons que le système fonctionne correctement et que, par conséquent, la concentration en chrome trivalent varie peu).

Il est toutefois nécessaire de préciser que cette baisse de concentration est modérée par l'évaporation en raison de la température d'utilisation des bains. Un dosage de l'acide chromique est recommandé régulièrement, la qualité du dépôt en dépend : de nombreuses méthodes chimiques et instrumentales sont à la disposition des ateliers.

➤ Cations métalliques:

Les cations métalliques, en quantité importante, provoquent des modifications dans le processus de dépôt, en particulier, cela se traduit par plusieurs phénomènes :

- Augmentation sensible de la résistivité du bain ;
- Perte de pouvoir de pénétration ;

- Diminution des qualités intrinsèques du dépôt.

Il est recommandé (de manière empirique) que la somme des concentrations de tous les cations métalliques (y compris le chrome trivalent) n'excède pas 15 g/L.

II.4.4. Avantages et inconvénients :

La facilité de réalisation des dépôts, le faible coût d'application, comparé aux autres procédés concurrents, ainsi que le fait qu'il n'y ait pratiquement pas de modification des propriétés du substrat (il est nécessaire toutefois de prévenir la fragilisation du substrat par l'hydrogène) font que le chromage s'avère un traitement de choix dans de nombreuses applications.

Toutefois, le mauvais rendement cathodique (compris entre 10 et 25 % suivant la nature du catalyseur) ainsi que le médiocre pouvoir de pénétration et couvrant, rendent délicate sa mise en œuvre sur des pièces de formes complexes. L'utilisation pour les dépôts de chrome, de composés de chrome hexavalent, produit réputé toxique, peut rendre ce procédé polluant si les mesures de prévention ne sont pas utilisées correctement. [6]

II.5. Chromage avec électrolyte au chrome trivalent :

La stabilité du complexe hexa-aqueux du chrome trivalent et la complexité de la nature des composés susceptibles de se former, en fonction du solvant, du pH, de la température et de la concentration en chrome trivalent, ajouté au fait que la cinétique des réactions inverses à la polymérisation, oxolation et olation est très lente, mettent en évidence la difficulté d'obtenir des dépôts de chrome dans de bonnes conditions. Schématiquement, on peut indiquer les raisons qui peuvent expliquer le peu de succès du dépôt de chrome à partir de chrome trivalent :

- Le potentiel négatif de la réduction de Cr (III) en Cr (0) entraîne un dégagement important d'hydrogène à la cathode qui induit localement une élévation du pH ;
- L'augmentation de pH augmente la formation d'espèces complexes par olation, oxolation, polymérisation et même hydrolyse ;
- La stabilité des complexes du chrome trivalent étant très grande, la réduction à l'état métallique est plus difficile.

Pour obtenir des dépôts de chrome à partir de solution de chrome trivalent, il est nécessaire :

- D'éviter, si possible, la formation du complexe aqueux hexacoordonné ;
- D'utiliser un agent tampon très actif pour permettre le maintien du pH (à proximité de la cathode) dans des valeurs évitant que la cinétique de

- formation des composés stables, décrits précédemment, soit trop rapide ;
- D'ajouter un agent complexant qui donne des composés avec le chrome trivalent suffisamment forts pour résister le plus possible aux réactions précitées mais permettant, quand même, une réaction de réduction électrochimique dans des domaines compatibles avec une utilisation ;
 - De choisir un milieu permettant d'éviter le plus possible la formation anodique de chrome hexavalent par oxydation du chrome trivalent ;
 - D'introduire un surfactant pour améliorer les conditions de dépôt.

II.5.1. Complexes du chrome trivalent :

Le chrome trivalent forme de nombreux complexes de coordination, souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- , seul OH^- se complexe de façon significative avec le chrome (III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le chrome (III) se trouve en solution aqueuse sous forme de Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4$

- Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (s), c'est à dire la concentration de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aux pH naturels, est connue pour être très faible. Certains composés, notamment les composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent.

La spéciation du chrome (VI) et (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de CrO_4^{2-} et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec les ligands organiques.

Si la réduction du chrome hexavalent est possible dans l'environnement dans les conditions réductrices rencontrées dans de nombreux milieux peu oxygénés, l'oxydation du chrome(III) est moins courante car elle exige la présence d'un couple de potentiel redox plus élevé que celui du couple $\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})$ [6].

II.5.2. Bains organiques :

L'utilisation des solvants organiques tels que la diméthyl-formamide, diminue le risque de formation des complexes aqueux. L'addition des sels conducteurs tels que les chlorures d'ammonium et de sodium améliore la conductivité de ces bains.

II.5.3 . Solutions aqueuses :

Il existe actuellement en fonctionnement industriel des bains de chromage décoratif au moyen de solution de chrome trivalent.

Ces solutions sont constituées dans la grande majorité par des complexes de chrome formés soit avec des ions du type formiate ou des ions type thiocyanate.

Pour permettre le dépôt de chrome à partir de sels de chrome trivalent, il est nécessaire de réaliser un complexe suffisamment stable pour empêcher sa transformation en complexe aqueux hexacoordonné, mais qui puisse être facilement réduit électro-chimiquement à la cathode.

II.5.3.1 Complexant formiate :

C'est le cas des complexes formés avec les ions formiates (ou acétates), et ce type de solution est actuellement utilisé pour les dépôts de chrome décoratif

- Une composition possible est donnée :
 - chrome trivalent CrCl_3 , 6 (H_2O) : 0,4 M ;
 - formiate (par exemple acide formique) : 1 M ;
 - chlorure d'ammonium : 2 M ;
 - acide borique : 0,6 M ;
 - agent mouillant : Lauryl sulfate de sodium, perfluorures de sels d'ammonium...).
- Les conditions de fonctionnement sont les suivantes :
 - pH de 2 à 3 ;
 - température de 20 à 30 $^{\circ}\text{C}$;
 - densité de courant utilisable : large gamme allant de 0,5 à 100 A/dm^2 .

L'avantage de ces solutions est de permettre d'obtenir des dépôts sur une large gamme de densité de courant sans avoir de risque de brûlures, en particulier aux fortes densités de courant.

Pour éviter la formation de chrome hexavalent à l'anode, il est nécessaire d'avoir une séparation des compartiments anodiques et cathodiques.

La séparation des compartiments permet d'utiliser des anodes en plomb avec un électrolyte dans le compartiment anodique tel qu'une solution à 5 ou 10 % en volume d'acide sulfurique.

II.5.5 Principaux résultats :

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

Les courbes donnant la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la densité de courant pour le chromage à partir de chrome trivalent et de chrome hexavalent sont assez caractéristiques :

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

Ces deux constatations permettent de dire que :

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

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

La résistance à la corrosion de ce type de procédé (chrome trivalent) comparée à celle obtenue par des dépôts réalisés au moyen de solution de chromage (catalyseur à base de sulfate) est du même ordre de grandeur.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

III.1 Cellule d'électrolyse :

La cellule d'électrolyse est composée d'un compartiment unique, dont l'anode et la cathode sont immergées dans l'électrolyte et séparées par une distance allant de 0.5 à 1 cm. Ces électrodes sont alimentées par une source de courant continu (alimentation stabilisée), le compartiment en verre est rempli d'eau dont lequel un bécher contenant 30 cm³ de la solution de travail est immergés, dans laquelle un substrat en cuivre est branché au pôle négatif et une tige de plomb est branché au pôle positif du générateur. Le compartiment se repose au dessus d'une plaque chauffante, un thermocouple branché à la plaque chauffante est plongé dans le compartiment au but de programmer la température.

