

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Batna

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Mécanique

Mémoire

Présenté pour l'Obtention du Diplôme de Magistère

Spécialité : Mécanique

Option : Sciences des Matériaux

Par

GHILANI Laala

Ingénieur d'Etat en Construction Mécanique

Thème

**TENUE A LA CORROSION D'UN DEPÔT
DE CHROME ELECTROLYTIQUE SUR
UN SUBSTRAT EN ACIER XC45**

Soutenu le : Janvier 2008,

Devant le jury d'examen composé de :

- | | | | |
|-------------------|-----------------------|----------------------|------------|
| ○ Dr. A. MIHI | Maître de conférences | Université de Batna | Président |
| ○ Dr. A. ABBASSI | Maître de conférences | Université de Batna | Rapporteur |
| ○ Dr. M. BRIOUA | Maître de conférences | Université de Batna | Examineur |
| ○ Dr. H. BENTEMAM | Chargé de cours | Université de Biskra | Examineur |

REMERCIEMENTS

C'est un grand plaisir d'exprimer ma gratitude à mon encadreur, Docteur A. ABBASSI 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 et humain. Je suis très reconnaissant de sa méthode attentive et de ses qualités qui m'ont été d'un grand soutien ;

Au docteur A .MIHI, maître de conférences à l'université de Batna d'avoir accepté de présider le jury d'examen;

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

J'adresse aussi toute ma gratitude au Doc.M.BRIOUA, maître de conférences à l'université de Batna pour son aide et ses conseils judicieux;

A tous les enseignants du département de mécanique, particulièrement aux docteurs BENBOUTA., MAZOUZ, BENMOUHAMMED et OUTTAS;

Mes remerciements et ma grande gratitude s'adressent particulièrement à Mr BENAOUF Moussa, technicien au laboratoire de corrosion du département de mécanique;

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

Sans oublier mes amis et collègues de l'ECMK/5^{ème} RM.

Ghilani.L.

DEDICACES

A

- *La mémoire de ma mère ;*
- *Mon père ;*
- *Ma petite famille ;*
- *Mon oncle Tahar ;*
- *Mes cousins et mes cousines en particulier : Docteur Amor, Hafida, Nadia, Zina, Dalal, Yazid, Kamel, Ferhat, Noureddine et Sebti;*
- *Allouani, Rachid, Fethi et Mounir ;*
- *Mes collègues de l'entreprise de l'E.C.M.Khenchela/5°RM;*

Je dédie ce modeste travail.

GHILANI.L.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I	
Généralités et moyens de protection contre la corrosion	
I.1.Introduction	4
I.2.Origines des différents types de corrosion	5
I.3.Corrosion métallique	6
I.3.1.Réactions fondamentales de la corrosion métallique	6
I.3.2.Condition thermodynamique de la corrosion	8
I.4.Théorie électrochimique	9
I.4.1.Corrosion électrochimique	9
I.4.2.Mécanisme de la corrosion électrochimique	10
I.4.3.Base d'une cellule électrochimique.....	10
I.5.Interface électrode – électrolyte.....	11
1.5.1.Double couche électrique	11
1.5.1.1.Distribution des charges	11
1.5.1.2.Description de la double couche	12
1.5.2. Notion de potentiel.....	13
I.5.2.1.Potentiel d'équilibre électrochimique	14
I.5.2.1.1.Loi de Nernst	14
I.5.3. Réaction électrochimique	17
I.5.3.1.Aspect qualitatif	18
I.5.3.2.Aspect quantitatif	19
I.5.3.2.1.Loi de Faraday.....	19
1.5.4. Mesure des potentiels standards	19
1.5.4.1.Électrodes de référence	21
1.6. Diagramme de Pourbaix (tension – pH)	23
1.7. Passivité des métaux	25
1.8. Protection contre la corrosion.	27
1.8.1. Mesures préventives.....	27
1.8.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux	27
1.8.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces.....	27
1.8.1.2.1. Corrosion en zone humide.	27
1.8.1.2.2. Corrosion galvanique.....	28
1.8.1.2.3. Corrosion –érosion et corrosion – cavitation.....	29
1.8.1.2.4. Corrosion sous contrainte	29
1.8.2. Moyens de protection	29
1.8.2.1. Protection par revêtements (passive).....	30
1.8.2.1.1 Revêtements métalliques.....	30
1.8.2.1.2. Revêtements non métalliques.....	34
1.8.2.2. Protection électrochimique	37
1.8.2.2.1. La protection cathodique.....	37
1.8.2.2.2.La protection anodique	39
1.8.2.3. Protection par inhibiteurs de corrosion	40
1.8.2.3.1. Classement des inhibiteurs	40
1.8.2.3.2 Utilisations industrielles courantes.....	41
1.9. Dépôt électrolytique.....	42
I.9.1.Introduction	42
I.9.2.Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques	43
I.9.2.1.Le transport de masse	43
I.9.2.1.1.Migration ionique.....	44
I.9.2.1.2.Convection.....	44

I.9.2.1.3. Diffusion.....	44
I.9.2.2. Transfert de charges et intégration au réseau cristallin	44
I.9.2.2.1. Anciennes théories	44
I.9.2.2.2. Théories actuelles.....	44
I.9.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique	45
I.9.3.1. Densité de courant J.....	45
I.9.3.2. Quantité d'électricité	45
I.9.3.3. Tension d'électrolyse	46
I.9.3.4. Durée de l'électrolyse.....	47
I.9.3.5. Vitesse de dépôt	47
I.9.3.6. Température	48
I.9.3.7. pH du bain	48
I.9.3.8. Agitation de l'électrolyse	49
I.9.3.9. Volume d'électrolyte nécessaire (concentration).....	49
I.9.3.10. Nature de l'électrolyte	49
I.9.4. Etat de brillant des revêtements	49
I.9.5. Propriétés mécaniques de dépôt	50
I.9.5.1. Ductilité	50
I.9.5.2. Tensions internes.....	50
I.9.5.3. Dureté.....	50
I.9.5.4. Adhérence.....	50
I.9.6. Contrôle des revêtements	51
I.9.6.1. Adhérence	51
I.9.6.2. Épaisseur	51
I.9.6.2.1. Méthodes destructives	51
I.9.6.2.1.1. Aspect micrographique	51
I.9.6.2.1.2. Dissolution anodique	51
I.9.6.2.2. Méthodes non destructives.....	53
I.9.6.2.2.1. Pesée	53
I.9.6.2.2.2. Mesure directe	53
I.9.6.3. Continuité- porosité du dépôt	53
I.9.6.3.1. Méthodes physiques	53
I.9.6.3.2. Méthodes chimiques	54
I.9.6.4. Corrodabilité	54
I.9.6.4.1. Essais électrochimiques	54
I.9.6.4.2. Essais par immersions alternées	55
I.9.6.4.3. Essais à l'acide nitrique	55
I.9.6.4.4. Examens d'analyse physico – chimique	55
I.9.6.4.4.1. Microscopie optique.....	55
I.9.6.4.4.2. Microscopie électronique à balayage	57

Chapitre II

Préparation des surfaces

II.1. Introduction	59
II.2. Contamination superficielle	59
II.3. États des surfaces à traiter	60
II.4. Principales opérations de préparation de surface	60
II.4.1. Nettoyage et mise à vif de la surface	61
II.4.1.1. Décapage	61
II.4.1.1.1. Décapage mécanique	61
II.4.1.1.2. Décapage chimique	62
II.4.1.1.3. Décapage électrolytique	63
II.4.1.1.4. Décapage thermochimique	63
II.4.1.1.5. Décapage ionique	63
II.4.1.2. Dégraissage	63

II.4.1.2.1. Choix du dégraissage	64
II.4.1.2.1.1. Dégraissage chimique	64
II.4.1.2.1.2. Dégraissage électrolytique.....	65
II.4.1.2.1.3. Dégraissage aux ultrasons.....	66
II.4.1.2.1.4. Dégraissage mécanique.....	66
II.4.2. Amélioration de l'aspect de la surface traitée	66
II.4.2.1. Polissage	66
II.4.2.1.1. Polissage mécanique	66
II.4.2.1.2. Polissage chimique ou électrolytique	66
II.4.3. Dégazage	67
II.4.4. Rinçages	67
II.4.4.1. Rinçage statique	68
II.4.4.2. Rinçage simple courant	68
II.4.4.3. Rinçage multiple en série (cascade)	68
II.4.4.4. Rinçage par aspersion	68

Chapitre III

Electrodéposition de chrome

III.1. Introduction.....	70
III.1.1. Chromage décoratif	70
III.1.1.1. Pratique du chromage décoratif	70
III.1.2. Chromage dur	71
III.2. Propriétés du chrome	72
III.2.1. Propriétés physiques	72
III.2.2. Propriétés chimiques et électrochimiques.....	72
III.2.3. Propriétés mécaniques	72
III.2.4. Propriétés des dépôts électrolytiques de chrome.....	73
III.3. Applications	73
III.4. Chromage dur	74
III.4.1. Caractéristiques essentielles	74
III.4.1.1. Micro dureté.....	74
III.4.1.2. Contraintes résiduelles	75
III.4.2. Avantages et inconvénients.....	75
III.4.2.1. Avantages	75
III.4.2.2. Inconvénients	75
III.4.3. Mécanismes réactionnels	76
III.4.4. Théorie de la modélisation du phénomène de dépôt	77
III.4.5. Phénomènes électriques	77
III.4.5.1. Potentiel de chromage	77
III.4.5.2. Densité de courant	77
III.4.6. Paramètres de l'électrolyse	77
III.4.6.1. Densité de courant	78
III.4.6.2. Température	78
III.4.6.3. Concentration en acide chromique CrO ₃ et les teneurs en SO ₄ ²⁻	79
III.4.7. Rendement cathodique.....	79
III.4.8. Influence des paramètres du chromage sur les caractéristiques des dépôts	79
III.4.8.1. Influence de la densité de courant et de la température	79
III.4.8.2. Évolution du rendement avec la densité de courant selon le catalyseur utilisé	80
III.4.8.3. Influence de la teneur en CrO ₃ sur le rendement selon le catalyseur utilisé.....	81
III.4.9. Conditions opératoires	82
III.4.9.1. Anodes	82
III.4.9.2. Appareillages.....	82
III.4.9.2.1. Matériels utilisés	82
III.4.9.2.2. Ventilation	83
III.4.9.3. Contrôle des bains.....	83

III.4.10. Préparation des surfaces avant chromage (prétraitements)	84
III.4.10.1. Dégraissage, dépassivation	84
III.4.10.2. Etat de surface et forme	84
III.4.11. Différents types de bains	85
III.4.11.1. Bains au sulfate	85
III.4.11.2. Bains fluorés	85
III.4.11.3. Bains à catalyseurs organiques	86
III.4.11.4. Éléments d'addition	86
III.4.12. Anodage	86
III.4.12.1. Nature, type, forme des anodes	86
III.4.12.2. Anodes auxiliaires	87
III.4.12.3. Disposition des pièces dans la cellule	87
III.4.12.4. Entretien des anodes	88
III.4.13. Traitements post chromage	89
III.4.13.1. Traitements thermique de dégazage	89
III.4.13.2. Polissage	91
III.4.13.3. Déchromage	92
III.4.14. Domaines d'application	92
III.4.15. Divers types de chromage	93
III.4.15.1. Chromage décoratif	93
III.4.15.2. Chromage noir	93
III.4.15.3. Chromage poreux	93

Chapitre IV

Procédure expérimentale

IV.1. Introduction	95
IV.2. Procédure expérimentale	95
IV.2.1. Le substrat	95
IV.2.1.1. Caractéristiques mécaniques	95
IV.2.2. Réalisation des éprouvettes	96
IV.2.3. Préparation de la surface	97
IV.2.3.1. Dégraissage	98
IV.2.3.1.1. Dégraissage chimique à froid	98
IV.2.3.1.2. Dégraissage chimique à chaud	98
IV.2.3.2. Décapage chimique	98
IV.2.3.3. Polissage mécanique	99
IV.2.3.4. Polissage électrolytique	99
IV.2.4. Réalisation du dépôt	100
IV.2.4.1. Préparation du bain	100
IV.2.4.2. Dispositif expérimental utilisé	100
IV.2.5. Traitements thermique de dégazage	102
IV.2.6. Préparation de l'électrolyte	102
IV.2.7. Caractérisation du dépôt	102
IV.2.7.1. Tests de polarisation (méthode potentiostatique)	102
IV.2.7.1.1. Description de fonctionnement de l'appareillage utilisé	103
IV.2.7.2. Tests d'immersion (méthode de la masse perdue)	106
IV.2.7.2.1. Matériel utilisé pour la manipulation de la masse perdue	107
IV.2.7.3. Examens micrographiques au M.E.B	108

Chapitre V

Résultats et interprétation

V.1. Introduction	110
V.2. Influence du pH	110
V.2.1. Masse perdue	110
V.2.2. Polarisation	121

V.2.3.Observation au M.E.B.....	125
V.2.3.1.Introduction.....	125
Conclusion générale	128
Suggestion pour des travaux futurs	129
Références bibliographiques	130

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1a: Réaction anodique.....	7
Figure I.1b: Réaction cathodique.....	7
Figure I.2 : Réactions fondamentales de la corrosion métallique.....	7
Figure I.3 : Evolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.....	8
Figure I.4 : Corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium.....	9
Figure I.5 : Base d'une cellule électrochimique.....	10
Figure I.6 : Variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal.....	11
Figure I.7 : Distribution de chargement de l'interface métal / électrolyte.....	12
Figure I.8 : Structure de la double couche électrique (interface métal/solution).....	13
Figure I.9 : Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.....	13
Figure I.10 : Polarisation d'un système préalablement équilibré.....	17
Figure I.11 : Schéma d'une électrode standard à hydrogène.....	22
Figure I.12 : Schéma d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl.....	22
Figure I.13 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau	24
Figure I.14 : Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable.....	26
Figure I.15 : Corrosion galvanique.....	28
Figure I.16.1 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur le fer).....	31
Figure I.16.2 : Revêtement anodique (cas du zinc sur le fer)	31
Figure I.17 : Installation pour la fabrication de revêtement par pulvérisation cathodique en courant continu.....	33
Figure I.18 : Protection cathodique de l'acier par anode sacrificielle	38
Figure I.19 : Principe d'électrolyse.....	42
Figure I.20 : Schéma du microscope optique (M.O).....	56
Figure I.21 : Microscope électronique à balayage (M.E.B).....	57

Chapitre II

Figure II.1 : Représentation schématique d'une surface métallique industrielle.....	59
---	----

Chapitre III

Figure III.1 : Exemple des pièces revêtues par le chromage décoratif.....	70
Figure III.2 : Exemple des pièces revêtues par le chromage dur.....	71
Figure III.3 : Dureté des dépôts électrolytiques	73
Figure III.4 : Cellule électrochimique de chromage.....	76

Figure III.5 : Variations des caractéristiques des dépôts avec les paramètres de chromage.....	78
Figure III.6 : Rendement cathodique en fonction des densités de courant et de la température.....	80
Figure III.7 : Évolution du rendement avec la densité de courant selon le catalyseur utilisé.....	80
Figure III.8 : Influence de la teneur en acide chromique CrO ₃ sur le rendement en fonction de la nature du catalyseur utilisé	81
Figure III.9 : Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt	87
Figure III.10 : Influence du positionnement de la pièce sur le contact électrolyte / pièce.....	88
Figure III.11 : Influence du positionnement des électrodes sur l'évacuation des gaz	88
Figure III.12.1:Variation de la teneur d'hydrogène (H ₂) dans le dépôt de chrome en fonction de température de traitement thermique.....	90
Figure III.12.2 :Variation de la teneur d'hydrogène (H ₂) dans le dépôt de chrome en fonction du temps de traitement thermique.....	91

Chapitre IV

Figure IV.1 : Dimensions de l'éprouvette cylindrique.....	96
Figure IV.2 : Dimensions de l'éprouvette pour les essais de la masse perdue	96
Figure IV.3 : Etapes principales de la préparation de la surface.....	97
Figure IV.4: Dispositif expérimental utilisé pour le traitement de chromage.	101
Figure IV.5: Cellule électrochimique de polarisation	103
Figure IV.6: Evolution des densités de courant en fonction du potentiel	104
Figure IV.7: Méthode de détermination du courant et du potentiel de corrosion	104
Figure IV.8: Montage expérimental (méthode potentiostatique).....	105
Figure IV.9 : Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue	107

Chapitre V

Figure V.1 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 1jour d'immersion.....	111
Figure V.2 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 5 jours d'immersion	112
Figure V.3 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 10 jours d'immersion	113
Figure V.4 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 15 jours d'immersion.....	114
Figure V.5 :Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 3.....	116
Figure V.6 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 4.....	117

Figure V.7 :Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 5.....	118
Figure V.8 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 6.....	119
Figure V.9 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 7.....	120
Figure VI.10 : Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3,5% NaCl, pH 3.....	122
Figure V.11: Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3,5% NaCl, pH 5.....	123
Figure V.12 : Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3,5% NaCl, pH7.....	124
Figure V.13a : Aspect de surface d'un dépôt de chrome dur en sortie du bain à fissuration apparente.....	125
Figure V.13b : Aspect d'un dépôt de chrome dur dans les mêmes conditions que (a) mais à plus fort grossissement.....	125
FigureV.13c : Aspect de surface d'un dépôt de chrome dur après polissage et légère attaque.....	126
Figure V.13d : Coupe polie montrant nettement la microfissuration du dépôt	126

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1: Potentiels standards de quelques métaux par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène.....	20
Tableau I.2 : Caractéristiques des électrodes de référence.....	21
Tableau I.3 : Types de revêtements.....	30

Chapitre III

Tableau III.2 : Répartition de l'utilisation du chromage.....	73
Tableau III.5 : Dosage de l'acide chromique CrO_3 et les teneurs en SO_4^{2-}	79

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Composition chimique du substrat.....	95
Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques du substrat.....	95
Tableau IV.3 : Composition du bain de dégraissage à chaud.....	98
Tableau IV.4 : Composition du bain de polissage électrolytique.....	99

Chapitre V

Tableau V.1 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 1 jour d'immersion.....	111
Tableau V.2 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 5 jours d'immersion.....	112
Tableau V.3 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 10 jours d'immersion.....	113
Tableau V.4 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 15 jours d'immersion.....	114
Tableau V.5 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 3.....	116
Tableau V.6 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 4.....	117
Tableau V.7 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 5.....	118
Tableau V.8 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 6.....	119
Tableau V.9 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH 7.....	120
Tableau V.10 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées, obtenues par la technique de polarisation dans les mêmes conditions dans 3.5% NaCl à pH7.....	121

INTRODUCTION GENERALE

Les aciers largement utilisés dans l'industrie, sont sensibles à différents types de corrosion (corrosion uniforme, corrosion galvanique, corrosion par piqûre, inter granulaire). Outre la sensibilité intrinsèque de ces matériaux, divers phénomènes favorisent le développement de corrosion à savoir le couplage galvanique (alliage bimétallique).

Cependant la protection contre la corrosion des matériaux et des structures repose sur la réalisation des traitements de surface. Par ailleurs, le traitement le plus couramment employé est le revêtement de chromage. C'est un traitement de conversion électrochimique qui conduit à la formation d'une couche de chrome sur le substrat. Les conditions opératoires (nature et concentration de l'électrolyte, température, densité de courant appliquée, etc.) déterminent les propriétés intrinsèques du revêtement: épaisseur, porosité, l'adhérence, etc. Outre la protection contre la corrosion, le traitement de chromage confère à la pièce traitée diverses fonctionnalités : résistance à l'usure, aspect, etc.

Dans ce contexte, l'objet de notre travail consiste particulièrement en la caractérisation électrochimique des dépôts de chrome réalisés par voie électrolytique sur un substrat en acier XC45, par les tests de corrosion, dans une solution de 3,5% NaCl aéré et à température ambiante, ainsi qu'en l'analyse métallographique pour l'examen de l'aspect des surfaces chromées à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

A partir des résultats obtenus par les techniques de la masse perdue et de la polarisation, on a tracé des différents diagrammes des taux de corrosion en fonction des différents pH et temps d'immersion, on a également obtenu le courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

Notre travail se présente en deux parties:

1. La première partie concerne l'étude bibliographique, elle englobe 3 chapitres:
 - le 1^{er} chapitre est réservé aux notions théoriques des phénomènes de corrosion, les moyens de lutte contre la corrosion, et la théorie relative aux dépôts de chrome;
 - le 2^e chapitre consiste en la présentation des principales opérations de préparation de la surface à chromer;
 - le 3^e chapitre est réservé aux différentes propriétés du chrome, les différents bains de traitement de chromage utilisés, ainsi que l'influence de toutes les positions des échantillons dans le bain pour une meilleure maîtrise du traitement.

2. Dans la partie expérimentale qui fait l'objet du chapitre IV, on a présenté la méthodologie expérimentale adoptée pour la réalisation des dépôts de chrome par voie électrolytique, et par la suite, les techniques expérimentales de caractérisation physico-chimique et électrochimique. Enfin, Les résultats expérimentaux obtenus par ces caractérisations ainsi que leurs interprétations par rapport à la recherche bibliographique, ont été présentés dans le chapitre V.

L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités et moyens de protection contre la corrosion

1.1. Introduction

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés.

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique exercée sur le métal par son milieu environnant, entraînant des modifications de ses propriétés et très souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même causant des pertes. Peu de matériaux se trouvent à l'état natif dans la nature, ils offrent une grande résistance plus au moins grande à l'altération par l'air atmosphérique, quelques uns se trouvent sous forme métallique comme l'or ou le platine.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau où réduit ses propriétés. Parfois la corrosion est un phénomène bénéfique et souhaitée, elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature comme ceux des matériaux biodégradables qui sont utilisés dans la fabrication d'emballage laissés par insouciance.

La corrosion est un véritable fléau industriel, on estime en effet que 20 % de la production mondiale d'acier est perdue sous forme de rouille chaque année [1].

Il existe plusieurs formes de corrosion (mécanique (érosion), biologique, électrochimique, etc.), dont l'importance est très inégale suivant la nature des matériaux. La corrosion mécanique correspond à la disparition de la couche protectrice du métal par un phénomène d'érosion. Il se produit alors sur le métal mis à nu, une corrosion électrochimique. La corrosion biologique est le résultat d'un phénomène biologique, des bactéries peuvent modifier le milieu et conduire alors à une corrosion de type chimique ou électrochimique, un exemple classique est la plaque dentaire.

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à la corrosion électrochimique. Nous montrerons que cette forme de corrosion est due à la formation de micropiles à l'intérieur du métal lui même. Nous envisagerons ensuite les facteurs favorisant cette corrosion. Enfin, nous étudierons quelques méthodes de protection contre la corrosion en exerçant la protection passive assurée par un dépôt de chrome.

1.2. Origines des différents types de corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en (04) groupes [2]:

1^{er} Groupe : composition chimique de l'environnement

- teneur en O₂;
- pH;
- température;
- pression;
- addition d'inhibiteurs;
- concentration des réactifs.

2^e Groupe : composition chimique et microstructure du matériau

- composition de l'alliage;
- procédé d'élaboration;
- impuretés et inclusions;
- traitements thermiques;
- traitements mécaniques.

3^e Groupe : facteurs dépendent des modes d'emploi

- état de surfaces;
- formes des pièces;
- sollicitations mécaniques;
- procédés d'assemblage.

4^e Groupe : facteurs dépendent du temps

- vieillissement;
- tensions mécaniques (contraintes, etc.);
- température;
- modification des revêtements protecteurs.

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu.

1.3. Corrosion métallique

À la température ambiante, la corrosion des matériaux métalliques est due à l'eau. Il s'agit d'un mécanisme qui n'est pas simplement chimique, mais électrochimique. Il convient de rappeler qu'un métal (ou alliage) est constitué d'atomes, dont des électrons se sont détachés et circulent librement dans le solide. Ce sont ces électrons libres qui conduisent le courant électrique entre une phase métallique (métal) et une phase aqueuse (liquide), à savoir [3]:

1. la phase métallique solide comprend :

- des ions métalliques M^{n+} disposés suivant un empilement compact rigide ;
- des électrons de conduction e^- libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal. Ceux ci confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux et une très grande conductibilité électrique.

2. la phase aqueuse liquide comprend :

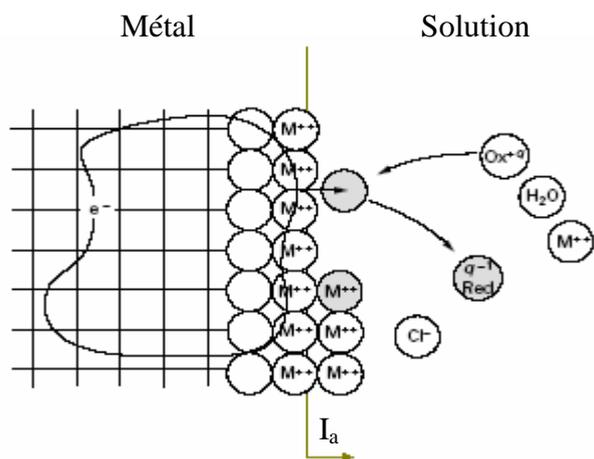
- des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ;
- des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique.

1.3.1. Réactions fondamentales de la corrosion métallique

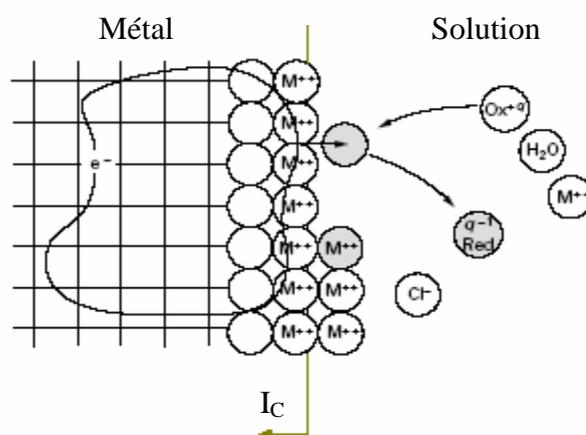
La corrosion d'un métal dans une solution aqueuse (acide, neutre, basique, salée ou non, etc.) comprend deux réactions électrochimiques simultanées [4]:

- l'une d'elle est la dissolution (oxydation) de métal dans la solution. Ceci signifie que des atomes du métal s'oxydent sous forme d'ions M^{n+} libérés dans la phase aqueuse en créant à l'interface un flux d'électrons dans le sens solution \rightarrow métal. Le courant d'oxydation anodique (I_a) qui en résulte, est orienté dans le sens métal \rightarrow solution (fig.I.1a);
- une telle dissolution n'est possible que si, simultanément, ces électrons sont neutralisés par une réaction de réduction. L'ion ou la molécule de la phase aqueuse vient de réduire, c.à.d capter les électrons libérés par le métal pour se transformer en autre espèce chimique. en créant à l'interface un flux d'électrons dans le sens métal \rightarrow solution. Le courant de réduction cathodique (I_c) qui en résulte, est orienté dans le sens solution – métal (fig.I.1b).

Les deux réactions élémentaires d'oxydation et de réduction sont simultanées.



a : Réaction anodique.



b : Réaction cathodique.

Fig.I.1: Réactions électrochimiques à l'interface métal-solution [4].

Les produits formés par ces deux réactions peuvent réagir entre eux et le nouveau corps formé précipite à la surface du métal. Si ce recouvrement est étanche et empêche toute dissolution ultérieure, le métal est dit passivé (il est donc considéré comme totalement protégé contre la corrosion) (voir figure I.2).

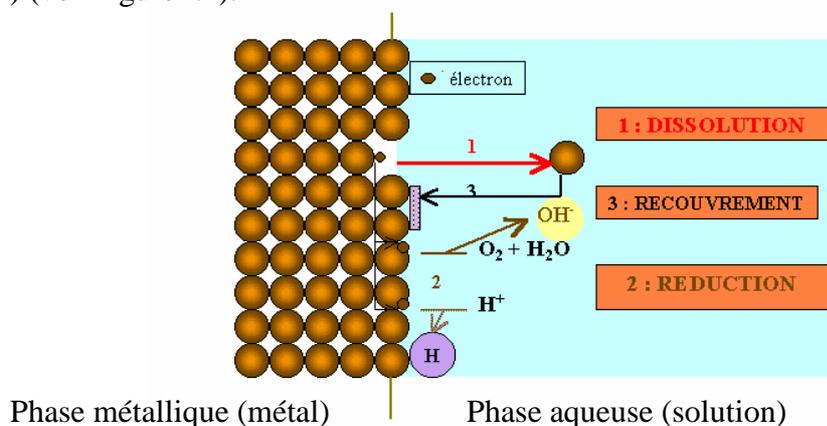


Fig.I.2 : Réactions fondamentales de la corrosion métallique [4].

1.3.2. Condition thermodynamique de la corrosion

Au cours du temps, le métal aura toujours tendance à se corroder, c'est-à-dire à refaire une combinaison chimique pour abaisser son niveau énergétique et retrouver progressivement son état stable de départ. Ce phénomène est interprété par le second principe de la thermodynamique qui montre que toute substance tend vers un état de désordre maximal et lors d'une réaction chimique spontanée, l'énergie libre du système diminue [5].

Une réaction spontanée n'est donc possible que si $\Delta G < 0$, l'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre : $\Delta G = 0$.

La tendance d'une réaction chimique à se produire est donnée par l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Plus l'énergie ΔG° est négative, plus la tendance de la réaction à se produire est grande. La variation d'énergie s'écrit :

$$\Delta G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}}$$

Diagramme énergétique

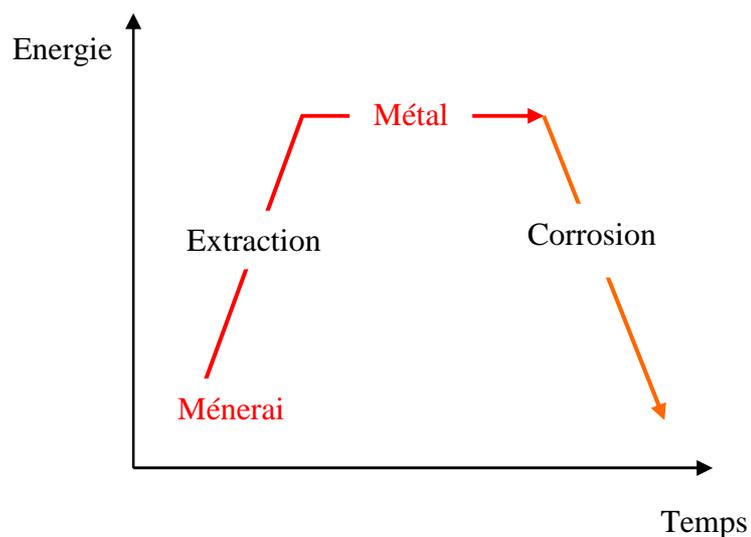


Fig.I.3: Evolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps [5].

La grande majorité des métaux existent dans la nature sous forme de minerais c-à-d à l'état combiné (oxydes, sulfures, nitrates, etc.). Ces états chimiques constituent donc pour ces métaux un état «stable». Par conséquent, le passage à l'état métallique, l'extraction correspond à un apport énergétique et cette étape de préparation conduit à un état «instable». Ainsi, au cours du temps, le métal aura toujours tendance à se corroder, c'est-à-dire à refaire une combinaison chimique pour abaisser son niveau énergétique et retrouver progressivement son état stable de départ. La corrosion de la majorité des métaux est donc une évolution naturelle inévitable (fig.I.3).

1.4. Théorie électrochimique

Elle repose sur la connexion de deux phases conductrices, l'une électrochimique appelée électrode et l'autre ionique appelée électrolyte [6].

D'après cette définition, toute réaction de corrosion qui provoque une oxydation du métal est de type électrochimique.

