

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER 2

Spécialité : Technologie des Matériaux

ETUDE DU POUVOIR DE PENETRATION DU BAIN DE CHROMAGE
DUR (BAIN DE SARGENT) UTILISE AUX ATELIERS DE LA BASE
CENTRALE LOGISTIQUE

Par

Madjeda FEKIRI

devant le jury composé de :

Mr Soukane Président

Mr Cheriet Examineur

Mr Boucherit Examineur

Blida, juin 2015

ملخص

لقد شهد لحمام الكروم المتواجد لدى القاعدة المركزية للإمداد بتراجع في قوة التلبيس لعدد من الاستخدامات الهامة مثل اعادة تغطية القطع المتآكلة و المتضررة. لذا توجب علينا ان نقوم بدراسة للبحث عن افضل الشروط لتحسين قوة التغطية بطبقة الكروم. و نظرا للعوامل المؤثرة كتيار الكهربائي و تركيبة الحوض الكروم و عامل الحرارة قمنا باستخدام خلية هال كأداة دراسة و تقييم ، بهدف تحديد احسن ظروف لتلبيس جيد. ان نتائج التحاليل التي قمنا بها تثبت ان مظهر وقوة التغطية بطبقة كروم يرجع لتأثرها بكمية الكروم الموجودة في الحوض ونسبة حمض الكبريت اضافة الى التيار الكهربائي و الحرارة. لمظهر جيد و قوة ممتازة لتغطية بطبقة الكروم يجب مراعاة الشروط التالية

i: 20 A/dm² à 40A/dm², T [50-60°C], [CrO₃]: [350- 400 g/L], [H₂SO₄]/[CrO₃] : 1,5%

RESUME

Le bain de chrome électrolytique utilisé à l'atelier de la BCL trouve son pouvoir de pénétration fortement réduit pour des applications aussi importantes que le rattrapage des cotes de certaines pièces essentielles soumises à l'usure. Nous avons alors entamé une étude afin de définir les meilleures conditions pour améliorer ce pouvoir de répartition.

La cellule de Hull a été choisie comme instrument d'étude et d'évaluation en fonction des paramètres les plus influents tels que le courant, la composition du bain et la température dans le but de trouver les meilleures conditions de dépôt.

L'analyse des résultats obtenus montre que l'aspect et le pouvoir de pénétration du dépôt sont effectivement affectés par la quantité de CrO₃ dissoute, le rapport [H₂SO₄]/ [CrO₃], la densité de courant et la température. Il a été montré qu'une densité de courant de 20 A/dm² à 40A/dm² dans les intervalles de température [50-60°C] et de concentration [350- 400 g/L] et un rapport [H₂SO₄]/[CrO₃] de 1,5% donne un excellent pouvoir de pénétration et une qualité de dépôt très intéressante.

Summary

The electrolytic chromium bath used in the workshop of BCL finds its penetrating power greatly reduced for such important applications as the odds of catching some essential parts subject to wear. Then why we started a whole study to define the best conditions in order to improve the power of distribution.

The Hull cell was chosen as instrument of study and assessment according to the most influential parameters such as current, the bath composition and temperature in order to find the best deposition conditions.

The analysis of the results proves that the aspect of deposit and power of penetration are effectively affected by the amount of CrO_3 dissolved, the report $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{CrO}_3]$, the current density and temperature. It has been proved that at density of current of $20 \text{ A} / \text{dm}^2$ to $40 \text{ A} / \text{dm}^2$ in the temperature intervals $[50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}]$ and concentration of $[350 - 400 \text{ g/L}]$ to the report of $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{CrO}_3]$ 1,5% gives an excellent power of penetration and a very interesting quality of the deposit.

REMERCIEMENTS

C'est un grand plaisir d'exprimer ma gratitude à mon encadreur, Mr khelifa de m'avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction. C'est grâce à lui, que j'ai pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique. Je suis très reconnaissant de sa méthode attentive et de ses qualités qui m'ont été d'un grand soutien ;

J'adresse aussi toute ma gratitude au Me.ZERMEN, pour son aide et ses conseils judicieux ;

Aux membres de jury qui ont accepté de faire partie de ce jury de soutenance;

A tous les enseignants du département de Génie des procédés.

A tous les professeurs qui ont contribué à notre formation de près au de loin ;

Sans oublier mes amis de TM et GC

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	4
LISTE DES FIGURE ET TABLEAUX	5
INTRODUCTION	7
I. ATELIER DE TRAITEMENT DE SURFACE de la BCL	8
1. Présentation de l’atelier de traitement de surface de la BCL	8
2. Les différentes opérations dans l’atelier de traitement des surfaces	9
II. LE CHROME: ELECTROCHIMIE ET PROPRIÉTÉS	11
1. Du chrome au chromage	11
2. Les paramètres du chromage	15
3. Les propriétés des dépôts de chrome	23
4. Applications	23
III. OUTILS DE CARACTERISATION DES BAINS ET DU DEPOT DE CHROME	24
1. Les propriétés de dépôt	24
2. Mesure et évaluation des propriétés de dépôt	24
IV. PROCEDURE EXPERIMENTALE	28
1. Montage	28
2. Le mode opératoire	29
V. RESULTATS ET INTERPRETATION	31
1. Les résultats de la cellule carrée	31
2. Les résultats de la cellule de Hull	34
CONCLUSION	39
PERSPECTIVES DU CHROMAGE	40
LES ANNEXES	41
REFERENCES	47

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Bain de cuivrage électrolytique alcalin	9
Figure 1.2	Bain de Nickelage électrolytique	10
Figure 1.3	Bain de chromage décoratif	10
Figure 2.1	Crocoïte ou plomb rouge de Sibérie (<i>Museum of Natural History - New York</i>)	11
Figure 2.2	Cellule électrolytique	15
Figure 2.3	Evolution du rendement avec la concentration en acide chromique	17
Figure 2.4	Influence de la teneur en acide chromique sur le rendement en fonction de la nature du catalyseur utilisé	18
Figure 2.5	Courbes de polarisation cathodique du chrome hexavalent Influence de différents anions sur le palier de passivation	18
Figure 2.6	Rendement cathodique en fonction des densités de courant et de la température du bain	20
Figure 3.1	Cellule de Haring et Blum	25
Figure 3.2	Cellule de Hull améliorée par Rousselot	26
Figure 3.3	Cellule de Mohler	26
Figure 3.4	Cellule de Bertorelle	27
Figure 4.1	Montage de placage de chrome	28
Figure 4.2	Cellule de Hull	29
Figure 4.3	Montage pour tester le pouvoir de pénétration à l'aide de la cellule de Hull	29
Tableau 2.1	Structures des chromates en fonction de la teneur en acide chromique	16
Tableau 2.2	Pourcentages de chrome trivalent obtenus après électrolyse d'une solution contenant au départ 16% de chrome trivalent	21

Tableau 5.1	Les résultats de la cellule carrée	32
Tableau 5.2	Les résultats de la cellule de Hull	35

INTRODUCTION

Les dépôts de chrome sont souvent obtenus à partir d'une solution électrolytique contenant des ions de chrome et un catalyseur. Cette opération, utilisée depuis 1975 dans l'atelier de la BCL (base centrale logistique de Blida), est employée dans deux domaines importants : le domaine décoratif (les armes, les poignées de coffre-fort, etc.) et le domaine mécanique (pompe à gaz, vérin, disque de frein, etc.)

Néanmoins, après de nombreuses années d'emploi, ces bains trouvent leur pouvoir de pénétration fortement réduit et les paramètres opératoires grandement affectés. En effet l'opération de chromage dépend non seulement de la composition du bain mais également des paramètres tels que la quantité de CrO_3 dissoute, le rapport $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{CrO}_3]$, la densité de courant et la température.

L'objectif de notre travail consiste à trouver les meilleures conditions de fonctionnement pour assurer un meilleur pouvoir de répartition et une bonne qualité de dépôt (aspect brillant). Ainsi nous avons choisi, comme outil d'étude et d'évaluation, la cellule de Hull afin d'arriver à un bon aspect du dépôt et un bon pouvoir de répartition. Nous proposons de scinder cette étude en quatre chapitres :

Le premier chapitre a pour but de donner des informations sur les différents traitements de surface dans l'Atelier de la base centrale logistique.

Le deuxième chapitre est réservé aux notions théoriques sur les différentes propriétés du chrome et les principaux paramètres du chromage. On montrera ensuite les différentes étapes chimiques et électrochimiques qui conduisent à la formation de dépôt de chrome, les différentes propriétés du dépôt de chrome ainsi que les principaux paramètres opératoires du chromage.

Le troisième chapitre concerne les caractéristiques d'une cellule électrolytique et les différents instruments de test et de contrôle des performances d'un bain d'électro-dépôt.

Dans la partie expérimentale qui fait l'objet **des chapitres 4 et 5**, on présente la méthodologie expérimentale adoptée pour la réalisation des dépôts de chrome par voie électrolytique, à l'aide de la cellule carrée et la cellule de Hull ; ensuite nous indiquons les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. Enfin on termine avec une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I

ATELIER DE TRAITEMENT DE SURFACE BCL

Dans les structures mécaniques, les surfaces des organes de machines sont les plus exposées aux attaques extérieures qui sont de différentes natures, des sollicitations dynamiques qui occasionnent la rupture brutale des pièces en service. Par conséquent, le traitement de surface a pour but de rendre ces pièces plus résistantes.

1. Présentation de l'atelier de traitement de surface de la BCL [1]

La base centrale logistique (BCL) de Beni Mered, est un établissement public à caractère industriel et commercial relevant du secteur économique (EPIC-BCL) de l'Armée nationale populaire Algérienne

La BCL est implantée dans la wilaya de Blida à 2km à l'ouest de Beni-Mered. Elle s'étend sur une superficie de 102ha. Elle a été créée en janvier 1975 avec l'aide de l'assistance canadienne et japonaise. L'idée de cette création revient au Ministère de l'énergie et des industries pétrochimiques, essentiellement pour répondre aux besoins de la **SONATRACH**.

La BCL est chargée de répondre aux besoins des unités de l'ANP en matière de réparation, rénovation et modernisation des véhicules et engins militaires, de fabrication de pièces de rechange, comme elle offre des prestations de services pour les entreprises nationales et privées.

2. Les différentes opérations dans l'atelier de traitement des surfaces[1]

2.1. Séquences de préparation de surface

- **Polissage mécanique** : Le but de cette opération est d'aplanir la surface suivant des étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (carbure de silicium) et/ou une brosse métallique pour éliminer les couches altérées (peinture ...) figure 1.1 a) puis avec une brosse électrique figure 1.1 b) a pour but éliminer les rayures et améliorer l'aspect optique.
- Dégraissage chimique : bain alcalin + un détergent
- Décapage chimique : bain acide (HCl)

- Déchromage électrolytique : Consiste en une attaque anodique du chrome en solution alcaline. Cette attaque peut être réalisée à température ordinaire, dans une solution de soude (40 à 50 g/L) avec une densité de courant de 15 à 40 A/dm², les cathodes en acier et l'anode constitue la pièce à traitée.
- Dénickelage electrolytique : le bain contient des cathodes en plomb et l'anode constitue la pièce à traiter dans une solution acide (HCl)

2.2. Séquences de revêtements

- **Chaine de placage du chrome décoratif**

1. Dégraissage alcalin électrolytique 10 à 15 min avec une solution de la soude et un détergent
2. Rinçage avec de l'eau distillé
3. Neutralisation avec l'eau distillée plus 1% de l'acide
4. Cuivrage : pendant 10 min figure 1.1
5. Rinçage avec de l'eau distillée
6. Neutralisation l'eau distillée plus 1% de l'acide
7. Nickelage : figure 1.2
8. Rinçage avec de l'eau distillée
9. Chromage décoratif : pendant 5 min
10. Rinçage avec l'eau chaude