III.2 préparation des électrodes :

III.2.1. La contre électrode (anode) :

L'anode de notre cellule d'électrolyse est subit à un près traitement nécessitant :

- Un polissage effectué à l'aide d'un papier abrasif,
- Un premier lavage de la tige de graphite par le biais du l'eau distillée suivit par séchage à l'aide d'un papier hygiénique.
- Un deuxième lavage est nécessaire, dans cette fois notre tige de graphite est placé dans un bécher qui contient une quantité d'acétone, l'ensemble est plongé dans un bain en Ultrason pendant 2 à 4 minutes.
- Dès que le deuxième lavage est achevé, notre tige de graphite est séchée dans une étuve à 70 °C pendant 30 minutes. L'électrode de graphite est prête à être utilisé dans le bain de chrome.

III.2.2 Préparation de (contre anode) :

III.2.2.1 Préparation de surface :

La préparation des échantillons est une opération essentielle, elle se fait par étapes essentielles :

- D'abord par un polissage mécanique à l'aide d'un papier abrasif.
- Un décapage avec l'acide chlorhydrique (HCl), en but de dissoudre les oxydes se trouvant sur la surface du substrat.
- Un nettoyage dans un premier temps à l'aide de l'eau distillée, et puis d'un détergent.
- Un deuxième lavage par l'eau distillée.
- Immersion de la pièce en cuivre dans un bécher qui contient une quantité de l'acétone, l'ensemble est mis dans un bain à Ultrason pendant 2 à 4 minutes.
- Lavage et rinçage avec l'eau distillée.
- Séchage : à l'aide d'un papier hygiénique.

II.2.2.2 Electrodeposition de cuivre :**III.2.2.2.1 Bain de cuivre :**

La préparation du bain de cuivre peut être résumée comme suit :

- Prendre une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau distillée.
- On ajoute 28,125g de sulfate de cuivre (CuSO_4) 05 fois hydraté en agitant jusqu'à la dissolution totale.
- On verse avec précaution 2,7g d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré (à 98 %).
- Etendre le volume de la solution à 100ml (jusqu'au trait de jauge) par de l'eau distillée.

III.2.2.2.2. Dépôt de cuivre :

Le dépôt du cuivre évoque l'offre des conditions sous les quelles notre dépôt aura lieu, ces conditions opératoires sont :

La composition du bain est :

- ✓ CuSO_4 : 180 g/l
- ✓ H_2SO_4 à 98%, 27 ml/l

Les conditions opératoires:

- ✓ Température : ambiante
- ✓ $I=0,06$ A
- ✓ Tension : 0,5 V
- ✓ Temps : 3 minutes

L'électrodeposition du cuivre est effectuée dans un bécher de 100 ml contenant 50 ml de la solution électrolytique de cuivre. Les deux électrodes sont immergées dans le bain, la cathode (la pièce à recouvrir de cuivre) est reliée à la borne négative d'une source de courant électrique et l'anode (en cuivre de surface prétraitée) est reliée à la borne positive de cette même source. L'électrolyse s'effectue pendant une durée de deux minutes à température ambiante.

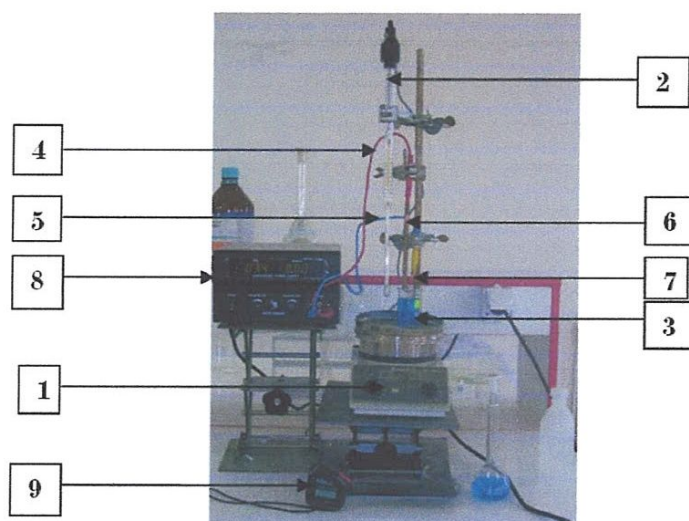


Figure III.2 : Schéma de montage d'électrodéposition de cuivre

Le montage est constitué de :

1. Plaque chauffante,
2. Thermomètre,
3. Electrolyte ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$),
4. Fil électrique lié au pôle négatif,
5. Fil électrique lié au pôle positif,
6. Anode en cuivre,
7. Pièce en cuivre ou en laiton (cathode),
8. Générateur de courant continu,
9. Chronomètre ,

Le dépôt de cuivre est employé comme sous-couche pour une meilleure adhérence entre le métal de base et les dépôts définitifs (dépôt de chrome).

II.3.3. Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction

Soit un dépôt électrochimique effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité, Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel, l'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire l'épaisseur du dépôt en utilisant la loi de Faraday :

$$q = nNF \quad (\text{III.1})$$

n : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée.

N : nombre de moles réduites au cours de la réaction.

F : constante de Faraday.

N peut également s'écrire de la manière suivante :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{\rho \cdot S \cdot e}{M} \quad (\text{III.2})$$

De (1) et (2) on obtient:

$$q = \frac{n \cdot \rho \cdot e \cdot S \cdot F}{M} \quad (\text{III.3})$$

De cette dernière, on déduit ainsi l'expression de l'épaisseur :

$$e = \frac{q \cdot M}{n \cdot \rho \cdot S \cdot F} = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot \rho \cdot F} \quad (\text{III.4})$$

e : l'épaisseur de la couche,

ρ : la masse volumique,

n : le nombre d'électron,

M : la masse molaire du métal électro-déposé,

F : le nombre de faraday,

i : la densité de courant .

On peut trouver directement l'épaisseur de la couche déposée à partir de la masse déposée (dm), la surface (S) et la masse volumique du métal électro-déposé:

$$\rho = \frac{\Delta m}{V} = \frac{\Delta m}{S \times e} \Rightarrow e_{(\mu m)} = \frac{\Delta m_{(g)}}{S_{(cm^2)} \times \rho_{(\frac{g}{cm^3})}} \times 1000 \quad (\text{III.5})$$

III.3 Electrodeposition à partir du chrome trivalent :

III.3.1 Les bains utilisés :

III.3.1.1 Bain de chrome III sans PEG (bain 1) :

Dans une fiole jaugée, on ajoute successivement les constituants choisis selon les concentrations du tableau à 50ml d'eau distillée, on agite jusqu'à dissolution complète des constituants. Le volume de la solution est ensuite étendu jusqu'à 100 ml par de l'eau distillée.