1.4.1. Corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal soit dans le milieu qui l'entoure ou dans les deux. Cette hétérogénéité va produire une différence de potentiel entre différents points du métal et si ce matériau se trouve dans un milieu électrolysable, il y aura formation des piles qui vont débiter dans la masse métallique, car elles sont en court-circuit. Les zones anodiques sont corrodées et disparaissent [6].

Il apparaît alors dans le circuit métal-liquide un courant électronique qui circule depuis l'anode vers la cathode, tandis qu'un courant ionique s'établit dans la solution entre les deux électrodes.

Exemple, considérons la corrosion par piqûre due aux hétérogénéités microscopiques d'un alliage d'aluminium, il s'agit en fait d'une corrosion galvanique localisée (fig I.4).

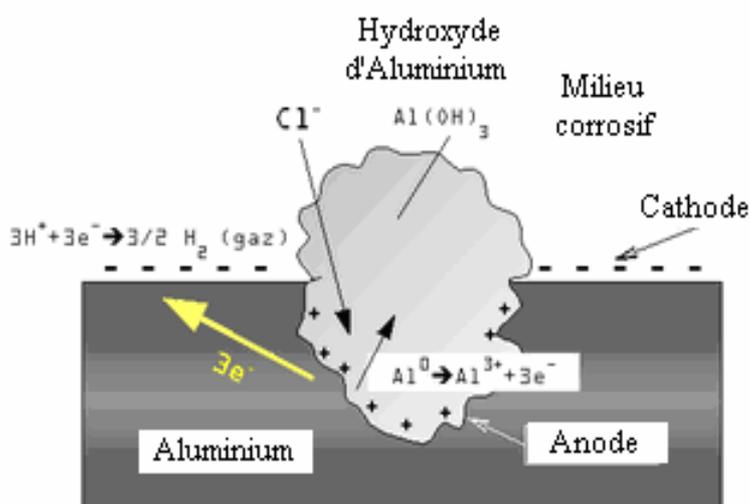


Fig. I.4: Corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium [6].

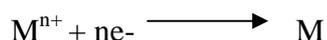
1.4.2. Mécanisme de la corrosion électrochimique

Une réaction électrochimique implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Elle contient deux réactions d'électrode opposées, égales d'amplitude, se trouvent en compétition : oxydation et réduction.

- l'oxydation est une génération d'électrons qui a lieu sur un site appelé anode



- la réduction est un gain d'électrons qui a lieu sur un site appelé la cathode.



L'ensemble M / M^{n+} est dit couple oxydo – réducteur ou système redox.

1.4.3. Base d'une cellule électrochimique

La cellule de corrosion se compose de quatre composants : l'anode, la cathode, l'électrolyte et la liaison électrique (fig.I.5) [6].

- anode : est la partie de l'électrode dans laquelle l'oxydation a lieu et à partir de laquelle les électrons sont générés (perte d'électrons).
- cathode : est la partie de l'électrode qui ne se corrode pas, les électrons qui arrivent de l'anode sont déchargés dans la cathode (gain d'électrons).
- l'électrolyte : c'est le milieu aqueux (conducteur ionique).
- la liaison électrique : l'anode et la cathode doivent être connectées électriquement pour permettre au courant électrique de passer dans la cellule de corrosion. on note que dans le cas où l'anode et la cathode font partie du même métal, la liaison physique n'est pas nécessaire.

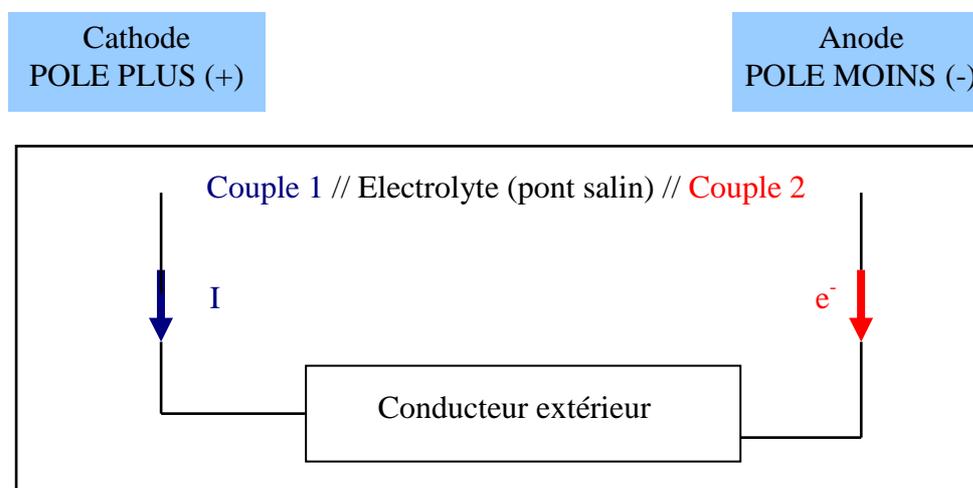


Fig.I.5: Base d'une cellule électrochimique [6].

1.5. Interface électrode – électrolyte

1.5.1. Double couche électrique

On peut présenter un cristal métallique par un composé d'ions positifs occupant les positions du réseau et d'électrons mobiles, qui se comportent comme un gaz. L'ensemble du cristal est électriquement neutre, autrement dit le nombre de charges positives et négatives est identique [7].

Malgré leur énergie électrique, les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2nm du cristal, car les charges positives exercent une force d'attraction.

Une zone mince, adjacente au solide, comporte une charge négative, alors qu'une fine couche située sous la surface possède une charge positive. À la surface du métal, une barrière de potentiel retient les électrons (fig I.6).

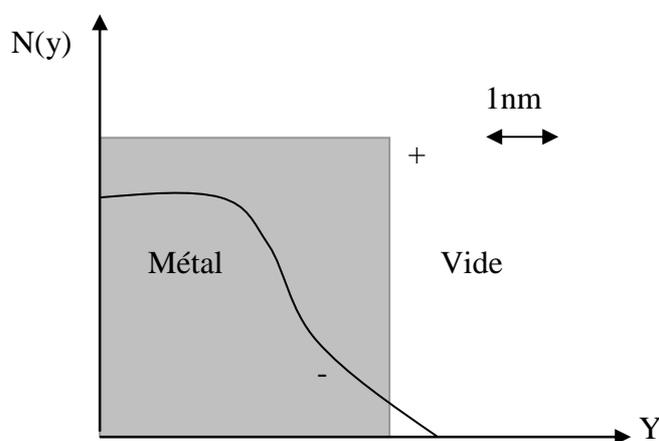


Fig.I.6:Variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal [7].

1.5.1.1. Distribution des charges

Lorsque un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs [7]:

- propriétés électroniques du solide;
- adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chemisorption d'anions.

On appelle la double couche, la zone interfaciale contenant une séparation de charges, selon le potentiel appliqué. La charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte (fig.I.7).

La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents mais la neutralité reste une condition toujours valable.

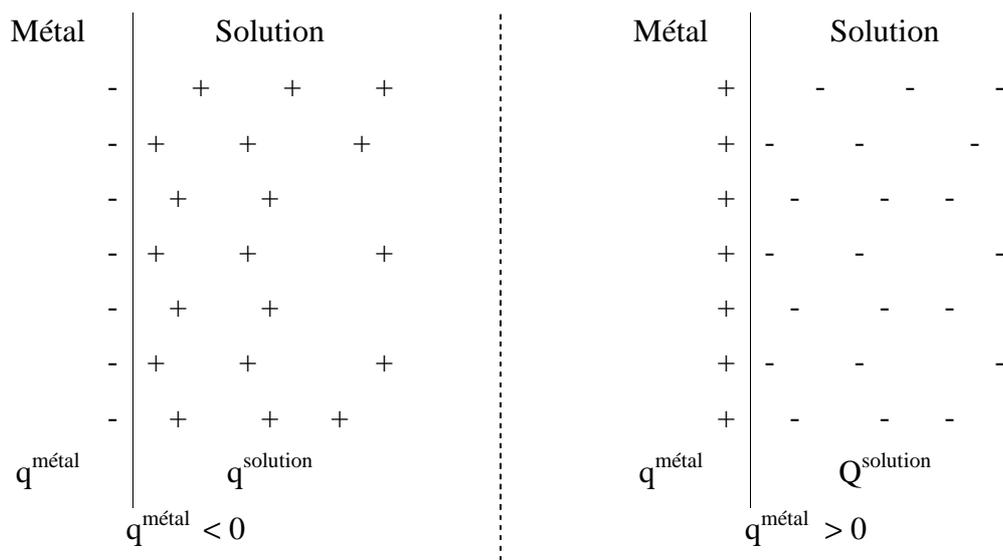


Fig.I.7: Distribution de chargement de l'interface métal / électrolyte [7].

1.5.1.2. Description de la double couche

Une description raisonnable de la structure de cette interface est fournie par le modèle de Stern. Par suite de leur diamètre important, les ions solvatés ne peuvent se rapprocher de l'interface métallique en deçà d'un plan dit plan externe de Helmholtz; une zone diffuse légèrement chargée dite de Gouy-Chapman existe au delà du plan d'Helmholtz externe; l'épaisseur de cette couche dépend de la force ionique de la solution, Les ions solvatés du plan externe de Helmholtz et de la zone de Gouy – Chapman ne sont liés à l'interface que par des forces électrostatiques indépendantes de la nature chimique des ions.

Cette description de l'interface fait ressortir une structure en triple couche que l'on désigne souvent sous le vocable de double couche en assimilant implicitement le plan interne d'Helmholtz à la surface du métal [7]:

- zone entre le métal et le plan de Helmholtz interne dite zone de Stern (zone de contact) dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dixièmes de nm;
- zone entre les plans de Helmholtz interne et externe dite zone de Helmholtz dans laquelle on trouve des ions solvatés (l'épaisseur est de l'ordre du nm);
- zone diffuse de Gouy-Chapman dans laquelle on a un excès de charges de même signes que celles de la couche PHE, et son épaisseur dépend de la force ionique de la solution (fig.I.8).

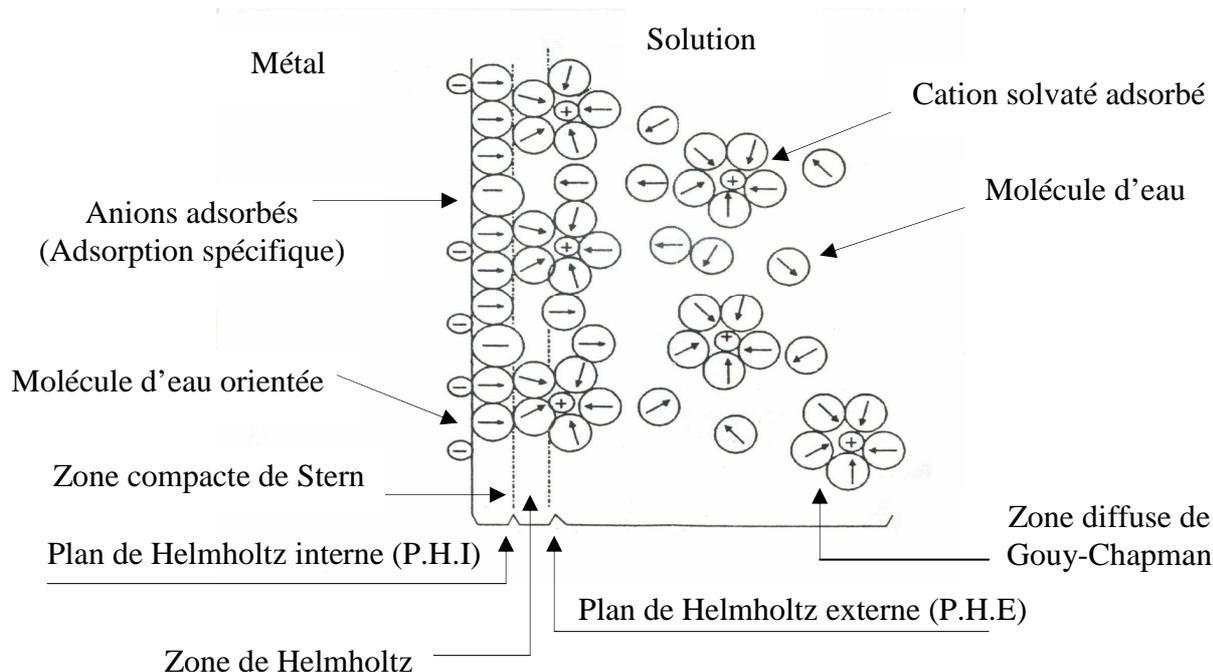


Fig.I.8: Structure de la double couche électrique. Interface métal-solution [7].

1.5.2. Notion de potentiel

Lorsqu'un métal est immergé dans un électrolyte, le potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre son équilibre. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel en circuit ouvert. Ceci est dû aux échanges interfaciaux métal/solution [8].

Ces variations sont principalement de quatre formes comme indiquées sur la figure I.9.

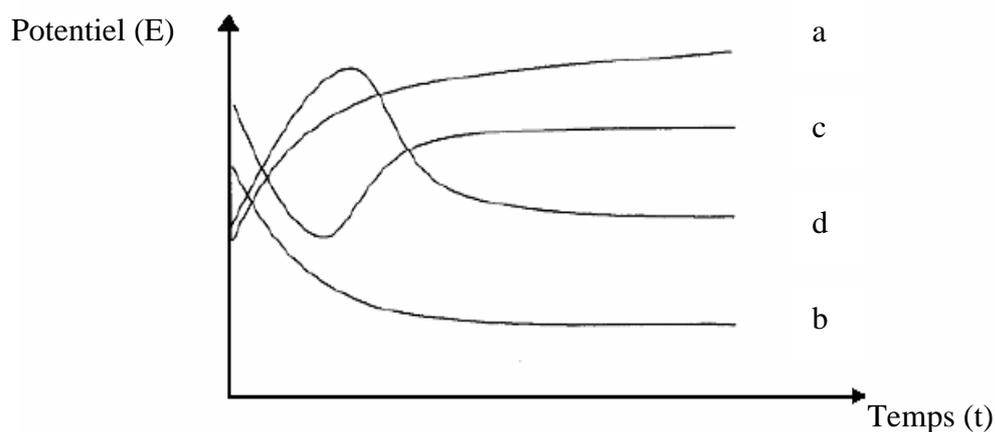


Fig.I.9 : Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps [8].

- Forme a : l'augmentation du potentiel interprète le phénomène de passivation;
- Forme b : ceci indique que le métal a été attaqué;
- Forme c : c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation;
- Forme d : c'est le cas d'une passivation suivie d'une dissolution.

Le potentiel de corrosion qui prend un métal dans un milieu se mesure par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder : un potentiel de corrosion élevé correspond à un métal noble et inversement. La mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion, elle permet uniquement de classer les métaux en série galvanique. Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion.

1.5.2.1. Potentiel d'équilibre électrochimique

La valeur du potentiel d'équilibre électrochimique du couple donné (noté $E_{\text{éq}}$) est une grandeur thermodynamique mesurable, sa mesure directe n'est pas possible, car au sens électrique du terme, c'est une demi pile à qui on a affaire. On peut néanmoins parvenir à quantifier sa valeur en créant une pile, par couplage avec une électrode de référence dont le potentiel est connu et stable (invariable) [8].

1.5.2.1.1. Loi de Nernst

Elle relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique d'un couple donné ($E_{\text{éq}}$), à celle de son potentiel (d'équilibre) standard et du logarithme de l'activité des espèces électroactives solubles.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_{\text{réactif } i}}{\prod_j a_{\text{produit } j}}$$

avec:

- E : Force électromotrice de la pile à l'état d'équilibre électrochimique;
- E_0 : constante caractéristique de la pile, désigne f.e.m. de la pile à l'état standard ou les activités de toutes les espèces ont la valeur 1;
- R : est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J / K.mole;
- F : désigne le Faraday égale à 96485 Columb/moles;
- T : la température absolue exprimée en degrés Kelvin (K);
- n : le nombre d'électrons (e^-) mis en jeu dans la réaction de corrosion;
- $a_{\text{réactif}}$: L'activité des espèces oxydées (réactifs), exprimée en [mol/l];
- a_{produit} : L'activité des espèces réduites (produits), exprimée en [mol/l].

L'activité des espèces dissoutes est donnée comme suivant:

L'état physique de l'espèce X	L'activité du composé X
X en solution	[X] en mole/l
X solide	1
X gazeux	P _x en atmosphère

Exemples

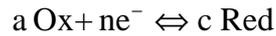
$\text{Sn}^{++} \Leftrightarrow \text{Sn}^{++++} + 2e^-$	$E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}^0 - 0,02 \cdot \text{Log} ([\text{Sn}^{++++}]/[\text{Sn}^{++}])$
$\text{Al} \Leftrightarrow \text{Al}^{+++} + 3e^-$	$E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}^0 - 0,02 \cdot \text{Log} [\text{Al}^{+++}]$
$\text{H}_2 \Leftrightarrow 2 \text{H}^+ + 2e^-$	$E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}^0 - 0,03 \cdot \text{Log} ([\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2})$

Il est noté que :

- l'équation de Nernst permet de calculer les potentiels dans les conditions non standards;
- le logarithme considéré dans la formule précédente est népérien, on peut la transformer pour pouvoir utiliser les logarithmes décimaux en introduisant un facteur $\ln(10) = 2.302585 \approx 2,3$, ce qui fournit :

$$E = E_0 + 2,30 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{\prod_i a_{\text{réactif } i}}{\prod_j a_{\text{produit } j}}$$

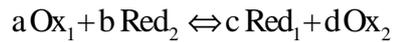
a. Cas d'un couple redox (équivalent à une électrode)



Le potentiel d'électrode selon la formule de Nernst, est égale à:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c}$$

b. Cas d'un couple redox



La f.e.m d'une pile est égale à la différence entre deux potentiels d'électrode E_1 et E_2 .

$$E = \underbrace{E_1}_{\text{Pole } +} - \underbrace{E_2}_{\text{Pole } -} \quad (\text{avec } E_1 > E_2)$$

ou:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^c}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{Red}_2]^b}$$

avec:

- E_1^0 : Potentiel standard de l'électrode 1;
- E_2^0 : Potentiel standard de l'électrode 2.

donc, on peut écrire:

$$E = \left(\underbrace{E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^c}}_{E_1} \right) - \left(\underbrace{E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b}}_{E_2} \right)$$

d'où la formule de Nernst Généralisée s'écrit sous la forme suivante :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}$$

avec:

$$E = E_1 - E_2 \quad \text{et} \quad E^0 = E_1^0 - E_2^0$$

I.5.3. Réaction électrochimique

Lorsque l'on veut modifier l'état d'un équilibre électrochimique, deux moyens sont offerts [9]:

- le moyen chimique : modifier la composition de l'électrolyte ;
- le moyen électrique : modifier la valeur du potentiel électrique du métal.

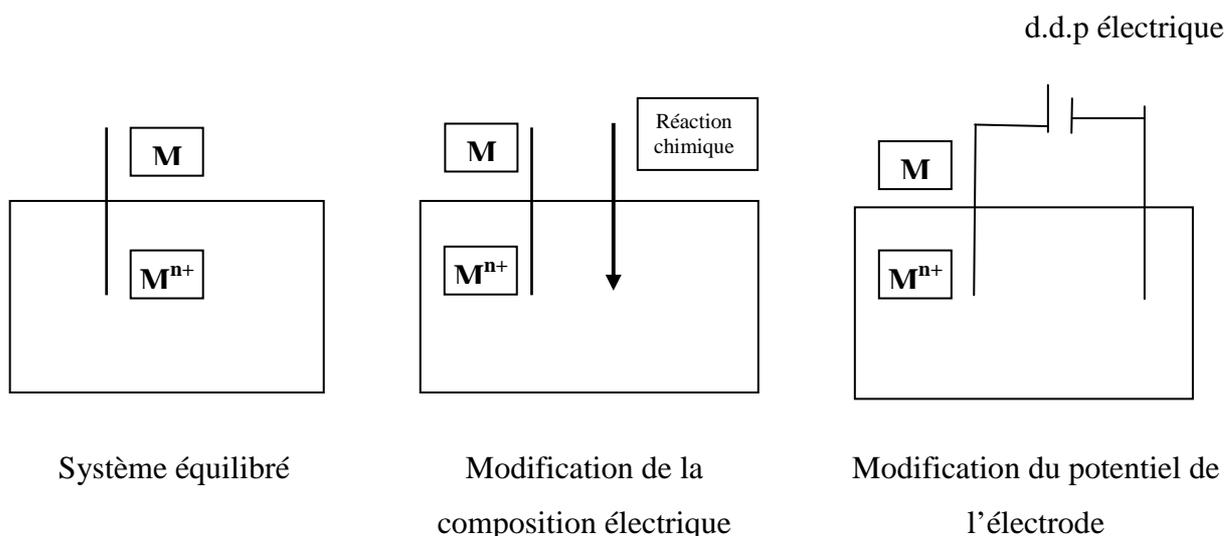


Fig.I.10: Polarisation d'un système préalablement équilibré [9].

Dans les deux cas, on polarise le système de telle sorte que celui-ci tende à réagir et à se placer dans une nouvelle situation d'équilibre.

La polarisation électrochimique du système est une opération physico-chimique traduisant un déséquilibre local de composition à l'interface électrode / électrolyte, là où se déroulera la réaction électrochimique proprement dite.

Dans le cas du couple M/M^{n+} , la polarisation peut s'écrire de deux façons différentes, selon le sens dans lequel on se place. Si le circuit électrique est bouclé, la polarisation de l'une des deux électrodes induit une circulation de charges électriques ; les unes circulent dans l'électrolyte par conduction ionique, les autres, dans le métal, par conduction électronique. Le lieu du changement de mode de conduction se trouve à l'interface électrode électrolyte, là où se déroulera la réaction électrochimique.

I.5.3.1. Aspect qualitatif

Considérons un couple électrochimique réversible en état d'équilibre [9] :



Les conditions initiales de composition (et de température) déterminent la valeur du potentiel d'équilibre :

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{éq}}^0 + \frac{0.06}{n} \log [a_{M^{n+}}]_{\text{sol}}$$

La polarisation induit un déséquilibre local de composition. L'activité de M^{n+} à l'interface ne présente pas la même valeur qu'au sein de l'électrolyte, ce qui se ramène à écrire: $(M^{n+})_{\text{él}} \neq (M^{n+})_{\text{sol}}$. Le système étant supposé réversible (nernstien), la relation s'applique entre la valeur du potentiel de polarisation stationnaire (E) et l'activité interfaciale:

$$E = E_{\text{éq}}^0 + \frac{0.06}{n} \log [a_{M^{n+}}]_{\text{él}}$$

En généralisant à l'ensemble des couples rédox conjugués, on aboutit aux expressions suivantes :

Couple rédox conjugué : $Ox + ne^{-} \leftrightarrow Red$

▪ à l'équilibre
$$E_{\text{éq}} = E_{\text{éq}}^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]_{\text{sol}}}{[Red]_{\text{sol}}}$$

▪ sous polarisation
$$E = E_{\text{éq}}^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]_{\text{él}}}{[Red]_{\text{él}}}$$

La différence entre les valeurs de E et $E_{\text{éq}}$ est la surtension d'électrode, que l'on écrit :

$$\eta = E - E_{\text{éq}} = \frac{0.060}{n} \log \frac{[M^{n+}]_{\text{él}}}{[M^{n+}]_{\text{sol}}}$$

Le signe de la surtension détermine la nature de la réaction électrochimique (oxydation ou réduction), c'est-à-dire la fonction de l'électrode (anodique ou cathodique):

Surtension	Etat	Fonction	Symbolisme
$\eta=0$	Equilibre	/	$M^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow M \downarrow$
$\eta>0$	Oxydation	Anode	$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
$\eta<0$	Réduction	Cathode	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \downarrow$

I.5.3.2. Aspect quantitatif

I.5.3.2.1. Loi de Faraday

Elle exprime la corrélation entre la quantité de matière associée à un transfert de charges et la quantité d'électricité dépensée pour cela [9].

Dans le cas général (couple redox), la masse d'un des produits mis en cause dépend de sa masse molaire, du nombre d'électrons grammes intervenant dans la réaction stoechiométrique et du rendement faradique (R_f).

La masse de métal consommé est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \cdot R_f$$

ou :

- m : masse perdue (g)
- F : constante de Faraday égale à 96485C/mol;
- M : masse molaire (atomique) du métal déposé (g);
- n : valence (exemple : 3 pour l'aluminium);
- I : intensité électrique (A);
- t : temps (s).
- R_f : rendement faradique.

1.5.4. Mesure des potentiels standards

Pour mesurer le potentiel standard d'un métal quelconque qui s'ionise jusqu'à l'équilibre, par rapport à la solution de son sel, il est nécessaire de réunir cette demi pile à une autre demi pile de référence, telle que l'électrode d'hydrogène ou l'électrode au calomel. Une pile complète est alors formée, dont la force électromotrice (f.e.m) se mesure au moyen d'un potentiomètre ou d'un voltmètre à haute résistance. Les potentiels standards sont des constantes parfaitement définies pour chaque métal (voir tableau I.1)

Tableau I.1: Potentiels standards (f.e.m) de quelques métaux, par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.N.H).

Couple redox	E°/V
$\text{Au} = \text{A}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1.498
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1.20
$\text{Pd} = \text{Pd}^{+2} + 2\text{e}^-$	+0.987
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.799
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.79
$\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$	+0.34
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.000 (E.N.H)
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136
$\text{Mo} = \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.200
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.250
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.277
$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.403
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.440
$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.744
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.763
$\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.05
$\text{Ti} = \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.63
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.67
$\text{Mg} = \text{Mg}^{++} + 2\text{e}^-$	-2.363
$\text{Na} = \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.714
$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.84
$\text{K} = \text{K}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.925
$\text{Li} = \text{Li} + \text{e}^-$	-3.045

1.5.5.Électrodes de référence

L'électrode de référence est la seconde demi - pile du montage, choisie parmi quelques uns des systèmes électrochimiques les plus réversibles et les plus simples, ou les plus commodes à mettre en oeuvre. D'un point de vue théorique, c'est l'électrode à hydrogène normale (E.N.H) qui est le zéro à toute température. Dans la pratique, l'outil est complexe et difficile à manipuler [9].

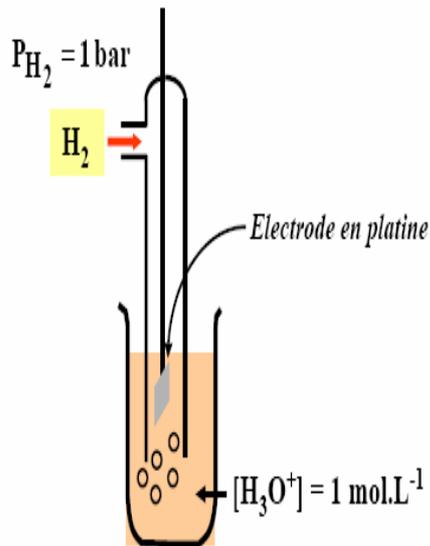
Pour cette raison, on préfère utiliser des électrodes plus conventionnelles, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Caractéristiques des électrodes de référence.

Type d'électrode	Désignation	Electrolyte	$E_{\text{équi}}$ à 25°C (V/ENH)
Electrode au calomel	ECS	KCl, saturé	+ 0,25
Electrode à sulfate mercurieux	ESS	K ₂ SO ₄ , saturé	+ 0,65
Electrode à oxyde mercurique	Hg/HgO	NaOH, 1M	+ 0,16
Electrode à chlorure d'argent	Ag /AgCl	KCl, saturé	+ 0,20
Electrode à sulfate de cuivre	Cu/CuSO ₄	CuSO ₄ , saturé	+0,316

Exemples

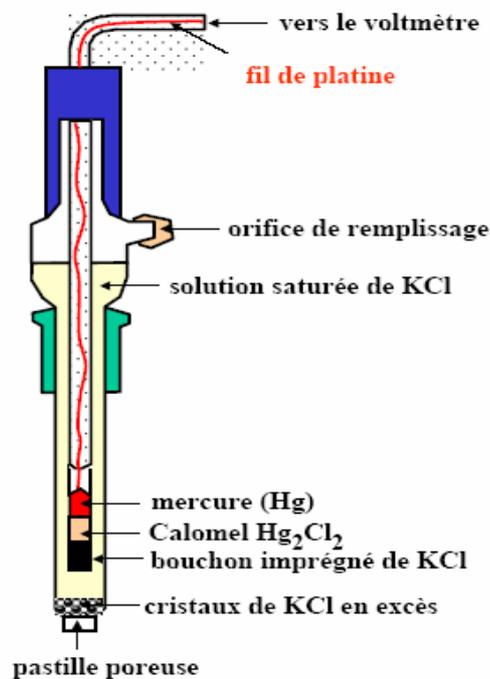
1. Electrode standard à hydrogène



Couple mis en jeu : H^+/H_2

Fig.I.11 : Schéma d'une électrode standard à hydrogène [9].

2. Electrode au calomel Hg_2Cl_2



Couple Hg_2Cl_2/Cl

Fig.I.12: Schéma d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl [9].

1.6. Diagramme de Pourbaix

Il représente l'état sous lequel se trouve l'élément en fonction du potentiel réversible (calculé par l'équation de Nernst), et du pH [10] .

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte des différentes réactions d'électrode et chimiques possibles entre le métal, ses ions et l'eau pure. Les différents couples sont représentés à l'état d'équilibre par des droites. L'ensemble de ces droites détermine les différentes zones dans lesquelles une espèce est stable.

Considérons le cas du fer en équilibre avec ses oxydes dans l'eau pure : on peut ainsi tracer un diagramme potentiel-pH (voir figure I.13), en indiquant les zones de stabilité du fer (Fe), les zones de stabilité de l'ion Fe^{2+} , les zones de stabilité de l'ion Fe^{3+} et les zones de passivation. Il s'agit donc d'une sorte de « carte », les zones délimitées par des frontières indiquant les couples de valeurs (E/pH) pour lesquelles une espèce est stable. Ce diagramme peut être tracé pour tous les métaux.

Sur le plan du diagramme potentiel-pH du fer, il apparaît trois domaines distincts:

- domaine d'immunité thermodynamique, donc pas de corrosion. Le fer reste à l'état métallique (M), c'est le domaine de la protection cathodique ;
- domaine de corrosion ou les formes d'oxydation du métal sont des Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$;
- domaine de passivité éventuelle ou les formes d'oxydation du métal sont des oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) qui peuvent être protecteurs.