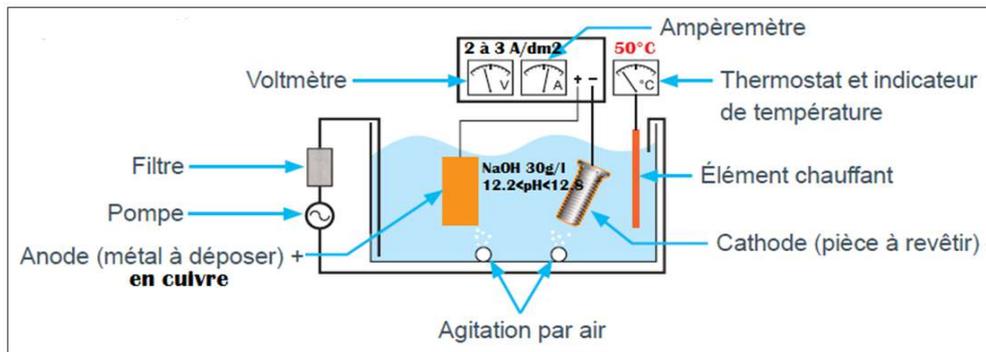


Figure 1.1 : bain de cuivrage alcalin

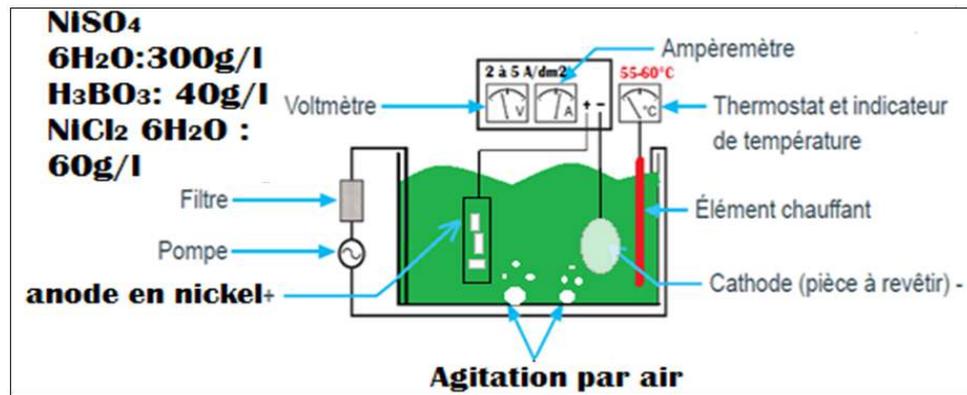


Figure 1.2 : bain de Nickelage électrolytique

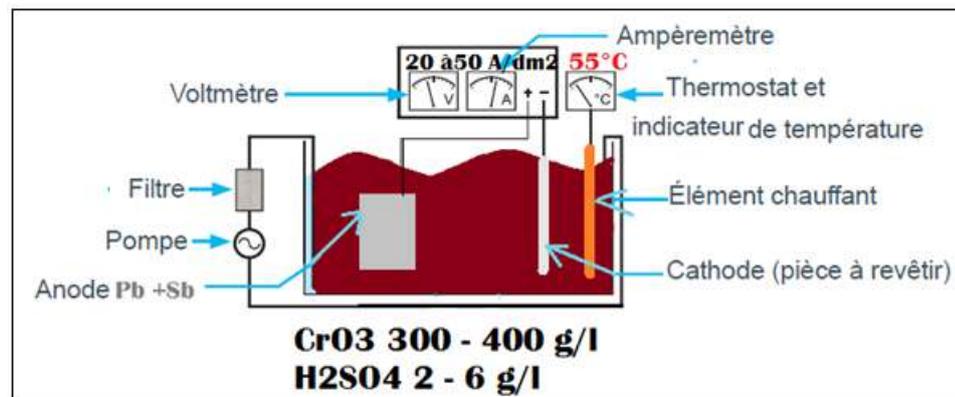


Figure 1.3 : bain de chromage décoratif

- **Chaîne de chromatisation et placage du zinc**

1. Dégraissage : solution alcaline
2. Neutralisation
3. Rinçage
4. Zinckage : pendant 20 min avec un électrolyte acide
5. Double rinçage
6. Chromatisation

Bain chromage dur :

La BCL utilise un bain standard classique (bain de Sargent), constitué de l'anhydride chromique et l'acide sulfurique. Il se classe parmi les bains les plus chers et les plus délicats. Ce bain manque de pouvoir de pénétration et perd progressivement de l'éclat du dépôt ; il importe donc d'intervenir en analysant le comportement du bain afin d'assurer un meilleur fonctionnement et de garantir un aspect et un pouvoir de pénétration satisfaisant.

Chapitre II

LE CHROME: ELECTROCHIMIE ET PROPRIÉTÉS

Ce chapitre est consacré à la présentation du chromage et aux principaux paramètres de l'électrolyse : matériaux constituant les anodes, composition des bains, température et densité de courant cathodique utilisée, et on verra que la maîtrise de ces paramètres est indispensable pour obtenir une bonne qualité de dépôt et ses conséquences sur la microstructure et leur propriété.



Figure 2.1: Crocoïte ou plomb rouge de Sibérie Minerai de formule générale $PbCrO_4$
Taille du minerai $\approx 30 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$ (*Museum of Natural History - New York*)

1. Du chrome au chromage

1.1. Une brève histoire du chrome

L'histoire du chrome débute en 1765 dans un minerai de plomb orangé: la crocoïte ou plomb rouge de Sibérie en Russie figure 2.1, en 1797. Vauquelin étudia ce minerai dont il découvrit un métal gris pâle qui réagissait avec le borax pour donner une perle-verte [2]. Les amis de Vauquelin proposent de donner le nom de chrome (du grec $\chi\rho\acute{o}\mu\iota\omicron$: couleur) à ce nouveau métal en hommage aux couleurs vives qu'il confère à ses composés [3]. A cet effet les composés du chrome furent utilisés comme colorants de peintures. Le chrome resta donc un secret dans les laboratoires pour de nombreuses années. En 1854 Bunsen a pu préparer le

chrome par voie électrolytique à partir d'une solution de chlorure de chrome. Malgré ce succès en 1898 le chrome métallique connut un grand essor par Goldschmidt qui a réussi d'obtenir le chrome par la réduction aluminothermique à partir d'oxyde de chrome trivalent (Cr_2O_3).

Enfin, en 1920, Sargent publia les résultats d'un immense travail expérimental qui lui permirent de préciser les paramètres du chromage: la densité de courant, la température, les compositions du bain ainsi que la nature des anodes. Il remarqua ainsi qu'il est possible d'obtenir un dépôt de chrome de couleur gris pâle, épais et résistant à de nombreux agents chimiques si on utilise les paramètres suivants:

- composition du bain: 30% d'acide chromique et 0,5% de sulfate de chrome,
- densité de courant: 75 A/dm^2 ,
- température: $35 \text{ }^\circ\text{C}$,
- anodage : plomb[4].

1.2. Les propriétés du chrome pur

Nom, symbole	Chrome, Cr
Série chimique	éléments de transition
Masse volumique	$7,2 \text{ g.cm}^{-3}$ [5]
Propriétés atomiques	
Masse atomique	52,01g/mol
Numéro atomique	24
Structure électronique	$1s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Structure cristalline	cubique centrée
Etat (s) d'oxydation	+2 +3 +4 +6 [6].
Propriétés physiques	
La température de fusion	1875°C
La chaleur latente de fusion	13 à15 kJ/mol
La température de recristallisation	850 et $750 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Isotopes les plus stables	50 Cr (4,35 % en masse), 52 Cr (83,79 %), 53 Cr (9,50 %), 54 Cr (2,36 %) ³ [5].
Les propriétés mécaniques	
<p>la limite d'élasticité est comprise entre 244 et 250 MPa, la contrainte maximale à rupture est de 260 MPa [8]. D'autres mesures effectuées sur du chrome préparé par frittage donne une limite d'élasticité de 600 MPa à température ambiante[9]. Cette dispersion se retrouve dans les valeurs du module d'Young du chrome. En effet, pour un chrome fritté et un chrome obtenu par électroformage, on rapporte respectivement des modules d'Young de 282 et 204 GPa [3], tandis que pour un chrome pur (sans précision de son origine) le module d'Young est de 279 GPa [10].</p>	
Propriétés électrochimiques	
<p>En milieu oxydant, il se développe à la surface du chrome une couche d'oxyde hydraté[11]. Cependant, 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 [5].</p> <p>Potentiel standard -0.744V (Cr³⁺/Cr) [5].</p>	

1.3. Le 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, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur [5].

- ***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, fait que cette couche décorative de l'ordre du micromètre permet

de donner un aspect brillant qui peut être entretenu pendant de longues années. On l'utilise par exemple pour des pare-chocs et des poignées de porte des automobiles[5].

- ***Chromage dur***

Il se distingue du précédent par le fait que son épaisseur est plus importante (de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres). Il procure au matériau sur lequel il est effectué [5]:

- un bon coefficient de frottement;
- 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, etc.). Ce type de traitement est le revêtement privilégié dans le domaine de la mécanique pour les pièces en rotation ou en translation qui ont à résister à l'usure et à avoir de bonnes qualités de frottement, et pour les domaines où l'adhérence pourrait être un handicap (plasturgie, cylindres de laminoir, etc.).

1.4. Autre types de chromage

Chromage noir

Le chrome noir possède des propriétés dans le domaine de l'absorption des rayonnements du visible, est très utilisé dans l'industrie des panneaux solaires, en optique, aussi bien que pour les appareils de rayons X [12].

Chromage poreux

On désigne par le chrome poreux, un dépôt électrolytique de chrome dur qui présente en surface une structure poreuse susceptible d'améliorer la lubrification et surtout les cylindres de pistons de moteur à explosion[12]. Le chrome poreux est réalisé soit par des procédés mécaniques, soit par des procédés chimiques ou électrochimiques.

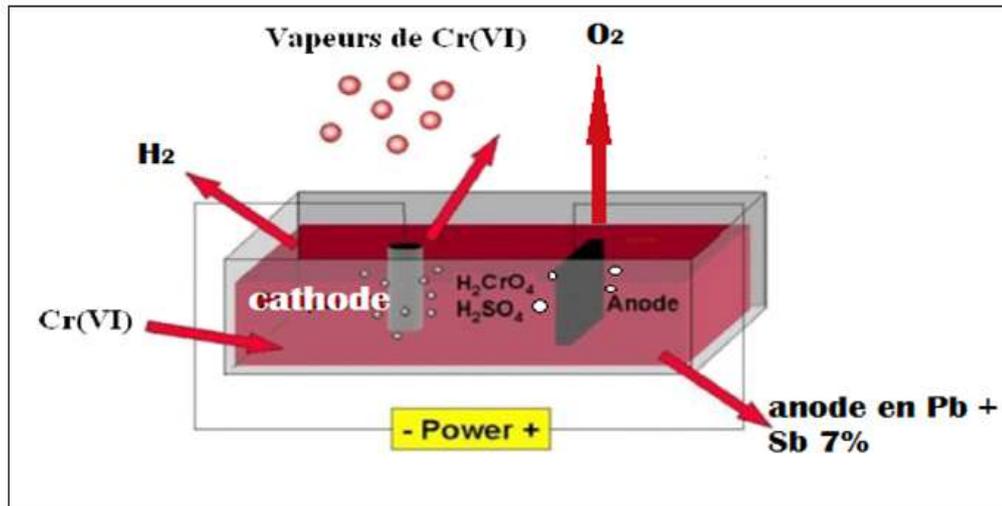


Figure 2.2 : Cellule électrolytique

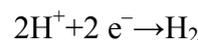
2. Les paramètres du chromage

Au cours du chromage, la pièce que l'on veut traiter est placée à la cathode d'une cellule électrolytique (figure 2.2). Elle est immergée dans une solution aqueuse contenant un ion de chrome (généralement du chrome hexavalent Cr^{VI}) qui sera réduit en chrome métallique. Dans le cas où on utilise de l'anhydride chromique (désigné abusivement par le terme "acide chromique"). Les réactions globales aux électrodes peuvent être schématisées comme suit :

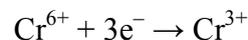
■ À la cathode

Trois réactions principales :

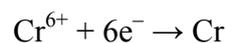
- dégagement d'hydrogène par la réaction :



- réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent (qui ne conduit pas un dépôt métallique);

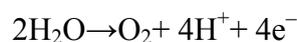


- réduction du chrome hexavalent en chrome métallique.



■ À l'anode:

- dégagement d'oxygène par la réaction :



- oxydation du chrome trivalent formé par la réaction cathodique en chrome hexavalent.
- $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+} + 3\text{e}^-$

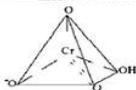
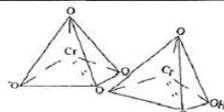
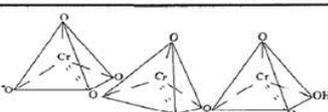
L'ensemble de ces réactions permet de se rendre compte que l'équilibre électrochimique du processus réactionnel sera d'autant meilleur que l'augmentation du pH, provoquée par le dégagement cathodique d'hydrogène sera contrebalancé par la réaction anodique avec formation d'oxygène et que la formation de chrome trivalent à la cathode sera, elle aussi, contrebalancée par l'oxydation anodique du chrome trivalent en chrome hexavalent [5], tout paramètre, la température et la densité du courant, la concentration en CrO_3 et la teneur en SO_4 , type d'anodes utilisé jouent un rôle très important sur le chromage de sorte qu'ils ont une influence sur ces réactions qui conditionnera la formation de revêtement et la qualité de dépôt de chrome.

2.1. Les différents bains de chromage

• Bains de 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 qui sont illustrés dans le tableau 2.1, dans le cas d'un bain standard, la concentration est de 250 g/L en CrO_3 . La solution est donc constituée d'ions dichromates et trichromates qui confèrent à l'électrolyte une couleur rouge orangée. Il est également important de préciser que la température influence le degré de polymérisation des chromates et que leur nature n'est pas toujours bien identifiée. C'est pourquoi, on emploie couramment la formule " CrO_3 " pour désigner l'acide chromique [5, 13].