Tableau III 4 : composition du bain sans PEG (1) [8].

N°	Constituant	Formule	Bain1 (mole/l)
1	Chlorure de chrome trivalent	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,6
2	Chlorure de sodium	NaCl	0,5
3	Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	0,5
4	Acide borique	H_3BO_3	0,5
5	Acide formique	HCOOH	0,2
6	Urée	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	2
7	Polyéthylène glycol (M=6000g/mol)	PEG	0

III.3.1.2 Bain de chrome III (avec PEG) [8] :

Dans les deux bains utilisés on essaye de changer la concentration du (PEG), garder le reste des concentrations afin de voir l'influence de cette dernière sur la démarche de l'électrodéposition[8].

III.3.1.2.1 Bain avec PEG1(bain 2) [8]:**Tableau III.5:** composition du bain 2.

N°	Constituant	Formule	Bain 2(mole/l)
1	Chlorure de chrome trivalent	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,6
2	Chlorure de sodium	NaCl	0,5
3	Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	0,5
4	Acide borique	H_3BO_3	0,5
5	Acide formique	HCOOH	0,2
6	Urée	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	2
7	Polyéthylène glycol	PEG	0,0003

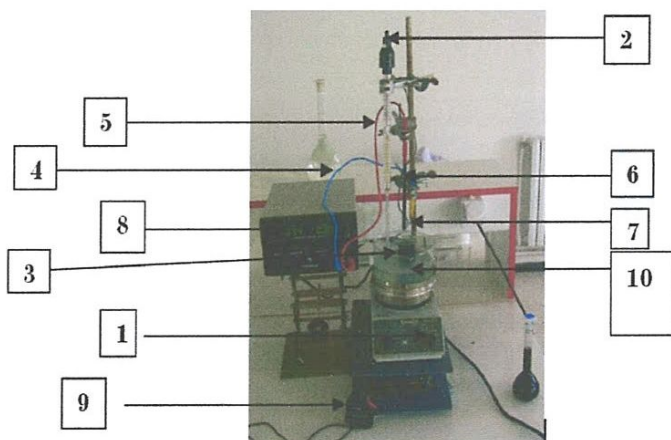
III.3.1.2.1 Bain avec PEG2(bain 3) :**Tableau III.6 : composition du bain 3.**

N°	Constituant	Formule	Bain3(mola/l)
1	Le chlorure de chrome trivalent	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,6
2	Chlorure de sodium	NaCl	0,5
3	Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	0,5
4	Acide borique	H_3BO_3	0,5
5	Acide formique	HCOOH	0,2
6	Urée	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	2
7	Polyéthylène glycol	PEG	0,00015

III.3.2. Dépôt de chrome à partir des bains de chrome trivalent proposé :

Pour chaque bain, le dépôt de chrome est réalisé lors de passage d'un courant continu dans une cellule électrochimique (bêcher), la cathode comprend la pièce à recouvrir en chrome (traitée précédemment) est reliée au borne négative d'une source de courant continu, une tige en graphite constitue l'anode, elle est reliée au borne positive de la même source[8].

Description du montage expérimental :

**Figure III.3 : Schéma de montage d'électrodéposition de chrome.**

1. Plaque chauffante
2. Thermocouple : pour contrôler la température
3. Bain d'électrolyse
4. Pôle négatif
5. Pôle positif
6. Anode en plomb

7. Pièce en cuivre ou en laiton (cathode)
8. Générateur de courant continu
9. Chronomètre
10. Bain marie

III.4. Modes opératoires :

III.4.1. Méthodes de caractérisation :

III.4.1.1 La microdureté :

La mesure de dureté Vickers s'effectue avec une pointe en diamant de forme pyramidale normalisée de base carré et d'angle au sommet entre faces égal à 136° .

Il en résulte une empreinte de forme carrée correspondant à la pénétration de l'indenteur dans le matériau (Figure III.4).

Dans le cas où les deux diagonales d_1 et d_2 ne sont pas égales, la valeur de d utilisée est leur moyenne arithmétique jusqu'à une différence maximum de 30 % entre les valeurs des deux diagonales

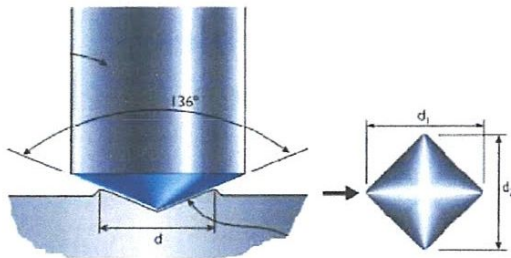


Figure III.4 : Schéma représentatif d'un indenteur de type Vickers

Dix essais Vickers ont été réalisés sur chaque échantillon avec une charge de 0,2 Kg et un temps de maintien de 15 secondes.

Pour mesurer la microdureté avec le microduromètre :

- Mettre l'échantillon sur le support,
- Régler la netteté de l'image,
- Choisir la position adéquate (selon les axes X et Y),
- Charger,
- Fixer la valeur de la diagonale horizontale,
- Charger,
- Fixer la valeur de la diagonale verticale,
- Lecture de la valeur de la dureté,
- On peut avoir les valeurs de dureté $HV \leftrightarrow HK \leftrightarrow HRC$,

- Avant de faire la mesure suivante il faut qu'on soit sur la position de lecture HV.

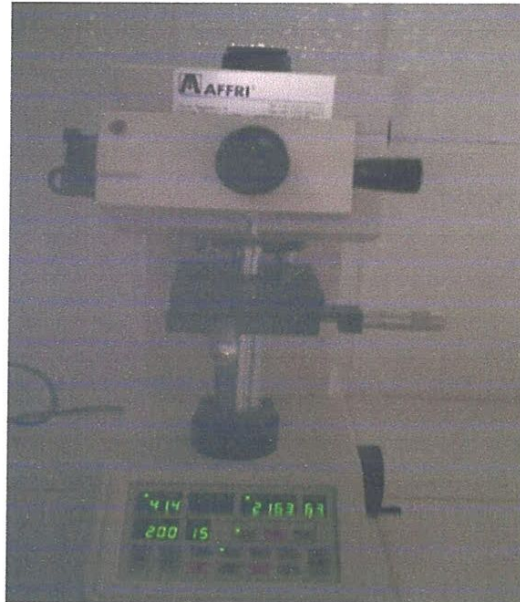


Figure III.5 : duromètre utilisé pour la détermination de la microdureté Vickers

Remarque:

- 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.