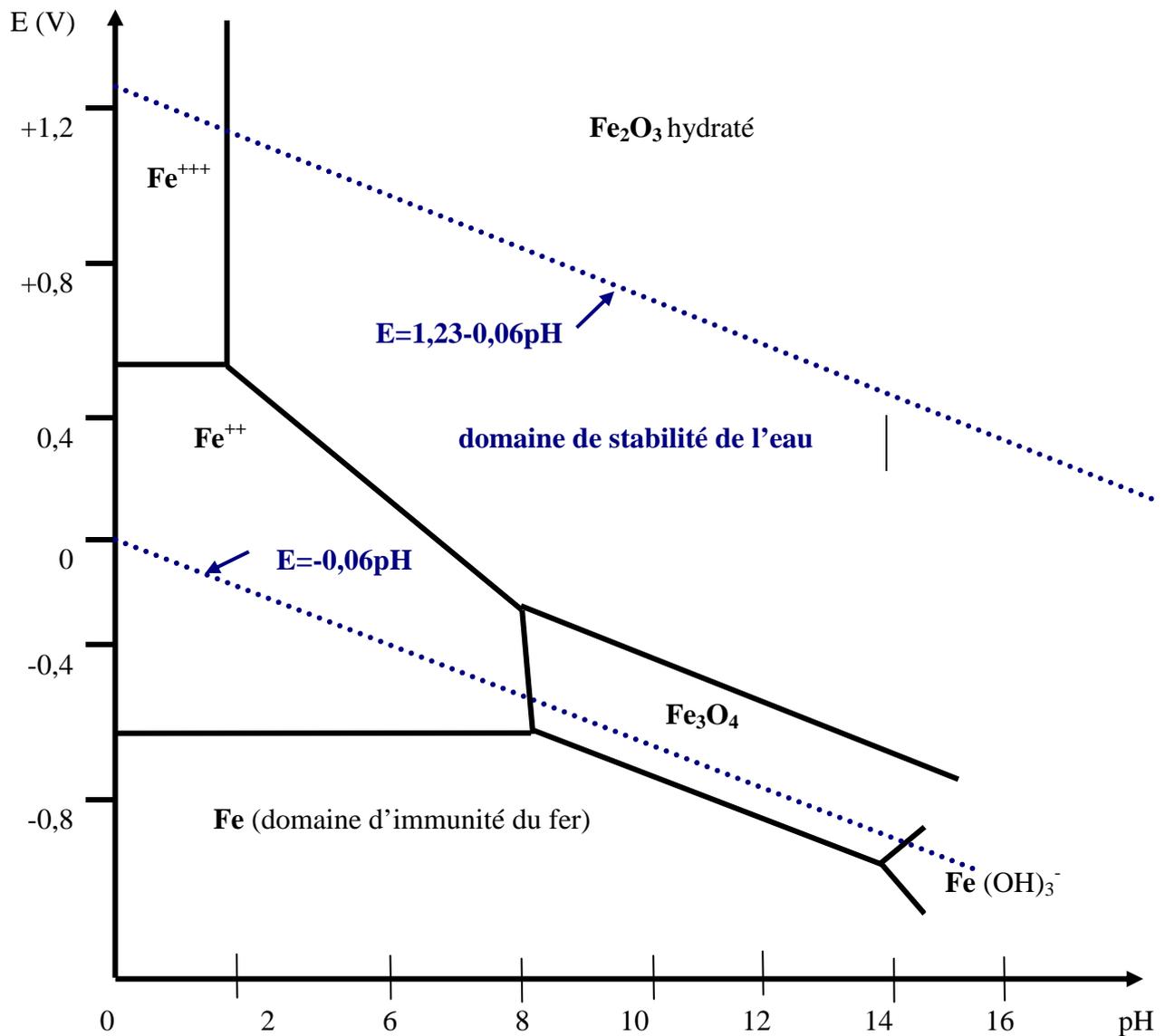


Fig.I.13 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau à $T=25^{\circ}\text{C}$, les concentrations des espèces ioniques en solution vaut 10^{-6}mol/l [10].

Le diagramme de Pourbaix montre la façon de protéger le métal:

- on peut diminuer le potentiel → protection cathodique
- on peut augmenter le potentiel → passivation : protection anodique
- on peut augmenter le pH → domaine de passivité : protection basique.

Le diagramme de Pourbaix ne donne aucune idée sur le taux de corrosion.

1.7. Passivité des métaux

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi inactive par formation d'une couche de passivation [11].

Le stade initial de formation de cette couche est une adsorption d'ion OH^- conduisant à un composé d'adsorption qui évolue rapidement (Al, Ti, Zr, Nb, Ta) ou beaucoup plus lentement (Cr, Fe, Co, Ni) vers un oxyde.

La figure I.14 rassemble schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- domaine actif (a) : le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion M^{z+} , l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade (E_f). Pour $E=E_f$, la valeur maximale I_{critique} (intensité critique) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale variation jusqu'à I_{passi} .
- domaine passif (b) ou $E > E_f$: le métal se couvre d'une couche protectrice, l'intensité I du courant conserve la valeur I_{passi} dans le domaine de passivité et ne varie plus avec le potentiel.
- domaine transpassif (c) : la passivité cesse à partir du potentiel E_b et l'intensité I du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certains cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation.

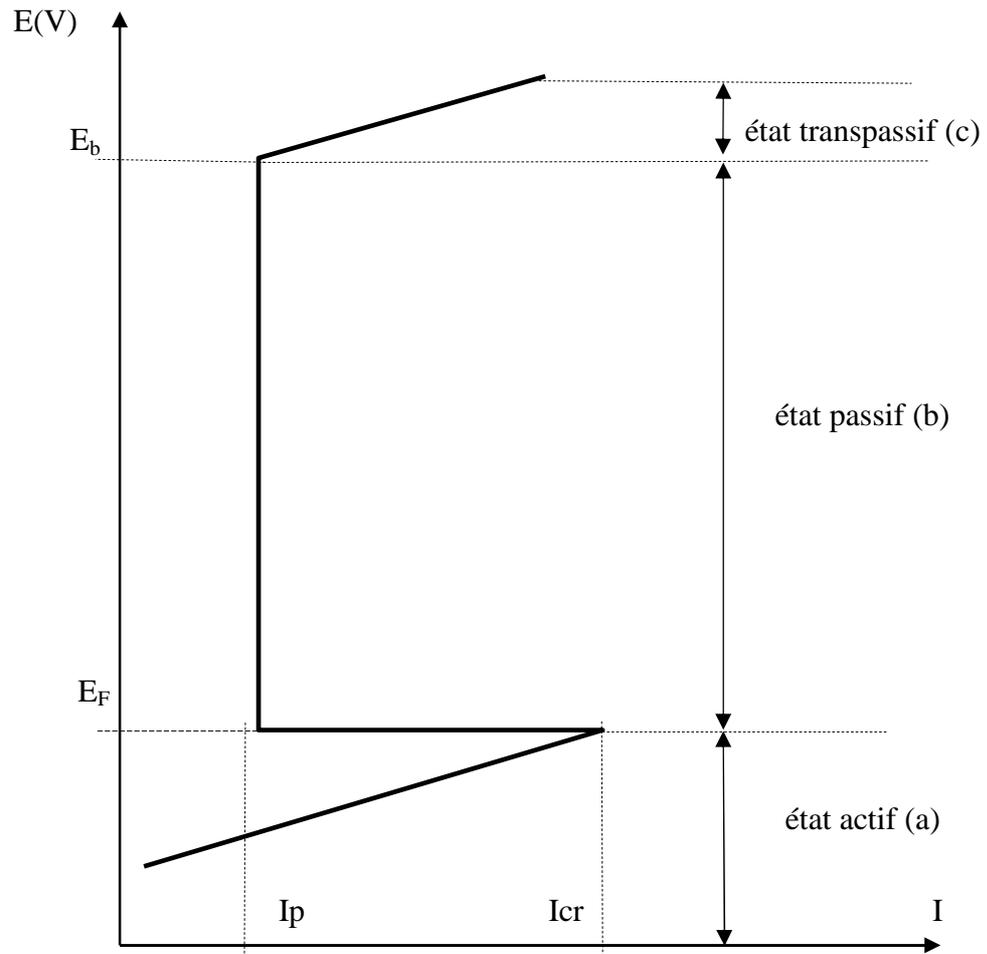


Fig.I.14 : Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [11].

Sachant que :

- I_p : intensité passive;
- I_{cr} : intensité critique;
- E_F : tension de Flade;
- E_b : tension de rupture du film.

1.8. Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante dans beaucoup de domaines industriels, elle doit être prise en considération depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation, il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet pour un minimum de charges.

1.8.1. Mesures préventives

Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [12]:

- 1.prévention par un choix judicieux des matériaux;
- 2.par une forme adaptée des pièces.

1.8.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- domaine d'utilisation;
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques;
- traitements sélectionnés;
- prix et disponibilité des matériaux.

1.8.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

1.8.1.2.1. Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients. Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie. De même dans l'industrie chimique, il faut assurer une vidange complète de récipients de toute sorte pendant les phases de non – utilisation. Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation, par exemple, la corrosion des

carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se développant de l'intérieur, ou l'humidité s'accumule vers l'extérieur. Des trous d'aération judicieusement placés évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion [12].

1.8.1.2.2. Corrosion galvanique

Un contact électrique et électrolytique entre des différents matériaux permet de donner lieu à la formation d'une pile galvanique causant une corrosion accélérée du métal moins noble.

Pour avoir une corrosion galvanique, trois conditions sont nécessaires [12]:

- des métaux de nature différentes : c'est la différence de potentiel de dissolution entre les deux métaux qui provoque le phénomène;
- la présence d'un électrolyte en général aqueux : la présence d'ions dans le milieu aqueux (exemple : eau de mer), accélère le phénomène;
- la continuité électrique entre les deux métaux : le phénomène diminue très rapidement en éloignant les deux métaux. il faut qu'il y ait transfert de charges électriques pour avoir le phénomène de corrosion.

On peut éviter cette corrosion soit :

- par un choix adapté des matériaux;
- en séparant les différents métaux par des pièces sacrificielles peu coûteuses et facilement remplaçables;
- en noyant les métaux qui se touchent dans un polymère isolant (c'est la solution adoptée par les électroniciens).

Exemple

Assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation. Le potentiel de dissolution de l'aluminium étant inférieur à celui du cuivre, il y a corrosion (fig I.15)

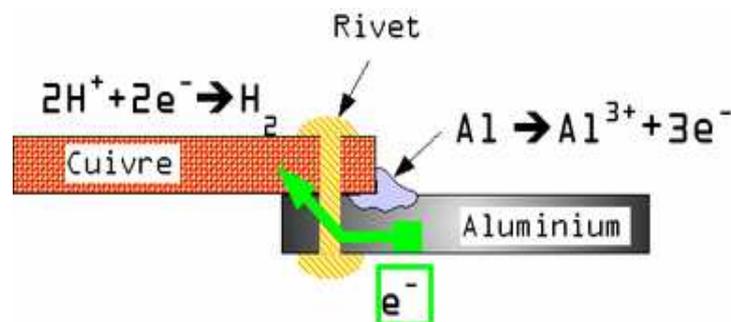


Fig.I.15. Corrosion galvanique [12].

1.8.1.2.3. Corrosion –érosion et corrosion – cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée de l'écoulement des fluides, on évitera en particulier les variations brusques des sections et les changements de directions de l'écoulement.

1.8.1.2.4. Corrosion sous contrainte

Une préventive doit être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera dans la mesure du possible des formes permettant de réduire une concentration de contraintes.

Exemple, à l'aide d'une forme arrondie, on évite la concentration des contraintes trop élevée au voisinage d'une tête de boulon.

1.8.2. Moyens de protection

Étant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par [12]:

- protection par revêtements;
- protection électrochimique;
- Protection par inhibiteurs de corrosion.

1.8.2.1. Protection par revêtements (passive)

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (voir le tableau I.3) [13].

Tableau I.3 : Types de revêtements.

Revêtements métalliques	Revêtements non métalliques	
	Organiques	Inorganiques
- Chrome - Aluminium - Plomb - Etain - Cadmium - Cuivre - Nickel - Argent - Or	- Peintures - Vernis - Laques - Résine - Graisses - Cires	- Couches de conversion - Couches étrangères au substrat

1.8.2.1.1 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome [13].

a. Mécanisme de protection par revêtements métalliques

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

- revêtements nobles ou cathodiques ;
- revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.

a.1. Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (fig I.16.1).

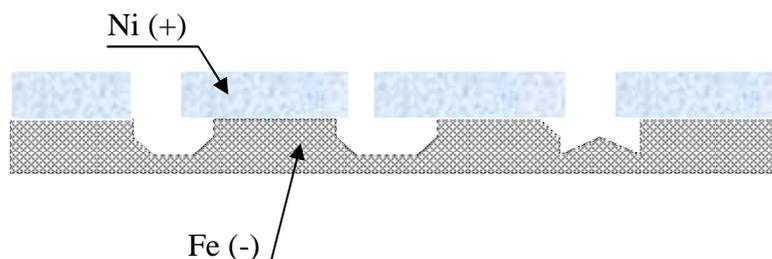


Fig.I.16.1 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [13].

a.2. Revêtements anodiques ou sacrificiels

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement (fig I.16.2).

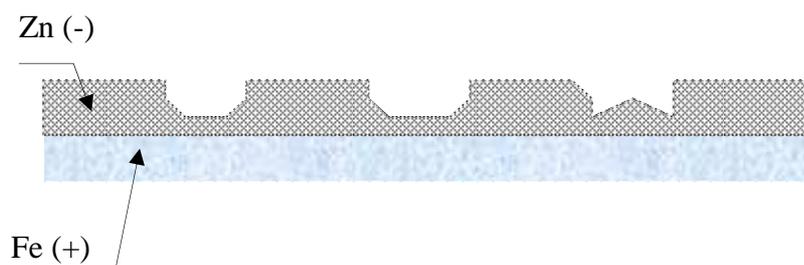


Fig.I.16.2 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [13].

b.Procédés d'application des revêtements métalliques

b.1.La déposition électrolytique

Le dépôt métallique est réalisé à partir d'un électrolyte contenant selon les cas , outre les ions du métal à déposer , des agents complexant , des agents tampons , des sels inertes ou des additifs organiques pour améliorer les qualités de (brillance , dureté , adhérence ,etc.) du revêtement réalisé. La vitesse du dépôt est liée directement à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode et l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte . Dans ce dernier cas, nécessite la régénération périodique de la solution. Un grand nombre de métaux se prêtent à l'électrodéposition : Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, de même des alliages: Sn-Ni, Zn-Fe, Au-Cu, etc.

b.2.La déposition chimique (auto catalytique)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à mettre en contact avec un composé volatil du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre corps au voisinage de cette surface de façon à provoquer une réaction chimique donnant un produit solide, par exemple [13]:

- la réaction avec la surface du matériau à recouvrir (déposition du Cu sur le substrat)



- la réaction avec un autre corps (réduction des ions Ni^{2+} avec l'ion hypophosphite):



La température, souvent élevée, favorise la diffusion ; assure une bonne adhérence du revêtement, mais induit parfois une porosité gênante. De nombreux matériaux (métaux, alliages, composés intermétalliques : carbures, borures, oxydes, etc.) peuvent être déposés sur des substrats divers en épaisseurs importantes. Des revêtements de chrome (chromisation), d'Al (aluminisation ou calorisation), de Si (siliciuration), de bore (boruration), etc., sont couramment réalisés par ce procédé et par ailleurs, ils sont très utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

b.3.L'immersion dans le métal liquide

C'est un procédé classique utilisé pour revêtir l'acier du zinc, elle consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain liquide du zinc (point de fusion est de 420°C), il se forme un dépôt dont l'épaisseur dépend de la durée d'immersion. À l'interface, il se crée une zone d'inter diffusion qui assure une bonne adhésion.

D'autres métaux à basse température de fusion, notamment l'aluminium, peuvent être déposés de la même façon.

b.4.La déposition par phase gazeuse (P.V.D, C.V.D)

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD : Physical Vapour Déposit), soit par voie chimique (dépôt CVD : Chemical Vapour Déposit) [13].

- le dépôt physique en phase vapeur (PVD) : parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important. Elle permet de déposer un grand nombre de métaux, d'alliages et de composés réfractaires tout en obtenant des couches minces et compactes, adhérant bien au substrat.

Illustration de la méthode

Une enceinte à vide contenant une faible pression d'un gaz, tel l'argon, on applique une tension de l'ordre de 2000V entre la cible, pôle négatif, et le substrat, pôle positif, il en résulte un plasma en direction de la cible. Le champ accélère les ions Ar^+ du plasma en direction de la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui se déposent ensuite sur le substrat (voir fig I.17).

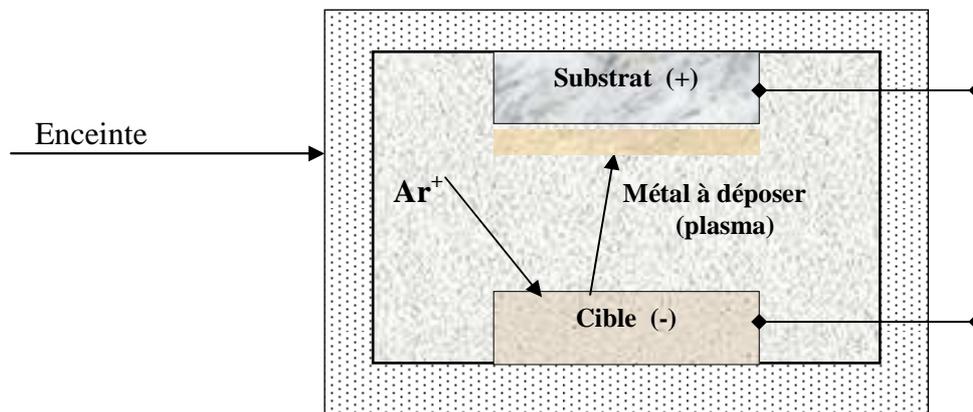


Fig I.17 : Installation pour la fabrication de revêtement par pulvérisation t-cathodique en courant continu [13].

- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet de déposer des revêtements de matériaux réfractaires tels les composés du titane, le carbone amorphe ou microcristallin. La substance à déposer se forme directement sur la surface du substrat ou à son voisinage immédiat par réaction entre deux ou plusieurs espèces gazeuses introduites dans le réacteur. Le substrat doit être maintenu à température élevée pour activer thermiquement la réaction.

La nécessité de maintenir le substrat à température très élevée constitue un net désavantage des procédés CVD:

- si le substrat est une céramique, il peut supporter des températures très élevées sans dégradation de ses propriétés;
- si le substrat est un acier à outils, il subit une dégradation de ces propriétés et devra être retraité pour restaurer sa dureté et sa ténacité.

Les substrats déposés par ce procédé bénéficie d'un pouvoir « couvrant » nettement supérieur à celui des procédés PVD. Pour conserver cet avantage, on essaie de réduire la température de travail en faisant appel à des substances à température de dissociation faible.

b.5.La déposition par projection (métallisation à chaud)

Le matériau sous forme poudre, fil, ou cordon, est fondu au chalumeau ou à l'arc et projeté sous forme des gouttelettes très fines sur le substrat à l'aide d'un pistolet où il se solidifie rapidement. La méthode permet d'obtenir un peu de temps des couches épaisses de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres mais souvent poreuses de plus les pertes résultent de la pulvérisation peuvent être importante [13].

Cette méthode est un emploi assez simple, elle peut utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre et même des alliages comme l'acier inoxydable.

1.8.2.1.2. Revêtements non métalliques

a.Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [14]:

- les revêtements en bitume;
- les revêtements polymériques;
- les revêtements par peintures et vernis.

a.1.Les revêtements en bitume

On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm), dont la plasticité réduite considérablement les risques des endommagements mécaniques.

a.2.Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- les thermo plastes (PVC, propylène, etc.);
- les caoutchoucs (naturels ou synthétiques);
- les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Leur épaisseur est de l'ordre 100 à 500µm, mais elle varie selon les cas.

a.3. Les peintures et les vernis

Ils sont distingués par des couches très minces (<100µm), leurs principaux constituants sont [14]:

1. le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat;
2. le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide;
3. les pigments: se sont des composés ajoutés qu'on ajoute aux peintures pour donner la couleur;
4. les additifs et les charges ont différentes fonctions:
 - les additifs modifient certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de surface;
 - les charges substances bon marché, elles peuvent également améliorer certaines propriétés des films comme la résistance à l'abrasion.

Les métaux peints comportent en général plusieurs couches, il peut avoir :

- une couche d'accrochage fabriquée par phosphatation;
- une couche de peinture primaire appliquée par électrophorèse (immersion de l'objet dans une émulsion de polymère en présence d'un champ électrique);
- une couche polymérique qui permet d'améliorer la résistance mécanique du revêtement;
- une ou deux couches de finition appliquées au pistolet, suivi d'un recuit au four.

a.3.1. Mécanisme de protection des métaux par peintures

Les peintures protègent le substrat métallique par différents mécanismes :

- effet barrière;
- inhibition des réactions électrochimiques;
- suppression des piles de corrosion;
- effet électrochimique.

L'importance relative des différents mécanismes dépend de la nature chimique et de l'épaisseur du revêtement et aussi de la présence ou non de défauts de contamination de surface.

b. Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [14]:

- les couches de conversion;
- les couches étrangères au substrat.

b.1. Les couches de conversion

Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir [14]:

- l'anodisation;
- la phosphatation;
- la chromatisation.

b.1.1.L'anodisation

Elle est pratiquée surtout sur l'aluminium, consiste à renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique. L'anodisation de l'aluminium sert à des fins décoratives (coloration) et augmente la résistance à la corrosion atmosphérique. Pour réaliser l'anodisation de l'aluminium, on l'immerge dans une solution appropriée, par exemple l'acide sulfurique, et on applique une tension de 15 à 25 V durant 30 à 60 minutes.

b.1.2.La phosphatation

Elle s'applique aux aciers au carbone afin de renforcer l'adhésion des peintures, la fabrication des couches de phosphate est réalisée par l'immersion de l'objet dans une solution acide provoquant une corrosion de l'acier. Des produits de réactions précipitent à la surface, formant ainsi une couche de phosphate.

b.1.3.La chromatisation

Elle s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation, dont elle renforce l'effet. Les couches de chromatisation forment une barrière entre le métal et l'environnement. De plus, les chromates piégés dans le film protègent le substrat par un effet chimique : ils maintiennent des conditions oxydantes et facilitent la passivation du métal dans les pores et les défauts du film. Toutes fois, la toxicité des chromates envers l'environnement naturel constitue un désavantage majeur. Pour réaliser une chromatisation, on immerge l'objet dans une solution qui contient des ions chromates ou bichromates.

b.2.Les couches étrangères aux substrats

Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants [14]:

- l'émail;
- le ciment;
- la céramique réfractaire.

b.2.1. Les émaux

Ils sont des revêtements vitreux, à base des silicates, servent à protéger des objets en acier et en fonte, leur épaisseur varie de 0,05 à 1 nm. Ils sont appliqués sous forme de pâte (barbotine) par immersion ou au pistolet, ensuite ils subissent une cuisson à une température de 750° à 900°C. En plus de son intérêt décoratif, l'émaillage protège les métaux de base contre la corrosion en milieu acide, neutre et à la température élevée. La dégradation facile dans un milieu alcalin, les dégâts mécaniques et la rupture par le choc thermique constituent les inconvénients principaux des dépôts de verre.

b.2.2. Le dépôt de ciment de portland

Les revêtements en ciment ont l'avantage d'être bon marché, d'avoir un coefficient de dilatation de : $1,0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ proche de celui de l'acier ($1,2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) et une grande facilité d'application et d'entretien. Les dépôts peuvent s'appliquer par coulée centrifuge (comme canalisation) à truelle ou par projection au pistolet. Ils sont destinés pour protéger les structures et les conduites contre l'eau ou le sol d'une manière excellente. Leur inconvénient réside dans le fait qu'ils sont sensibles aux chocs mécaniques ou thermiques.

b.2.3. La céramique réfractaire

Il existe de nombreux revêtements en céramique réfractaire : oxydes, carbure, nitrures, borures, carbone amorphe, diamant, etc. Ils protègent principalement contre l'usure où contre la corrosion à haute température.

1.8.2.2. Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection [14] :

- la protection cathodique ;
- la protection anodique.

1.8.2.2.1. La protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel métal – milieu de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{\text{prot}}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service.

Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- la protection par anode sacrificielle ;
- la protection par courant imposé.

a. Protection par anode sacrificielle

L'anode forme une pile électrochimique avec la structure à protéger qui joue alors un rôle de cathode donc l'anode sacrificielle doit posséder un potentiel réversible inférieure à celui du métal que l'on veut préserver. La f.e.m nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (est plus négatif) dite sacrificielle (voir fig I.18) [14].

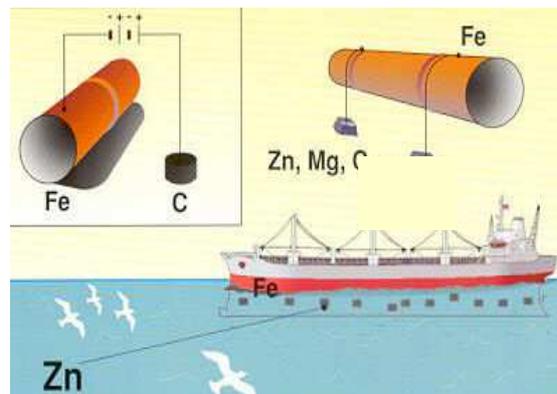


Fig.I.18. Protection cathodique de l'acier (fer) par anode sacrificielle (Zn, Mg, etc.) et courant imposé [14].

a-1. Choix des anodes sacrificielles

Les anodes doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- avoir un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le métal à préserver;
- doivent corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être attaquées en l'absence du courant;
- doivent avoir une bonne conductibilité ; une bonne résistance mécanique;
- avoir un coût économiquement supportable.

Les diverse anodes utilisées pour la protection la plus courante des structures en aciers sont à base de : magnésium, à base d'aluminium, à base de zinc et ainsi que leur alliages.

a-2. Installation des anodes

L'installation des anodes est souvent imposée par des considérations géométriques ou techniques. Toutes fois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront plus efficaces en étant réparties de façon régulière. Par contre, dans le cas d'une corrosion localisée, les anodes seront plus efficaces si elles sont positionnées près

d'une zone cathodique. De même, lorsqu'il y a circulation de liquide, les anodes doivent être placées dans les régions les plus aérées.

b- Protection par courant imposé

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la f.é.m ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grande surface (implique l'utilisation d'un redresseur) [14].

b.1.Mode d'imposition du courant

On peut imposer un courant d'origine galvanique par couplage avec un métal moins noble en créant une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitué la cathode, l'anode seule étant le siège d'une réaction d'oxydation (de corrosion), il est aussi possible d'utiliser un générateur de courant continu relié à la structure à protéger et à une anode qui sera dans ce cas non attaquable dans ce cas.

b.2.Choix des anodes à courant imposé

Les anodes doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- ne pas être attaquées par le milieu corrosif ;
- avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique ;
- ne pas être trop onéreuses.

On utilise généralement dans la pratique des alliages de fer - silicium avec addition du chrome, dont l'inconvénient majeure est la fragilité mécanique, les graphites aussi fragiles.

b-3.Domaine d'application

L'application de la protection cathodique comme moyen de lutte contre la corrosion est utilisée pour des structures lourdes dont les surfaces à protéger baignent dans un milieu conducteur comme : le sol, le béton, les eaux de mer, les installations chimiques, les plates formes de forage pétrolière, etc.

1.8.2.2.2. La protection anodique

Elle consiste à élever la tension métal – milieu de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_{\text{passi}}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif ou la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation, donc avant d'exercer cette

méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.a.d l'étendue du palier de passivité.

La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés [15].

1.8.2.3. Protection par inhibiteurs de corrosion

Elle est réalisée par l'addition d'un composé chimique appelé l'inhibiteur de corrosion, soit comme protection permanente ou temporaire (stockage, nettoyage ou décapage).

Un inhibiteur est un produit chimique ajouté à faible concentration dans l'électrolyte (le milieu corrosif), ralentit ou éliminer le processus de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique d'un métal placé dans ce milieu.

1.8.2.3.1. Classement des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont classés selon leur réaction partielle en [15]:

- inhibiteurs anodiques;
- inhibiteurs cathodiques;
- inhibiteurs mixtes.

a.Les inhibiteurs anodiques ou passivants

Les inhibiteurs sont des composés chimiques qui, par réaction avec les ions du métal subissant la corrosion ou bien par réaction avec ces ions et d'autre ions contenus dans l'eau (Ca^{++} en particulier), sont capable de former un dépôt passif protecteur sur les surfaces d'anodes des systèmes de corrosion (inhibiteurs passivant). Leur utilisation nécessite de l'oxygène. Ils comportent des agents tels que : les chromates les nitrites, ou d'autres sels comme: les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates [15].

b. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont des isolants électriques peu conducteurs qui s'opposent au passage des électrons et donc à la poursuite de la corrosion. Ils forment un film protecteur sur les surfaces cathodiques par la création d'un composé insoluble dans la zone de pH élevé bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Il faut, cependant remarquer que ce type d'inhibiteur ne stoppe jamais totalement la corrosion, les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces et non dangereux que les inhibiteurs anodiques [15].

c. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [15].

1.8.2.3.2. Utilisation industrielle courante

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application :

1. inhibiteurs pour milieux aqueux : traitements des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières ;
2. inhibiteurs pour milieux acides : l'industrie du pétrole, forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère ;
3. inhibiteurs pour milieux organiques : ils sont utilisés dans les lubrifiants pour moteur et dans l'essence, ces liquides contiennent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.
4. inhibiteurs pour la peinture : l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.9. Dépôts électrolytiques

I.9.1. Introduction

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique.

La déposition s'élabore lorsque la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse appropriée et qui joue le rôle d'une cathode (pole négatif) sur laquelle viennent de déposer des ions métalliques. L'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble.

La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et de la pièce à revêtir (figure I.1) [16].

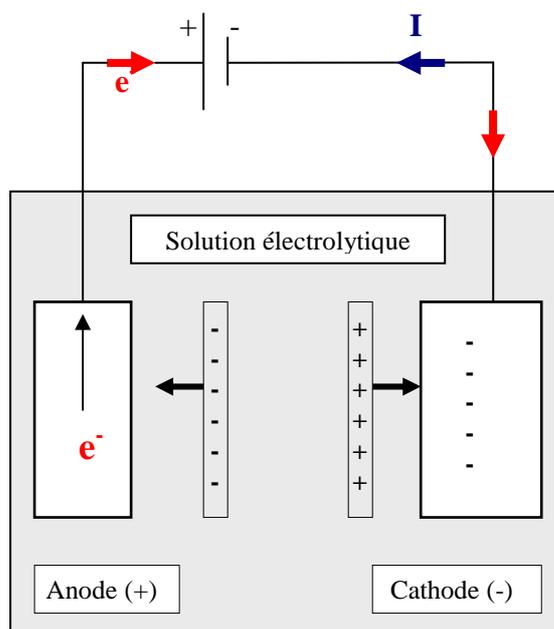


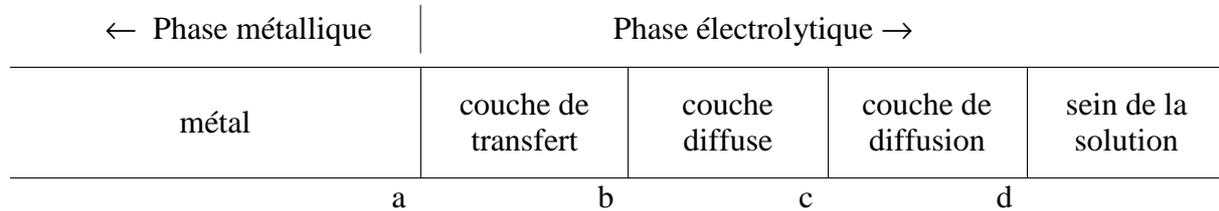
Fig.I.19: Principe d'électrolyse [16].

Cette opération de revêtement a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface, à savoir :

- résistance à la corrosion;
- propriétés optiques;
- soudabilité;
- dureté;
- ductilité;
- résistance à l'usure ; à l'abrasion, et au frottement;
- rugosité;
- tenue à vide;
- non toxicité;
- conductibilité, résistance de contact.

I.9.2.Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques

La région interface métal – solution peut se représenter selon le schéma suivant [17]:



Dans la zone ac ou la double couche, se produisent les phénomènes d'électrode et dans la zone cd les phénomènes de diffusion.

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

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue [17]:

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

I.9.2.1.Le transport de masse

Le transport de masse se fait par trois modes:

- migration;
- convection;
- diffusion.

I.9.2.1.1.Migration ionique

C'est le déplacement des particules chargées sous l'influence d'une différence de potentiel, appliquée entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique [17].

I.9.2.1.2.Convection

La convection peut être forcée, par agitation, ou naturelle en raison des différences de densités et de température qui engendrent le mouvement de l'électrolyte le long de l'électrode [17].