Tableau 2.1 : Structures des chromates en fonction de la teneur en acide chromique [5, 13]

Concentration en acide chromique (mol/l)	Ion chromate présent dans la solution	Structure de l'ion chromate	Couleur de la solution
$C < 10^{-2}$	ion chromate HCrO_4^-		jaune
$10^{-2} < C < 10^{-1}$	équilibre entre ions chromates et dichromates		
$10^{-1} < C < 1,5$	ion dichromate HCr_2O_7^-		orange
$1.5 < C < 3.5$	équilibre entre ions dichromates et trichromates		
$3.5 < C < 7.5$	ion trichromate $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$		rouge

Le potentiel de réduction de l'ion Cr^{VI} en chrome métallique est négatif. Il se produit donc, au cours du dépôt, un dégagement d'hydrogène. Les rendements cathodiques obtenus sont largement inférieurs à 100%. La figure 2.3 présente l'évolution de cette caractéristique avec la teneur en anhydride chromique : un maximum de l'ordre de 20% est atteint pour une teneur de 250 g/L à 300 g/L [14].

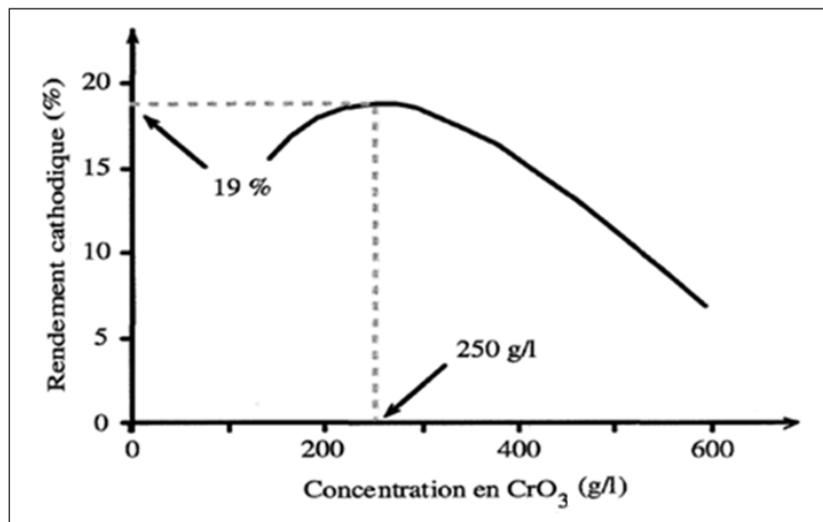


Figure 2.3 : Evolution du rendement avec la concentration en acide chromique
Densité de courant: 20 A/dm² ; température: 45°C ; [H₂SO₄] = 2,5 g/L [12]

- **Catalyseurs**

Comme l'avait annoncé Sargent[4], il est indispensable d'ajouter un catalyseur au bain d'acide chromique. Il s'agit, principalement, d'acide sulfurique. Sa concentration massique dépend de la concentration en acide chromique du bain. En effet, pour obtenir un dépôt de chrome, le rapport des masses d'acide chromique et d'acide sulfurique doit être compris entre 80 et 120. On a constaté expérimentalement qu'au dessous de 80, le dépôt est constitué d'un mélange d'oxydes de chrome et de chrome métallique appelé chrome noir. Au-dessus de 120, aucun dépôt n'est obtenu à la cathode [12]. Le rendement cathodique maximum est atteint pour un rapport $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{CrO}_3]$ de 1, il correspond pour les bains standards (250 g/L en CrO_3), à une concentration de 2,5 g/L en H_2SO_4 . L'ion sulfate n'est pas le seul catalyseur utilisé. L'acide fluorhydrique (HF) ou l'acide fluosilicique (H_2SiF_6) permettent d'augmenter le rendement de 17% à 23 et 25%. Respectivement (figure 2.4), On constate sur la figure qu'il existe une plage de concentration pour laquelle l'efficacité de ces anions est maximale. Cette plage est plus réduite que lorsqu'on utilise des sulfates. Mais si on utilise la concentration

SiF_6^{2-} on risque de corroder les pièces à revêtir donc, ces bains, leur emploi est plus délicat que l'électrolyte standard à catalyseur sulfurique [5].

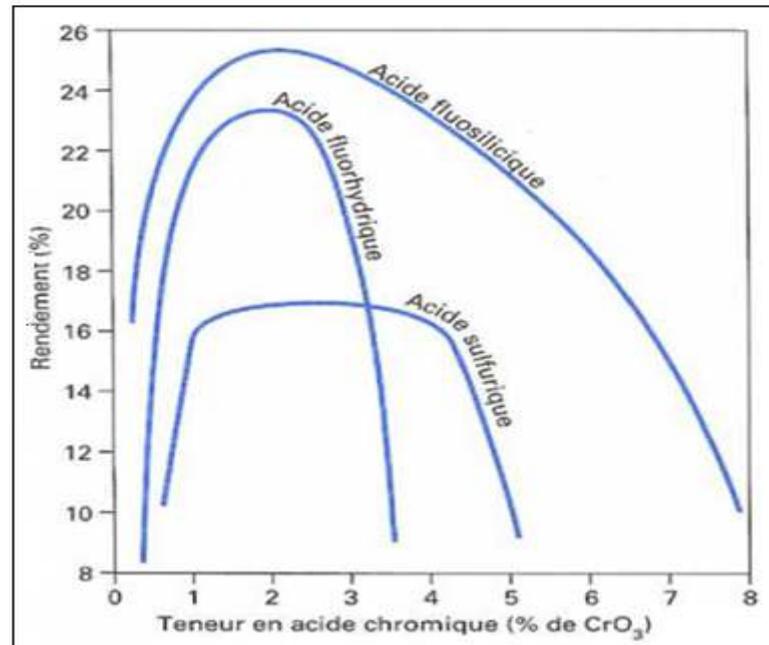


Figure 2.4 : Influence de la teneur en acide chromique sur le rendement en fonction de la nature du catalyseur utilisé [5]

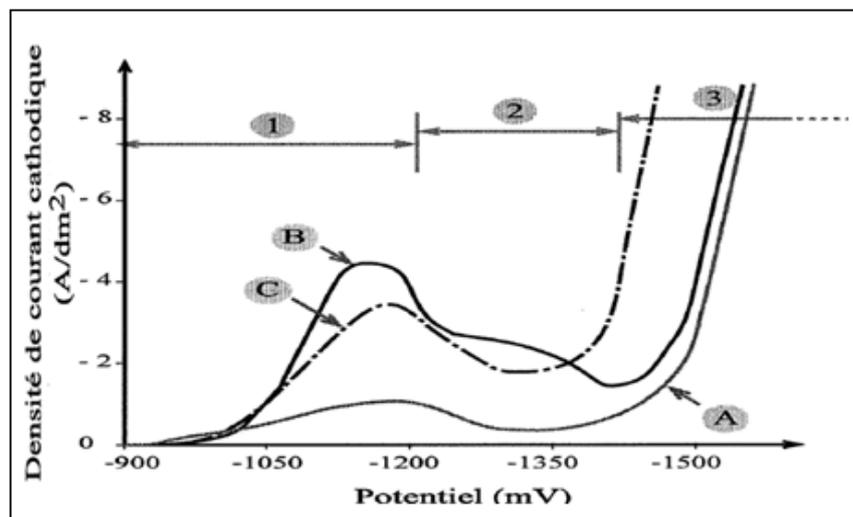


Figure 2.5 : Courbes de polarisation cathodique du chrome hexavalent Influence de différents anions sur le palier de passivation

A : bain de chromage à 250 g/l de CrO_3 sans catalyseur

B : A + 1% HS_2O_4 C : B + 1% NaF [15]

La figure 2.5 présente les courbes de polarisation d'une solution d'acide chromique avec et sans catalyseur. Ces courbes peuvent être décomposées en trois parties.

- ✓ le premier pic observé (1) correspond à la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent. Cette réaction est contrôlée par la diffusion des ions SO_4^{2-} [16, 17].
- ✓ lorsqu'on augmente le potentiel, on constate une diminution des intensités mesurées. Ceci est dû à la formation d'une couche de passivation qui ralentit les réactions cathodiques (2). En présence de catalyseur, le palier de passivation diminue. Les anions employés agissent sur la dissolution de cette couche facilitant la formation du dépôt de chrome, mais lorsqu'on emploie des fluorures le palier de passivation est plus court.
- ✓ la courbe (3) correspond d'une part à la réduction des protons en hydrogène et d'autre part à la formation du dépôt de chrome métallique. Cette réaction est contrôlée par diffusion lorsque les vitesses de circulation de l'électrolyte sont grandes [18, 19].

En effet, le film cathodique est composé de deux couches distinctes. La couche interne, très fine et très stable, contient peu de sulfates contrairement à la couche externe plus épaisse (épaisseur dix fois plus importante) [19]. Lorsque des chlorures ou des fluorures sont ajoutés à la solution, on retrouve ion de Cl^- ou F^- uniquement dans la couche interne [15]. Les ions fluorures provoquent une forte diminution de la teneur en sulfate de cette couche. Une augmentation de la température du bain du à l'augmentation de la teneur en sulfate de la couche externe.

- ***Bains de chrome trivalent***

Le chrome, par ces divers degrés d'oxydation présente une chimie des plus complexes. Il existe, d'après la littérature, des milliers de composés qui, mise à part quelques rares exceptions, sont des complexes hexacoordonnés [5].

L'ion de chrome trivalent, avec six molécules d'eau $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, de forme bipyramidale, est un des complexes de ce type les plus stables. Classiquement, les complexes aqueux formés avec les métaux ont une cinétique d'échange rapide entre une molécule d'eau de la sphère de coordination et de la solution. Cet échange est beaucoup plus lent pour les complexes du chrome [5]. Une étude [20] a montré que la constante de vitesse d'échange pour une molécule d'eau dans le cas du complexe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ était 11 fois plus rapide que pour le complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

2.2. Paramètres opératoires (Densité de courant et température du bain)

Le rendement cathodique R_C est donné par la formule suivante [12] :

$$R_C = a \log I_C + b$$

Où :

- R_C : le rendement cathodique (%)
- I_C : Courant électrique.
- a et b : étant des constantes en fonction de la température;

La figure 2.6 donne des résultats obtenus dans un bain de chromage avec les concentrations suivantes :

- acide chromique (CrO_3): 243 g/L;
- acide sulfurique (H_2SO_4) : 2,43 g/L

Et elle montre l'influence de la densité de courant et de la température sur le rendement cathodique R_C .

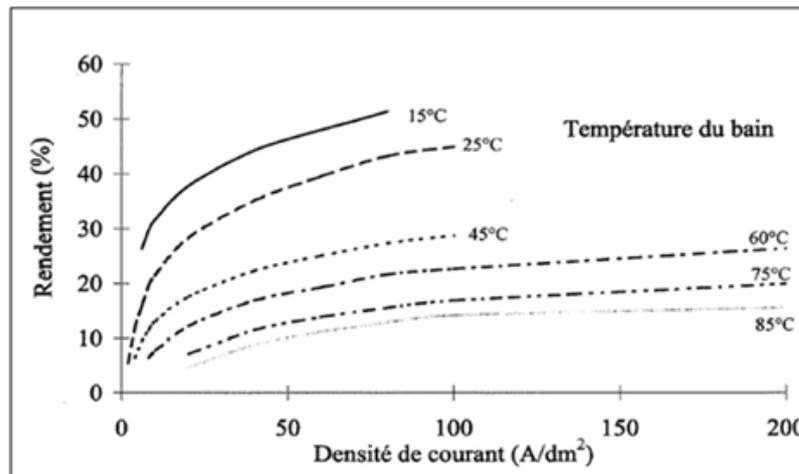


Figure 2.6 : Rendement cathodique en fonction des densités de courant et de la température du bain [12]

2.3. Matériaux constituant l'anode

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)[5].

Afin de mettre en évidence l'influence du métal de base des anodes sur les processus électrochimiques, on peut citer les résultats de deux études.

La première consiste à utiliser des anodes en plomb ou en fer et on fait une analyse de la teneur en chrome trivalent présent au sein d'une solution avant et après chromage. L'influence de l'aire de l'anode est également prise en compte. Les résultats, présentés dans le tableau 2.2, montrent clairement d'une part, que le plomb favorise la réaction d'oxydation du Cr^{+3} en Cr^{+6} et, d'autre part, que cette réaction augmente lorsque la surface de l'anode est accrue [12].

La seconde étude [21] a mis en évidence que, sur une électrode en platine, la réaction anodique la plus rapide était la formation de l'oxygène bloquant ainsi la régénération du Cr^{3+} en Cr^{6+} . Inversement, avec une anode en plomb, ce dernier est bénéfique à la régulation de la teneur en Cr^{3+} .

Tableau 2.2 : Pourcentages de chrome trivalent obtenus après électrolyse d'une solution contenant au départ 16% de chrome trivalent Température: 45°C; densité de courant: 10 A/dm²; $[\text{CrO}_3]$: 272 g/L
[12]

% Cr^{3+}	Métal de l'anode	
	Plomb	Fer
$\frac{S_{anode}}{S_{cathode}}$		
$\frac{1}{3}$	5 %	50 %
$\frac{3}{1}$	2 %	35 %

2.4. Contrôle des bains

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. Les concentrations doivent rester dans la plage d'utilisation optimale [5].