III.4.1.2.Observations microscopiques :

L'appareillage utilisé est un microscope métallographique optique universel de type STANDARD GAGE permet l'observation des échantillons, avec un agrandissement qui varie de 10 à 50. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, micro-ordinateur et d'une imprimante. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de

permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

III.4.1.3. Balance analytique:

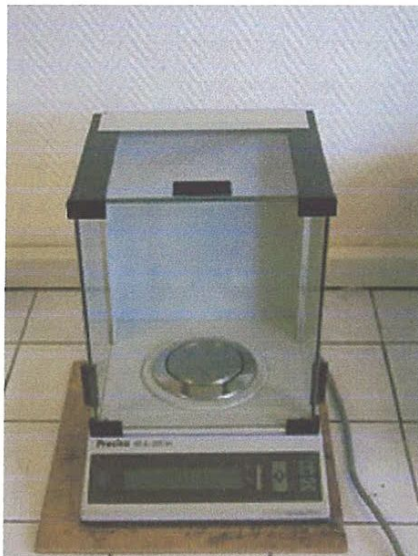


Figure III.6 : Balance analytique de laboratoire

Le principe de fonctionnement de ces balances repose sur les variations des caractéristiques électriques de certains matériaux lorsqu'ils sont soumis à des compressions mécaniques. Ces variations électriques sont mesurées et envoyées à un cadran qui permet de donner une indication sur la masse de la charge inconnue qui a comprimé le matériau.

Selon la plus petite masse qu'elles peuvent mesurer, les balances électroniques sont classées en fonction de la plus petite division et de la capacité typique :

- Balance analytique :
 - Ultramicroanalytique (0,1 μg / 3 g)
 - Microanalytique (0,001 mg / 3 g)
 - Semimicroanalytique (0,01 mg / 30 g)
 - Macroanalytique (0,1 mg / 160 g)
- Balance de Précision (1 mg / 160 g - 60 kg)

III.5 Résultat de dépôt du cuivre :

Conditions d'électrolyse, microdureté et épaisseur de quelques pièces revêtues d'un dépôt de cuivre, réalisés pendant un temps d'électrolyse de 3 minutes, une température ambiante et sans agitation du bain.

Tableau III.7 : Conditions d'électrolyse, microdureté et épaisseur de quelques pièces revêtues d'un dépôt de cuivre.

	Courant (A)	Tension (Volt)	Surface (cm ²)	Microdureté (HV)	
				avant dépôt	après dépôt
Cuivre rouge	0,06	0,5	1,0	121,03	134,02
Cuivre jaune (laiton)	0,06	0,5	1,0	100,48	112,84

On remarque que le cuivre rouge présente une microdureté supérieure à celle du cuivre jaune, ceci peut être expliqué par le fait de la variation de la composition de ces deux cuivres commerciales (le rouge est destiné à la plomberie, tandis que le cuivre jaune (laiton) est utilisé par les bijoutiers il doit être modulable (mou).

III.6 Résultats de dépôts du chrome à partir du bain1 sans PEG :

Les conditions opératoires du bain de chrome trivalent utilisées, les valeurs de microdureté en HV et les épaisseurs estimées des dépôts obtenus, sont représentées dans le Tableau III.8 .

Tableau III.8 : Les résultats de dépôts du chrome obtenus à partir du bain1

Echantillon	T (°C)	t (min)	I (A)	Tension (V)	pH	Epaisseur (µm)	Microdureté (HV)
1	20	2	0.2	3,3	0,56	1,53	106,07
2	30	2	0,6	5,1	0.4	1,81	125,57
3	36	2	0,3	3,9	0,6	2,08	386,73
4	30	2	0,3	4,1	0,7	2,5	397,83
5	30	2	0,3	4,1	0,7	2,92	240,97
6	38	2	0,3	4,3	0,7	3,75	410,53
7	36	2	0,2	3,8	0,6	3,82	162,00

III.6.1 Aspect :

Les photos des dépôts effectués- en fonction de température- sur substrat en laiton avec le bain 1 (sans PEG) avec microscopie optique (40X) sont représentées dans le tableau ci-dessous :

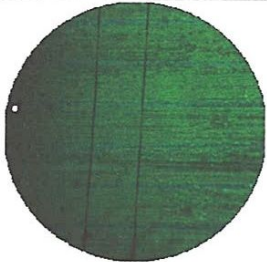
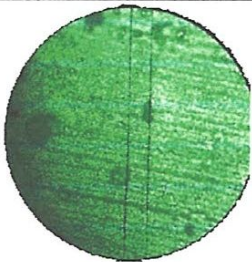
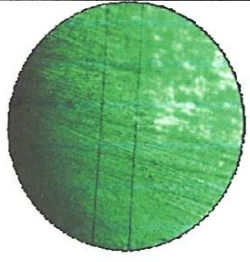



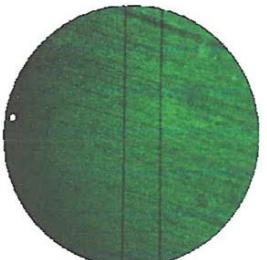
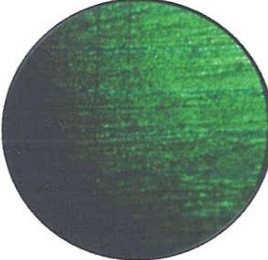
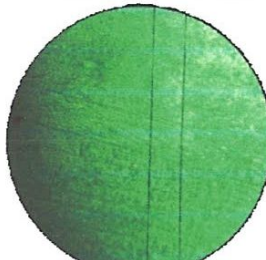



Echantillon	1	3	4
Photo			
			
Echantillon	5	6	7
Photo			
			

Figure III.7: Les photos des dépôts effectués (bain 1).

III.6 .2 Relation entre l'épaisseur des dépôts et la microdureté :

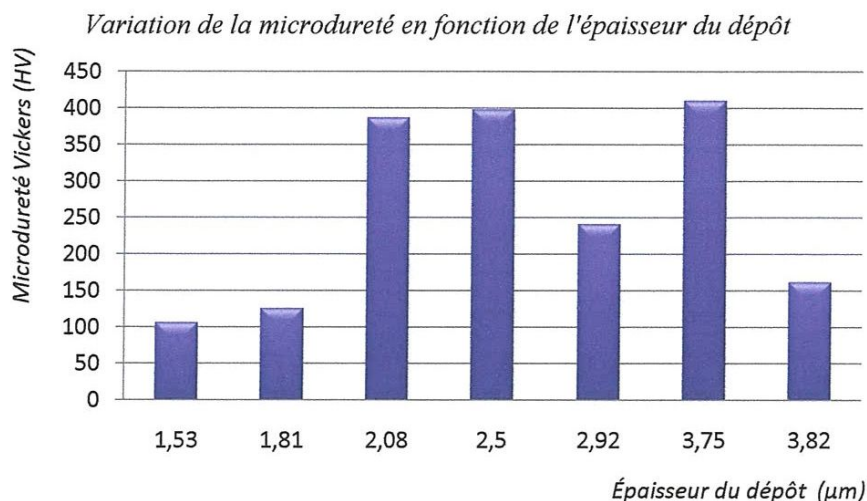


Figure III.7: Les photos des dépôts effectués (bain 1).

L'augmentation de l'épaisseur des dépôts est se traduit généralement en une augmentation de dureté, l'exception est dû à la nature des dépôts à cause de l'oxydation des composés organiques se trouvant dans le bain, ou à cause de la cinétique de réaction qui produit des dépôts poreux et du dégagement de l'hydrogène gazeux au niveau de la cathode, ce qui ce traduit par une diminution de la dureté.