I.9.2.1.3.Diffusion

La diffusion est due aux modifications de concentrations au niveau de l'électrode en raison de passage du courant. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électroactive est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité [17].

I.9.2.2.Transfert de charges et intégration au réseau cristallin

I.9.2.2.1.Anciennes théories

L'ion se décharge sur une imperfection du métal, la réunion d'un certain nombre de ces ions forme un germe de cristallisation sans une structure et à partir de ces germes, élaboration de l'édifice cristallin [18].

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

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

I.9.2.2.2.Théories actuelles

L'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin [18].

Résumé

- l'ancienne théorie admet que le transfert de charge et la cristallisation s'accomplissent simultanément.
- la théorie actuelle admet que les deux réactions sont séparées : le transfert de charges et la cristallisation

I.9.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique

I.9.3.1. Densité de courant J

C'est le nombre d'ampères qui traverse l'unité de surface active de l'anode. C'est donc l'intensité de courant par unité de surface [19]:

$$J = \frac{I}{S}$$

avec :

- J (A/dm²) : densité de courant ;
- I (A) : intensité de courant ;
- S (dm²) : surface active de l'anode; c'est la surface commune de contact entre l'anode et la pièce à revêtir (la cathode).

Si la densité du courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente et par une accélération de l'électrolyse, on obtient une augmentation de la vitesse de diffusion des ions.

Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au de la d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

I.9.3.2. Quantité d'électricité

Reprenant la définition du rendement électrolytique nous avons [19]:

$$r = \frac{m}{Q}$$

avec :

- m : masse de métal déposé,
- Q : quantité d'électricité utilisée ;

d'où :

$$Q = \frac{m}{r}$$

ou encore si :

- e : l'épaisseur du revêtement,
- S : la surface à revêtir,
- ρ : la masse volumique du métal déposé :

$$m = e \cdot s \cdot \rho \Rightarrow Q = \frac{e \cdot s \cdot \rho}{r}$$

avec :

- e (μm);
- S (Cm^2);
- ρ (g/Cm^3);
- r (g/Ah);
- Q (Ah).

I.9.3.3. Tension d'électrolyse

La décharge des ions métalliques commence sur la cathode, lorsque la tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyte est supérieure à une certaine valeur minimale : appelée tension de décomposition d'électrolyte noté ΔU_0 [20].

Notons l'intensité qui traverse la cellule par I et la résistance comprise entre les deux électrodes par R_{sol} , donc la tension correspondante est:

$$\Delta U = E_A - E_C + IR_{\text{sol}}$$

ou :

- E_A : tension de l'anode ;
- E_C : tension de la cathode.

de plus on a :

- $E_A = E_{A0} + \eta_A$
- $E_C = E_{C0} + \eta_C$

ou :

- E_{A0} : tension de l'anode égale ou au voisinage de zéro;
- E_{C0} : tension de la cathode égale ou au voisinage de zéro;
- η_A : surtension de l'anode correspondant au courant I;
- η_C : surtension de la cathode correspondant au courant I.

donc on aura après remplacement, la formule suivante:

$$\begin{aligned} \Delta U &= E_A - E_C + IR_{\text{sol}} \\ &= (E_{A0} + \eta_A) - (E_{C0} + \eta_C) + IR_{\text{sol}} \\ &= E_{A0} - E_{C0} + (\eta_A - \eta_C) + IR_{\text{sol}} \end{aligned}$$

ou:

$$E_{A0} - E_{C0} = \Delta U_0 : \text{est appelée tension de décomposition d'électrolyte.}$$

I.9.3.4. Durée de l'électrolyse

Par définition nous avons :

$$Q = It$$

d'où :

$$t = \frac{Q}{I}$$

avec

- Q (Ah) : quantité d'électricité nécessaire, au revêtement métallique;
- I (A) : intensité ;
- t (s) : temps.

I.9.3.5. Vitesse de dépôt

La quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode pendant une électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électricité passant par la cellule de corrosion.

La masse dissociée ou dissoute dans la réaction, est donnée par la loi de Faraday [20]:

$$m = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

ou :

- m : masse déposée en (g)
- M : masse atomique du métal déposé en (g/mol);
- n : valence;
- I : intensité électrique (A);
- t : temps (s).

Pour certains dépôts le rendement faradique est différent de 100%, par exemple, le rendement de chromage est de 15 à 20%. Donc la loi de Faraday s'écrit comme suivant :

$$m = \frac{It}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot R_f$$

avec :

- R_f : rendement faradique.

Le rapport $\frac{d m}{d t}$ est la vitesse de dépôt ou de dissolution du métal (attaque chimique ou bien corrosion), sa valeur, notée V, est proportionnelle à la densité du courant.

$$d m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I d t \cdot R_f \Rightarrow \frac{d m}{d t} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot R_f$$

d'autre part on a :

$$m = e \cdot s \cdot r \Rightarrow dm = \rho \cdot s \cdot de$$

$$\frac{d m}{d t} = \frac{\rho \cdot s \cdot d e}{d t} = \frac{I}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot R_f \Rightarrow$$

$$\frac{d e}{d t} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \rho} \cdot \left(\frac{I}{S} \right) \cdot R_f = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \rho} \cdot J \cdot R_f$$

ou :

- e (µm);
- S (Cm²);
- ρ (g/Cm³),

$$\frac{d e}{d t} = V = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \rho} \cdot \left(\frac{I}{S} \right) \cdot R_f = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \rho} \cdot J \cdot R_f$$

$$V = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \rho} \cdot J \cdot R_f$$

I.9.3.6. Température

Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance des petits cristaux [20].

I.9.3.7. pH du bain

Un pH trop grand donne un mauvais dépôt, pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons et cela permet d'éviter, les modifications de qualités du dépôt qui résultent des variations de l'acidité [20].

I.9.3.8. Agitation de l'électrolyse

Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche diffusion [20].

I.9.3.9. Volume d'électrolyte nécessaire (concentration)

Les solutions électrolytiques utilisées sont très concentrées en ions métalliques. Ceci ne signifie pas pour autant qu'il soit possible de déposer jusqu'au dernier ion métallique, donc de les utiliser avec un épuisement de 100 %. En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation et une croissance de décharge, tandis qu'une diminution de celle ci donne des dépôts incohérents. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [20].

En conséquence, il est impératif dans tous les cas de ne pas dépasser un certain épuisement pour conserver à la solution, et surtout au revêtement qu'elle donne, toutes les caractéristiques souhaitées. Cet épuisement est en moyenne :

- 50 % pour les solutions métalliques simples;
- 70 % pour les solutions de métaux précieux;
- 25 % pour les alliages binaires;
- 15 % pour les alliages ternaires.

I.9.3.10. Nature de l'électrolyte

L'utilisation des sels complexes donne des dépôts très cohérents, de meilleure qualité et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus avec les sels simples [20].

Par exemple, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple , le nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant par rapport aux solutions cyanurées , le dépôt est très compact et très adhérent.

I.9.4. Etat de brillant des revêtements de chrome

La brillance est l'une des caractéristiques de qualité fondamentale du revêtement, à raison de plus s'il s'agit d'un revêtement décoratif [21].

Le brillant peut juger physiquement, par le fait que la lumière qu'elle reçoit, est fortement réfléchié dans une direction bien déterminée et d'une façon suffisamment régulière sur toute la surface chromée.

Le brillant dépend de plusieurs facteurs notamment :

- état des surfaces;
- épaisseur de dépôt;
- densité de courant;
- additifs (formateurs);
- grosseur des grains.

I.9.5. Propriétés mécaniques de dépôt

I.9.5.1. Ductilité

On peut tester la ductilité du dépôt de chrome par enroulement d'une feuille d'acier (bande de 150 mm de longueur, 10 mm de largeur et 1 mm d'épaisseur) revêtue du dépôt de chrome à étudier autour d'un mandrin (diamètre normalisé à 11,5 mm) à 180 °C.

On considère que le dépôt électrolytique est conforme aux conditions minimales (allongement de 8%) quand la surface de la bande revêtue de chrome ne présente pas de fissures [21].

I.9.5.2. Tensions internes

Ce sont des contraintes internes qui prennent naissance dans le dépôt électrolytique et qui ont la tendance à provoquer une extension ou un changement de volume. Ces tensions ne doivent pas atteindre des valeurs élevées, car elles peuvent être la cause de fissures [21].

Elles sont en fonction de plusieurs facteurs :

- métal de base;
- densité de courant;
- température de l'électrolyse;
- le pH.

I.9.5.3. Dureté

Pour les mesures de dureté, les essais classiques en particulier par indentation (type Vickers) permettent d'évaluer de manière efficace la micro dureté des dépôts de chrome. En général, la dureté passe par un maximum quand l'intensité de courant augmente et elle diminue quand la température croît [21].

I.9.5.4. Adhérence

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

I.9.6. Contrôle des revêtements

I.9.6.1. Adhérence

On peut distinguer trois types d'essai [22] :

- par sectionnement (dépôts de faible épaisseur) ;
- à la lime (forte épaisseur ou pièces de surface réduite);
- par choc thermique:
 - chauffage des aciers à 300 °C pendant 1 heure ;
 - alliages de zinc à 100 °C pendant 30 min.
 - cuivre et ses alliages à 250 °C pendant 1 heure puis trempe à l'eau à température ambiante.

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

I.9.6.2. Épaisseur

Les épaisseurs des dépôts de chrome électrolytique comme l'ensemble des revêtements de surface peuvent être mesurées par deux de méthodes [22]:

- méthodes destructives : coupe micrographique, dissolution chimique ou anodique avec dosage du métal ou mesure du temps de dissolution ;
- méthodes non destructives : méthode magnétique et courants de Foucault, spectrométrie de rayons X et rétro diffusion de rayonnement β .

I.9.6.2.1. Méthodes destructives

I.9.6.2.1.1. Aspect micrographique

Les examens micrographiques (surfaces et coupes polies) des couches de chrome, réalisés par microscopie optique ou électronique à balayage, donnent des indications précieuses sur l'état physique du dépôt (compacité, fissuration éventuelle, etc.). Un examen attentif de l'interface chrome électrodéposé-substrat permet d'avoir une bonne approche de l'adhérence du dépôt. Il convient toutefois de préciser que des précautions doivent être prises quant au polissage, en particulier en ce qui concerne la force appliquée sur l'échantillon (une force trop importante peut entraîner des modifications de l'état de la couche) [22].

I.9.6.2.1.2. Dissolution anodique

Cette méthode permet, en connaissant la surface de la pièce et le rendement faradique, d'accéder directement à l'épaisseur du revêtement. Elle consiste en une dissolution électrolytique, localisée, du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution [23].

La masse de revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I t$$

ou :

$$m = e \cdot S \cdot \rho$$

avec:

- m : masse du métal de revêtement déposée en (g);
- M : masse atomique du métal de revêtement en g/mol;
- S : Surface soumise à la dissolution en cm²;
- e : épaisseur du revêtement en cm;
- F : constante de Faraday = 96485C/mol;
- ρ: masse volumique en g/cm³,
- n : valence du métal;
- I : intensité d'électrolyse en A;
- t : temps d'électrolyse en s.

L'épaisseur à dissoudre est donnée par la formule suivante :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \rho} \cdot \left(\frac{I}{S} \right) \cdot t$$

I.9.6.2.2.Méthodes non destructives

I.9.6.2.2.1.Pesée

A l'aide d'une balance de précision, on peut déterminer la masse du revêtement avant et après dépôt. Elle s'applique essentiellement aux revêtements métalliques [23].

I.9.6.2.2.2.Mesure directe

La mesure directe de la pièce avant et après le chromage, semble particulièrement bien adaptée au contrôle de dépôt épais (obtenu à l'aide d'une projection à chaud ou dépôt électrolytique), en utilisant les moyen de mesure comme le comparateur, le micromètre, pied à coulisse, etc.

I.9.6.3.Continuité - porosité du dépôt

Selon le couple substrat – revêtement, deux cas à distinguer :

1^{er} Cas

Si le dépôt à un potentiel de corrosion inférieur à celui du métal, ce dernier est protégé en cas de corrosion (protection cathodique) ; la recherche de porosités n'est pas indispensable dans ces conditions.

2^{er} Cas

C'est le cas contraire, Lorsque le revêtement a un potentiel de corrosion supérieur à celui du métal de base, l'existence de porosités peut entraîner une corrosion importante du support par effet galvanique ce qui implique l'augmentation de l'épaisseur du revêtement jusqu'à la disparition totale des porosités. Pour mettre en évidence les discontinuités éventuelles (porosité, fissures, manque de revêtement), on préconise d'utiliser quelques méthodes de contrôle de dépôts :

I.9.6.3.1. Méthodes physiques

Elles se sont des méthodes non destructives, permettant de contrôler à l'aide d'un microscope métallographique ; les porosités et les fissures affectent le revêtement.

Le résultat s'exprime en nombre de pores par unité de surface ou en nombre de fissures par unité de longueur [23].

Ce procédé est limité au contrôle d'objet de formes simples et une faible rugosité, il ne permet de révéler que les porosités débouchant en surface.

I.9.6.3.2. Méthodes chimiques

Le principe de cette méthode est l'attaque chimique à l'aide d'un réactif adapté au couple métal – revêtement et cela par effet galvanique aux niveaux des discontinuités.

Elles sont rarement utilisables notamment dans les revêtements anodiques par rapport au substrat ce qui amènent les résultats de contrôle d'être faussés par la formation de nouvelles porosités.

I.9.6.4. Corrodabilité

Le contrôle de la résistance à la corrosion est significatif uniquement pour la protection cathodique, c.à.d, c'est le revêtement qui subit la corrosion en se sacrifiant pour le substrat [23].

Les essais de contrôle de corrosion sont de longue durée et qui doivent réalisés avec prudence, par exemple la durée d'essai atmosphérique peut durer plusieurs années, il existe, en fait, des essais très accélérés qui permettent de donner des résultats sur la corrodabilité de la pièce chromée.

Les résultats de ces essais, doivent être traités soigneusement, avec prudence et ne doivent pas retenir comme des valeurs absolues.

Plusieurs essais peuvent être réalisés afin de donner des idées sur la tenue à la corrosion de dépôt (voir ci-dessous).

I.9.6.4.1. Essais électrochimiques

Ils sont basés sur la mesure des courants électriques en fonction de la variation de la tension appliquée à la pièce [23].

La courbe de polarisation dans un milieu aqueux est la somme de deux réactions électrochimiques :

- la courbe cathodique (celle de réduction);
- la courbe anodique (celle de l'oxydation).

Le courant de corrosion peut être mesuré de deux manières :

- par les droites de Tafel : se sont des tangentes aux courbes cathodique et anodique dans la zone de potentiel de corrosion tracées sur un diagramme : $E = \log i$;
- par la résistance de polarisation.

I.9.6.4.2. Essais par immersions alternées

Le réactif utilisé est une solution de chlorure de sodium à 30g/l d'eau distillée additionnée d'un mélange tampon destiné à mener le pH à une valeur proche de 8. Cet essai est utilisé comme essai de réception de peintures [23].

I.9.6.4.3. Essais à l'acide nitrique

L'acide concentré à 70%, versé au fond de l'enceinte, la température est de 23°C, la durée est de 60 min. Les pièces sont suspendues dans une enceinte, soumises à l'action des vapeurs de l'acide nitrique [24].

I.9.7.4.4. Examens d'analyse physico – chimique

Ils sont basés sur la spectrométrie des particules et rayonnement émis par suite de l'excitation de la surface d'un solide lorsque celui subit une excitation énergétique.

Ces examens nous permettent d'identifier les éléments métalliques, ses isotopes, et même aussi la nature des liaisons chimiques [25].

Les méthodes les plus couramment utilisées sont :

I.9.7.4.4.1. Microscopie optique

La microscopie optique a pour but principal la mise en évidence de la structure de l'échantillon et des défauts de petites dimensions lors de l'observation au microscope optique, donc d'en examiner les détails invisibles à l'œil nu [25].

Les répliques métallographiques permettent d'effectuer un examen non destructif de la structure et des défauts des pièces métalliques.

Cet examen nécessite une suite d'opération sur l'échantillon selon la norme NF105.150, qui donne un ensemble de renseignements qui doivent être considérées comme un guide de bonne pratique. Afin d'obtenir une surface polie sans arrondissement des bords, l'échantillon doit subir un traitement de polissage, qui se fait généralement en deux étapes:

- prépolissage se fait par frottement de l'échantillon sur des papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine. le polissage se fait toujours sous eau ou avec arrosage pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon.
- polissage de finition : le mode de polissage généralement utilisé est le polissage électrolytique. Il est basé sur le principe de la dissolution anodique et qui doit être exclu pour l'examen des inclusions non métalliques, qui sont alors déchaussées. L'échantillon constitue l'anode de la cellule électrolytique.

Un microscope optique est essentiellement composé de :

- miroir sert à réfléchir la lumière ambiante pour éclairer l'échantillon;
- diaphragme : ouverture de diamètre variable permettant de restreindre la quantité de lumière qui éclaire l'échantillon;
- platine porte échantillon où l'on pose l'échantillon ; les pinces servent à tenir l'échantillon lorsque celui-ci est mince; la platine peut être mobile, ce qui permet de balayer l'échantillon et de sélectionner la partie observée;
- objectifs : lentille ou ensemble de lentilles réalisant le grossissement ; il y a plusieurs objectifs, correspondant à plusieurs grossissements, montés sur une tourelle;
- molettes destinées pour monter et descendre l'ensemble objectif-oculaire avec un système de crémaillère, afin d'amener le plan focal sur la zone de l'échantillon à observer;
- oculaire : lentille ou ensemble de lentilles formant l'image d'une manière reposante pour l'œil ; on peut avoir un ou deux oculaires placée sur une tête dite binoculaire encore plus confortable (voir figure I.20).

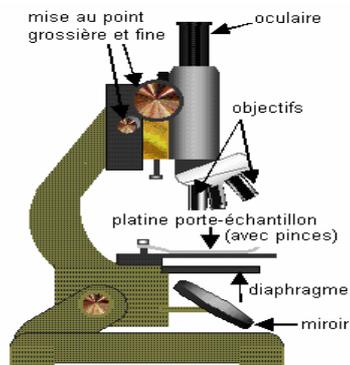


Figure I.20 : Schéma du microscope optique (MO) [25].

I.9.7.4.4.2. Microscopie électronique à balayage

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran et pouvait être enregistré sur un film photographique (voir figure I.3). Le grandissement de l'image (reflet de la surface observée), est égal au rapport entre la longueur de balayage sur l'écran et la largeur de balayage sur l'échantillon. Pour faire varier le grandissement, on fait varier cette dernière, la focalisation du faisceau reste fixe. Le grandissement peut varier de quelques unités à 300 000 dans le cas les plus courants. La propriété la plus remarquable de ce type de microscope est sa profondeur de champ, ceci nous permet d'observer commodément des surfaces des échantillons sans préparation de polissage, à reliefs importants comme les images topographiques de faciès de rupture ou des images représentent la répartition des phases à la surface du matériau [25].

Le microscope électronique à balayage (MEB) est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.



Figure I.21: Microscopie électronique à balayage (MEB) [25].

Chapitre II

Préparation des surfaces

II.1.Introduction

Si nous nous référons au but ultime, c'est toute la gamme de traitement de surface qui sert à communiquer à cette surface des propriétés qu'elle n'a pas spontanément, c'est à dire une mise en condition de réception de la surface pour un revêtement (conversion, galvanoplastie, etc.). À l'intérieur de la gamme de traitement, nous pouvons considérer que toute opération élémentaire (l'aspersion après l'immersion, L'égouttages, le séchage, etc.) est une préparation à celle qui la suit [26].

II.2.Contamination superficielle

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

La surface d'une pièce industrielle est toujours souillée par différents polluants au cours des différentes étapes de formation : les souillures organiques (huiles, graisses, etc.) et les composés métalliques (oxydes, nitrures, carbures, etc.) qu'il s'agira d'éliminer afin de conférer à l'interface le caractère hydrophile souhaité [26].

Une surface industrielle est donc de nature complexe et sera constituée de plusieurs couches superposées résultant d'interactions entre le métal et son environnement, comme l'illustre la figure II.1.

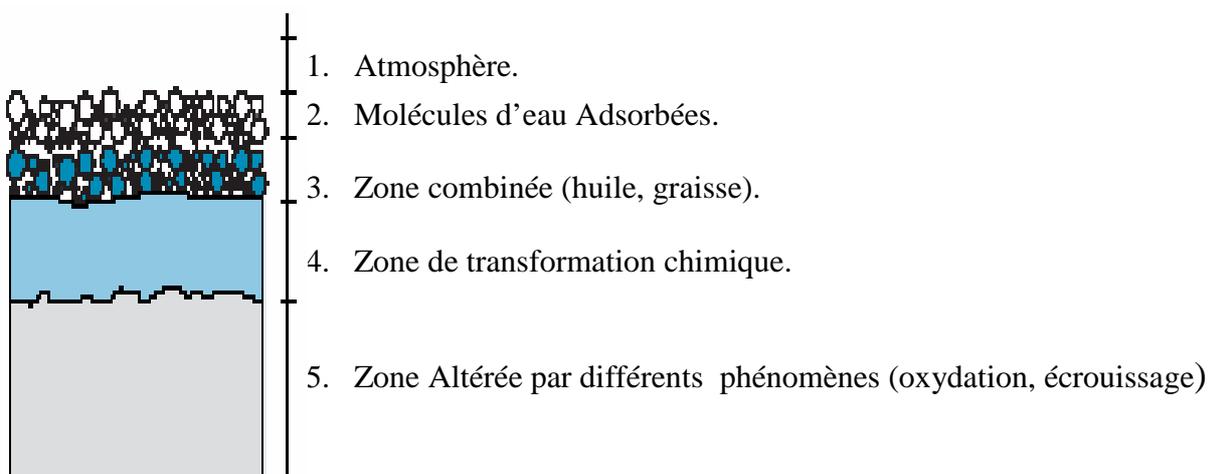


Fig. II.1 : Représentation schématique d'une surface métallique industrielle [26].

II.3. État des surfaces à traiter

La surface en question est en fait un volume, avec des éléments étrangers sur le métal dans la « peau » du métal et dans les imperfections de continuité du métal (joints de grains, fissures, porosités, jonctions et assemblages de pièces). Ces éléments étrangers dépendent de l'origine de la pièce, et qui sont [26]:

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

De cette diversité de matériaux à éliminer résulte la diversité des préparations de surface.

II.4. Principales opérations de préparation de surface

Les principales techniques de mise en œuvre pour la préparation d'une surface peuvent être classées en deux catégories [27]:

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

II.4.1. Nettoyage et mise à vif de la surface

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

On distingue classiquement deux opérations : le dégraissage et le décapage [27].

II.4.1.1. Décapage

Le décapage est une préparation soit [28]:

1. de la pièce oxydée avant revêtement en éliminant les produits solides adhérents au surface sans altération du métal de base:
 - couches d'oxydes superficielles;
 - sable de la fonderie;
 - produits de corrosion.
2. de rénover les matériaux revêtus qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (démétallisation sélective).

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

- le décapage mécanique;
- le décapage chimique;
- le décapage thermochimique;
- le décapage ionique.

II.4.1.1.1. Décapage mécanique

Il est réalisé par divers procédés [28]:

- grattage ou piquage à l'aide d'un instrument de percussion;
- brossage à l'aide d'une brosse métallique;
- sablage et microbillage;
- grenailage (projection d'abrasifs);
- meulage (surtout pour supprimer la calamine des pièces de grandes dimensions).

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

II.4.1.1.2. Décapage chimique

Il a pour objectif d'éliminer à l'aide des acides (l'acide sulfurique ; l'acide chlorhydrique ; l'acide fluorhydrique, etc.), les couches d'oxydes adhérentes à la surface de la pièce à traiter. L'opération peut se faire à froid, mais elle est accélérée lorsque la température du bain augmente. Il est réalisé par divers méthodes [28]:

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

Exemple

Pour décaper :

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

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

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

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

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

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

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

II.4.1.1.3. Décapage électrolytique

Le principe est simple et consiste à imposer au produit à décaper une polarisation anodique et/ou cathodique [28].

Les objectifs visés sont multiples:

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

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

II.4.1.1.4. Décapage thermochimique

Il consiste à traiter les pièces en acier dans un bain des sels fondus. Ce procédé permet une transformation des oxydes superficiels aux d'autres types d'oxydes plus solubles dans une solution acide [28].

II.4.1.1.5. Décapage ionique

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

II.4.1.2. Dégraissage

Ce que l'on cherche à éliminer dans cette opération clef, ce sont des graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent et de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures et par là même, de garantir la qualité du produit fini [29].

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

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

II.4.1.2.1. Choix du dégraissage

Choisir un dégraissage, pour une application donnée, nécessite de réaliser un état des lieux détaillés prenant en compte [29]:

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

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

Le dégraissage peut s'effectuer soit par:

- voie chimique;
- voie électrolytique;
- effet mécanique;
- aux ultrasons.

II.4.1.2.1.1. Dégraissage chimique

Il est un simple moyen de nettoyage, permettant d'obtenir une surface physiquement propre, conforme aux besoins. Les dégraissants chimiques couramment utilisés sont classés en deux groupes [29]:

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

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

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

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

II.4.1.2.1.2. Dégraissage électrolytique

Le dégraissage électrolytique est généralement employé comme finition dégraissante. Il conjugue l'effet d'une polarisation de la pièce à partir d'une source de tension extérieure, la solution aqueuse étant utilisée comme électrolyte dans un réacteur où le matériau métallique à dégraisser occupe la position d'anode ou de cathode. Lors de la polarisation, le système réagit vers un nouvel équilibre ce qui induit des réactions électrochimiques et un violent dégagement gazeux sur la surface des pièces [29]:

à la cathode

- dégagement de l'hydrogène;
- réduction des solvant ou de celle des cations métalliques parasites contenus dans le milieu.

à l'anode

- dégagement de l'oxygène;
- oxydation du solvant si le métal est inattaquable;
- ionisation du matériau s'il n'est pas stable dans le milieu (ex : Al, Mg, Zn, etc.).

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

- formation d'oxyde à l'anode;
- attaque du métal par la solution basique à la cathode;
- fragilisation du substrat;
- redéposition d'impuretés à partir de bain pollué.

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

Les dégraissants alcalins utilisés sont la encore :

- la soude caustique :70g/l;
- cyanure de soude :25g/l;
- carbonate de soude : 30g/l;
- phosphate trisodique :30g/l;
- agent mouillant :3g/l.

II.4.1.2.1.3. Dégraissage aux ultrasons

Il facilite le décollement des salissures. La technique consiste à transmettre des vibrations suivant les caractéristiques chimiques du bain liquide, sous forme des ondes sonores [29].

II.4.1.2.1.4. Dégraissage mécanique

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

II.4.2. Amélioration de l'aspect de la surface traitée

II.4.2.1. Polissage

Le polissage peut être [30]:

- mécanique;
- chimique ou électrolytique.

II.4.2.1.1. Polissage mécanique

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

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

Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables [30].

II.4.2.1.2. Polissage chimique ou électrolytique

La plupart des métaux ou alliages (laitons, cuivre, cadmium, zinc, etc.) peuvent être polis ou brillantés chimiquement ou électrolytiquement.

a. Polissage électrolytique

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

L'avantage principal de ce procédé est le gain de temps et l'absence des couches minces superficielles écrouies, mais il ne peut pas être appliqué pour des échantillons à forte porosité [30].

b.Polissage chimique

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

Pour augmenter la tension de ces couples, on opère à haute température, en présence d'oxydants et d'un sel lourd [30] .

II.4.3.Dégazage

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

II.4.4.Rinçages

Une ligne de traitements de surfaces est une succession de traitements chimiques ou électrolytiques, séparés par des rinçages qui ont donc une double vocation [31]:

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

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

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

Plusieurs structures de rinçages sont exploitées en pratique [31]:

II.4.4.1. Rinçage statique

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

II.4.4.2.Rinçage simple courant

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

II.4.4.3.Rinçage multiple en série (cascade)

C'est la configuration la plus rencontrée dans les installations de traitements de surface. L'arrivée d'eau se situe dans la dernière cuve de rinçage et traverse en cascade les différentes cuves de rinçages jusqu'à la première. L'eau brute circule donc à contre-courant du transfert des pièces rincées [31].

II.4.4.4.Rinçage par aspersion

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

Chapitre III

Electrodeposition de chrome

III.1.Introduction

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 [32].

III.1.1.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.

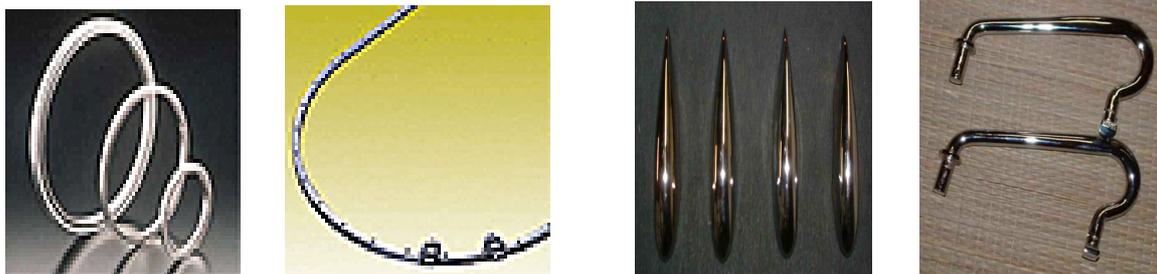


Figure III.1.Exemple des pièces revêtues par chromage décoratif [32].

III.1.1.1.Pratique du chromage décoratif

La qualité du chromage est directement liée à la préparation des surfaces. En effet, pour éviter l'écaillage, la couche de chrome doit rester très mince (0,2 à 0,5 micromètres). De ce fait, tous les défauts géométriques (rayures, piqûres, etc.) présents sur les pièces avant chromage, subsisteront après le chromage [32].

D'autre part, pour obtenir une bonne adhérence de la couche de chrome, on doit préalablement déposer une ou plusieurs sous-couches (cuivre, nickel, etc.) suivant la nature du métal de base. Tous ces dépôts sont en général de nature électrolytique, mais ils peuvent aussi être obtenus chimiquement.

III.1.2.Chromage dur

Il se distingue du précédent par le fait que son épaisseur est plus importante (de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres). Il procure au matériau sur lequel il est effectué [32]:

- 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.).



Figure III.2.Exemple des pièces revêtues par chromage dur [32].

III.2. Propriétés du 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 [33].

III.2.1. Propriétés physiques

Quelques propriétés physiques ont été énumérées ci-dessous :

- numéro atomique : 24 ;
- masse atomique : 52,01 g.mol⁻¹
- masse volumique : 7,2 g · cm⁻³.
- température de fusion : 1 830°C.
- température d'ébullition : 2672 °C
- coefficient de dilatation à 20°C : 7×10⁻⁶/°C.
- dureté [HV] : 500 à 1200
- conductivité thermique du dépôt brut : 23 W · m⁻¹ · k⁻¹.
- résistivité du dépôt brut : (30 à 65) ×10⁻⁸ Ω · m.
- module d'élasticité [MPa] : 25000
- potentiel standard : - 0,74 V (Cr³⁺/Cr)

III.2.2. Propriétés chimiques et électrochimiques

Le chrome peut se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation : +2, +3, +6 .Il est [33]:

- bivalent dans le protoxyde de chrome (CrO), instable;
- trivalent dans l'oxyde chromique (Cr₂O₃);
- hexavalent dans l'anhydride chromique (CrO₃).

Il est très peu noble (moins que le zinc) et se passive très facilement en milieu oxydant (par création à la surface d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles). Cette caractéristique explique le comportement du chrome qui est à la fois attaqué en milieu acide et/ou réducteur, et qui résiste bien à la corrosion en milieu neutre, basique et/ou oxydant [33].