- **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. 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 régulier de l'acide chromique est recommandé [5].

- Cations métalliques

Les cations métalliques, en quantité importante, provoquent des modifications dans le processus de dépôt, en particulier, cela se traduit par plusieurs phénomènes [5]:

- 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.

On pourrait s'attendre à pouvoir purifier le bain des électrolyses sélectives avec dépôt cathodique sur des pièces perdues, il n'en est rien, la variation des concentrations des cations est insensible, même après des électrolyses de longue durée. La seule amélioration possible concerne la concentration en chrome trivalent qui peut diminuer par oxydation anodique.

2.5. Préparation des surfaces avant chromage (prétraitements)

- ***Dégraissage, dépassivation***

Avant dépôt de chrome, les pièces à traiter doivent subir un traitement qui les rend aptes à recevoir cette couche. Au cours des différentes opérations de préparation mécanique de la surface du substrat (rectification, polissage, etc.), la pollution de surface est importante. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des dégraissages énergiques par voie chimique ou électrolytique pour permettre par la suite un bon accrochage de la couche de chrome sur le substrat métallique, l'état de surface doit être le plus sain possible, en particulier exempt d'oxydes ainsi que légèrement attaqué dans sa structure superficielle.

En fonction de la nature du substrat, de la composition chimique et la nature du bain et de l'épaisseur prévue pour le dépôt, il est recommandé de réaliser une étude préalable de préparation de surface [5].

- ***État de surface et forme***

L'état de surface du substrat est prépondérant sur l'aspect en sortie de bain du dépôt car le dépôt de chrome tend à amplifier les rugosités. Avant chromage, la surface devra donc le plus possible être exempte de piqûres, inclusions, arêtes vives. Pour obtenir des dépôts à la cote sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une rectification, il sera utile d'avoir recours à des polissages de la surface avant chromage par polissage mécanique, chimique ou électrolytique pour permettre donc l'exploitation du dépôt dès la sortie du bain sans opérations ultérieures.

Un dépôt de qualité se traduit aussi par une régularité dans l'épaisseur du revêtement obtenu, qui, compte tenu des courbes de variation de vitesse de dépôt et de rendement en fonction de la densité de courant, implique que cette densité de courant se répartisse de façon aussi uniforme que possible sur la pièce à chromer [5].

3. Les propriétés des dépôts de chrome

3.1. Composition des dépôts

Les dépôts de chrome électrolytiques ne sont pas exempts d'impuretés. De nombreuses espèces peuvent s'adsorber à la surface de la phase solide en cours de cristallisation et être ensuite absorbées dans le revêtement, les principaux éléments absorbés dans le chrome électrolytique sont l'oxygène, le soufre et l'hydrogène (élément fragilisant).

3.2. Propriétés mécanique du chromage dur

La propriété la plus importante du chrome déposé est sa grande dureté, de l'ordre de 900 à 1000 Vickers, ce qui équivaut à environ 70 Rockwell ou 800 Brinell. C'est cette grande dureté qui a conduit divers pays à adopter par la dénomination générale de "chrome dur".

Par ailleurs, il est très intéressant d'ajouter au chiffre de dureté les qualités remarquables de résistance à l'usure, et notamment de résistance à l'abrasion, la résistance à la corrosion par les agents chimiques et aux hautes températures [22]. Notons aussi la présence de contraintes résiduelles dues à la présence d'éléments tels que l'Hydrogène

4. Applications

Les dépôts de chrome sont largement utilisés dans des domaines où leurs caractéristiques combinées d'adhérence, dureté, résistance à la corrosion et à l'usure sont uniques. Par exemple, dans le domaine de l'aéronautique, de l'aérospatiale, de l'électronique et de l'automobile. Son utilisation est largement répandue que ce soit pour les trains d'atterrissage ou les vérins de commande. Dans les moteurs pour les composants en rotation, l'intérieur des tubes d'armes, les relais électroniques, les pistons de freins, les segments de moteurs thermiques, les vérins hydrauliques..., cette liste étant non limitative. Le chromage décoratif, quoique davantage touché par les phénomènes de mode, en particulier dans le domaine de l'automobile (pare-chocs, enjoliveurs de roues ou décoration, phares...) et de l'ameublement (robinetterie, huisserie) est toujours utilisé et tend à retrouver une utilisation par la réhabilitation des standards anciens aux États-Unis (motos, automobiles)[5].

Chapitre III

OUTILS DE CARACTERISATION DES BAINS ET DU DEPOT DE CHROME

Ce chapitre a pour but de faire le point sur les connaissances acquises concernant les différents instruments pour contrôler le fonctionnement du bain électrolytique et caractériser le dépôt

1. Les propriétés de dépôt[23]

1.1. Pouvoir de répartition

Le pouvoir de répartition, pour un bain d'électrolyse, est l'aptitude à produire des dépôts uniforme sur une cathode. Nous savons qu'un dépôt électrolytique est plus épais aux endroits les plus rapprochés de l'anode et moins épais dans les parties en retrait. On essaie généralement d'obtenir le faible écart possible entre l'épaisseur maximale et l'épaisseur minimale, l'uniformité étant une qualité très importante.

1.2. Pouvoir couvrant

Le pouvoir couvrant, différent du pouvoir de répartition est la densité de courant minimale à partir de laquelle le dépôt commence à se former. Il traduit l'aptitude à couvrir le métal creux des pièces, c'est-à-dire même à des densités de courant voisines de zéro, donc c'est une caractéristique importante.

1.3. Pouvoir nivelant

Le pouvoir nivelant ou de microrépartition représente l'aptitude pour un bain à compenser les micro-inégalités. Un vrai nivelant est techniquement très important car il permet une réduction sensible des frais de polissage mécanique.

2. Mesure et évaluation des propriétés de dépôt [23]

Pour la mesure du pouvoir de répartition, diverses cellules ont été proposées :

2.1. Cellule de HARING et BLUM

La cellule de Haring et Blum est un récipient en matière plastique de 60cm de long et de 100cm² de section ; il contient deux cathode disposées de part et d'autre d'une anode constituée d'une tôle métallique voire figure 3.1.

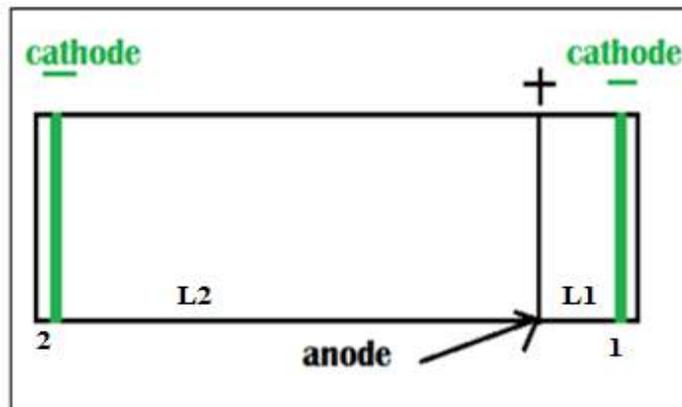


Figure 3.1 cellule de Haring et Blum

Le rapport des distances $k = \frac{L2}{L1}$, définit dans ce cas la répartition primaire. Le rapport des épaisseurs de métal déposé sur les cathodes aux positions 1 et 2 est : $M = \frac{m1}{m2}$

Le pouvoir de répartition a été défini par Haring et Blum comme étant : en pourcentage de la répartition du métal par rapport à la répartition primaire du courant

$$(\text{Pr}) = \frac{K-M}{K} \times 100 \text{ avec } k = 5$$

2.2. Cellule de HULL

C'est une cuve à section trapézoïdale dont le volume est de 267cm³ elle a été améliorée par Rousselot, la modification consiste en un encastrement du bord de l'éprouvette le plus proche de l'anode figure 3.2 dans l'épaisseur de la cuve de manière à éviter l'effet de pointe. Cette cellule modifiée présente un grand intérêt du fait que :

La répartition de courant est sensiblement indépendante de l'électrolyte utilisé ; cette répartition est une fonction logarithmique de la distance mesurée à partir du bord de forte densité de courant de la cathode ; équation de répartition est la suivante :

$$i = I (4.28 - 4.20 \log x) [23].$$

i : densité de courant cathodique A/dm²

I : intensité total en A

x : abscisse d'un point de la cathode

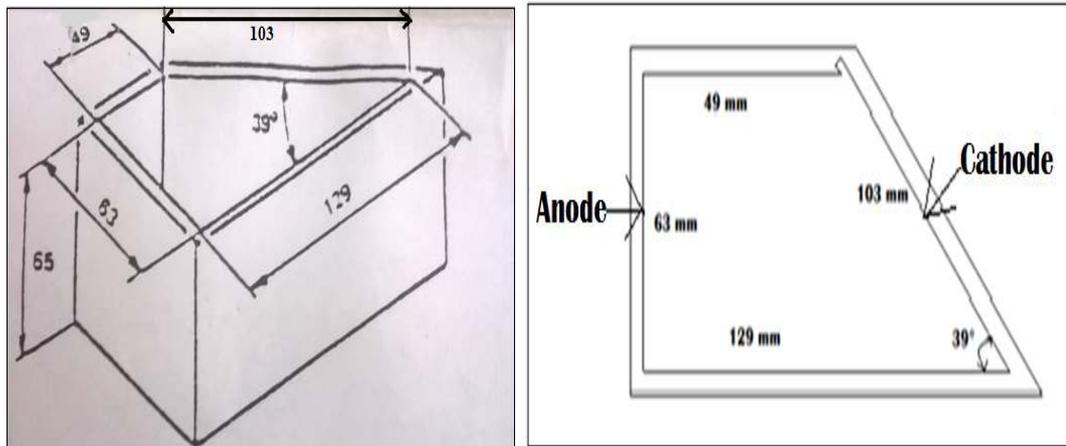


Figure 3.2 : cellule de Hull améliorée par Rousselot

2.3. Cellule de MOHLER

C'est une cellule rectangulaire munie d'un écran plastique entre les électrodes

Cet écran comporte :

Soit une fente centrale, qui permet de juger du pouvoir couvrant.

Soit trois fentes ménagées de telle sorte que la répartition soit linéaire.

Soit une fente ménagée le long de la paroi : répartition est alors logarithmique.

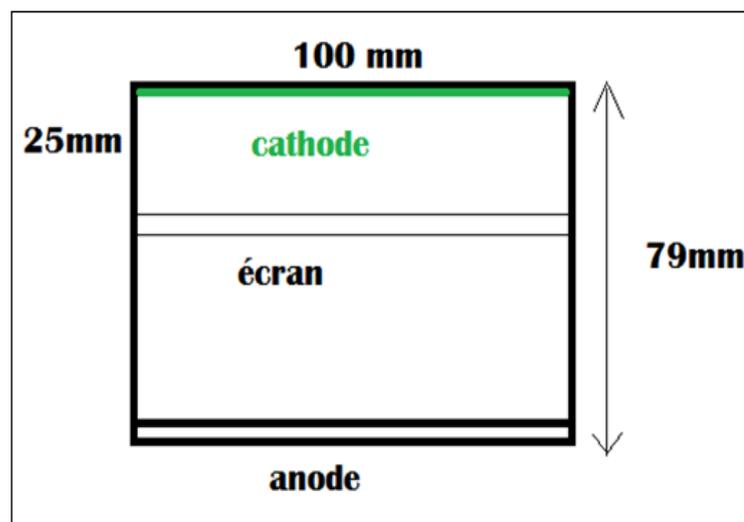


Figure 3.3 : cellule de Mohler

2.4. Cellule de BERTORELLE

Cette cellule triangulaire équilatérale a les dimensions suivantes cotées 172mm, hauteur 60mm. Elle a des enseignements identiques à ceux obtenus avec la cellule de Hull, mais elle permet en plus, grâce à l'utilisation des deux faces de l'éprouvette, de mieux reproduire ce qui se passe aux faibles densités de courant et déterminer le pouvoir couvrant.

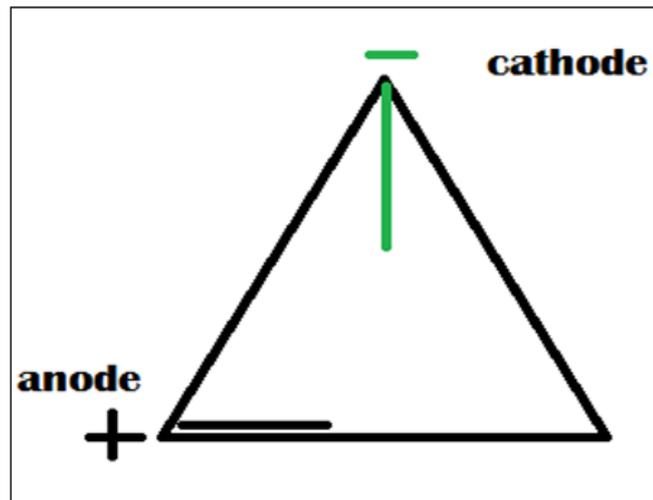


Figure 3.4 : cellule de Bertorelle

CHAPITRE IV

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le but ultime c'est d'étudier le pouvoir de pénétration du bain de chromage dur de l'atelier de la BCL. Pour effectuer cette étude on a choisi comme outils d'évaluation et de contrôle la cellule carrée et particulièrement la cellule de Hull.