III.7.Résultats de dépôts du chrome à partir du bain2 (avec PEG 0,3mmol/l) :

Les conditions opératoires du bain de chrome trivalent utilisées, les valeurs de microdureté en HV et les épaisseurs estimées des dépôts obtenus, sont représentées dans le Tableau III.3.

Tableau III.9 : Les résultats de dépôts du chrome obtenus à partir du bain 2.

Echantillon	T [°] c	t min	I (A)	Ddp (V)	pH	S (cm ²)	Δm (g)	Ep (μm)	Microdureté (HV)
1	42	2	0,2	3,5	0,51	1	0,0008	1,11	194,17
2	38	2	0,44	5,2	0,76	1	0,0014	1,3	191,83
3	30	2	0,32	4,6	0,51	1	0,0012	1,67	110,65 (brulée)
4	40	2	0,29	3,8	0,51	1	0,0020	2,78	371,77
5	40	2	0,45	5	0,76	1	0,0027	2,78	247,07

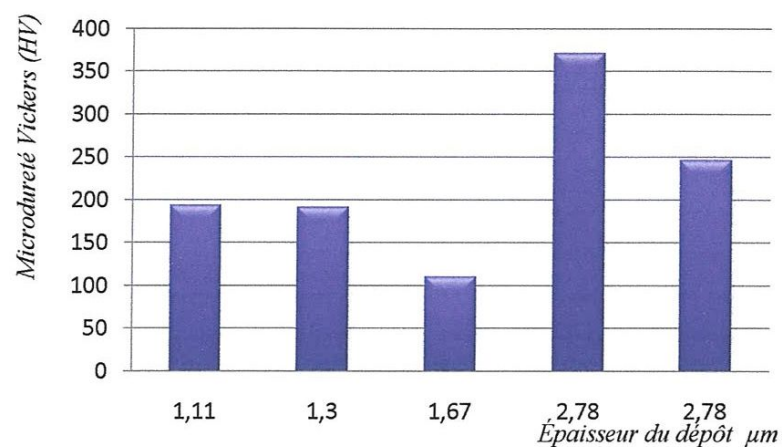


Figure III.9 : La variation de la microdureté en fonction de l'épaisseur du dépôt avec bain 2 .

L'augmentation de l'épaisseur des dépôts est se traduit généralement en une augmentation de dureté, l'exception est du à la nature des depots a cause de l'oxydation des composés organiques se trouvant dans le bain.

Aspect :

Les photos des dépôts effectués- en fonction de température- sur substrat en laiton avec le bain 1 (avec PEG 0,3mmol/l) avec microscopie optique (40X) sont représentées dans le tableau ci-dessous :

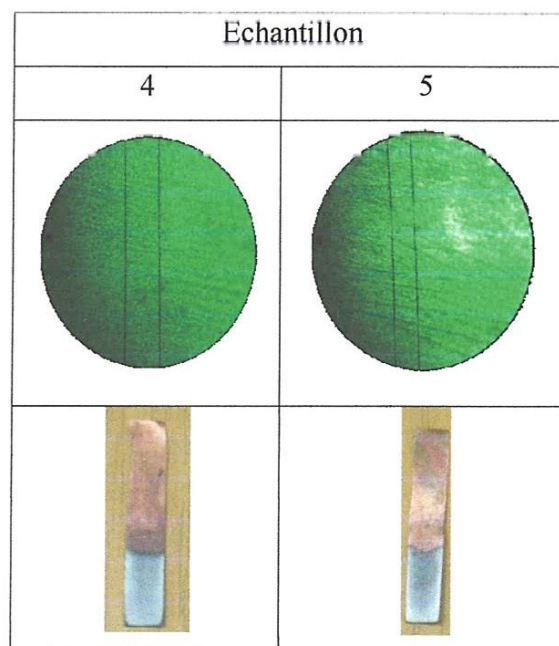
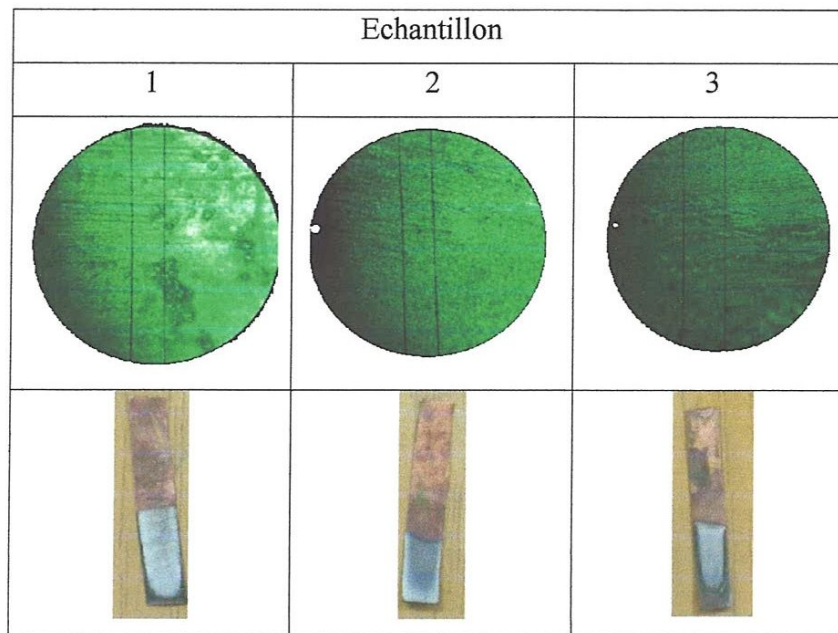


Figure III.10: Les photos des dépôts effectués- en fonction de température

L'aspect des photos de l'échantillon 3 montre la présence un dépôt brûlé, ce qui est en accord avec la faible valeur de la microdureté.

III.8. Résultats de dépôts du chrome à partir du bain 3 avec PEG (0,15mmol/l)

III.8.1 Influence de la température :

Le bain de chrome est chauffé à différentes températures entre 20 et 50 °C sans agitation pendant 2 minutes d'électrolyse.