III.2.3. Propriétés mécaniques

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

III.2.4. Propriétés des dépôts électrolytiques de chrome

La propriété fondamentale du chrome déposé par électrolyse 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 dans le langage courant la dénomination générale de "chrome dur" pour tous les dépôts électrolytiques de chrome suffisamment épais pour qu'on puisse profiter de cette grande dureté superficielle.

Par ailleurs, la coutume s'est instaurée d'ajouter au chiffre de dureté les qualités remarquables de résistance à l'usure, et notamment de résistance à l'abrasion, la résistance à la corrosion par les agents chimiques et aux hautes températures [33].

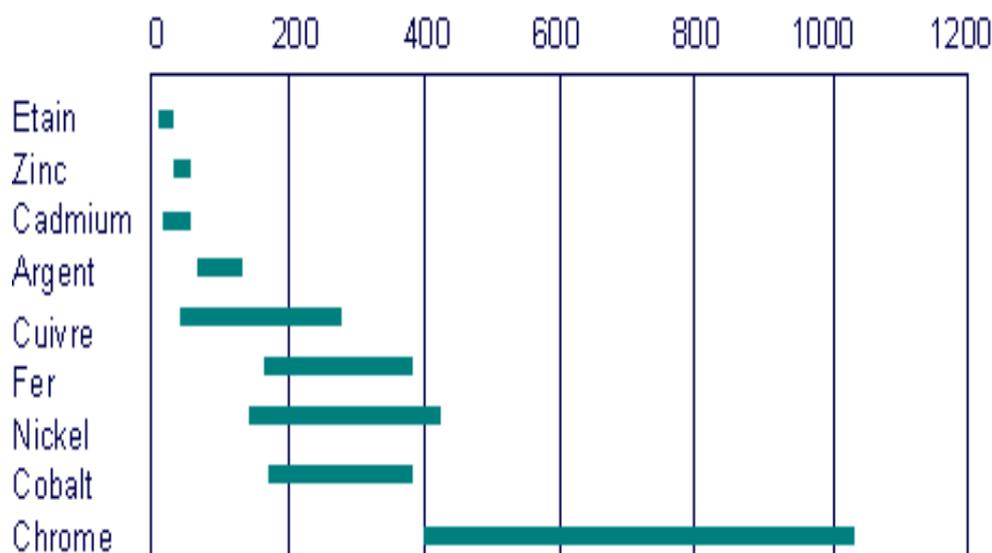


Fig.III.3: Dureté des dépôts électrolytiques (échelle Brinell) [33].

III.3. Applications

La répartition en fonction de l'application principale et essentielle de chromage est donnée dans le tableau suivant [34]:

Tableau III.1: Répartition de l'utilisation du chromage.

Fonction	Pourcentage du total (%)
- Anti-usure (frottement, abrasion, érosion)	53
- Anticorrosion	22
- Amélioration des caractéristiques de glissement	11
- Amélioration de l'aspect	8
- Autres (isolation, propriétés optiques)	6

III.4.Chromage dur

Le chrome dur est un dépôt électrolytique appliqué directement sur l'acier, la fonte, les alliages d'aluminium et les alliages cuivreux, avec une épaisseur assez forte pour profiter des propriétés remarquables du chrome [35]:

- dureté très élevée;
- résistance à l'usure;
- qualités spéciales de frottement et de non mouillabilité;
- résistance à la corrosion;
- large palette d'épaisseur qui autorise la protection de pièces neuves comme le rechargement pour réparation;
- ne nuit pas à l'environnement;
- adaptable sur tous supports à caractère métallique, pièces cylindriques, planes;
- offre un très bel aspect largement modulable par différents procédés;
- parfaite adhérence sur son support (accroche moléculaire).

III.4.1.Caractéristiques essentielles

D'une manière générale, industriellement, le chromage des pièces à revêtir est réalisé au moyen des solutions dans lesquelles le chrome est au degré d'oxydation 6, c'est-à-dire chromage avec électrolyte au chrome hexa valent. Il est généralement utilisé avec des épaisseurs pouvant varier de 5 à 500 μm . L'utilisation des dépôts découle des caractéristiques décrites qui permettent de conférer à la surface revêtue une bonne résistance à l'usure, à l'abrasion et des propriétés anti adhérentes. Le chromage peut aussi être utilisé pour le rechargement des surfaces usées ou pour rattraper des erreurs lors de la réalisation de pièces.

Les dépôts de chrome dur présentent comme caractéristiques importantes, outre bien sûr leur dureté, le fait qu'ils soient micro- fissurés, et qu'ils soient aussi le siège de contraintes résiduelles de traction qui sont, pour les dépôts brillants réalisés à 50°C, de l'ordre de plusieurs centaines de MPa [35].

III.4.1.1.Micro dureté

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

III.4.1.2. Contraintes résiduelles

Deux modèles ont été proposés [35]:

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

III.4.2. Avantages et inconvénients

III.4.2.1. Avantages

- la facilité de réalisation des dépôts;
- le faible coût d'application, comparé aux autres procédés concurrents;
- 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.

III.4.2.2. Inconvénients

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

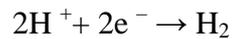
III.4.3.Mécanismes réactionnels

Les réactions globales aux électrodes peuvent être schématisées comme suit (voir la figure III.4) [35]:

à la cathode

Trois réactions principales:

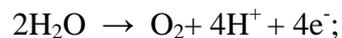
- dégagement d'hydrogène par la réaction :



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

à l'anode

- dégagement d'oxygène par la réaction :



- oxydation du chrome trivalent formé par la réaction cathodique en chrome hexavalent, c.a.d, régénération de l'acide chromique.

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.

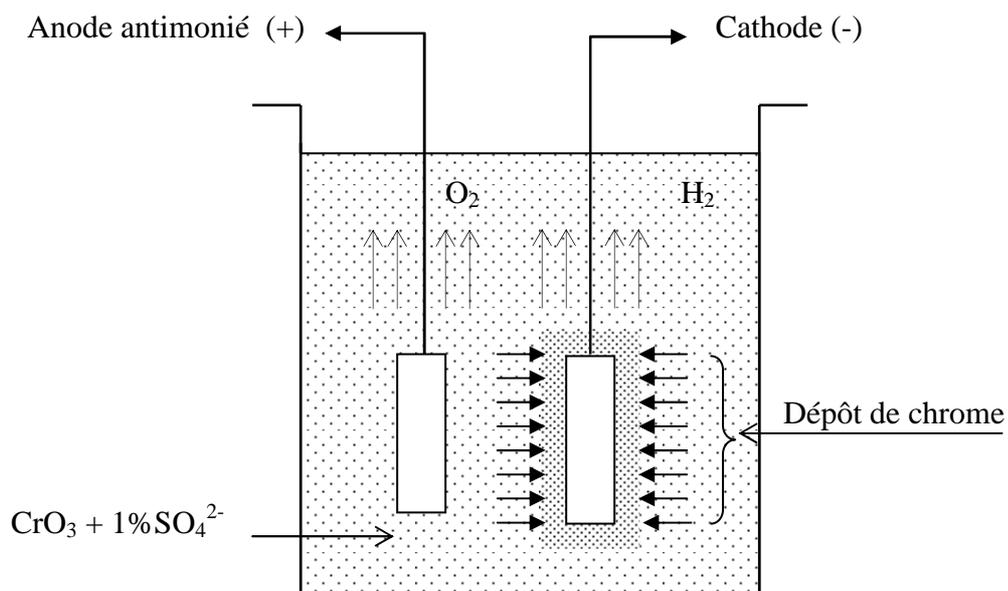


Fig.III.4:Cellule électrochimique de chromage [35].

III.4.4. Théorie de la modélisation du phénomène de dépôt

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., pour provoquer la réduction complète du chrome hexavalent, et généralement, si ces anions ne sont pas détruits par le processus anodique, ils se comportent en catalyseur [36].

L'utilisation des traceurs radioactifs a permis de mettre en évidence de manière quasi certaine que le chrome trivalent, formé au cours de l'électrolyse, ne se déposait pas sous forme de chrome métallique. En effet, l'introduction d'un isotope radioactif du chrome sous forme de chrome trivalent ou hexa valent, a montré :

- que le dépôt ne devenait radioactif que lors de l'introduction de chrome hexa valent radioactif;
- que le dépôt n'était pas radioactif quand c'était le chrome trivalent qui était introduit sous forme radioactive, cela, à condition d'éviter par une membrane ou une paroi poreuse l'oxydation anodique du chrome trivalent en chrome hexavalent.

D'une manière générale, industriellement, le chromage des pièces à revêtir est réalisé au moyen de solutions dans lesquelles le chrome est au degré d'oxydation six.

III.4.5. Phénomènes électriques

Le dépôt de chrome et le dégagement d'hydrogène qui se produisent simultanément, n'ont lieu que lorsque la tension d'une part et l'intensité du courant d'autre part ont atteint des valeurs suffisantes [36].

III.4.5.1. Potentiel de chromage

C'est la tension à partir de laquelle le dépôt a lieu.

III.4.5.2. Densité de courant

Elle est la densité correspondante à la tension de chromage.

III.4.6. Paramètres de l'électrolyse

Les paramètres d'électrolyse qui conditionnent l'opération de chromage sont [36] :

- la densité du courant;
- la température;
- la concentration en CrO_3 ;
- la teneur en SO_4^{2-} .

III.4.6.1. Densité de courant

La densité du courant utilisée dans le chromage varie entre 20 et 80 A/dm².

La forte densité de courant assure :

- un dépôt de bonne qualité à structure fine;
- une grande vitesse de déposition.

III.4.6.2. Température

La température du bain électrolyte pendant la déposition du chrome, varie de 40 à 50°C. La variation des caractéristiques des dépôts de chrome avec la densité de courant et la température de chromage est donnée dans la figure ci-dessous (Fig.III.5).

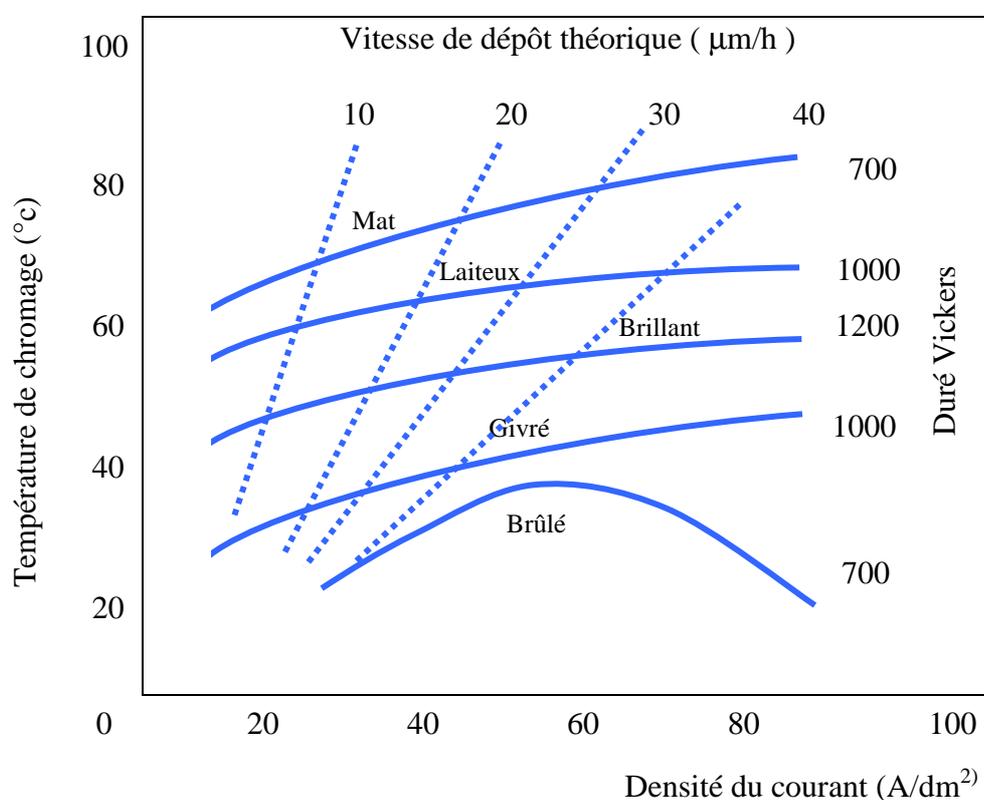


Fig.III.5: Variations des caractéristiques des dépôts avec les paramètres de chromage [36].

III.4.6.3. Concentration en acide chromique CrO₃ et les teneurs en SO₄²⁻

Elles sont indiquées dans le tableau III.2 [36].

Tableau III.2: Dosage de l'acide chromique CrO₃ et les teneurs en SO₄²⁻.

Le composé chimique	Gamme de concentrations	Chromage dur
- Acide chromique CrO ₃ [g/l]	150~500	250
- Acide sulfurique SO ₄ ²⁻ [g/l]	1.5~5.0	2.5
- [CrO ₃] / [SO ₄ ²⁻]	80/1 ~ 120/1	100
- Cr ³⁺ [g/l]	3 ~ 25	5 ~ 10
- Rendement cathodique	6 ~ 18	15 ~ 18

III.4.7. Rendement cathodique

Le rendement cathodique d'un bain électrolytique est le rapport entre la quantité du métal déposé (quantité réelle) par rapport à celle qui, théoriquement, devrait être déposée lors d'un passage du courant électrique. Il varie en général de 6 à 18% pour les bains de chromage [36].

III.4.8. Influence des paramètres du chromage sur les caractéristiques des dépôts**III.4.8.1. Influence de la densité de courant et de la température**

Le rendement cathodique R_C est donné par la formule suivante [35]:

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

ou :

- a et b : étant des constantes en fonction de la température;
- I_C : Courant électrique.

La figure III.6 donne des résultats obtenus dans un bain de chromage avec les concentrations suivantes [16]:

- acide chromique (CrO₃): 243g/l;
- acide sulfurique (SO₄²⁻) : 2,43g/l.

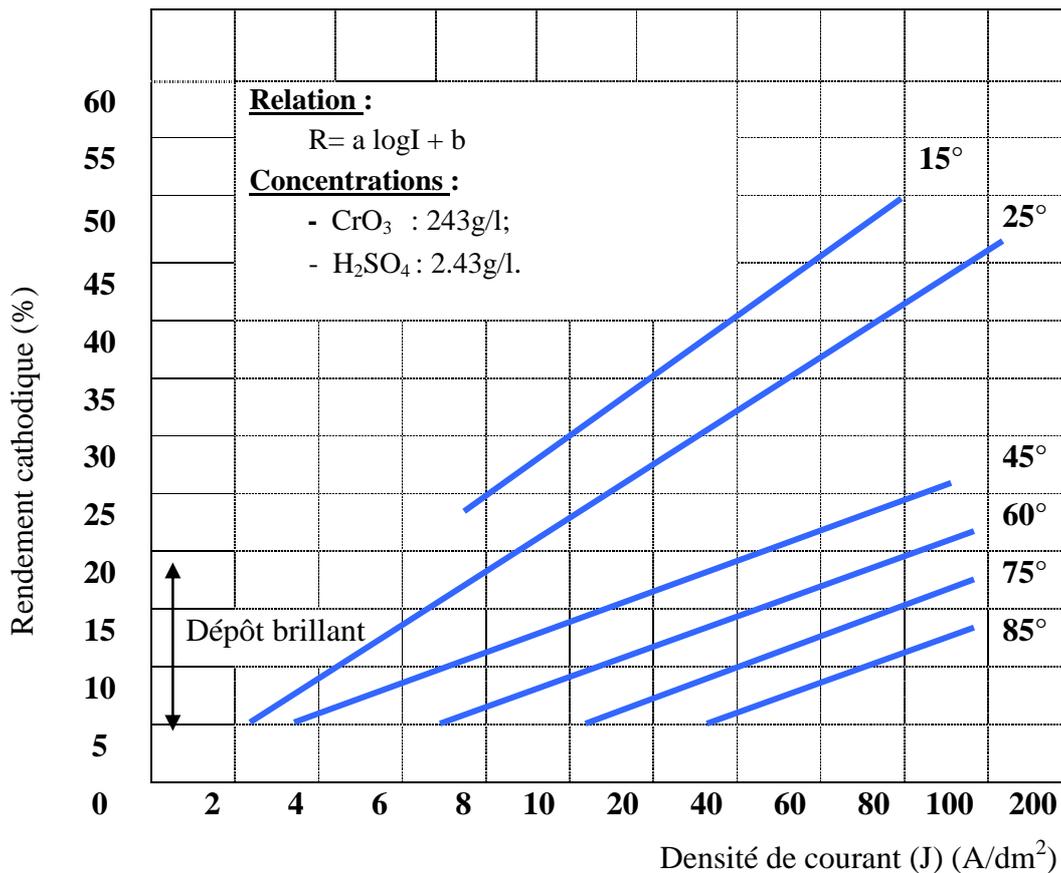


Fig.III.6 : Rendement cathodique en fonction des densités de courant et de la température du bain (échelle logarithmique) [35].

III.4.8.2. Évolution du rendement avec la densité de courant selon le catalyseur utilisé

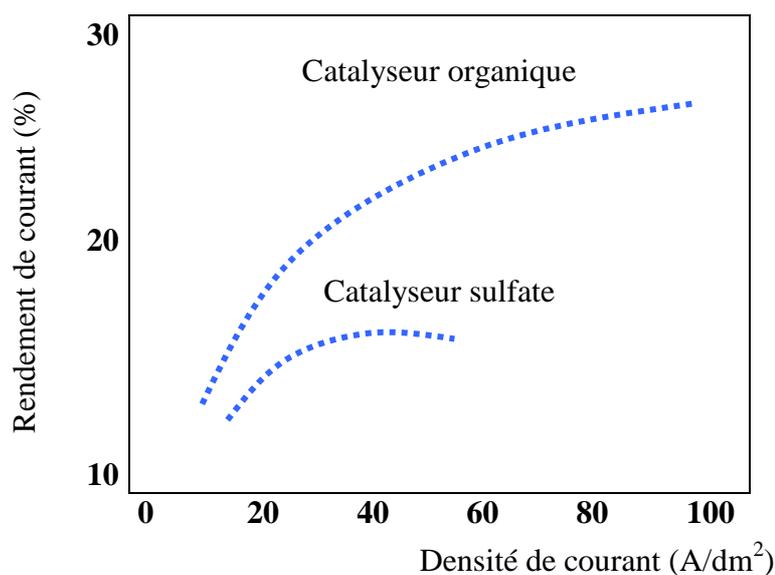


Fig.III.7 : Evolution du rendement avec la densité de courant selon le catalyseur utilisé [36].

III.4.8.3. Influence de la teneur en acide chromique sur le rendement en fonction de la nature du catalyseur utilisé

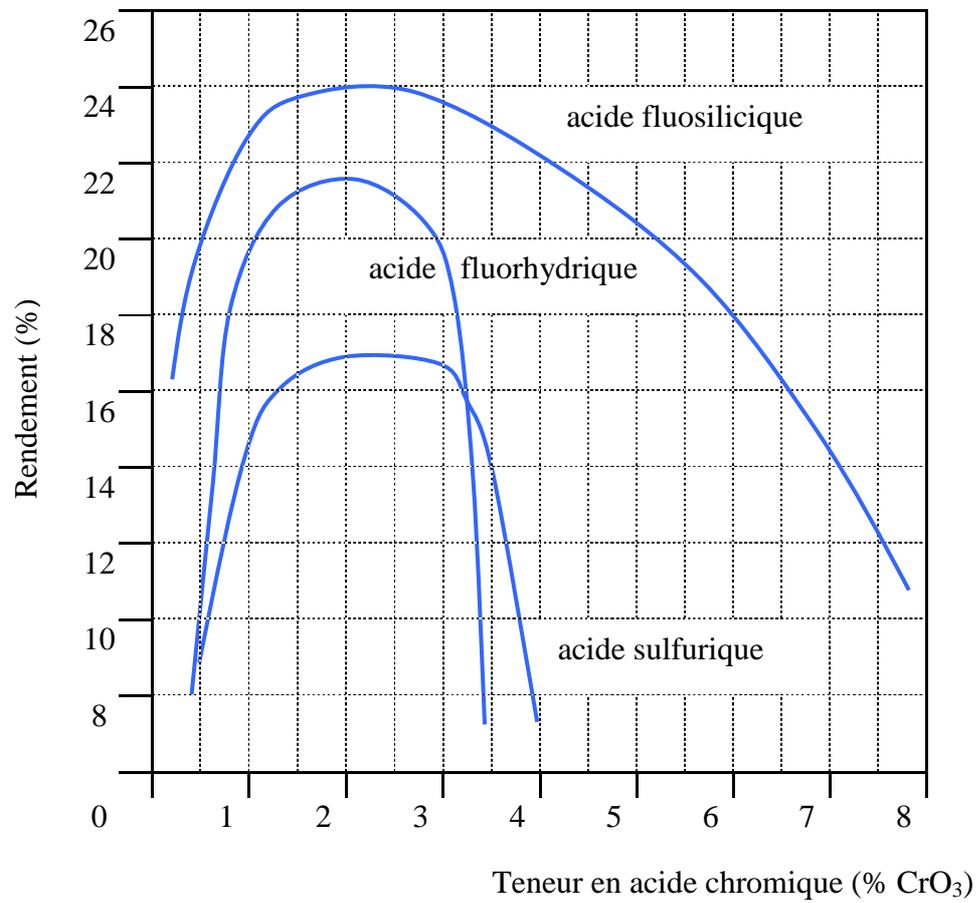


Fig.III.8: Influence de la teneur en acide chromique sur le rendement en fonction de la nature du catalyseur utilisé [36].

III.4.9. Conditions opératoires

III.4.9.1. Anodes

De manière générale, les anodes utilisées pour le dépôt de chrome sont des anodes insolubles 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 [36].

Au cours du processus anodique, le plomb métallique tend à s'oxyder : le dégagement gazeux d'oxygène et la présence de chrome hexavalent de la solution tendent à provoquer à la surface de l'anode des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation d'oxydes de plomb (de couleur noire) et de chromates de plomb (de couleur jaune). Si on laisse les anodes dans le bain sans passage de courant, elles se recouvrent d'une pellicule jaune orangée, signe de formation de chromate. Ces chromates sont de très mauvais conducteurs du courant. Un léger brossage ou une électrolyse primaire sous potentiel, permettent de remettre les anodes en état.

Un grand soin doit être apporté à l'entretien des anodes pour assurer un fonctionnement correct des bains. La recommandation qui est faite pour un bon fonctionnement est:

- usage d'anodes en plomb (avec des éléments d'addition du type Sb, Sn, etc.);
- surface anodique suffisante pour permettre une oxydation du Cr^{3+} . En général, la surface anodique doit être au moins le double de la surface cathodique.

III.4.9.2.Appareillages

III.4.9.2.1.Matériel utilisés

En ce qui concerne les cuves, la matière en contact avec la solution de chromage devra être en matériau résistant à l'agressivité de cette solution, d'autant plus que les traitements sont généralement réalisés à une température de l'ordre de 50 à 55°C. 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 [36].

III.4.9.2. Ventilation

Au cours de l'électrolyse, une grande quantité de gaz se dégage (à l'anode, c'est l'oxygène et à la cathode, l'hydrogène). Ces gaz entraînent avec eux de la solution de chromage sous la forme d'un brouillard chromique. Pour des raisons de sécurité et de santé, ces vapeurs doivent être parfaitement lavées avant d'être rejetées dans l'atmosphère. Un système d'aspiration très efficace dont le rôle est de retenir les particules d'acide chromique par condensation sur des parois solides. L'utilisation d'agents de type tensioactifs permet de diminuer la taille des bulles de gaz qui se dégagent, diminuant très sensiblement la quantité de solution entraînée [36].

III.4.9.3. 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 être restées dans la plage d'utilisation optimale [36].

a. Chrome hexa valent

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 de l'acide chromique est recommandé régulièrement.

b. Cations métalliques

Les cations métalliques, en quantité importante, provoquent des modifications dans le processus de dépôt, en particulier, cela se traduit par plusieurs phénomènes [36]:

- 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 être diminuée par oxydation anodique.

c. Les catalyseurs

Différents catalyseurs sont utilisés lors du dépôt de chrome. Des méthodes de dosage spécifique sont applicables pour chaque type de chromage.

III.4.10. Préparation des surfaces avant chromage (prétraitements)

III.4.10.1. Dégraissage, dépassivation

Préalablement au 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, sa composition chimique, nature du bain et de l'épaisseur prévue pour le dépôt, il est recommandé de réaliser une étude préalable de préparation de surface [36].

III.4.10.2. 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 [36].

Afin de protéger les parties des pièces qui ne sont pas à chromer, il est nécessaire de revêtir ces surfaces par des matériaux qui permettent de retrouver, après traitement, la pièce à l'état initial. Ces procédés d'épargne peuvent être réalisés soit par une protection par cire ou vernis, soit par un revêtement avec des surfaces ou rubans adhésifs conducteurs ou isolants.

Les matériaux qui sont utilisés comme épargnes doivent avoir les propriétés suivantes:

- facilité d'application et d'enlèvement;
- bonne adhérence et inertie chimique lors des différents traitements;
- ne pas se détériorer ou attaquer le métal à protéger.

III.4.11. Différents types de bains

A l'heure actuelle, trois grands types de bain sont utilisés pour le dépôt de chrome dur. Ces bains diffèrent entre eux essentiellement par la nature du catalyseur utilisé et des caractéristiques globales (y compris le prix de revient) que l'on recherche [36].

III.4.11.1. Bains au sulfate

Ces bains, appelés plus généralement bains de chromage classique, standard sont les plus couramment utilisés dans l'industrie. Ils ont la formulation suivante:

- CrO_3 : 250 g/l;
- SO_4^{2-} : 2,5 g/l.

Les conditions d'exploitation de ce type de bains sont les suivantes:

- anodes en alliage de plomb;
- température d'utilisation de 50 à 55°C;
- densité de courant de 30 à 60 A/dm².

III.4.11.2. Bains fluorés

En général, ces bains ont comme catalyseur un mélange d'ions sulfates et d'ions fluosilicates, ont la formulation suivante :

- acide chromique (CrO_3) : 250 g/l;
- acide de strontium (SrSO_4) : 2 à 4 g/l;
- fluosilicates de potassium (K_2SiF_6) : 4 à 10 g/l;

Les conditions d'exploitation de ce type des bains sont les suivantes:

- anodes en alliage de plomb;
- température d'utilisation de 50 à 55°C;
- densité de courant de 30 à 80 A/dm².

III.4.11.3. Bains à catalyseurs organiques

Ces bains développés plus récemment utilisent comme catalyseur, outre les sulfates, des composés organiques non fluorés. Les caractéristiques de fonctionnement et des dépôts obtenus sont supérieures à celles des bains fluorés précédents. La vitesse de dépôt est de l'ordre de $1\mu\text{m}/\text{min}$ à $50\text{ A}/\text{dm}^2$ et la microfissuration est de l'ordre de plusieurs milliers de fissures par centimètre. Une différence, importante aussi, est due à la disparition de l'aspect corrosif des bains fluorés qui évite en particulier l'utilisation d'épargne pour les zones à faible densité de courant (par exemple l'intérieur des cylindres dont l'extérieur est à chromer).

III.4.11.4. Éléments d'addition

Un certain nombre d'éléments d'addition à concentrations variables ont été proposées dont les objectifs sont de nature différente [36]:

- amélioration du pouvoir de pénétration et de la zone de brillance;
- amélioration de la vitesse de dépôt;
- amélioration des caractéristiques physiques (micro dureté et résistance à l'usure).

III.4.12. Anodage

Par cette terminologie on désigne l'ensemble des opérations qui permettent de réaliser les montages anodiques pour obtenir le dépôt dans les meilleures conditions, d'une part en rapport avec les épaisseurs de chrome déposées sur la pièce, d'autre part pour assurer la bonne marche en continu du bain [36].

III.4.12.1. Nature, type, et forme des anodes

De manière générale, les anodes sont constituées d'un alliage de plomb. Cet alliage est formé de 7 % d'étain ou 6 % d'antimoine ou une combinaison des deux qui permet d'apporter à ces anodes une bonne résistance à la corrosion et une tenue mécanique suffisante. L'étain apporte une meilleure résistance à la corrosion et doit être au moins présent à 3 % en masse pour les anodes utilisées en bain fluoré, l'antimoine apporte une bonne tenue mécanique. Un bon compromis paraît être des anodes constituées de 93 % de plomb, 4 % d'étain, 3 % d'antimoine [36].

L'objectif d'une bonne répartition des anodes pour l'obtention d'un dépôt d'épaisseur la plus constante possible est d'obtenir une densité de courant la plus homogène possible sur l'ensemble de la pièce à recouvrir. Il faut donc se donner les moyens d'adapter cet anodage à la complexité éventuelle des pièces.

III.4.12.2. Anodes auxiliaires

L'objectif étant de réaliser sur la pièce à revêtir une répartition des lignes de champ ou une densité de courant la plus homogène possible, les considérations suivantes peuvent aider à obtenir les meilleures conditions [36]:

- la densité de courant est maximale sur les zones qui apparaissent en pointe par rapport aux anodes (aspérités, extrémités des pièces, parties saillantes, etc.);
- la densité de courant est minimale pour les parties en retrait par rapport aux anodes (creux, gorges, intérieur des pièces, zone centrale des parties planes, etc.).

Pour obtenir une bonne répartition de la densité de courant, il faut donc diminuer la densité de courant sur les zones en pointe écrans non conducteurs, voleurs de courant, anodes adaptées, qui prennent la place des zones terminales ou en pointe, ou augmenter cette densité de courant pour les zones en retrait (Fig.III.9).

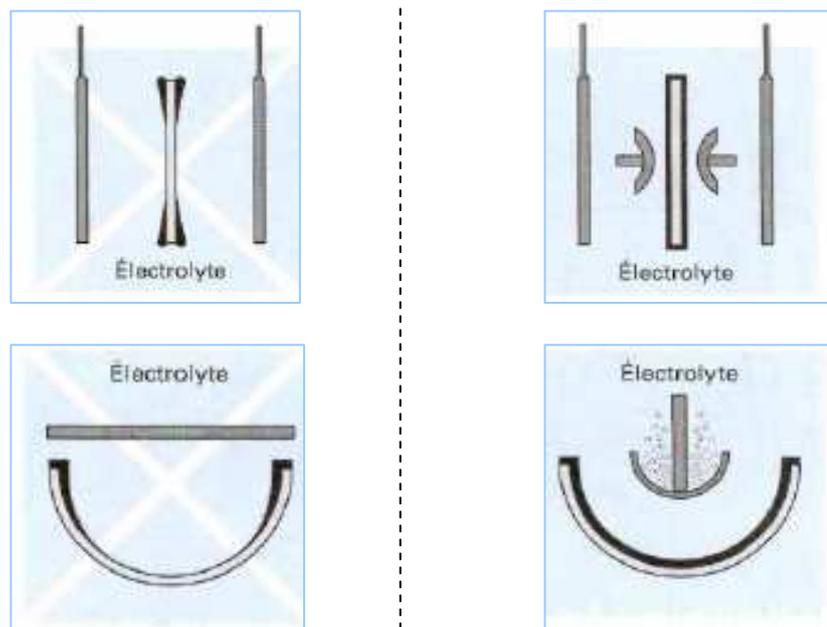


Fig.III.9 : Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt [36].

III.4.12.3. Disposition des pièces dans la cellule

La distance séparant les pièces des anodes dépend bien sûr de la forme relative. Il n'y a pas de règles générales, sachant que cette distance inter électrodes est régie par plusieurs considérations (voir fig.III.10) [36]:

- la forme relative des anodes par rapport aux cathodes;
- la forme des pièces elle-même;
- l'agitation du bain.