1. Montage :

1.1. Cellule carré (électrodes parallèles) :

Avant d'utiliser la cellule de Hull, nous avons fait des tests avec la cellule carrée (électrodes parallèles) figure 4.1 pour définir les meilleures conditions opératoires dont la composition, la densité et la température, favorables à une meilleure qualité de dépôt.

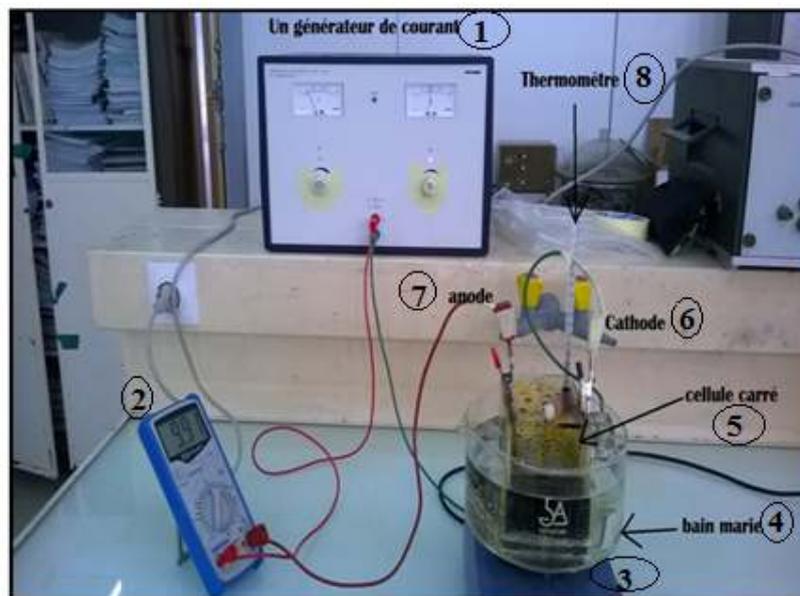


Figure 4.1 : Montage de placage de chrome

- 1) Un générateur de marque la PHYWE qui sert à redresser le courant alternatif en courant continu (30V-20A).
- 2) Un Ampèremètre (testeur de courant) sert à mesurer l'intensité du courant
- 3) Une plaque chauffante de marque la IKA pour chauffer la solution munie d'un agitateur magnétique afin homogénéiser la solution.
- 4) Un bain marie pour garder la température désirée et transmettre le flux de chaleur convenablement
- 5) cellule cubique de 100 mm de côté avec des électrodes placées en parallèle

- 6) la cathode est une pièce en acier (XC45 ou A33) connectée au pôle négatif de dimension 50mm x130mm avec une épaisseur de 0,8mm
- 7) l'anode en (plomb allié antimoine 7%) connectée au pôle positif de dimension 63mm x130mm avec une épaisseur de 3 mm
- 8) thermomètre fixé dans la cellule

1.2. Cellule de Hull :

La cellule est en polyvinyle de chlore (PVC) matériau inattaquable par les différents électrolytes de dimension (voire la figure 3.2)

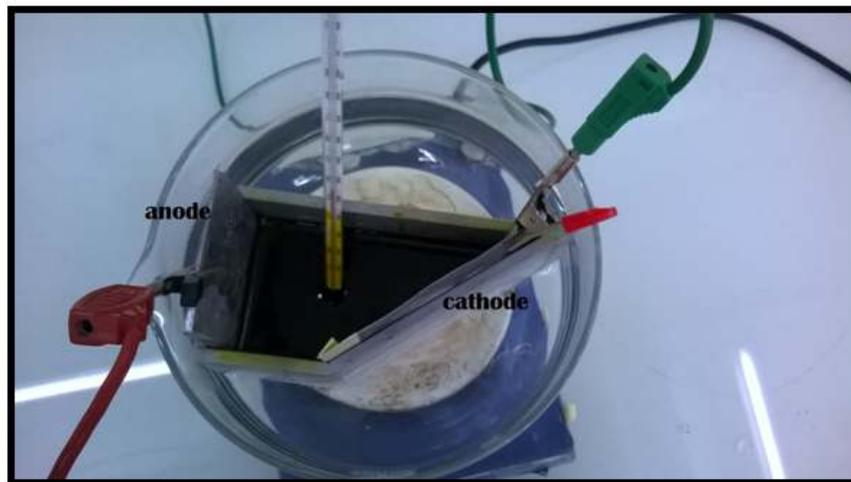


Figure 4.2 : cellule de Hull

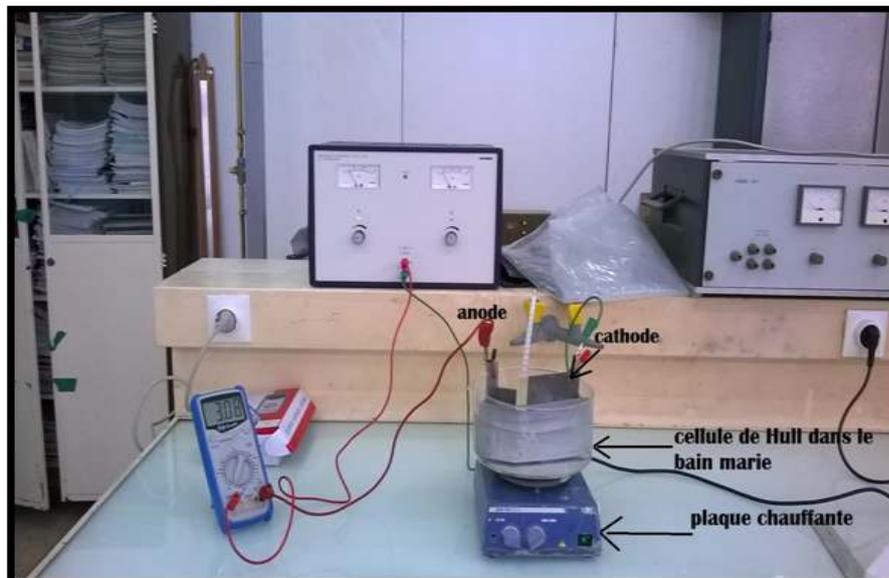


Figure 4.3 : Montage pour tester le pouvoir de pénétration à l'aide de la cellule de Hull

2. Le mode opératoire

2.1. Préparation de la surface

Les principales techniques de mise en œuvre pour la préparation d'une surface est comme les suivantes :

1. Décapage : avec acide sulfurique H_2SO_4 de 50%
2. Rinçage : avec l'eau distillé
3. Polissage mécanique : initialement avec un abrasimètre puis avec la brosse pour enlever tous les rayures par la pate diamanté
4. dégraissage : avec la soude + un détergent à température $70^\circ C$
5. Rinçage : avec l'eau distillée
6. Neutralisation : avec l'acide sulfurique H_2SO_4 de 10%
7. Rinçage : avec l'eau distillée

2.2. La cellule carrée :

Les essais ont été menés dans une cellule cubique de capacité de 120 cm^3 de solution. Les électrodes placées en parallèle, distantes de 8cm, la surface plongée est de 15cm^2 . La température est maintenue à la valeur choisie à l'aide d'un bain Marie. Le courant est imposé grâce à un générateur de courant continu, contrôlé par un ampèremètre.

Composition du bain :

Des solutions à base de CrO_3 (SISICAM fournisseur turque) et H_2SO_4 (Panreacde 95 -98%) et l'eau distillée, ont été préparées dans des fioles de 250mL dont les concentration en CrO_3 sont de 200g/L à 400g/L pour différents rapports $[H_2SO_4]/ [CrO_3]$ 0,5% ;1%, 1,5% et 2%.

Choix des paramètres opératoires :

Nous avons testé le dépôt obtenu avec différentes solutions préparées, dans l'intervalle de température de $[45-60^\circ C]$, et celui des différentes densités de courant $[20 - 60 \text{ A/dm}^2]$

2.2. La cellule de Hull

Les tests de la cellule de Hull ont été menés avec les conditions de la cellule carrée. La pièce constituant la cathode aux dimensions de 100 mm x 130mm et l'anode des dimensions de 65mm x 100mm.

Composition du bain :

On a choisi les concentrations qui ont permis d'obtenir une bonne qualité de dépôt (aspect brillant). La concentration de CrO_3 de $[400\text{g/L} - 350\text{g/L}]$, un rapport $[H_2SO_4]/ [CrO_3]$ de 0,5% à 1,5%. Et une concentration de CrO_3 de 300g/L d'un rapport de 1,5% et 200g/L d'un rapport 1%. Et de concentration de 250g/L et 400g/L d'un rapport de 2%.

Choix des paramètres opératoire : T $[55^\circ C - 60^\circ C]$ et densité de courant $[20 - 40\text{A/dm}^2]$

CHAPITRE V

RESULTATS ET INTERPRETATION

L'objectif de notre étude était d'étudier et d'estimer le pouvoir de pénétration du bain utilisé au niveau de la BCL. Ce bain est à base de chrome VI (CrO_3) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) travaillant dans des conditions fixes de densité de courant, de composition et de température. Néanmoins, l'évolution du fonctionnement de ce bain avec le temps, la diversité des géométries des pièces à chromer ont fait qu'il ait perdu, dans certaines situations, de son efficacité et sa bonne qualité de dépôt en particulier son pouvoir de pénétration.

La méthodologie proposée consiste à retrouver, dans un premier temps, les bonnes conditions de travail, les plus favorables à une situation de fonctionnement normal, c.à.d. dans le cas où l'on travaille avec une géométrie simple (plaques parallèles). Et dans un deuxième temps, en se basant sur ces essais préliminaires, nous essayons d'utiliser la cellule de Hull, outil très adapté, pour estimer le pouvoir de pénétration en fonction de paramètres opératoires (composition du bain, densité de courant et température), elle nous permettra ainsi d'atteindre l'optimum du fonctionnement de ce bain.

Nous avons alors procédé à un dépôt de chrome à partir d'une solution aqueuse de chrome hexavalent CrO_3 et acide sulfurique H_2SO_4 .

- ✓ La composition de CrO_3 varie entre (200 – 400g/L) et H_2SO_4 varie de (1g/L à 8 g/L)
- ✓ Les températures de chromage varient de 50 à 60°C et les densités de courant varient entre 20 et 60 A/dm².

1. Les résultats de la cellule carrée :

Le tableau 5.1 ci-dessous montre l'évolution de la qualité du dépôt en fonction des paramètres étudiés. Cette qualité est désignée par un dépôt soit brillant, semi-brillant, mat, laiteux ou granuleux, présence ou absence de dépôt.

Tableau 5.1 : les résultats de la cellule carrée (le R% : le rapport $[H_2SO_4]/[CrO_3]$ et le vert représente une bonne qualité de dépôt)