Conditions opératoires :

- Intensité de courant : 0,33 A
- pH : 0,72
- Temps d'électrodéposition : 2 minutes
- Différence de potentiel : 3,8 V

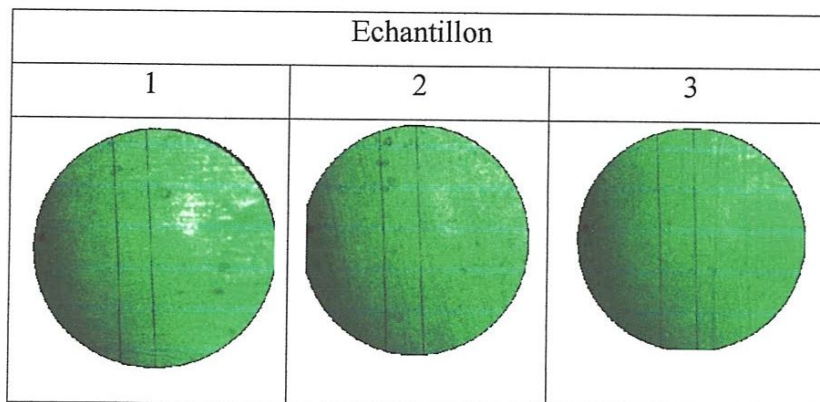
L'épaisseur des dépôts sur substrats en laiton et la dureté Vickers en fonction de la température sont représentés dans le tableau III.11

Tableau III.11 : Les résultats de dépôts du chrome obtenus à partir du bain 3

Echantillon	T°C	Δm (g)	Epaisseur (μm)	microdureté (HV)
1	20	0,0017	2,36	89,65
2	30	0,0006	2,92	192,40
3	35	0,0019	2,64	208,75
4	40	0,0012	1,85	142,80
5	50	0,0020	2,50	155,00

Aspect :

Les photos des dépôts effectués- en fonction de température- sur substrat en laiton avec le bain 3(PEG2 (C/2%)) avec microscopie optique (40X) sont représentées dans le tableau ci-dessous :



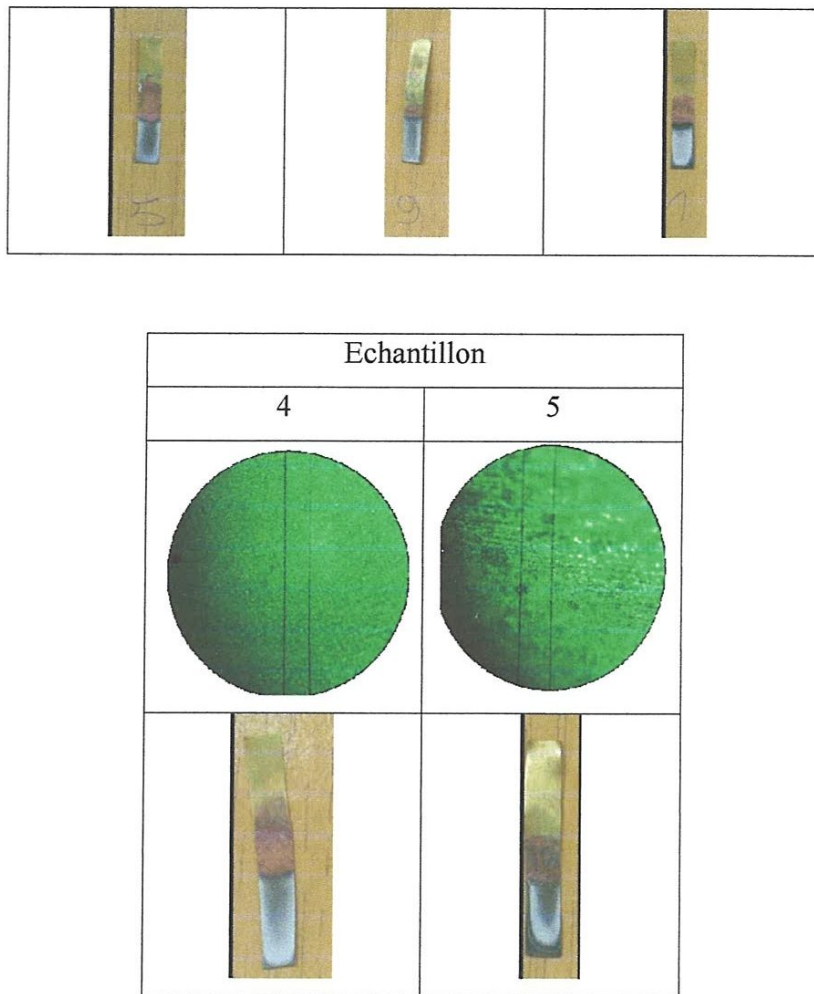


Figure III.10: Les photos des dépôts effectués en fonction de température bain 3.

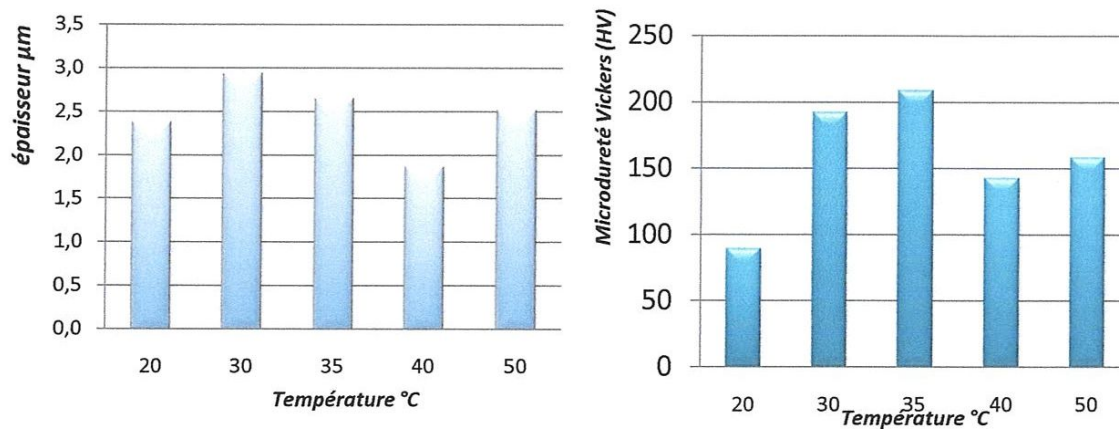


Figure III.11 : Influence de la température sur l'épaisseur(A) et sur la microdureté Vickers (B) .

Les photos du microscope optique (40X), dévoilent une structure homogène et régulière sauf pour le dépôt effectué à 50°C qui présente des points noir, ce qui peut être

expliqué par la présence de dépôts de carbone qui est dû à l'oxydation des composés organiques se trouvant dans la solution (HCOOH, urée, PEG..), l'épaisseur maximale est obtenue pour une température de 30°C tandis que le résultat optimal est donné à 35°C (une plus forte dureté avec une épaisseur moindre que celui de 30°C).

D'autre part on remarque aussi qu'on a une nouvelle augmentation de l'épaisseur et de la dureté pour une température de 50°C

III.8.2. Influence de l'intensité du courant :

Conditions opératoires :

- Température : 35°C
- pH : 0,69
- Temps d'électrodéposition : 2 minutes
- Différence de potentiel : 3,7 V

L'épaisseur des dépôts sur substrats en laiton et la dureté Vickers en fonction de la température sont représentés dans le tableau III.12.

Tableau III.12 : Influence de l'intensité du courant (bain3).