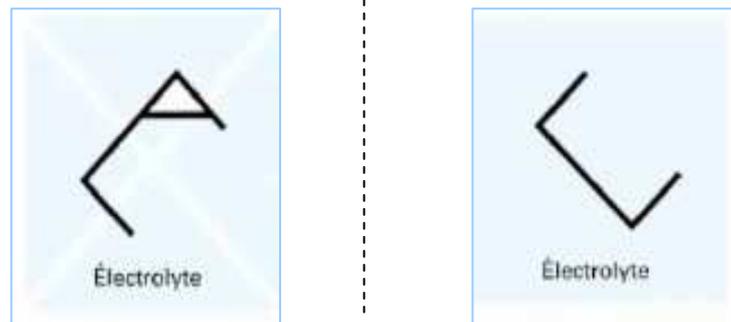


Fig.III.10 : Influence de positionnement de la pièce sur le contact électrolyte / pièce [36].

De même, il est nécessaire que le dégagement gazeux aux électrodes puisse se faire correctement et éviter l'accumulation à certains endroits de la pièce à revêtir qui présenterait alors des défauts de revêtement. Il faut aussi que le renouvellement de la solution dans la zone inter électrode puisse se faire correctement (voir fig.III.11).

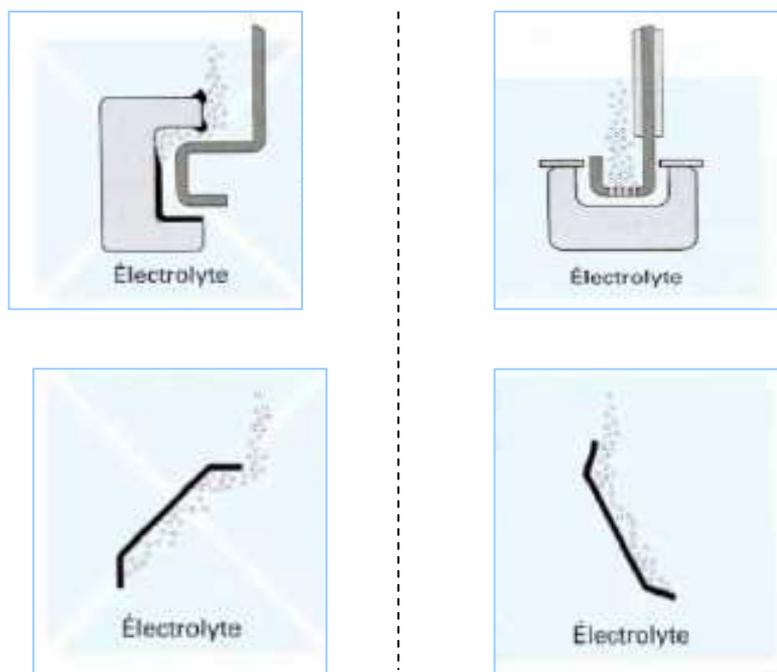


Fig.III.11: Influence du positionnement des électrodes sur l'évacuation des gaz [36].

III.4.12.4. Entretien des anodes

Lorsque les anodes sont laissées dans le bain sans courant, elles se recouvrent d'une pellicule de chromate de plomb (couleur jaune d'or) présentant un caractère d'isolant qui gêne considérablement le bon déroulement des opérations ultérieures, donc il est nécessaire de débarrasser cette couche [36].

III.4.13. Traitements post chromage

Un traitement après chromage s'impose quand le dépôt présentera d'autant plus d'irrégularités importantes que la rugosité de la surface initiale et l'épaisseur du dépôt (supérieur à 25 μm) seront grandes et qui empêchent son utilisation directe, en particulier pour des épaisseurs supérieures à 25 μm [36].

À la sortie du bain après traitement de la pièce chromée, la surface présentera d'autant plus d'irrégularités importantes que la rugosité de la surface initiale et l'épaisseur du dépôt. De plus, en raison du fort dégagement gazeux au cours de l'électrolyse, un important volume d'hydrogène est absorbé dans le dépôt. Il est donc nécessaire de remédier à ces inconvénients générateurs potentiels de problèmes lors de l'usage de ce traitement de surface.

III.4.13.1. Traitements thermiques de dégazage

Lors de la formation du dépôt de chrome, une grande quantité d'hydrogène peut être absorbée dans le dépôt (de l'ordre de 0,05 % masse), les conditions de dépôt conditionnant largement, comme pour l'oxygène, cette teneur. L'hydrogène peut aussi diffuser dans le métal de base (ou être déjà présent suite aux traitements antérieurs, par exemple le décapage) et provoquer une fragilisation aux conséquences qui peuvent être graves [36].

Le dépôt de chrome doit être, dans la majorité des cas, traité thermiquement pour diminuer cette teneur en hydrogène. Ce traitement de dégazage sera à adapter aux conditions d'exploitation et on peut logiquement recommander d'effectuer ce traitement de dégazage avant tout traitement de rectification.

En général, il consiste à chauffer la pièce à des températures de 150 à 200°C pendant une durée de 2 heures mais pouvant aller de 3 à 4 heures suivant l'importance et la section de la pièce en vue d'éliminer la fragilité des pièces chromées, due à l'hydrogène piégé au cours des opérations de chromage.

Les schéma III.12.1 et III.12.2 montrent le taux de libération de l'hydrogène dans le dépôt de chrome en fonction de la température et du temps de traitement.

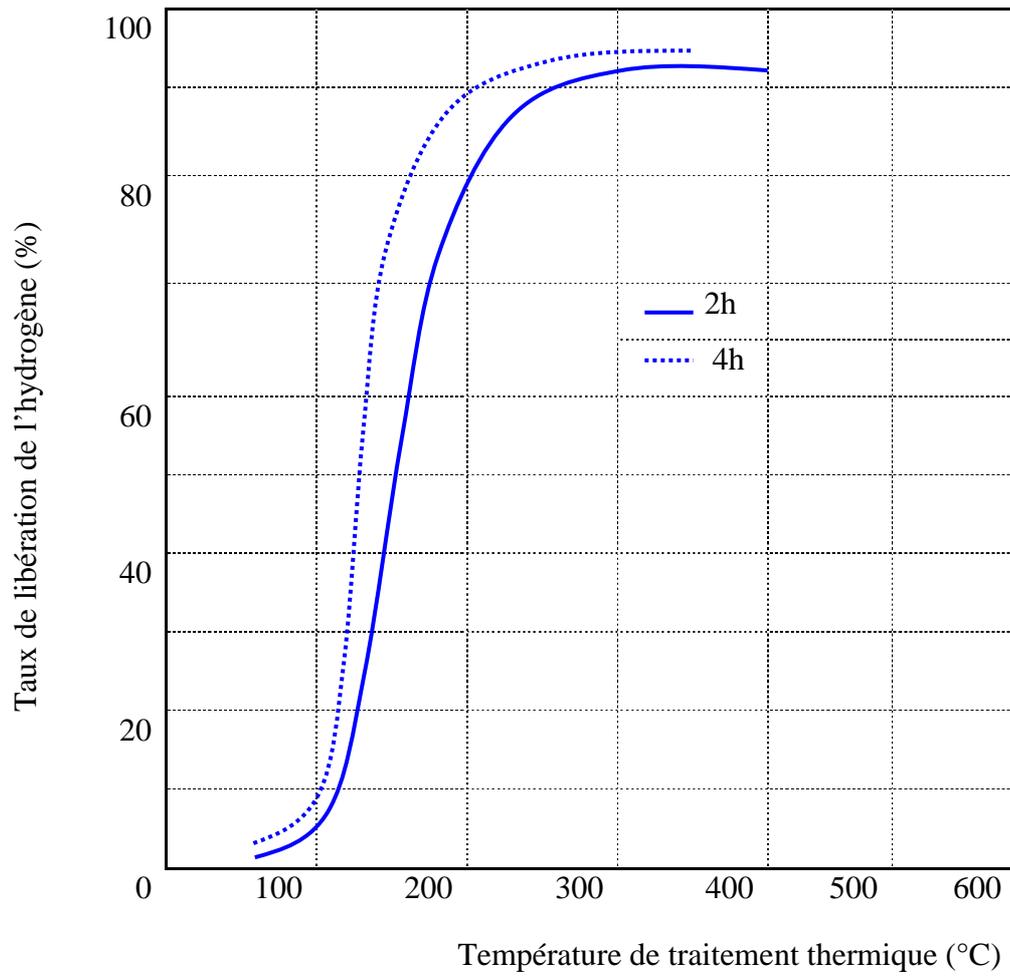


Fig.III.12.1: Variation de la teneur de l'hydrogène dans le dépôt de chrome en fonction de température du traitement thermique [36].

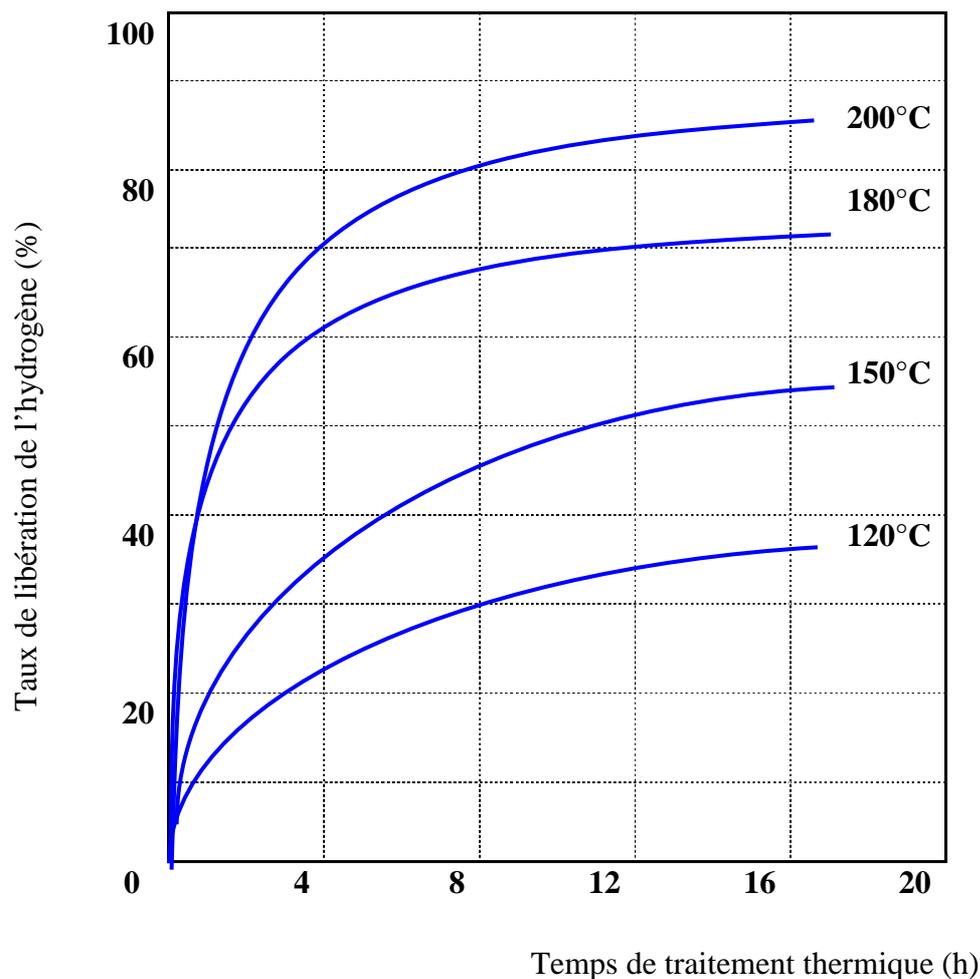


Fig.III.12.2 : Variation de la teneur de l'hydrogène dans le dépôt de chrome en fonction du temps de traitement thermique [36].

III.4.13.2. Polissage

Ce traitement est généralement une rectification à la meule avec les précautions habituelles (dureté, grain et vitesse de meule adaptés, refroidissement abondant). Si nécessaire, il est toujours possible de réaliser ensuite un traitement de polissage et une super finition. Un polissage chimique peut aussi être effectué avec des solutions proposées par des fournisseurs. On peut aussi utiliser des solutions pour le polissage à base d'acide perchlorique. Dans ce cas, il est fortement recommandé, en raison des risques d'explosion, de respecter les règles de concentration et de température imposées par l'utilisation de ce type d'acide [37].

III.4.13.3. Déchromage

Il est nécessaire, dans certains cas, d'enlever la couche de chrome pour remettre le métal à nu (rechargement de pièces usagées, mauvais chromage). La méthode la plus rapide est l'attaque chimique du chrome par une solution d'acide chlorhydrique à 50 % en volume avec 4 % de formaldéhyde. Il faut toutefois éviter l'attaque en piqûre du substrat ainsi que l'absorption d'hydrogène (lors de l'attaque acide) qui peut fragiliser le matériau. On peut aussi avoir recours à l'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. Pour déchromer les alliages d'aluminium ou de zinc, on peut aussi avoir recours à une attaque anodique sulfurique (30 à 50 % en H₂SO₄) à température ordinaire avec une densité de courant de l'ordre de 20 A/dm² [37].

III.4.14. Domaines d'application

Le chrome dur concerne toutes les activités:

- agro-alimentaire;
- aéronautique, marine;
- armement;
- automobile;
- céramique, tuilerie briqueterie, verrerie;
- chemin de fer;
- industries chimiques et matières plastiques;
- industrie nucléaire;
- automatisme;
- industrie du papier et imprimerie;
- industrie textile;
- machines hydrauliques, pneumatiques;
- machines-outils, machines thermiques;
- marine;
- matériel minier et travaux publics;
- mécanique générale, travail des métaux;
- outillage moule métallique;
- photo, optique, cinéma.

III.4.15. Divers types de chromage

III.4.15.1. Chromage décoratif

Le chromage décoratif se fait toujours sur une sous-couche dont la nature peut varier selon les caractéristiques que l'on recherche. Généralement, cette sous-couche est du nickel (en couche unique ou bi-couche) avec éventuellement une couche de cuivre électrolytique entre le substrat et le nickel. Le chromage de faible épaisseur est réalisé pour produire des surfaces d'un aspect aussi brillant que possible, pour en augmenter la dureté et aussi pour éviter le ternissement (par oxydation) de la couche de nickel [35].

III.4.15.2. Chromage noir

La production de chrome noir qui présente des propriétés dans le domaine de l'absorption des rayonnements du visible, est très utilisée dans l'industrie des panneaux solaires, en optique, aussi bien que pour les appareils de rayons X [35].

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

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

- CrO_3 : 250 à 400 g/l (en l'absence de sulfate);
- CH_3COOH : 5 à 10 ml/l;
- température: 30°C;
- densité de courant..... : de 80 à 100 A/dm².

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

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

III.4.15.3. Chromage poreux

On désigne par le chrome poreux, un dépôt électrolytique de chrome dur qui présente en surface une structure poreuse susceptible d'améliorer la lubrification et surtout les cylindres de pistons de moteur à explosion [35].

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

Chapitre IV

Procédure expérimentale

IV.1.Introduction

L'objet de ce travail étant l'élaboration des couches superficielles de chrome, par voie électrolytique, sur un substrat en acier de nuance XC45 afin d'étudier sa tenue vis-à-vis de la corrosion.

Le principe de la démarche consiste à réaliser quelques échantillons chromés, puis les immergés dans une solution de 3.5% NaCl à différents pH et temps d'immersion.

IV.2.Procédure expérimentale

IV.2.1.Le substrat

La composition chimique de l'acier XC45 est donnée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Composition chimique du substrat utilisé.

Elément	Pourcentage (%)
C	0.42 ~0.50
Si	0.17 ~ 0.37
Mn	0.5 ~ 0.8
P	0.035
S	0.035
Cr	0.25
Cu	0.25
Ni	0.30

IV.2.1.1.Caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques du substrat sont mentionnées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques du substrat.

Caractéristiques mécaniques	Valeurs
- Limite d'élasticité (Rs) en [N/mm ²]	348
- Résistance de la traction en [N/mm ²]	477
- Allongement (A) en [%]	29

IV.2.2.Réalisation des éprouvettes

Les échantillons étudiés dans ce travail, ont été préparés en deux séries, au niveau d'un atelier de fabrication mécanique, comme suit:

1^{ère} série

Cette série a été utilisée pour les tests potentiostatiques. Elle comporte des pièces de forme cylindrique de diamètre 14 mm et de longueur 15 mm. Elles ont été réalisées à partir d'un barreau cylindrique en acier XC45 de diamètre 16 mm et de longueur 140 mm.

Le barreau a été charioté et dressé sur un tour à commande numérique et par la suite découpé à l'aide d'une tronçonneuse numérique à ruban (voir figure IV.1).

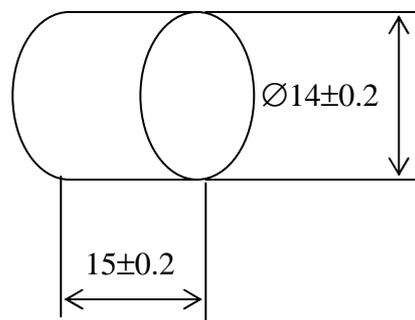


Figure IV.1 : Dimensions de l'éprouvette cylindrique, mm.

2^{ème} série

Ce groupe d'éprouvettes a été utilisé pour les tests de la masse perdue. Il comporte des pièces de forme prismatique et de dimension 5x20x25 mm, Elles ont été réalisées à partir d'une tôle d'acier XC45. La tôle d'acier a été surfacée sur une fraiseuse horizontale et par la suite découpée à l'aide d'une tronçonneuse numérique à ruban.

Les éprouvettes utilisées ont été percées d'un trou de diamètre 1 mm pour pouvoir les suspendre à l'aide d'un fil dans l'électrolyte (voir figure IV.2).

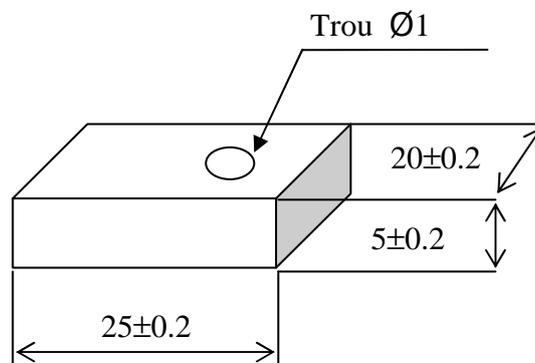


Figure IV.2 : Dimensions de l'éprouvette pour les essais de la masse perdue, mm.

IV.2.3. Préparation de la surface

Comme la surface du substrat doit être très propre, libre de toute trace de graisses ou d'oxydes ou de tout autre contaminant qui peuvent influencer sur l'adhérence, l'aspect du dépôt, et sur les conditions opératoires lors de l'élaboration du revêtement. Les échantillons à chromer ont été soigneusement préparés avant chaque traitement en procédant aux étapes schématisées dans la figure IV-3. Entre deux opérations successives, la pièce a été rincée avec l'eau de robinet puis à l'eau distillée.

Le rinçage a permis d'éliminer toute trace de solution restante sur la surface et ainsi sa contamination.

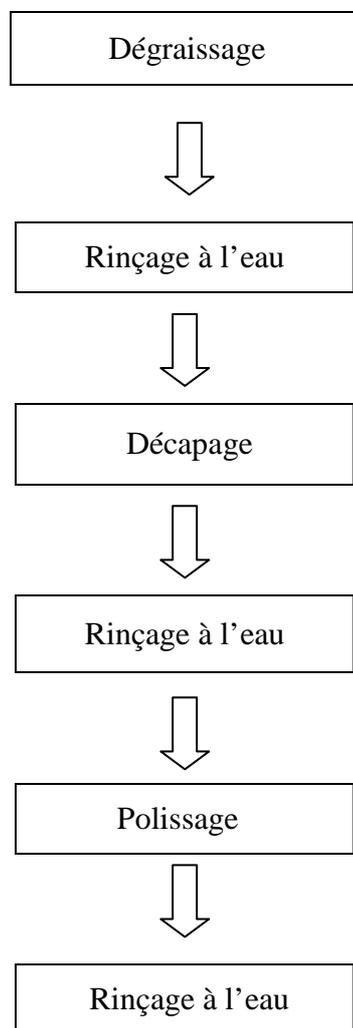


Figure IV.3 : Etapes principales de la préparation de la surface.

IV.2.3.1. Dégraissage

Puisque le dégraissage est une opération incontournable dans toute gamme de traitement de surface. Nous avons procédé à une série de dégraissage afin d'assurer son efficacité.

IV.2.3.1.1. Dégraissage chimique à froid

Les éprouvettes ont été immergées dans des cellules contenant successivement de l'essence qui est rigoureusement inactif vis-à-vis de l'acier. L'immersion a été réalisée pendant 10 mn.

IV.2.3.1.2. Dégraissage chimique à chaud

Cette opération a été effectuée par immersion de l'échantillon dans un bain dont la composition est dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Composition du bain de dégraissage à chaud.

Constituants	Teneurs (g/l)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)	15
- Carbonates de soude (Na ₂ CO ₃)	30
- Phosphate trisodique (Na ₃ PO ₄)	60
- Silicates de sodium (Na ₂ SiO ₃)	35

La température de ce bain est fixée au voisinage de 80°C et le temps de traitement est de 35 secondes. Une fois la pièce dégraissée ; elle est rincée énergiquement à l'eau courante puis à l'eau distillée.

IV.2.3.2. Décapage chimique

Cette étape suit généralement le dégraissage, elle a été effectuée dans deux solutions différentes, la première (basique) permet l'élimination de toute trace d'oxyde. Alors que, la seconde, dans une solution sulfochromique pour empêcher surtout la formation de la couche d'oxyde qui recouvre spontanément la surface en contact avec l'air.

La composition des deux bains, ainsi que leurs conditions opératoires sont résumées comme suit :

Solution 1

- Soude caustique.....10 à 15 g/l.
- Température.....65 °C.
- Durée du traitement3 minutes.

Solution 2

- Acide sulfurique (d = 1,83).....180 ml/l.
- Acide chromique.....60 g/l.
- Température.....55°C.
- Durée du traitement10 minutes.

Après chaque étape, les échantillons ont été rincés successivement à l'eau courante puis à l'eau distillée.

IV.2.3.3. Polissage mécanique

Les échantillons ont été préparés avec des faces polies agréables à l'œil, à l'aide d'une polisseuse rotative munies d'un disque abrasif pour les pièces cylindriques et à l'aide d'une rectifieuse plane pour les éprouvettes planes. Cette opération, qui supprime les fissures et les aspérités, a été effectuée avec des abrasifs de granulométrie 600 et 1000 respectivement.

IV.2.3.4. Polissage électrolytique

Nous avons effectué le polissage électrolyte afin:

- d'éliminer les défauts de surface produits par le polissage mécanique.
- d'améliorer l'aspect esthétique à des fins strictement commerciales,
- d'augmenter le pouvoir réfléchissant,

Ce dernier à placer en anode la pièce à traiter dans un électrolyte de composition déterminée dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Composition du bain de polissage électrolytique.

Produit	Teneur (%)
H ₃ PO ₄	60
H ₂ SO ₄	5
CrO ₃	9

- Température 80°C
- Densité de courant 3A/dm² ;
- Cathodes en plomb antimonié Pb-Sb.

IV.2.4. Réalisation du dépôt

IV.2.4.1. Préparation du bain

- bain sulfaté;
- concentration de SO_4^{2-} est de 2,5 g/l;
- acide chromique (CrO_3) : 250g/l
- anodes solubles en plaque de chrome;
- cathodes (pièces à chromer);
- température environ 50°C;
- densité du courant 30A/dm² ;

IV.2.4.2. Dispositif expérimental utilisé

Le procédé du chromage a été réalisé par le montage expérimental, qui est constitué des éléments suivants:

- générateur du courant continu;
- un bain thermostaté;
- un cryostat pour le refroidissement du liquide réfrigérant (eau);
- un bac à double paroi pour permettre la circulation libre du liquide réfrigérant;
- des anodes (plaque en chrome) disposées de part et l'autre de l'échantillon à chromer en cathode;
- un agitateur mécanique qui assure l'homogénéité du milieu et de la température;
- une pompe pour la circulation du liquide réfrigérant.

Les différents éléments de ce montage sont représentés par la figure IV.4.

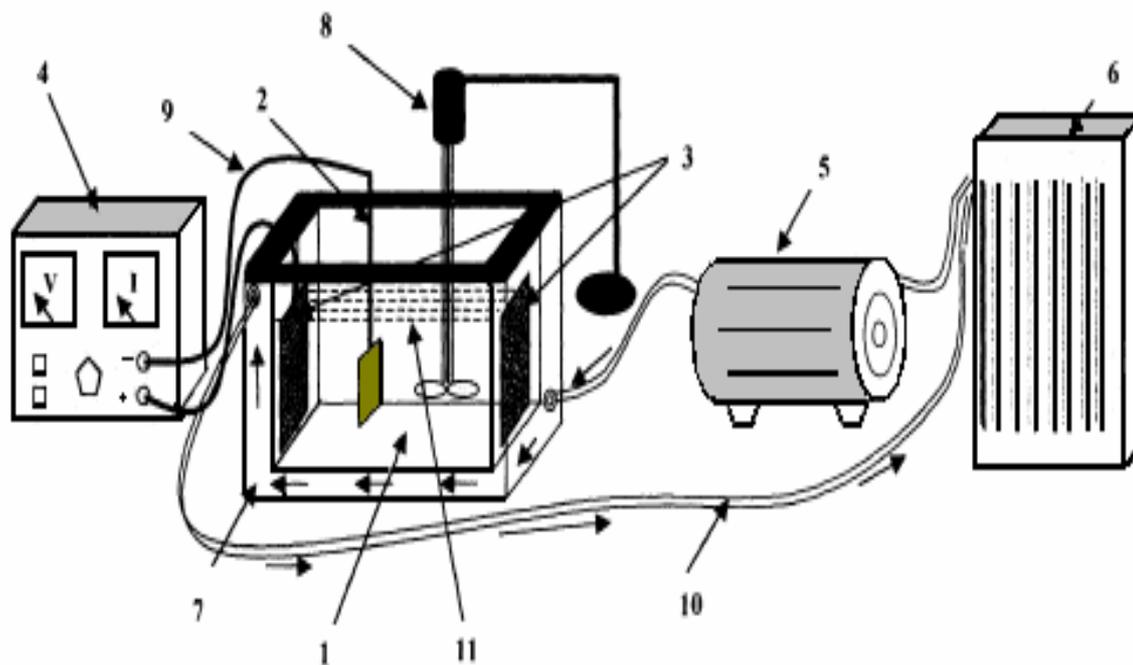


Figure IV.4: Dispositif expérimental utilisé pour le traitement de chromage.

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1- Bac à doubles parois; | 7- Liquide réfrigérant (eau); |
| 2- Cathode (échantillon à chromer); | 8- Agitateur; |
| 3- Anode (plaque en chrome); | 9- Fil électrique; |
| 4- Générateur de courant; | 10- Tuyau; |
| 5- Pompe; | 11- Electrolyte. |
| 6- Cryostat; | |

IV.2.5. Traitements thermique de dégazage

Le traitement thermique de dégazage a été réalisé à une température de 180°C pendant une heure afin d'éliminer la fragilité des pièces chromées due à l'hydrogène piégé aux cours des opérations de chromage ou être déjà présent suite aux traitements antérieurs, par exemple le décapage.

IV.2.6. Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte a été obtenu en faisant dissoudre 35 grammes de NaCl dans un litre d'eau distillée.

Le pH de la solution a été ajusté en ajoutant, soit de NaOH ou de HCl;

La gamme de pH choisi pour étude était comme suit: 7, 6, 5, 4 et 3;

Les temps d'immersion ont été fixés à 1, 5, 10, et 15 jours;

Les expériences ont été réalisées à l'air libre et à la température ambiante.

IV.2.7. Caractérisation des dépôts

Les méthodes d'évaluation du pouvoir protecteur de chrome appliquées dans cette étude sont des tests de corrosion et des examens micrographiques.

IV.2.7.1. Tests de polarisation (méthode potentiostatique)

Cette technique potentiostatique consiste à faire varier la tension de l'électrode continuellement dans le temps. Elle permet de distinguer entre la zone de tension anodique correspondant à l'attaque du métal et la zone de tension cathodique, notamment de connaître avec précision la valeur de potentiel de corrosion (E_{corr}) et de courant de corrosion (I_{corr}) en présence d'ions agressifs comme le chlorure.

Dans notre étude, l'appareillage de laboratoire utilisé se compose de:

- potentiostat;
- cellule électrochimique;
- micro-ordinateur.

IV.2.7.1.1. Description de fonctionnement de l'appareillage utilisé

Le dispositif expérimental comprend :

1. un potentiostat qui permet de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques ont été obtenues en polarisant de - 850 mV (ESC) jusqu'à + 850 mV (ESC) juste après la stabilisation du potentiel libre de corrosion. Pour tous les essais potentiostatiques, on a adopté une vitesse de balayage de 30 mV/cm^2
2. Une cellule électrochimique : l'échantillon, électrode de référence, et électrode auxiliaire sont immergés dans un électrolyte et connectés à un potentiostat assisté par ordinateur. L'électrode de référence a été placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (voir figure IV.5).

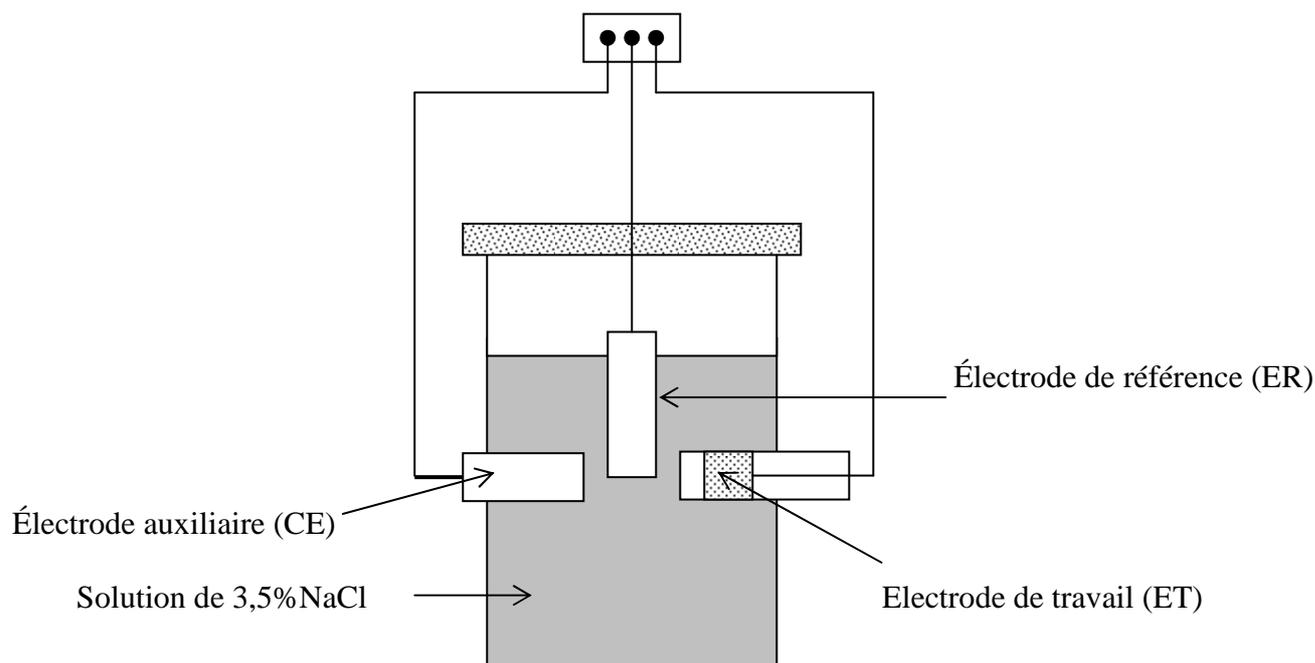


Fig.IV.5: Cellule électrochimique de polarisation.