T (°C)		[50]			[55]			[60]		
R %	A/dm ² g/L	20	40	60	20	40	60	20	40	60
0.5	CrO ₃ : 200	Brillant * mat	brillant* mat	brillant laiteux gris de coté	brillant mat	brillant* granuleux mat	brillant* granuleux	brillant miroir non irisé	brillant* granuleux mat	brillant* granuleux
1	CrO ₃ : 200	brillant *	brillant * mat laiteux de coté	brillant laiteux gris de coté	brillant * * miroir irisé	brillant* mat	brillant mat	brillant* mat	Brillant*	brillant* gris mat de coté
1.5	CrO ₃ : 200	brillant * mat	brillant laiteux	laiteux gris de coté	Brillant *	brillant laiteux	brillant laiteux gris de coté	brillant*	brillant non irisé laiteux	brillant non irisé laiteux mat
2	CrO ₃ : 200	brillant * mat	brillant laiteux de coté	brillant* mat laiteux	Brillant *	brillant* miroir	brillant* gris de seul coté	brillant* mat de coté	Brillant* mat de coté	brillant* mat
0,5	CrO ₃ : 250	brillant * mat	brillant* mat	brillant laiteux gris de coté	Brillant * mat	brillant* mat	brillant* laiteux gris de coté	brillant*	brillant* mat	laiteux
1	CrO ₃ : 250	Semi brillant	brillant* granuleux	brillant granuleux	brillant*	brillant* granuleux	brillant* granuleux	brillant*	brillant* miroir granuleux	Brillant* granuleux
1.5	CrO ₃ : 250	brillant *	laiteux	laiteux	Brillant *peu irisé	laiteux miroir brillant et mat	laiteux brillant	brillant*	laiteux	brillant miroir non irisée mat de coté
2	CrO ₃ : 250	brillant *	brillant laiteux de coté	laiteux gris de coté	Brillant *	brillant*	brillant laiteux gris de coté	brillant* *	brillant** irisé miroir laiteux coté	Brillant mat laiteux de coté
0.5	CrO ₃ : 300	mat	laiteux	brillant - gris laiteux de coté	brillant non miroir mat	brillant mat	laiteux gris de coté	Semi brillant	brillant* irisée	brillant - non miroir
1	CrO ₃ : 300	brillant laiteux mat	brillant laiteux gris de coté	brillant* laiteux gris de coté	Mat laiteux	brillant* mat laiteux	brillant* miroir	brillant mat	brillant laiteux de coté	brillant* miroir
1.5	CrO ₃ : 300	brillant miroir	brillant laiteux gris de coté	brillant laiteux gris coté	Brillant *	Brillant* gris laiteux de seul coté	brillant* gris mat de coté	brillant*	brillant*	brillant*
2	CrO ₃ : 300	brillant * miroir	brillant* mat	brillant	brillant miroir	brillant* miroir	brillant* miroir irisé	brillant* miroir	brillant* miroir irisé	brillant*
0.5	CrO ₃ : 350	brillant * peu mat	brillant* miroir peu mat	laiteux gris de coté	Brillant *	brillant* peu mat	brillant* peu mat	brillant peu mat	brillant * peu mat	brillant* miroir peu mat
1%	CrO ₃ : 350	Semi brillant	Semi brillant	brillant - gris laiteux	Brillant *	brillant* irisé miroir	brillant*	brillant*	brillant* miroir irisé	brillant* peu mat

				coté						
1.5%	CrO₃ : 350	brillant * peu mat	laiteux	Laiteux	brillant	brillant* miroir peu mat	brillant* mat	brillant*	brillant* irise	brillant laiteux de coté
2%	CrO₃ : 350	mat laiteux	Mat laiteux de coté	Mat laiteux gris de coté	brillant	brillant*	brillant *	brillant*	brillant*	brillant*
0.5%	CrO₃ : 400	brillant *	Semi brillant	laiteux gris de coté	Brillant *	brillant*	brillant*	Semi brillant	brillant	brillant brulé mat
1%	CrO₃ : 400	Semi brillant	brillant laiteux grisâtre de coté	grisâtre gris de coté	Brillant *	brillant* miroir irisé peu mat	brillant* mat	brillant* non irisé miroir	brillant* non irisé	brillant mat
1.5%	CrO₃ : 400	brillant * miroir	brillant* peu mat	brillant* laiteux de coté	Brillant * non irisé	brillant* non irisé	brillant* peu mat	brillant*	brillant** miroir	brillant* miroir peu laiteux de coté
2%	CrO₃ : 400	brillant *	brillant*	brillant* laiteux gris de coté	Brillant *	Brillant** miroir	brillant	brillant*	brillant *	brillant*
9.9%	CrO₃ : 200	pas de dépôt	brillant **	brillant** grisâtre de coté	pas dépôt	brillant** irisé*	brillant** irisé	pas de dépôt	brillant*	brillant* mat

Discussion :

Pour une bonne qualité de dépôt du chrome (aspect brillant) la concentration doit comprise entre 200g/L et 400g/L pour une température de 50 à 60 °C de rapport comprise de 0.5% à 2% pour une densité de courant de 20 A/dm².

Egalement pour les mêmes rapports et une densité de courant de 20A/dm² à 60A/dm² et une température comprise entre 55 et 60°C de concentration de 300g/L à 400g/L on a une bonne qualité de dépôt.

Il ressort de l'analyse de ce tableau les constatations suivantes :

- Une bonne qualité de dépôt est obtenu avec une densité de courant de 20 A/dm² quelques soient la composition et la température.
- Pour des concentrations de 300 à 400 g/L, et une température de 55 à 60°C, en général, la qualité de dépôt est acceptable quelque soit la densité de courant.
- Il est préférable que dans les situations précédentes que le rapport $\frac{(H_2SO_4)}{(CrO_3)}$ soit égal ou supérieur à 1%.

2. Les résultats de la cellule de Hull :

La cellule de Hull, par son principe permet d'étudier et d'estimer le pouvoir de pénétration en fonction des paramètres opératoires. Grâce à la position inclinée de la cathode par rapport à l'anode il est possible de saisir les densités de courant favorables à une qualité remarquable de dépôt pour une composition et une température fixes. Pour cela, nous avons choisi les conditions obtenues dans l'étude préliminaire précédente, concentration de CrO_3 (300 ; 350 ; 400 g/L), rapport (0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2), la température de 55°C et l'intensité de courant appliquée est de 20 A.

Le pouvoir de pénétration, pour un essai donné, se traduit par la capacité de notre bain à couvrir le maximum de la surface de la cathode dans des conditions opératoires données d'une part et d'atteindre une qualité acceptable (brillance) dans une large gamme de densité de courant d'autre part.

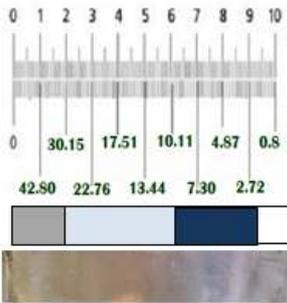
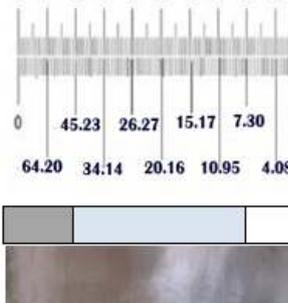
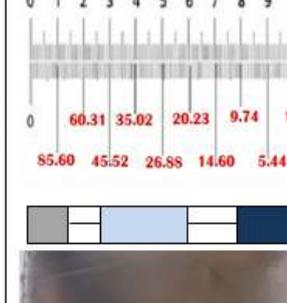
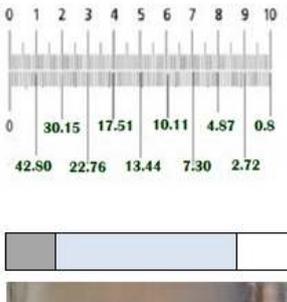
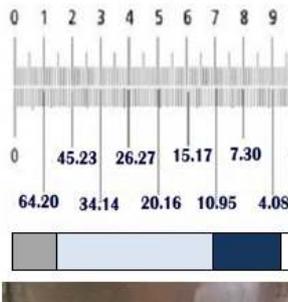
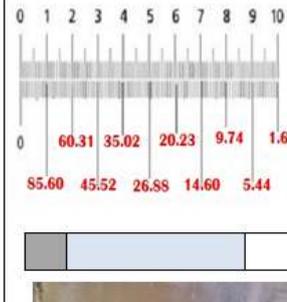
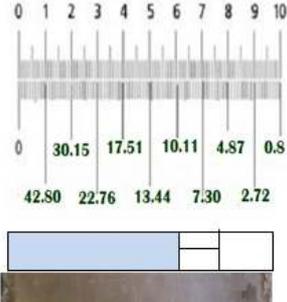
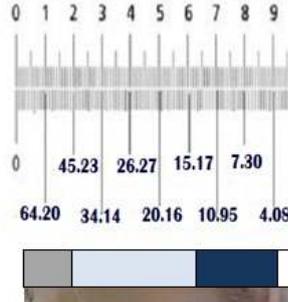
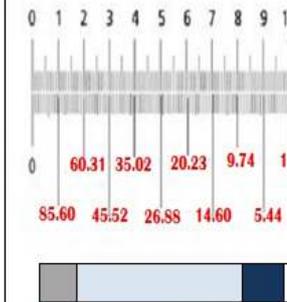
Discussion :

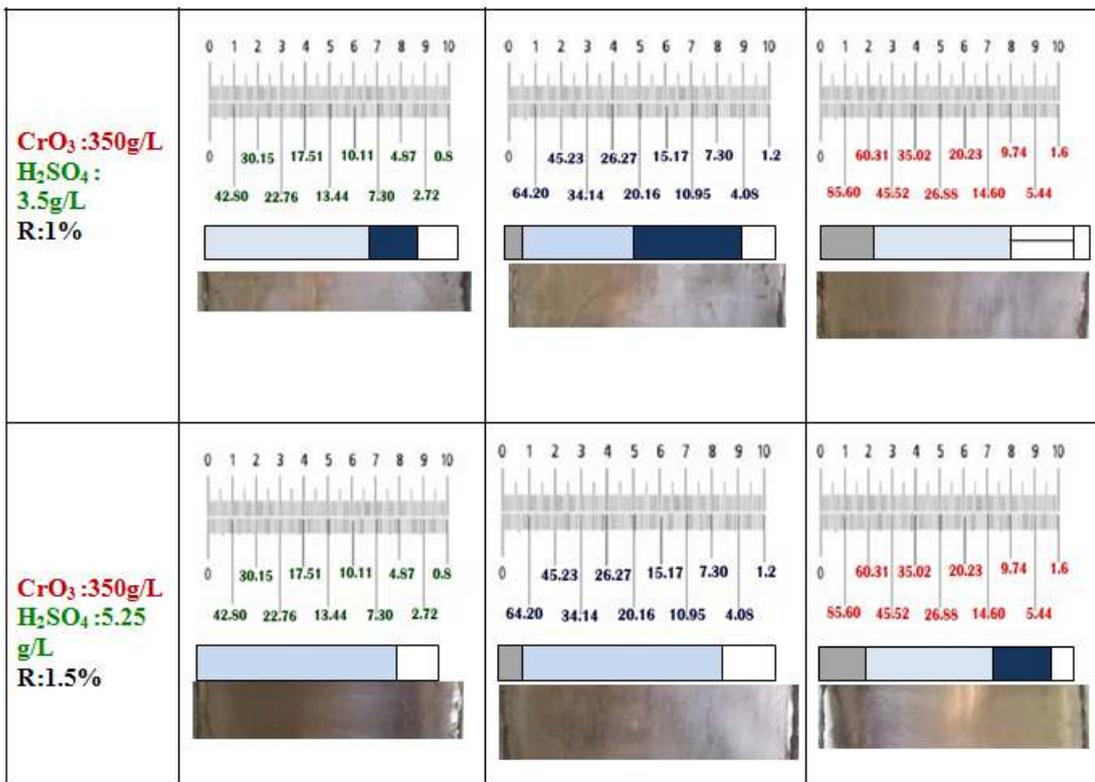
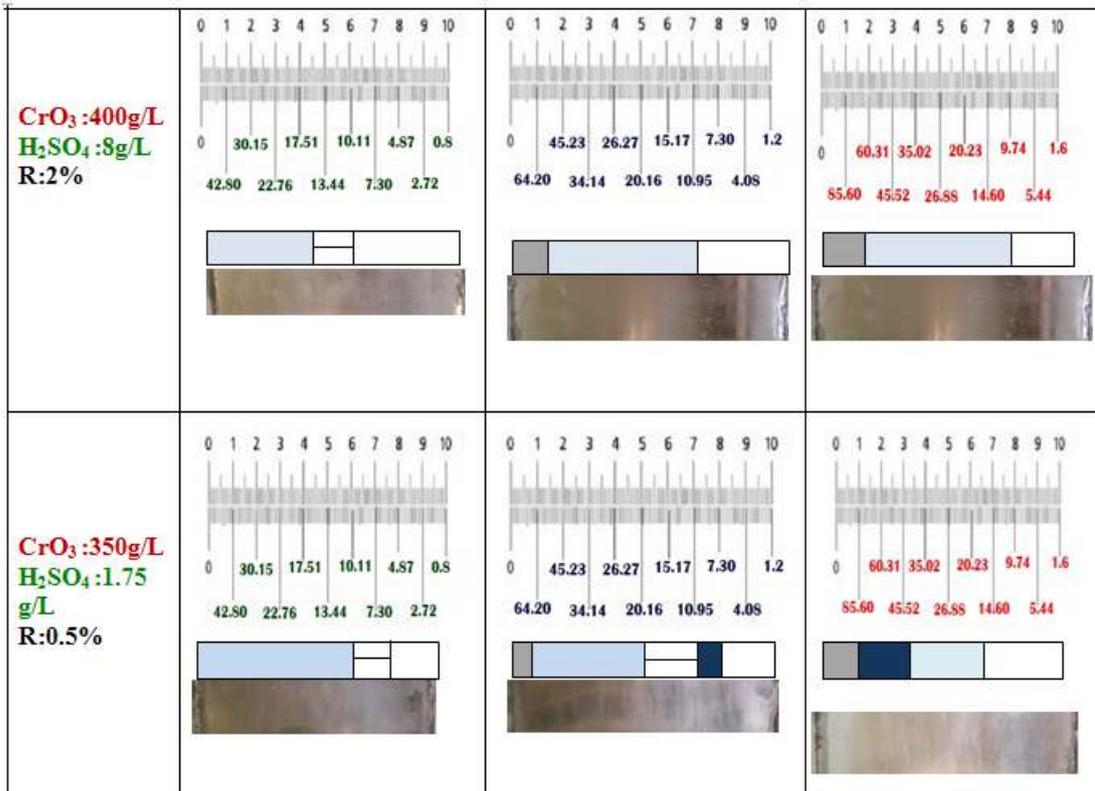
L'examen des résultats du test de la cellule de Hull révèle les remarques suivantes :