Echantillon	I (A)	Δm (gr)	Epaisseur μm	microdureté (HV)
1	0,2	0,0007	0,97	126,6
2	0,3	0,0014	1,94	217,4
3	0,4	0,0016	2,22	297,5
4	0,5	0,0012	1,67	148,3

Aspect :

Les photos des dépôts effectués- en fonction de l'intensité de courant - sur substrat en laiton avec le bain (PEG2 (0,3mmom/l)) avec microscopie optique (40X) sont représentées dans la figure ci-dessous :

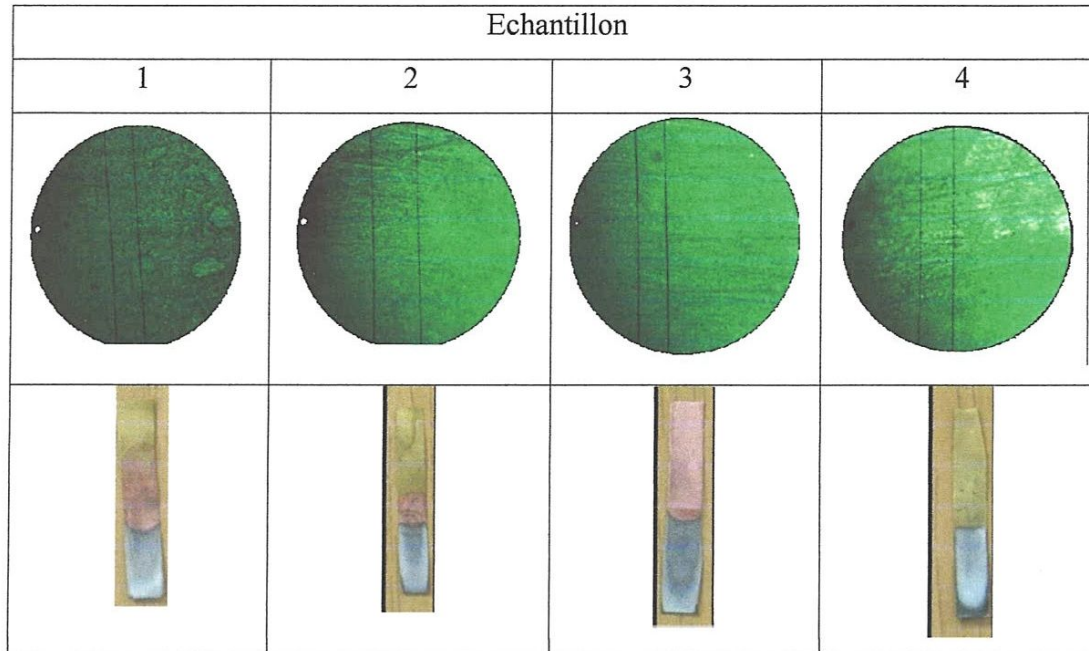


Figure III.12: Les photos des dépôts effectués- en fonction de l'intensité de courant.

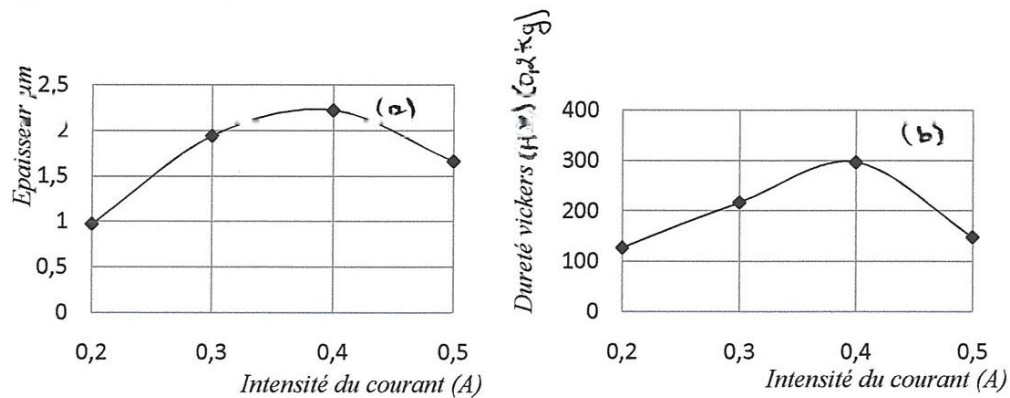


Figure III.13 : Influence de l'intensité du courant sur l'épaisseur (a) et la dureté Vickers(b).

La variation de l'intensité de courant montre une épaisseur et une dureté maximales du dépôt pour une valeur de $i=0,4\text{A}$. L'aspect des échantillons montre des dépôts homogènes et réguliers sauf pour une faible intensité $i=0,2\text{ A}$ qui présente

III.9 Comparaison des dépôts obtenus à partir des 3 bains avec celui du cuivre

III.9.1 Influence de l'ajout du PEG sur l'épaisseur et la dureté des dépôts :

L'épaisseur et la microdureté Vickers des dépôts obtenus dans des conditions opératoires semblables pour le bain sans PEG, le bain 0,3mmol/l PEG et le bain 0,15 mmol/l PEG en comparant à celui du cuivre sont représentées dans le tableau III.13

Tableau III.13 : Les résultats obtenues pour chaque bain.

Echantillon	T°C	t min	I (A)	Ddp (V)	pH	S (cm ²)	Δm (mg)	Ep μm	Microdureté (HV)
Cuivre	26	2	0,06	0,5	/	1	2,4	2,83	94,63
Bain 1	35	2	0,3	4,5	0,6	1	2,0	2,78	156,38
Bain 2	38	2	0,3	4,1	0,7	1	2,5	3,47	187,58
Bain 3	37	2	0,33	4	0,81	0,9	2,0	3,09	412,50

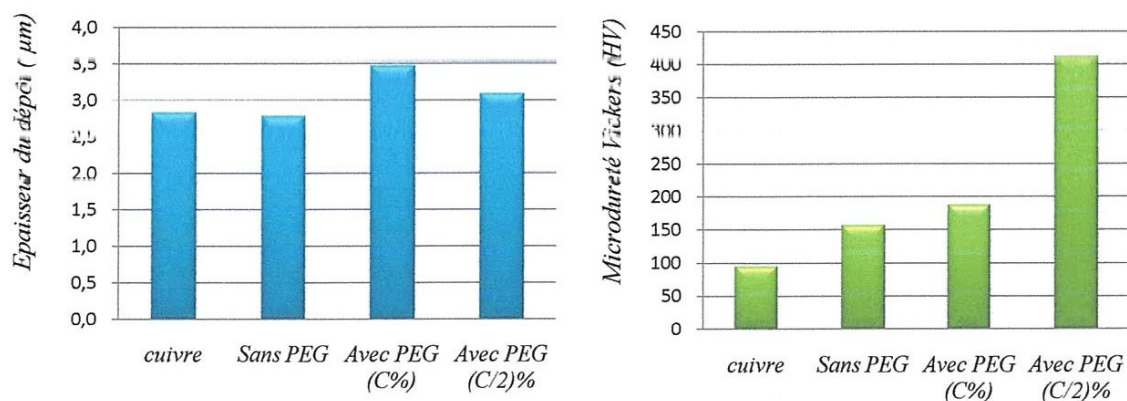


Figure III.14: Influence de l'ajout du PEG sur l'épaisseur (A) sur la microdureté Vickers (B)

Les figures III.14 (A) et (B) montrent des épaisseurs proches pour les quatre dépôts, par contre la microdureté des dépôts avec PEG est plus importante que celui sans PEG. Le dépôt avec bain 3 présente la valeur la plus importante, celui du cuivre est la plus faible,

III.9.2 Détermination du rendement des réactions d'électrodéposition du chrome pour les différents bains :

Pour déterminer le rendement des réactions d'électrodéposition du chrome pour les différents bains on compare la masse déposée sur le substrat (en cuivre) à la masse théorique qui est déterminé en fonction de l'intensité de courant et du temps d'électrolyse en supposant que la totalité du courant électrique contribue seulement à l'électrodéposition des ions Cr^{III}.