3. un micro-ordinateur qui permet de tracer des différentes courbes $E=f(I)$ et $E=f(\log I)$ de polarisation et de déterminer ainsi le courant et le potentiel de corrosion à partir de ces courbes comme il est indiqué par les figures IV.6 et IV.7.

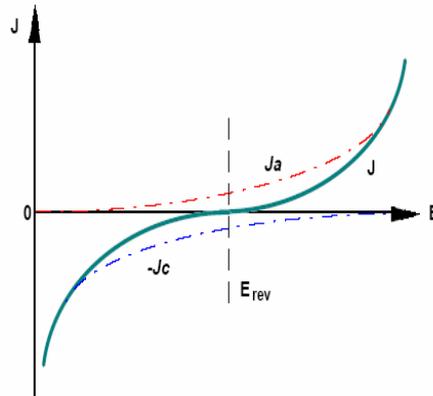


Figure IV.6: Evolution des densités de courant en fonction du potentiel à l'échelle linéaire.

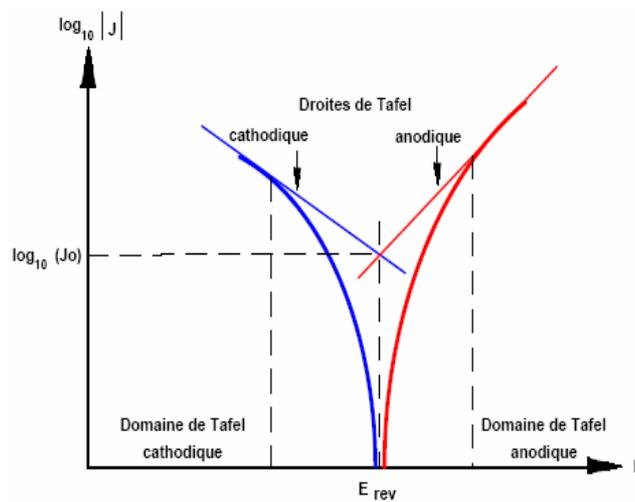


Fig.IV.7: Méthode de détermination du courant et du potentiel de corrosion à l'échelle logarithmique.

L'ensemble de ce montage est schématisé dans la figure IV.8.

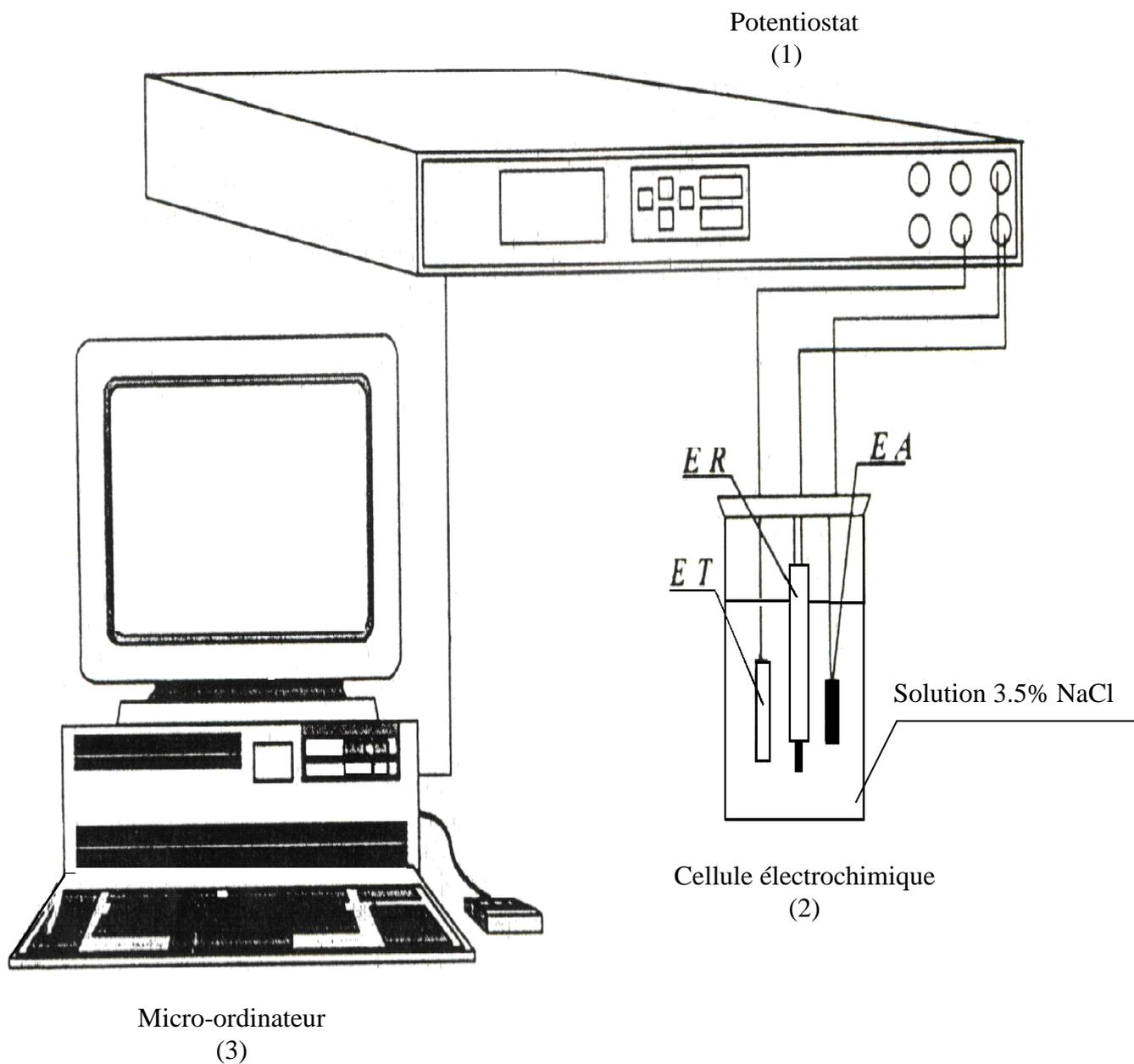


Fig.IV.8: Montage expérimental relatif à l'étude du comportement à la corrosion par la méthode potentiostatique.

IV.2.7.2. Tests d'immersion (méthode de la masse perdue)

Le but de cette méthode était de mesurer la masse perdue de chaque éprouvette après une immersion dans un milieu corrosif (3.5%NaCl) à des différentes périodes d'immersion (1, 5, 10, et 15 jours).

Après chaque durée de l'essai, l'éprouvette a été retirée de la solution, décapée du produit de corrosion à l'aide d'une brosse en nylon, rincée avec de l'eau distillée, séchée, et finalement repesée.

La formule suivante exprime le taux de corrosion :

$$T_{\text{cor}} = \left(\frac{\Delta m}{S \cdot t} \right) \cdot 365$$

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

ou:

- T_{cor} : taux de corrosion (g/cm²/an);
- m_1 : masse initiale de l'éprouvette avant l'immersion (g);
- m_2 : masse finale de l'éprouvette après l'immersion en (g);
- S : surface de l'éprouvette immergée dans le milieu corrosif (cm²);
- t : durée d'immersion en (j).

A partir de la formule précédente, on tire l'expression de I_{cor} :

$$I_{\text{cor}} = \frac{n \cdot F \cdot \Delta m}{M \cdot t}$$

avec:

- M : masse atomique du chrome en g.

IV.2.7.2.1. Matériel utilisé pour la manipulation de la masse perdue

- substrat en acier chromé;
- balance de précision de sensibilité (0.0001g);
- pH mètre;
- fil de suspension;
- bécher;
- eau distillée;
- acétone;
- brosse tendre;
- pied à coulisse.

Le dispositif expérimental est schématisé dans la figure.IV.9.

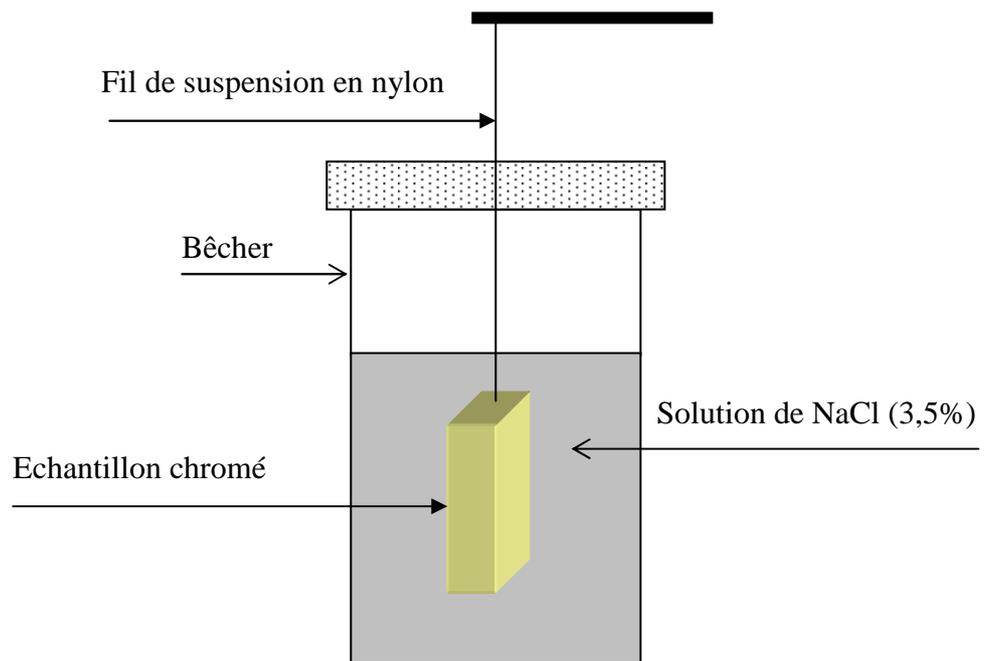


Fig.IV.9 : Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue

IV.2.7.3.Examens micrographiques (méthode d'observation)

Les dépôts de chrome réalisés ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à l'université de constantine. Le principe est basé sur l'observation des électrons secondaires, émis par suite de l'excitation de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons incidents, la zone concernée est limitée de quelques nanomètres.

Il permet des agrandissements allant jusqu'à 200.000 fois avec une résolution de 35Å (3.5 nanomètres). La profondeur de champ est grande, ceci permet d'observer les échantillons sans préparation particulière (polissage). Le passage de ces structures sur micro-ordinateur se fait par un logiciel approprié.

La microscopie électronique à balayage permet de caractériser la structure de la couche déposée obtenue en fonction des différents paramètres opératoires utilisés. En effet, l'adhérence des couches sur leurs substrats, la présence des microfissures, des porosités ou autres particularités éventuelles sont mises en évidence.

Chapitre V

Résultats et interprétation

V.1.Introduction

Le comportement des dépôts de chrome, sur des substrats d'acier, à la corrosion dans une solution de 3.5% NaCl à pH3, 4, 5, 6 et 7 a été déterminé par la méthode de la masse perdue.

La technique de polarisation a été également réalisée dans ce travail pour l'étude de quelques spécimens chromés juste après la stabilisation du potentiel libre de corrosion.

Les séries d'expériences réalisées ont été répétées dans les mêmes conditions afin de confirmer les résultats obtenus.

En plus des techniques ci-dessus, l'observation au microscope électronique à balayage (MEB), a fait également l'objet dans ce travail afin de mettre en évidence les microfissures des dépôts de chrome.

V.2.Influence du pH

V.2.1.Masse perdue

Les résultats de la masse perdue sont donnés dans les tableaux V-1 à V-4, à partir desquels on peut voir que les taux de corrosions trouvés dans les solutions à pH bas ou faibles (exp pH3), sont plus grands que ceux trouvés dans les solutions à pH élevés (ex pH7) .

Dans les figures V-1 à V1-4 , les abscisses représentent le pH de la solution et les ordonnées représentent les taux de corrosion calculés à partir des masses perdues des échantillons immergés qui sont exprimés en $g/cm^2/an$. Généralement, les temps d'immersion considérés sont 1, 5, 10 et 15 jours.

D'après ces figures, et dans les mêmes conditions d'essais, les résultats des taux de corrosion les plus élevés sont obtenus à pH3 alors que les plus faibles sont obtenus à pH7.

Tableau V.1: Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 1 jour d'immersion.

pH	m_1 [g]	m_2 [g]	$\Delta m = m_2 - m_1$ [g]	S [cm ²]	T_{cor} [g/cm ² /an]
3	24.9708	24.9527	0.0181	17.7542	0.3741
4	25.9981	25.9981	0.0098	17.7858	0.2014
5	25.0858	25.0784	0.0037	17.8958	0.0774
6	25.0122	25.0103	0.0019	17.5246	0.0416
7	24.7557	24.7543	0.0014	17.4044	0.0300

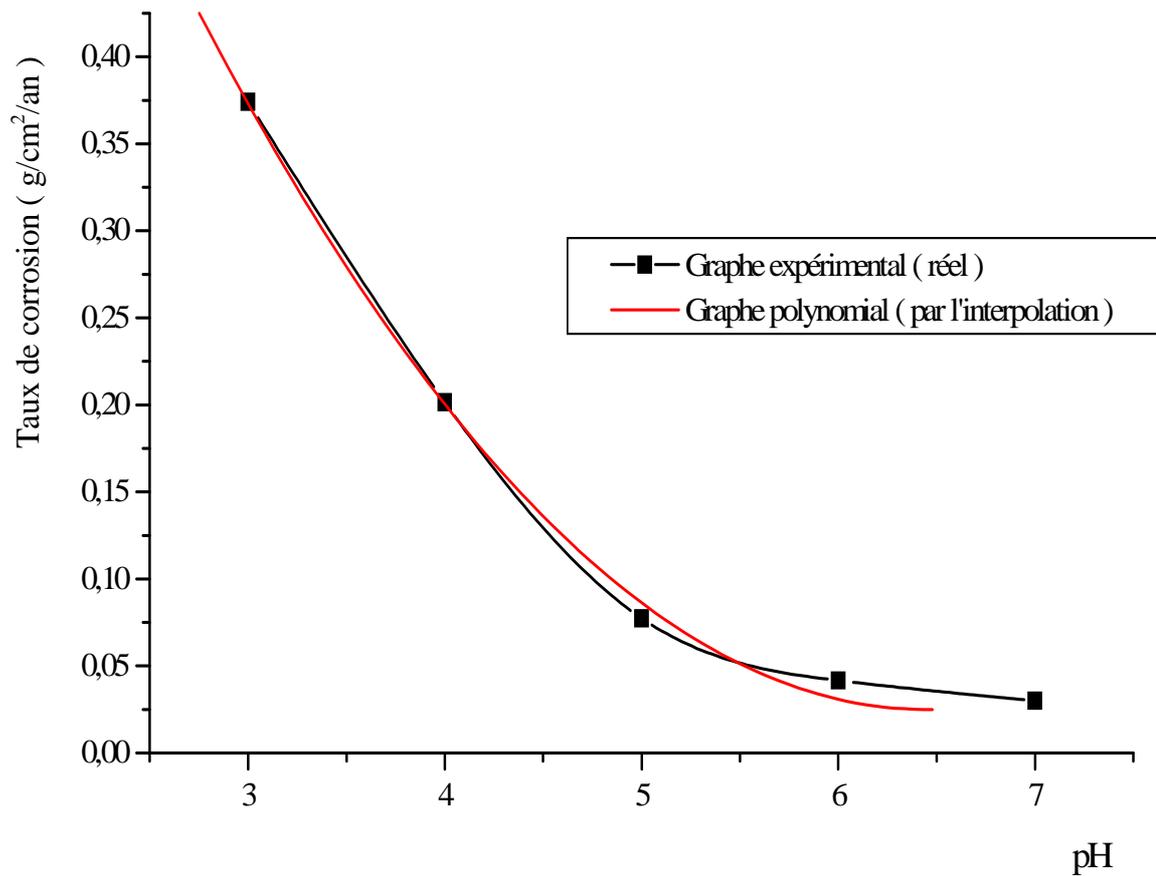


Figure V.1: Taux de corrosion du dépôts de chrome en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 1 jour d'immersion.

Tableau V.2: Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 5 jours d'immersion.

pH	m_1 [g]	m_2 [g]	$\Delta m = m_2 - m_1$ [g]	S [cm ²]	T_{cor} [g/cm ² /an]
3	25.2779	25.2407	0.0372	17.7499	0.1534
4	25.1534	25.1359	0.0175	17.5246	0.0729
5	25.2366	25.2269	0.0097	17.5399	0.0407
6	24.9435	24.9374	0.0061	17.8609	0.0250
7	24.9706	24.9635	0.0071	17.7542	0.0209

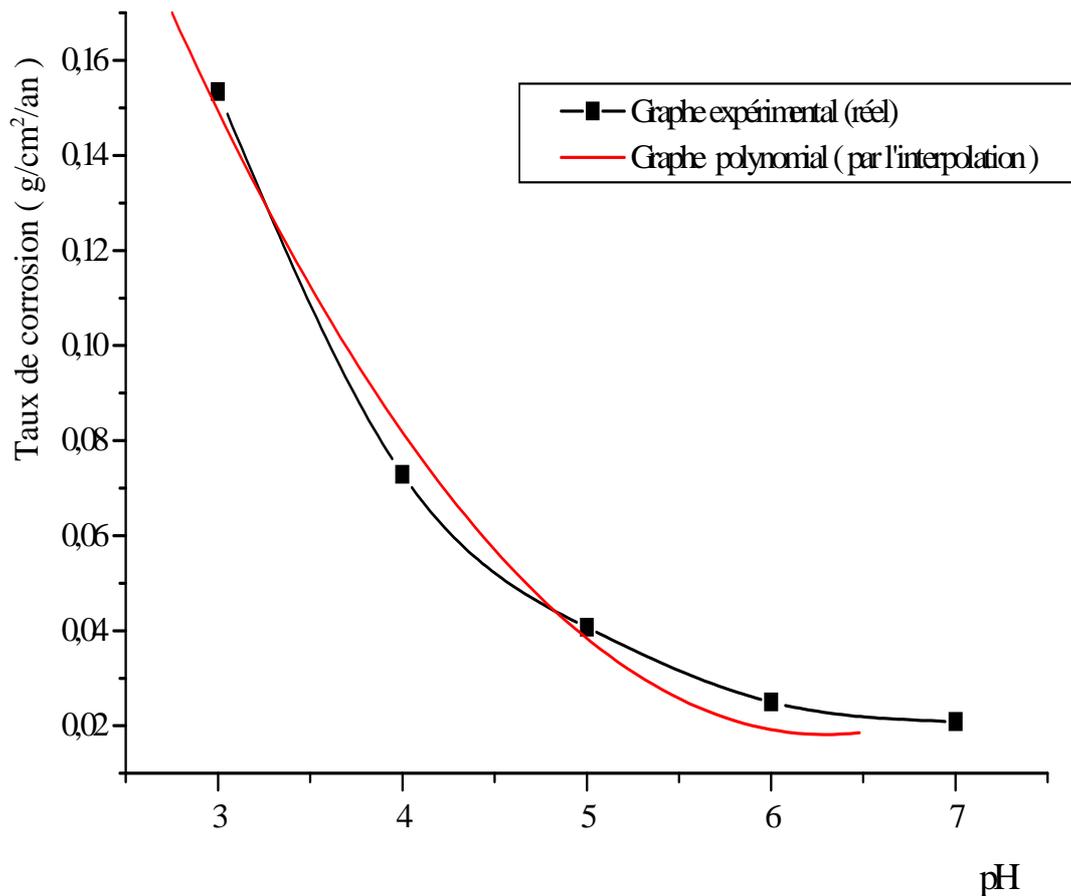


Figure V.2: Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 5 jours d'immersion.

Tableau V.3 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 10 jours d'immersion.

pH	m_1 [g]	m_2 [g]	$\Delta m = m_2 - m_1$ [g]	S [cm ²]	T_{cor} [g/cm ² /an]
3	25.2312	25.1853	0.0459	17.6673	0.0949
4	24.9823	24.9528	0.0295	17.8407	0.0605
5	25.0116	24.9966	0.0150	17.8407	0.0307
6	25.0319	25.0221	0.0098	17.8407	0.02023
7	25.2191	25.2104	0.0087	17.8807	0.0179

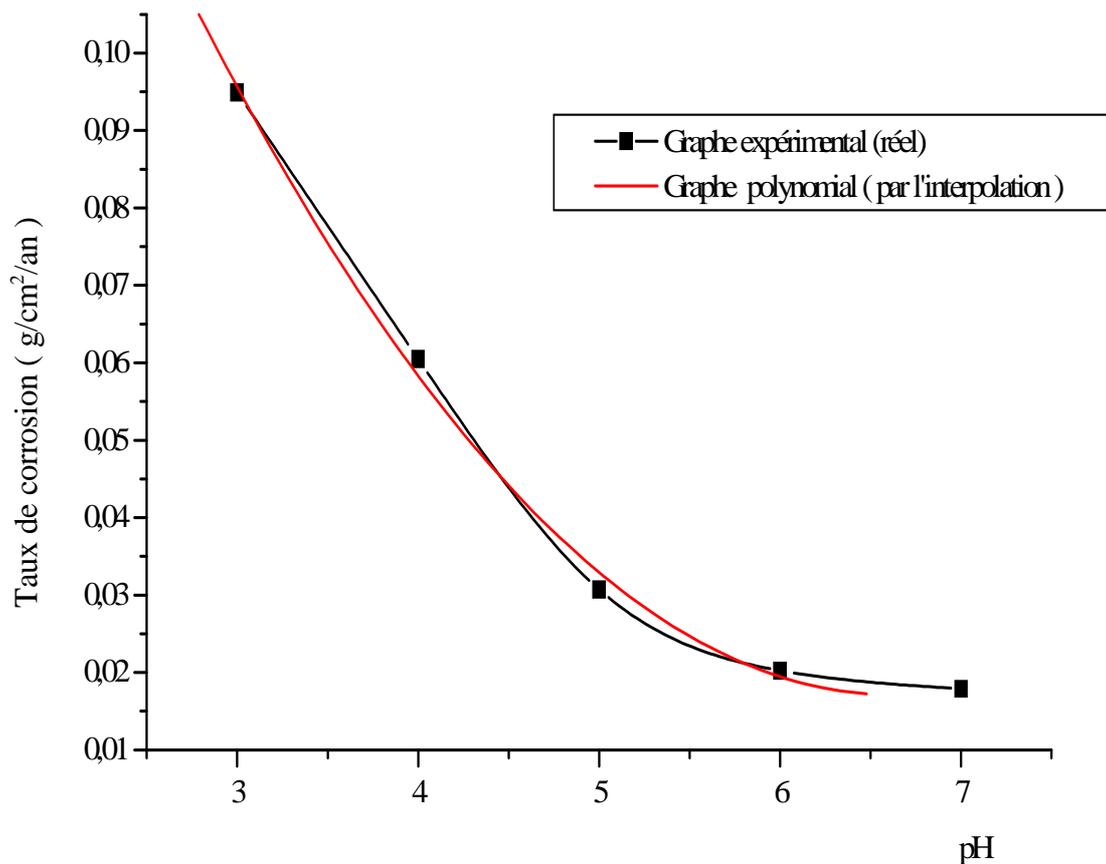


Figure V.3: Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 10 jours d'immersion.

Tableau V.4 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 15 jours d'immersion.

pH	m_1 [g]	m_2 [g]	$\Delta m = m_2 - m_1$ [g]	S [cm ²]	T_{cor} [g/cm ² /an]
3	25.1696	25.1020	0.0676	17.9831	0.0916
4	25.2318	25.1966	0.0352	17.1751	0.050
5	25.1943	25.1734	0.0209	17.9831	0.0283
6	25.1837	25.1697	0.0140	17.6673	0.01932
7	25.1628	25.1504	0.0124	17.8807	0.0170

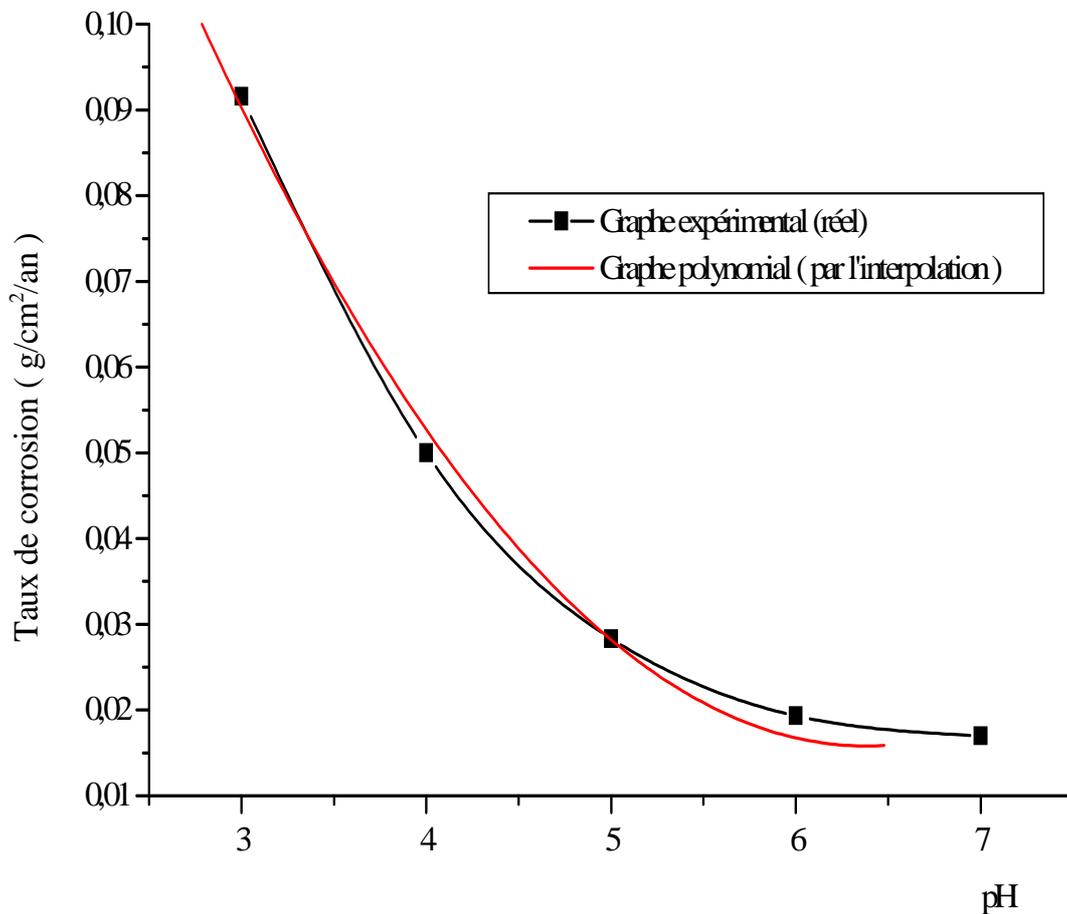


Figure V.4 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du pH dans une solution de 3,5% NaCl après 15 jours d'immersion.

Les résultats ci-dessus sont attendus puisque dans les solutions aérées (air libre), les deux réactions cathodiques, évolution d'hydrogène (H_2) et réduction d'oxygène (O_2) sont relativement rapides (voir ci-dessous). Cependant, une grande dissolution de l'acier (fer) est également attendue afin de balancer les réactions cathodiques.

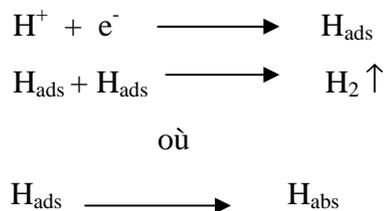
La dissolution du fer est inversement proportionnelle à la valeur du pH, c'est-à-dire le taux de corrosion augmente avec la diminution du pH.

- Réaction anodique (dissolution du fer):

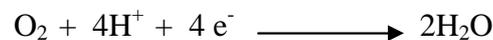


- Réactions cathodiques (réduction des protons (H^+) et d'oxygène):

a) Réduction des protons :



b) Réduction d'oxygène :



L'augmentation remarquée des pH dans tous les résultats est due simplement à la diminution des ions H^+ (diminution de la concentration des protons H^+) qui sont utilisés par les deux réactions cathodiques (évolution d'hydrogène et réduction d'oxygène).

C'est-à-dire : diminution $[H^+] \Rightarrow$ Augmentation pH.

Tableau V.5 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH3.

Temps d'immersion [jours]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm= m ₂ - m ₁ [g]	S [cm ²]	T _{cor} [g/cm ² /an]	pH _{final}
01	24.9708	24.9527	0.0181	17.7542	0.3741	-----
05	25.2779	25.2407	0.0372	17.7499	0.1534	6.05
10	25.2312	25.1853	0.0459	17.6673	0.0949	5.33
15	25.1696	25.1020	0.0676	17.9831	0.0916	5.46

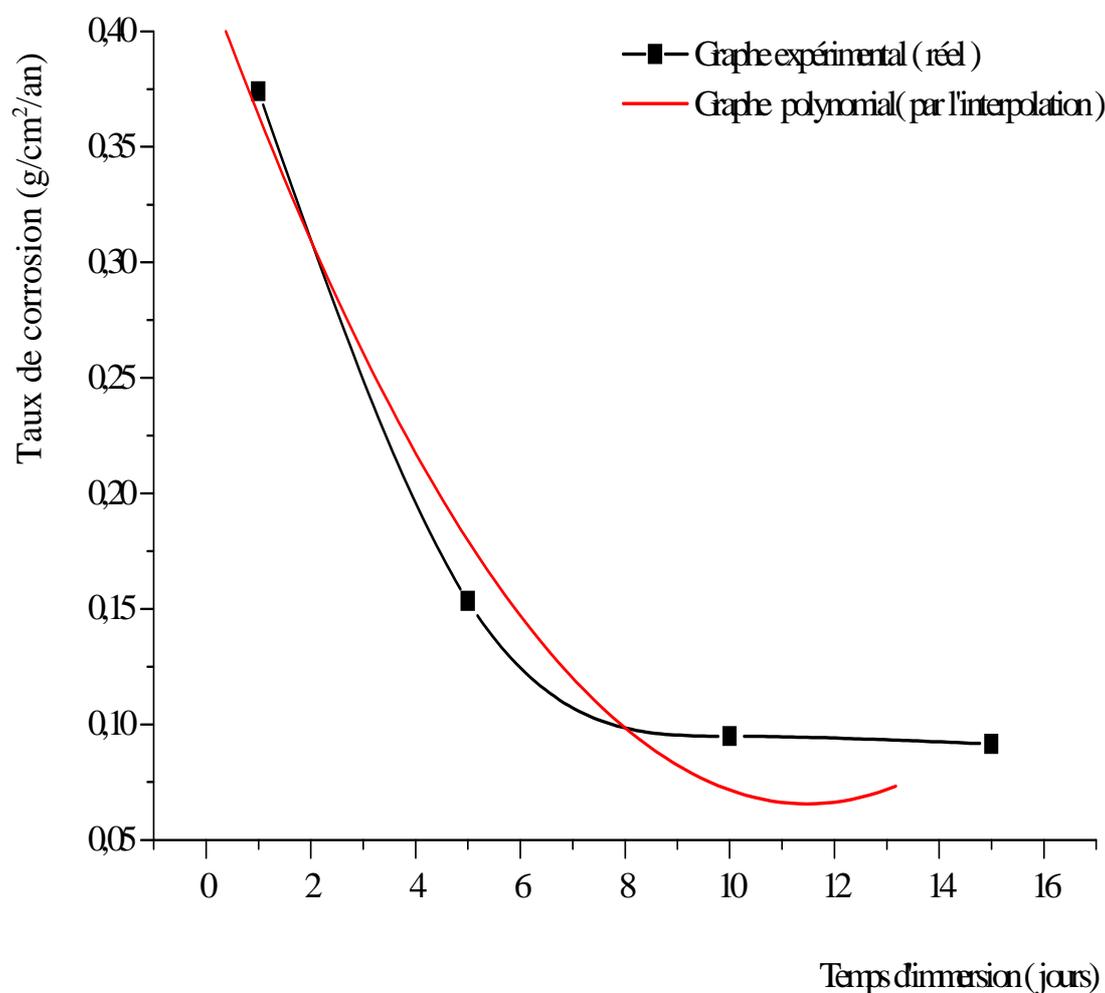


Figure V.5 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH3.