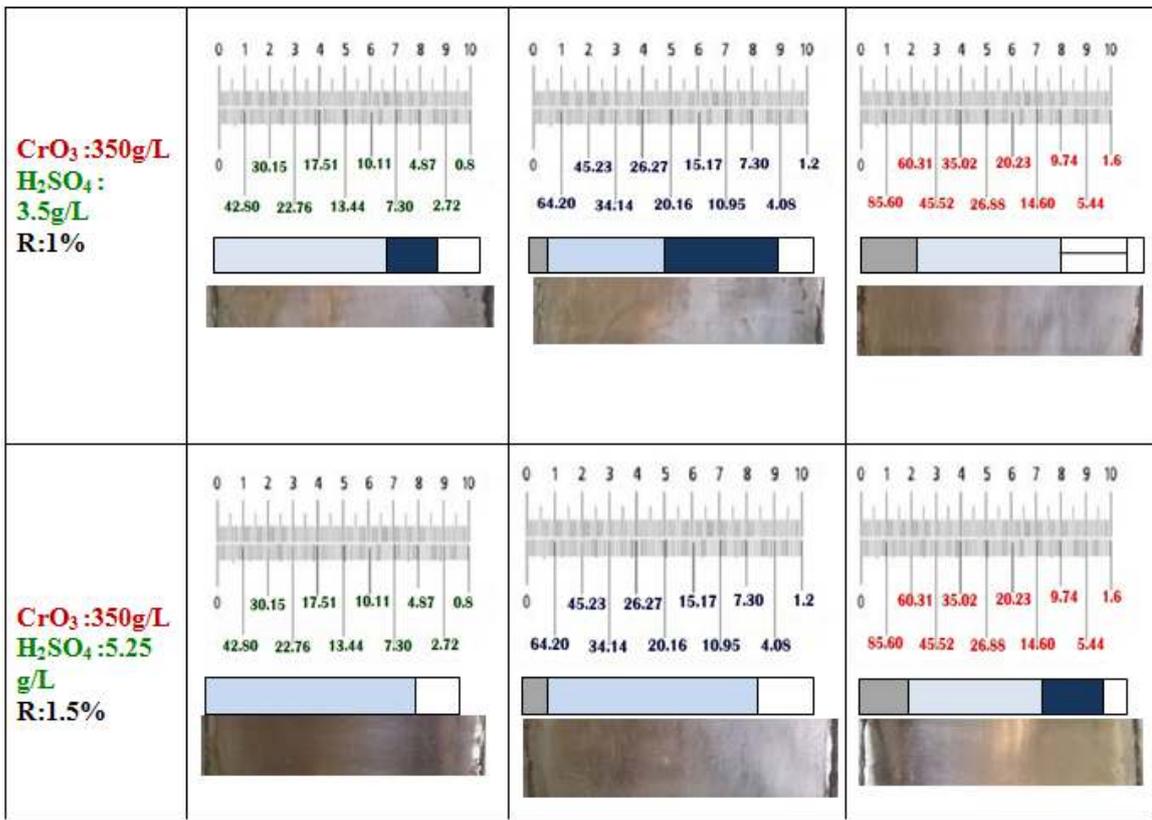
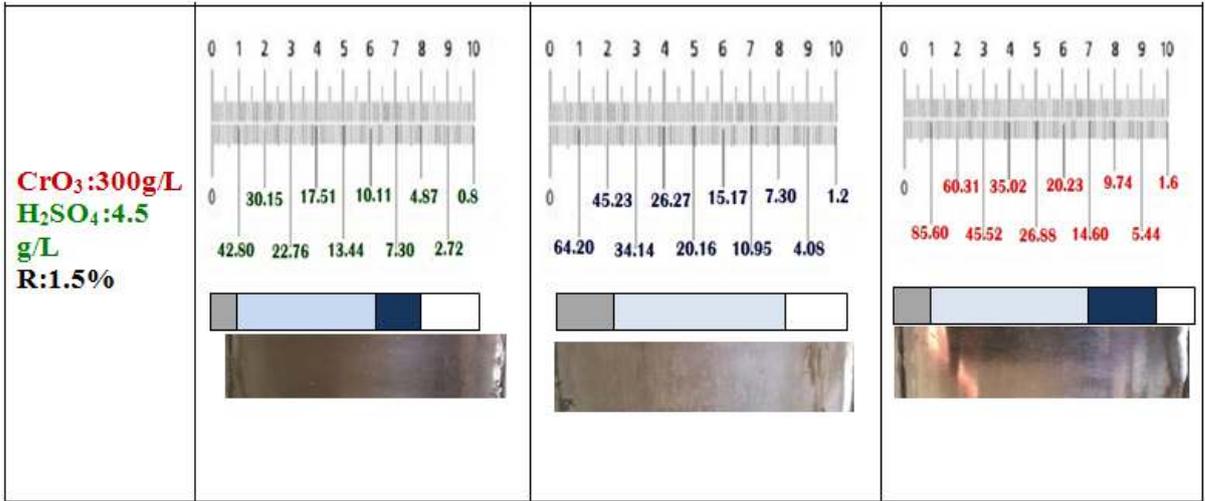
- Les concentrations de 350 et 400 g/L de CrO_3 , rapport 1,5% donne des dépôts de qualité excellente et un pouvoir de pénétration maximum de 85%.
- Pour des concentrations de 300 à 350 g/L et un rapport plus faible, inférieur à 1,5% la qualité est bonne et le pouvoir de pénétration est acceptable.
- Pour des rapports supérieurs à 1,5%, quelque soit la concentration la qualité de dépôt (aspect) est excellente et une pénétration beaucoup moindre.

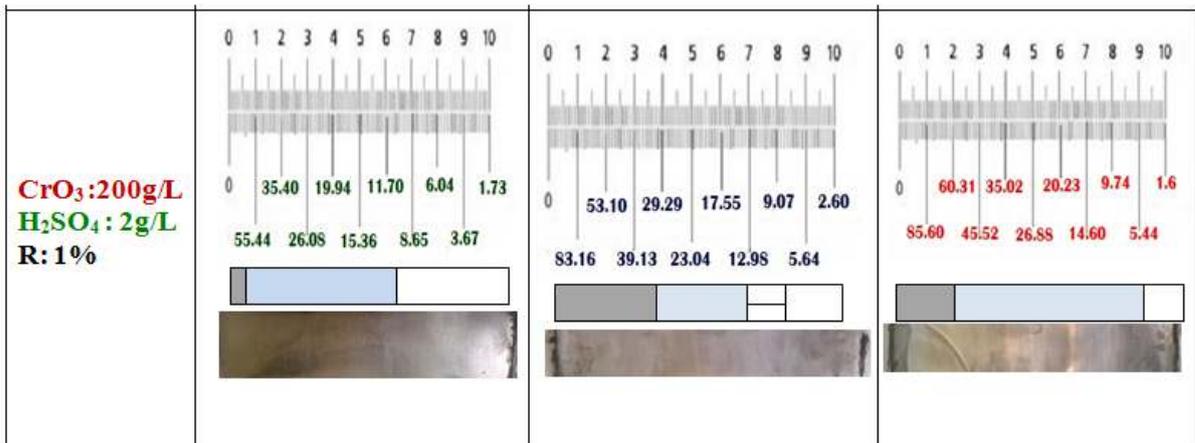
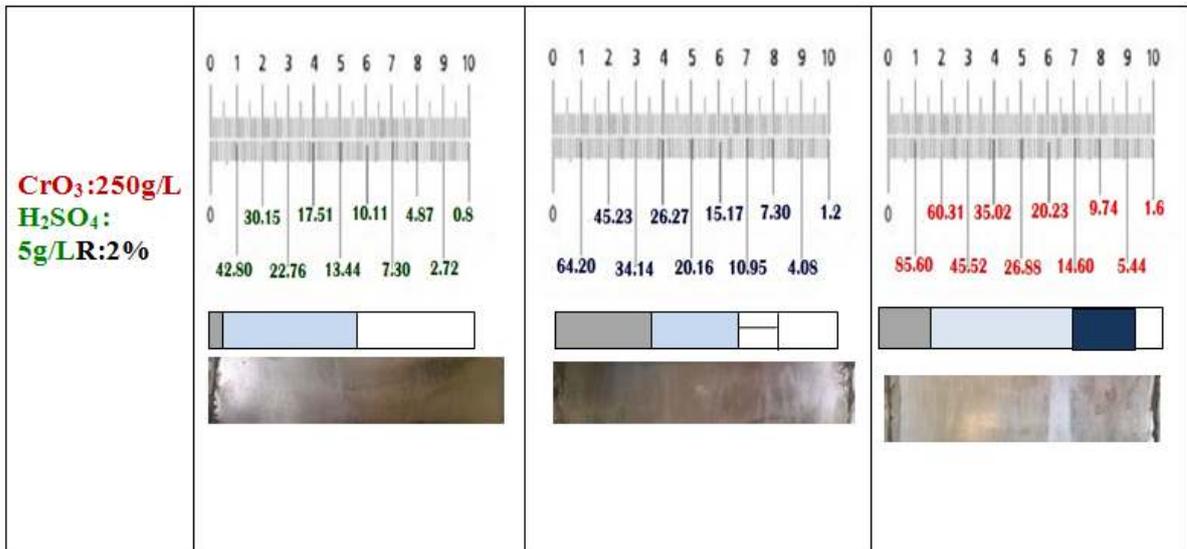
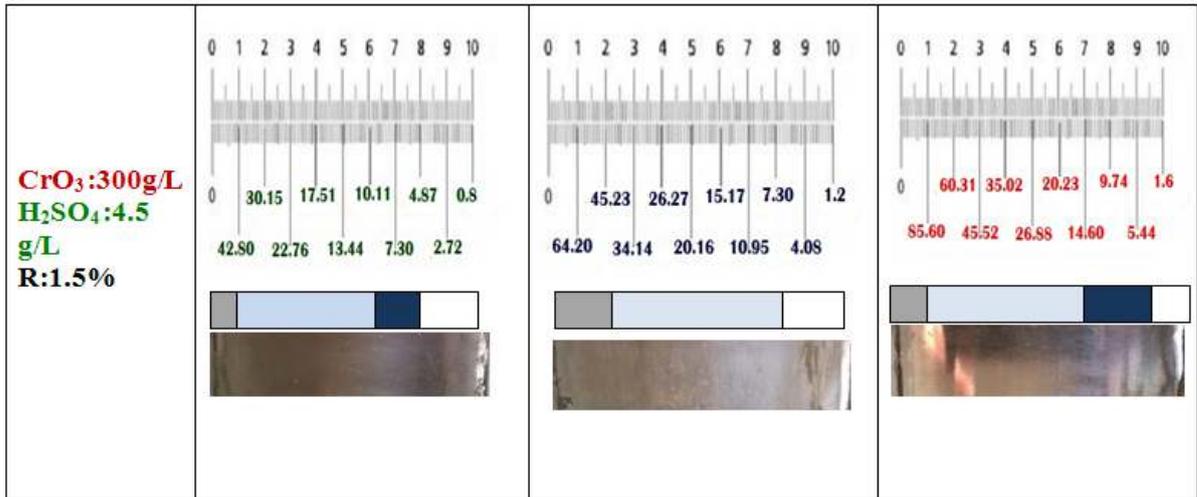
Enfin, ces résultats nous permettent de localiser les plages de valeurs de nos paramètres opératoires favorables une qualité de dépôt satisfaisante et un pouvoir de répartition acceptable. Il s'avère, à l'analyse de ces résultats, que pour améliorer l'efficacité de notre traitement de travailler dans les conditions suggérées suivantes : densité de courant 20-40 A/dm^2 , température 55°C et composition 350-400 g/L avec un rapport $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CrO}_3$ de 1,5%.

Tableau 5.2 : les résultats de la cellule de Hull

Emplois de la cellule de Hull pour étude de pénétration d'un bain de chromage dur						
Légende conventionnelle						
	Brillant	Semi brillant	Mate	Pas de dépôt	Laiteux	
Intensité (A)	10	15	20			
<p>CrO₃ : 400g/L H₂SO₄ : 2 g/L R:0.5%</p>						
	<p>CrO₃ : 400g/L H₂SO₄ : 4g/L R:1%</p>					
		<p>CrO₃ : 400g/L H₂SO₄ : 6g/L R:1.5%</p>				







CONCLUSION

La réalisation de dépôts de chrome par voie électrolytique est techniquement bien maîtrisée depuis qu'il a été prouvé que l'ajout d'un catalyseur était indispensable pour obtenir, de façon reproductible, des dépôts de chrome adhérents, présentant de bonnes caractéristiques mécaniques et chimiques.

Notre objectif était d'étudier et d'évaluer le pouvoir de pénétration du bain de la BCL d'une part et d'essayer de trouver les conditions optimales pour atteindre la qualité et la pénétration requises. Pour cela nous avons procédé de manière à faire le point sur la situation du bain à travers l'examen dans la cellule à électrodes parallèles et ensuite chercher les conditions optimales de fonctionnement par l'outil de la cellule de Hull ensuite nous avons fait varier les intensités de courant entre 20 et 10 A dans la cellule de Hull afin de confirmer l'évolution de pouvoir de pénétration de dépôt du chrome.