On sait que : $Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr \downarrow$

Pour déposer une mole de Cr à partir de Cr^{3+} on a besoin de 3 moles d'électrons.

D'après la loi de Faraday : $q = n \times N \times F$ (1)

Avec : $q = i \times t$ (2)

$N = \frac{m}{M}$ (3)

D'où : $i \times t = n \times \frac{m}{M} \times F \Rightarrow m = \frac{i \times t \times M}{n \times F}$

n : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée.

N : nombre de moles réduites au cours de la réaction.

F : constante de Faraday (96485.31 C·mol⁻¹).

M : la masse molaire (52 g/mol)

i : l'intensité du courant (A).

Le rendement de la réaction

Les résultats des rendements obtenus sont présentés dans le tableau suivant

Echantillon	Le rendement moyen %	Le meilleur rendement %	Le rendement le plus faible
Bain 1	33,26	51,03	16,24
Bain 2	38,55	66,9	20,29
Bain3	29,20	41,20	15,50

Tableau III.14 : Les résultats des rendements obtenus.

On remarque que le meilleur rendement pour les dépôts de chrome est celui du bain avec PEG (polyéthylène-glycol 0,3mmol/l), puis celui sans PEG et en dernier c'est le bain avec PEG (0,15mmol/l). Le rendement moyen suit le même ordre avec le rendement le plus faible.

Ce ci est en accord avec les travaux de N.V. Phuong et al, qui indiquent que les molécules de PEG diminuent le courant réducteur de l'hydrogène par rapport aux solutions sans PEG, Le PEG joue le rôle d'un agent tensioactif, il augmente la vitesse de diffusion des ions à partir de la solution vers la surface d'électrode et la libération d'ions dans la direction opposée. PEG favorise également la réaction de dépôt de Cr. [8]

CONCLUSION GENERALE

Conclusions générales

Conclusions générales

Des dépôts de chrome ont été élaborés à partir des bains de chrome trivalent constituée de :

- ✓ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ source de chrome trivalent
- ✓ NH_4Cl et NaCl : Sels conducteurs,
- ✓ H_3BO_3 : Agent tampon
- ✓ HCOOH et $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: Complexants
- ✓ Le polyéthylène glycol (PEG) : Agent mouillant

Le polyéthylène glycol (PEG) est utilisé dans ce bain en tant que tensioactif pour abaisser l'énergie de surface à la cathode de chrome et d'améliorer l'homogénéité de dépôts électrolytiques de chrome trivalent. On a utilisé trois bains avec des concentrations différentes en PEG : bain1 sans PEG – bain 2 $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l – bain3 $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Les résultats des dépôts obtenus et leur caractéristiques : épaisseur estimée à partir de la masse et de la surface de dépôt, l'aspect constaté visuellement et par microscopie optique, et la microdureté mesuré par micro-duromètre, nous permettent de tirer les conclusions suivantes .

- ✓ L'augmentation de l'épaisseur des dépôts se traduit généralement en une augmentation de dureté, l'exception est dû à la nature des dépôts à cause de l'oxydation des composés organiques se trouvant dans le bain, ou à cause de la cinétique de réaction qui produit des dépôts poreux et du dégagement de l'hydrogène gazeux au niveau de la cathode, ce qui se traduit par une diminution de la dureté.
- ✓ Les photos du microscope optique , dévoilent une structure homogène et régulière sauf pour le dépôt effectué à 50°C qui présente des points noir, ce qui peut être expliqué par la présence de dépôts de carbone qui est dû à l'oxydation des composés organiques se trouvant dans la solution (HCOOH , urée, PEG..), l'épaisseur maximale est obtenue pour une température de 30°C tandis que le résultat optimal est donné à 35°C (une plus forte dureté avec une épaisseur moindre que celui de 30°C).
- ✓ La variation de l'intensité de courant montre une épaisseur et une dureté maximales du dépôt pour une valeur de $i=0,4\text{A}$. L'aspect des échantillons montre des dépôts homogènes et réguliers sauf pour une faible intensité $i=0,2\text{ A}$ qui présente une structure irrégulière.
- ✓ La microdureté des dépôts avec PEG est plus importante que celui sans PEG. Le dépôt avec bain 3 présente la valeur la plus importante, celui du cuivre est la plus faible.

Conclusions générales

Le calcul des rendements des réactions d'électrodéposition des différents bains montre que :

- ✓ Le meilleur rendement est obtenu pour les dépôts de chrome avec le bain 2 (polyéthylène-glycol 0,3mmol/l), puis celui sans PEG et en dernier c'est le bain avec PEG (0,15mmol/l).
- ✓ Le rendement moyen suit le même ordre avec le rendement le plus faible.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

- [1] JEROUIN Danièle, L'assurance Maladie : traitement de surface réduire et maîtriser l'exposition au chrome hexavalant 2010.
- [2] Gérard BÉRANGER, Henri MAZILLE , techniques de l'Ingénieur, M 1426.
- [3] [http://fr.wikipedia.org/wiki/traitement de surface](http://fr.wikipedia.org/wiki/traitement_de_surface) .
- [4] ZERRARI Ramzi, étude d'un agent tanpon du bain de nickelage électrique.
- [5] Drissa SAMAK , thèse de doctorat, « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux », décembre 2008.
- [6] Patrick BENABEN , techniques de l'Ingénieur, M 1615.
- [7] www.nutrition.org/nutinfo.
- [8] Taher DERABLA, étude de l'effet de différents paramètres physico-chimiques d'électrolyte en vue de la préparation de revêtements électrolytiques de chrome à partir des bains de chrome trivalent.
- [9] N.V. Phuong et al. / Microchemical Journal 99 (2011) 7–14.

Références bibliographiques :

- [1] EROUIN Danièle, L'assurance Maladie : traitement de surface réduire et maîtriser l'exposition au chrome hexavalent 2010.
- [2] Gérard BÉRANGER, Henri MAZILLE , techniques de l'Ingénieur, M 1426.
- [3] [http://fr.wikipedia.org/wiki/traitement de surface](http://fr.wikipedia.org/wiki/traitement_de_surface) .
- [4] ZERRARI Ramzi, étude d'un agent tampon du bain de nickelage électrique.
- [5] Drissa SAMAK , thèse de doctorat, « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux », décembre 2008.
- [6] Patrick BENABEN , techniques de l'Ingénieur, M 1615.
- [7] www.nutrition.org/nutinfo.
- [8] Tahar DERABLA, étude de l'effet de différents paramètres physico-chimiques d'électrolyte en vue de la préparation de revêtements électrolytiques de chrome à partir des bains de chrome trivalent, 2012 .
- [9] N.V. Phuong et al. / Microchemical Journal 99 (2011) 7–14.