Pour l'essentiel, nous avons montré que les meilleures conditions d'obtention d'un dépôt acceptable de qualité satisfaisante sont les suivantes :

Température de 50°C à 60°C avec densité de courant 20A/dm² à 40 A/dm² à partir d'une solution aqueuse de chrome hexavalent composée de teneur de [350g/L – 400g/L] d'un rapport [H₂SO₄]/[CrO₃] de 1.5% on peut obtenir un excellent pouvoir de pénétration sur l'acier.

PERSPECTIVES DU CHROMAGE

Dans ce domaine, toutes les perspectives sont ouvertes. Depuis de nombreuses années, des efforts de recherche sont effectués pour trouver des substituts à ce revêtement de surface, aucun procédé n'est à l'heure actuelle susceptible, à court terme, de remplacer le chromage dur. Nous reprendrons la comparaison faite par Michael Murphy, éditeur en chef de la revue bien connue Metal Finishing, qui dans un éditorial récent (1995), comparant le chromage dur à un joueur de rugby de classe exceptionnelle, atteint par l'âge de la retraite, ne trouve pas de remplaçant mais plutôt un certain nombre de joueurs faisant aussi bien (voire mieux) dans certains domaines, cependant aucun d'eux n'étant susceptible de le remplacer [5]. Cette image pourrait bien s'appliquer au chromage...

Malgré de nombreux efforts réalisés pour trouver les meilleures conditions de fonctionnement pour assurer un meilleur pouvoir de répartition et une bonne qualité de dépôt (aspect brillant), il est indispensable de rajouter un catalyseur minéral ou organique pour atteindre un pouvoir de pénétration de 100%.

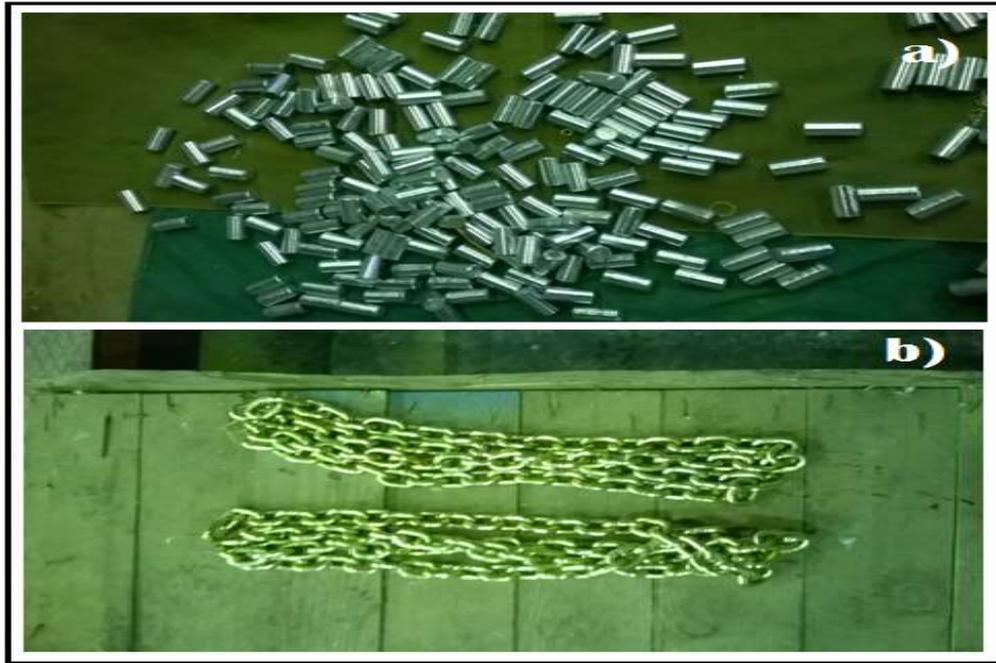
Les Annexes



Brosses électriques, b) : Polissages mécanique



Pièce chromée (chromage décoratif)



a) pièces chromatées (blanc bleuté), b) chaînes chromatées (jaune irisé)



Bain de chromage dur à la BCL

les résultats de la cellule carrée (le R% : le rapport $[H_2SO_4]/[CrO_3]$ et le vert représente une bonne qualité de dépôt)

T (°C)		[50]		[55]		[60]	
R %	A/dm ² g/L	30	50	30	50	30	50
0.5	CrO ₃ : 200	Brillant	brillant* mat	brillant	brillant* granuleux mat	brillant miroir non irisé	brillant* granuleux mat
1	CrO ₃ : 200	brillant *	brillant * mat laiteux de coté	brillant * * miroir irisé	brillant* mat	brillant* mat	Brillant*
1.5	CrO ₃ : 200	brillant* mat	brillant laiteux	Brillant*	brillant laiteux	brillant*	brillant non irisé laiteux
2	CrO ₃ : 200	brillant* mat	brillant laiteux de coté	Brillant*	brillant* miroir	brillant* mat de coté	Brillant* mat de coté
0,5	CrO ₃ : 250	brillant* mat	brillant* mat	Brillant* mat	brillant* mat	brillant*	brillant* mat
1	CrO ₃ : 250	Semi brillant	brillant* granuleux	brillant*	brillant* granuleux	brillant*	brillant* miroir granuleux
1.5	CrO ₃ : 250	brillant*	laiteux	Brillant*peu irisé	laiteux miroir brillant et mat	brillant*	laiteux
2	CrO ₃ : 250	brillant*	brillant laiteux d	Brillant*	brillant*	brillant**	brillant** irisé miroir laiteux coté
0.5	CrO ₃ : 300	mat	laiteux	brillant non miroir mat	brillant mat	Semi brillant	brillant* irisée
1	CrO ₃ : 300	brillant laiteux	brillant laiteux	Mat laiteux	brillant* mat laiteux	brillant mat	brillant laiteux de coté
1.5	CrO ₃ : 300	brillant miroir	brillant laiteux	Brillant*	Brillant* gris	brillant*	brillant*
2	CrO ₃ : 300	brillant* miroir	brillant*	brillant miroir	brillant* miroir	brillant* miroir	brillant* miroir irisé
0.5	CrO ₃ : 350	brillant * peu mat	brillant* miroir peu mat	Brillant*	brillant* peu mat	brillant peu mat	brillant * peu mat
1%	CrO ₃ : 350	Semi brillant	Semi brillant	Brillant*	brillant* irisé miroir	brillant*	brillant* miroir irisé
1.5%	CrO ₃ : 350	brillant * peu mat	laiteux	brillant	brillant* miroir	brillant*	brillant* irise
2%	CrO ₃ : 350	mat laiteux	Mat laiteux de coté	brillant	brillant*	brillant*	brillant*
0.5%	CrO ₃ : 400	brillant *	Semi brillant	Brillant*	brillant*	Semi brillant	brillant
1%	CrO ₃ : 400	Semi brillant	brillant laiteux grisâtre de coté	Brillant*	brillant* miroir irisé peu mat	brillant* non irisé miroir	brillant* non irisé
1.5%	CrO ₃ : 400	Brillant* miroir	brillant* peu mat	Brillant* non irisé	brillant* non irisé	brillant*	brillant** miroir

2%	CrO₃ : 400	brillant*	Brillant*	Brillant*	Brillant** miroir	brillant*	brillant *
9.9%	CrO₃ : 200	Brillant	Brillant **	Brillant	brillant** irisé*	pas de dépôt	brillant*

T (°C)		[35]			[40]			[65]		
R %	A/dm ² g/L	20	40	60	20	40	60	20	40	60
0.5	CrO₃ : 200	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1	CrO₃ : 200	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5	CrO₃ : 200	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
2	CrO₃ : 200	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
0,5	CrO₃ : 250	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1	CrO₃ : 250	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5	CrO₃ : 250	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris Granuleux	Laiteux gris granuleux
2	CrO₃ : 250	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
0.5	CrO₃ : 300	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1	CrO₃ : 300	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5	CrO₃ : 300	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
2	CrO₃ : 300	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
0.5	CrO₃ : 350	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1%	CrO₃ : 350	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5%	CrO₃ : 350	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
2%	CrO₃ : 350	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
0.5%	CrO₃ : 400	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris

1%	CrO₃ : 400	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5%	CrO₃ : 400	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
2%	CrO₃ : 400	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris
9.9%	CrO₃ : 200	Gris	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris	Laiteux gris

T (°C)		[35]		[40]		[65]	
R %	A/dm ² g/L	30	50	30	50	30	50
0.5	CrO₃ : 200	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1	CrO₃ : 200	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5	CrO₃ : 200	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
2	CrO₃ : 200	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
0,5	CrO₃ : 250	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1	CrO₃ : 250	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5	CrO₃ : 250	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris Granuleux
2	CrO₃ : 250	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
0.5	CrO₃ : 300	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1	CrO₃ : 300	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5	CrO₃ : 300	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
2	CrO₃ : 300	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
0.5	CrO₃ : 350	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1%	CrO₃ : 350	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris

1.5%	CrO₃ : 350	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
2%	CrO₃ : 350	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
0.5%	CrO₃ : 400	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1%	CrO₃ : 400	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
1.5%	CrO₃ : 400	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
2%	CrO₃ : 400	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris
9.9%	CrO₃ : 200	Gris	Gris	mat et gris	mat et gris	Laiteux gris	Laiteux gris

REFERENCES

- [1] document de la base centrale logistique 1975-1976.
- [2] J. Amiel, "Nouveau traité de chimie minérale", Dirigé par P. Pascal, Masson éditeurs, Paris, (1959), p33-40.
- [3] A.H. Sully, "Metallurgy of the rarer metals -1: Chromium", Dirigé par H. M.Finniston, Butterworths Scientific Publications, Londres, (1954).
- [4] G.J. Sargent, "Electrolytic chromium", Transactions of the American Electrochemical Society, 37,(1920) , p479-497
- [5] P. Benaben, "Chromage", Techniques de l'Ingénieur, M1615.
- [6] J.K.Dennis et T.E.Such, "Nickel and chromium plating", Butterworth & Co. (publ.) Ltd, London, England, (1980).
- [7] J. Bigot, G. Chaudron, "Monographies sur les métaux de haute purté", dirigé par G. Chaudron, Masson, Paris, (1977), p 525 -547.
- [8] M. Morinaga, T. Nambu, J. Fukumori, M. Kato, T. Sakaki, Y. Matsumoto, Y. Torisaka et M. Horihata, "Effect of surface imperfections on the ductility of pure chromium", Journal of materials Science, 30, 1995, p1105-1110.
- [9] Metals Reference Book, V° 3, dirigé par J.Smithells, édité par Butterworths, Londres, 1967, p708.
- [10] J. Smithells, Metals Reference Book, édité par Butterworths,Londres, 3 (1967) p708.
- [11] T.P.Moffat et RM. Latanision, "An electrochemical and X-Ray photoelectron spectroscopy study of the passive state of chromium", Journal of the Electrochemical Society 139, (1992), p1869-1879.
- [12] P. Morisset, "Chromage dur et décoratif", édité par le CETIM, (1982).
- [13] J.P. Hoare, "An electrochemical mystery story : a scientific approach to chromium" Plating and Surface Finishing, septembre (1989), p46-52.
- [14] L. Lacourcelle, "Traité de galvanotechnique", édité par le CETIM, (1982).
- [15] J. Li Fang, N. Junwu et Z. Wen Wang, " XPS and AES studies on the activation effect of halides on chromium electrodeposition in chromic acid bath " Intefinish, 92 p313-319.
- [16] J. Lin-Cal et D. Pletcher, " The electrochemical study of a chromium plating bath 1 Reactions leading to solution-free species ", Journal of Applied Electrochemistry, 13, (1983), p 235-243.

- [17] J. Lin-Cal et D. PLETCHER, "The electrochemical study of a chromium plating bath 2. Chromium metal and surface film formation", *Journal of Applied Electrochemistry*, 13, (1983) p 245- 252.
- [18] N.V. Mandish, "Chemistry and theory of chromium deposition: Part 1 – theory of deposition", *Plating and Surface Finishing*, (mai 1997) p108-115.
- [19] N.V. Mandish, "Chemistry and theory of chromium deposition: Part 2 - theory of deposition", *Plating and Surface Finishing*, (juin 1997), p 97-101.
- [20] D.Smart, T.E. Such et S.J. Wake, "Met. Finish", *Trans. Inst*, 61, (1983), p105.
- [21] J.P. Hoare, "A voltametric study of the reduction of chromic acid on bright platinum", *Journal of the Electrochemical Society*, 130, (1983), p1475-1479.
- [22] F. Ogburn, A. Brenner, "Expériences sur les Dépôts Electrolytiques de Chrome à Partir du Chrome Radioactif", *J. Electrochem. Scx. USA*, (Décembre 1949).
- [23] R. H. Rousselot, "Repartition du potentiel et du courant dans les électrolytes ", *dunod paris* (1959).