Tableau V.6 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH4.

Temps d'immersion [jours]	m_1 [g]	m_2 [g]	$\Delta m = m_2 - m_1$ [g]	S [cm ²]	T_{cor} [g/cm ² /an]	pH _{final}
01	25.9981	25.9981	0.0098	17.7858	0.2014	-----
05	25.1534	25.1359	0.0175	17.5246	0.0729	6.13
10	24.9823	24.9528	0.0295	17.8407	0.0605	5.96
15	25.2318	25.1966	0.0352	17.1751	0.050	5.87

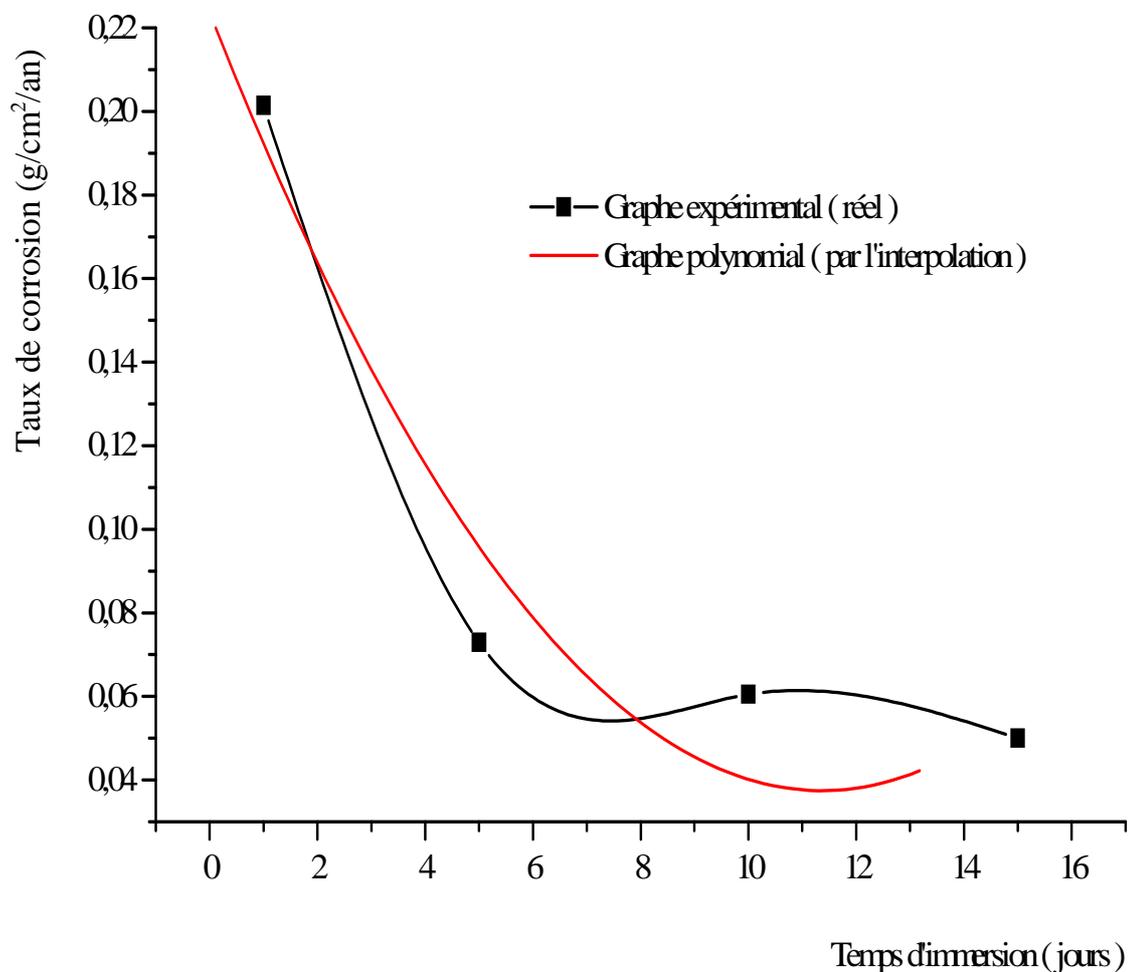


Figure V.6 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH4.

Tableau V.7: Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH5.

Temps d'immersion [jours]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm= m ₂ - m ₁ [g]	S [cm ²]	T _{cor} [g/cm ² /an]	pH _{final}
01	25.0858	25.0784	0.0037	17.8958	0.0774	-----
05	25.2366	25.2269	0.0097	17.5399	0.0407	6.40
10	25.0116	24.9966	0.0150	17.8407	0.0307	5.99
15	25.1943	25.1734	0.0209	17.9831	0.0283	6.46

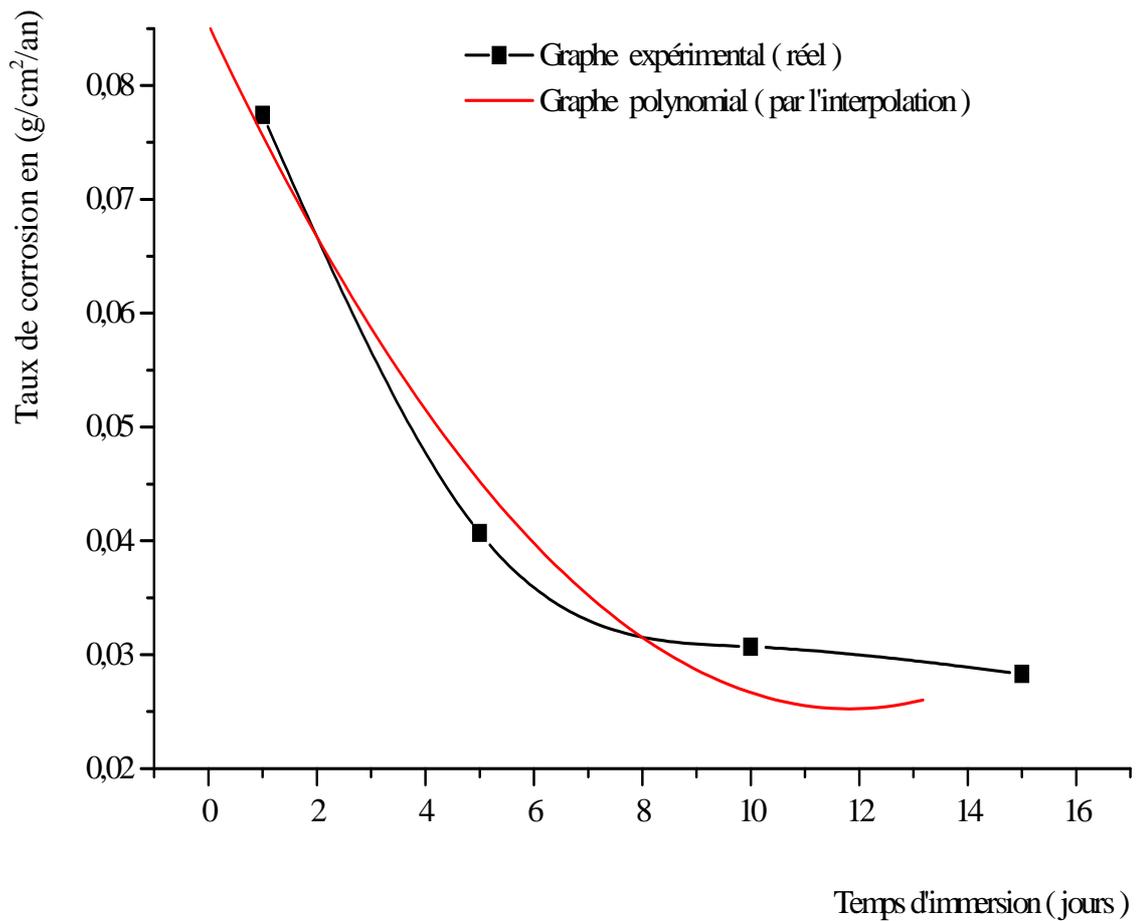


Figure V.7 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH5.

Tableau V.8: Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH6.

Temps d'immersion [jours]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm= m ₂ - m ₁ [g]	S [cm ²]	T _{cor} [g/cm ² /an]	pH _{final}
01	25.0122	25.0103	0.0019	17.5246	0.0416	-----
05	24.9435	24.9374	0.0061	17.8609	0.0250	6.54
10	25.0319	25.0221	0.0098	17.8407	0.02023	7.46
15	25.1837	25.1697	0.0140	17.6673	0.01932	7.41

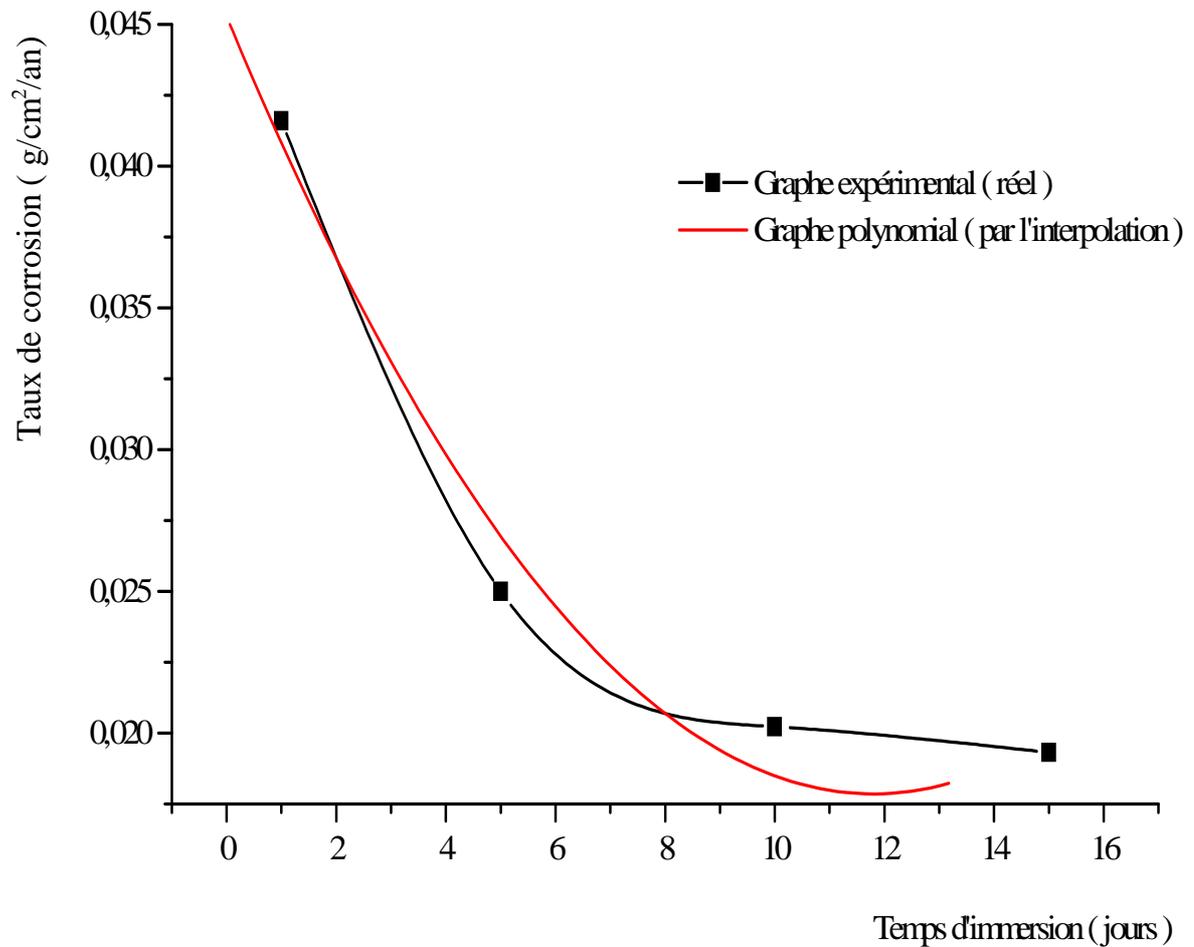


Figure V.8 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH6.

Tableau V.9: Taux de corrosion des éprouvettes chromées en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH7.

Temps d'immersion [jours]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm= m ₂ - m ₁ [g]	S [cm ²]	T _{cor} [g/cm ² /an]	pH _{final}
01	24.7557	24.7543	0.0014	17.4044	0.0300	-----
05	24.9706	24.9635	0.0071	17.7542	0.0209	6.73
10	25.2191	25.2104	0.0087	17.8807	0.0179	7.45
15	25.1628	25.1504	0.0124	17.8807	0.0170	7.48

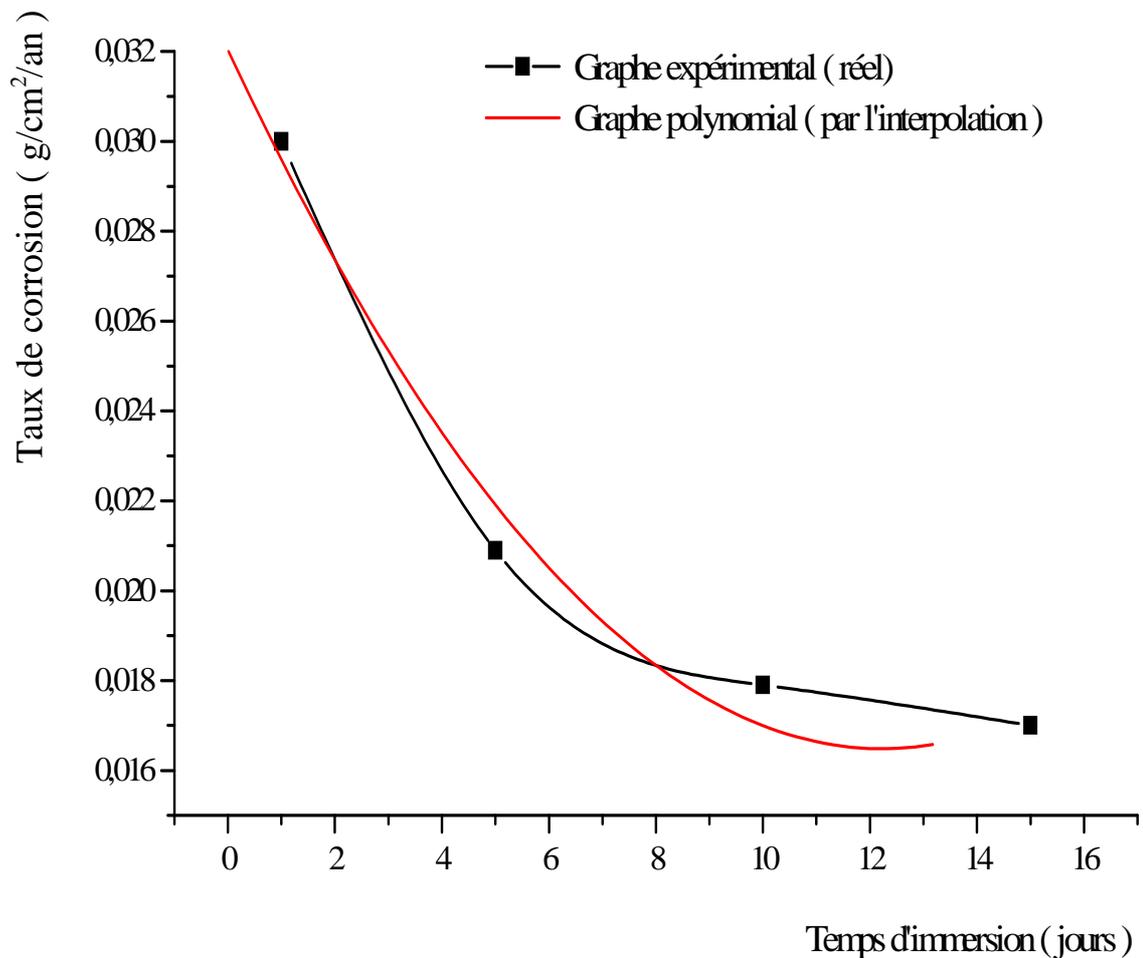


Figure V.9 : Taux de corrosion du dépôt de chrome en fonction du temps d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl, pH7.

V-2-2.Polarisation

Cette section décrit une série limitée d'opérations désignées pour étudier l'effet du pH sur la corrosion des dépôts de chrome par la technique de la polarisation.

Les expériences ont été réalisées à des valeurs de pH 3, 5 et 7 dans les mêmes conditions (3.5% NaCl, air libre et température ambiante).

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques ont été obtenues en polarisant de - 850 mV (E.S.C) jusqu'à + 850 mV (E.S.C) juste après la stabilisation du potentiel libre de corrosion.

Tableau V.10 : Taux de corrosion des éprouvettes chromées, obtenues par la technique de polarisation dans les mêmes conditions.

pH	$I_{\text{corrosion}}$ [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Taux de corrosion [mm/an]	Potentiel de corrosion [mV]
3	6.6158	0.001	-612.4
5	3.4900	0.001	-598.8
7	1.1326	0.00	-543.7

Les figures V-10 à V-12 montrent l'effet du pH sur la densité du courant. En inspectant ces figures, il est tout à fait clair que la densité de courant cathodique et le potentiel de corrosion sont affectés par les changements de pH. Les courbes de polarisation cathodiques sont déplacées vers les valeurs supérieures de courant et de potentiel à pH3, cependant les courbes de polarisation anodiques montrent un léger changement.

Ce résultat est attendu indiquant une large augmentation dans la cinétique des réactions cathodiques due à la grande concentration des protons H^+ (augmentation de H^+ avec la diminution du pH), favorisant ainsi l'évolution de H_2 .

Il est clair qu'à partir des figures V-10 et V-12 que le taux de corrosion représenté par I_{cor} , est supérieur à pH3 qu'à pH7.

Ces résultats sont en bonne corrélation avec ceux obtenus par la méthode de la masse perdue.

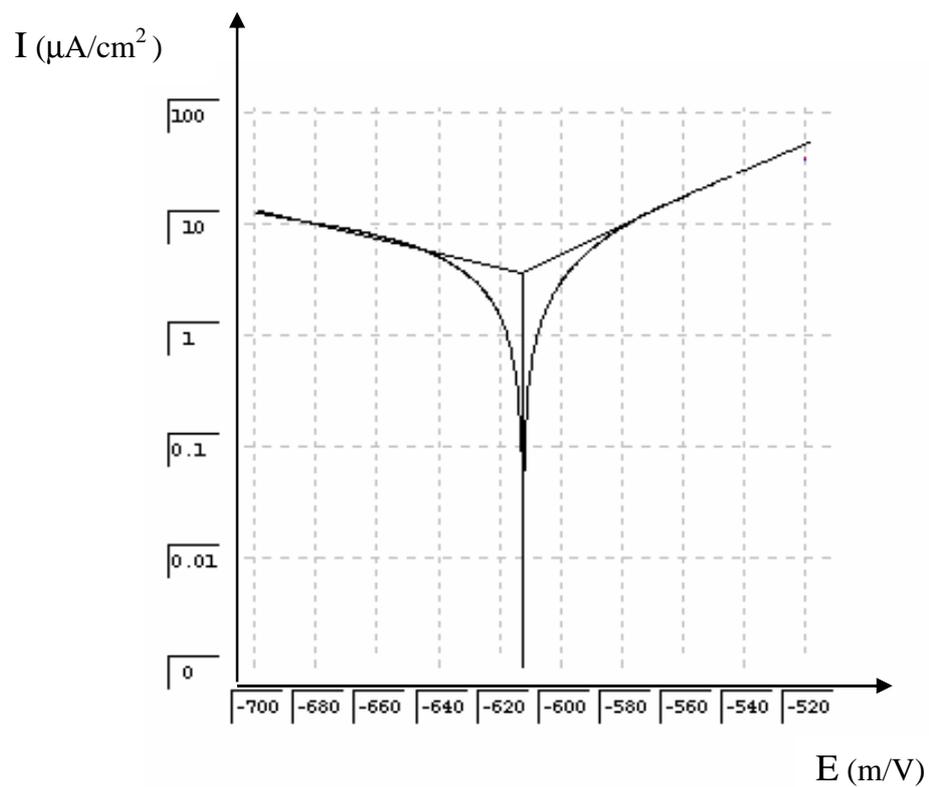


Figure V.10 : Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3.5% NaCl, pH3.

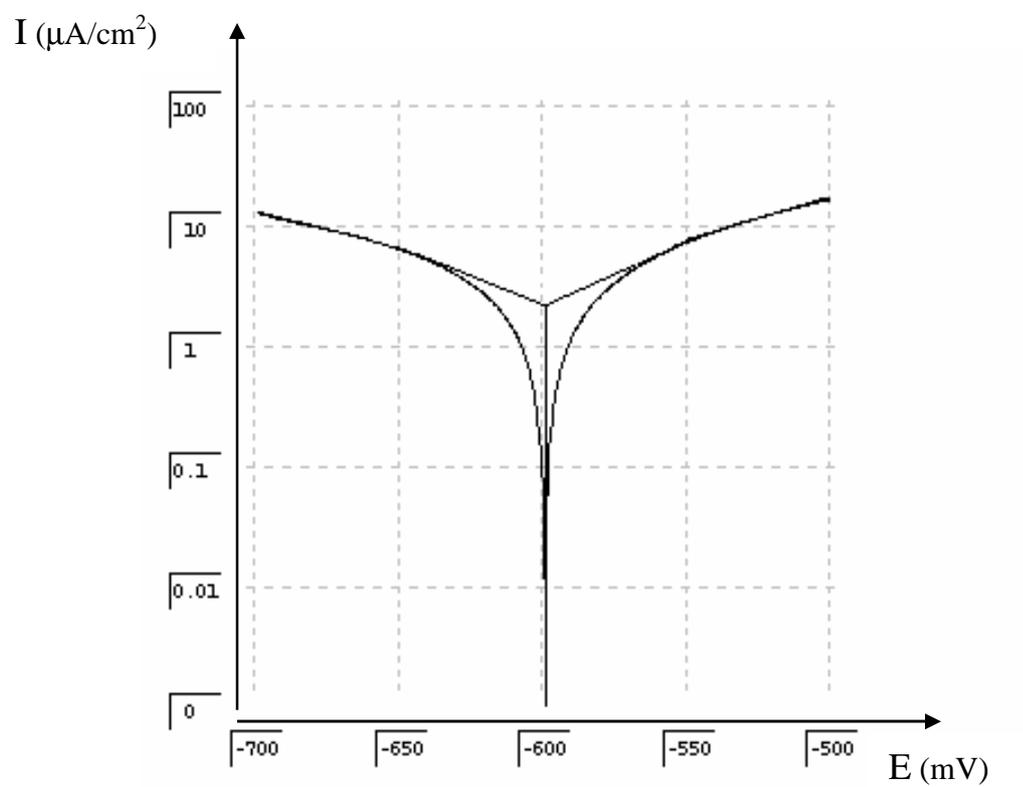


Figure V.11 : Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3.5% NaCl, pH5.

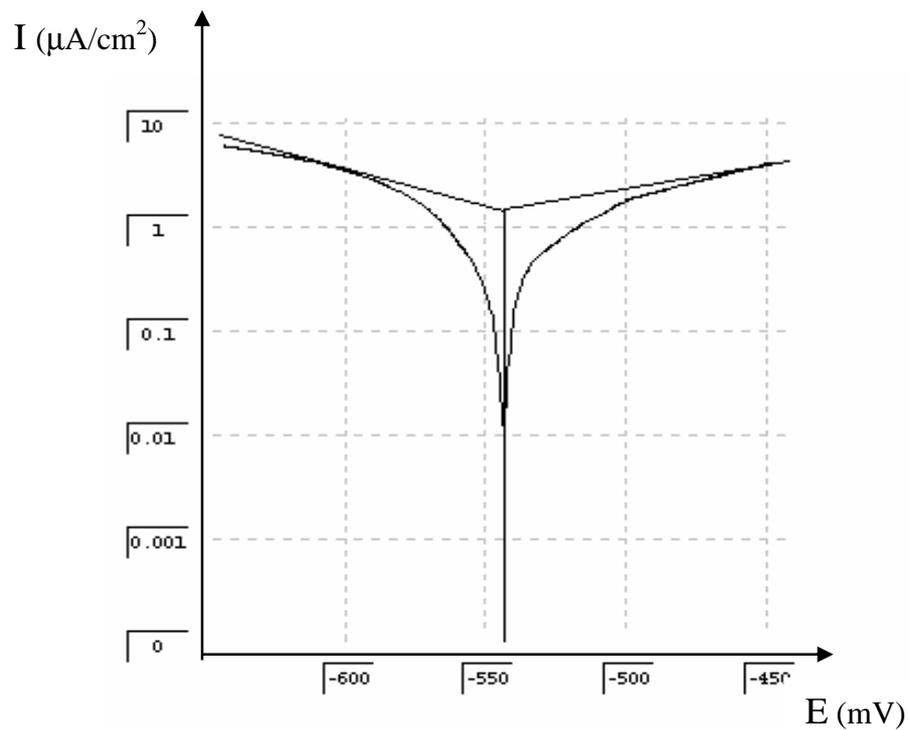


Figure V.12 : Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3.5% NaCl, pH7.

V.2.3.Observation au MEB

V.2.3.1.Introduction

Le dépôt de chrome dur est dans la majorité des cas microfissuré. Le nombre et la taille des microfissures dépendent essentiellement de la nature de catalyseurs utilisés, de l'état du substrat, ainsi que de la forme du courant utilisé pour réaliser le dépôt.

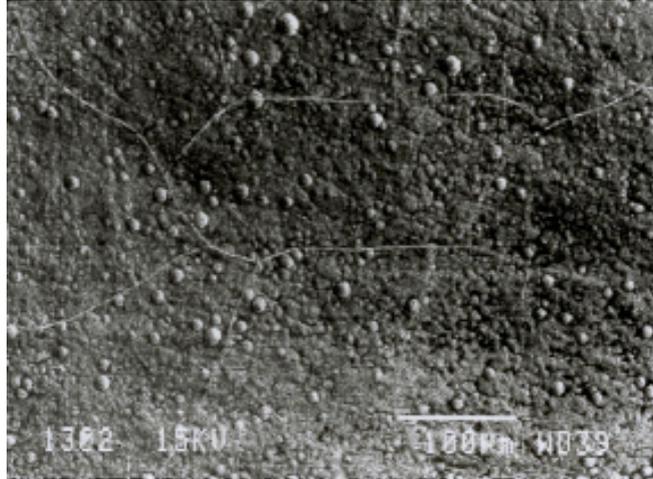


Fig.V.13a : Aspect de surface d'un dépôt de chrome dur en sortie du bain (fissuration apparente).



Fig.V.13b : Aspect d'un dépôt de chrome dur dans les mêmes conditions que (V.13a) mais à plus fort grossissement.

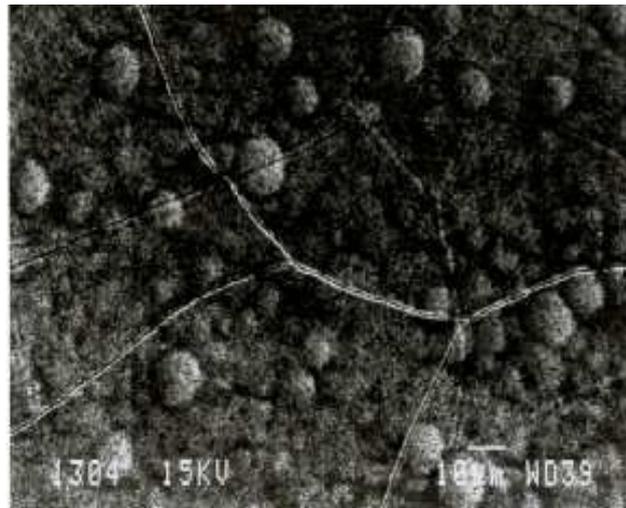


Fig.V.13c: Aspect de surface d'un dépôt de chrome dur après polissage et légère attaque.

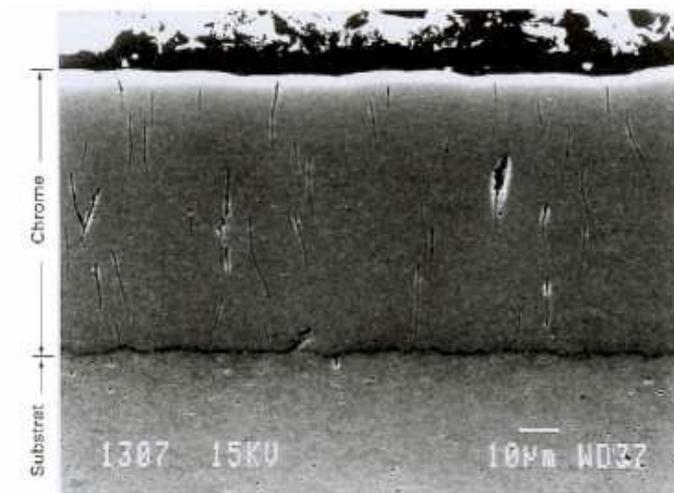


Fig.V.13d: Coupe polie montrant nettement la microfissuration du dépôt

Figure V.13 : Micrographie des dépôts de chrome dur obtenus dans les mêmes conditions à pH3, montrant un réseau de microfissures.

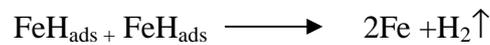
Les figures V.13a et V.13b présentent la micrographie d'un dépôt de chrome en sortie de bain à différents grossissements.

La figure V.13c, quand à elle présente cette surface après polissage et légère attaque (on distingue nettement cette fissuration).

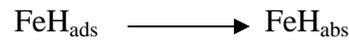
Le taux de fissuration a été quantifié sur une coupe polie du dépôt (voir fig. V.13d).

Malgré la facilité de réalisation des dépôts, le faible coût d'application, etc., il est nécessaire toutefois de prévenir la fragilisation du substrat par l'hydrogène.

Cependant, la diminution du pH entraîne une augmentation d'hydrogène absorbé qui peut aboutir à une fragilisation. L'évolution d'hydrogène dans le fer est donnée par les réactions suivantes :



ou:



ou:

FeH_{abs} : C'est l'hydrogène absorbé dans le métal.

L'hydrogène absorbé dans le métal entraîne ce qu'on appelle le problème de la fragilisation des métaux par l'hydrogène (augmentation des caractéristiques mécaniques de résistance et élimination de la ductilité).

Enfin, il est à noter que la réduction des protons H^+ se déroule au niveau de l'interface acier / dépôt de chrome au lieu de l'interface dépôt de chrome / électrolyte, ce qui fournit l'adsorption des atomes d'hydrogène dans l'acier.

CONCLUSION GENERALE

Au vu des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être retenues :

1. Une meilleure préparation de la surface à chromer, donne un dépôt de meilleure qualité ;
2. Il convient de noter que les faibles valeurs du pH, induisent une augmentation du taux de corrosion.
3. L'évolution d'hydrogène dans le processus électrochimique conduit à la fragilisation de la pièce chromée.
4. Il existe une corrélation entre les résultats obtenus par la technique d'immersion et celle de la polarisation.
5. Il ressort de la caractérisation électrochimique des couches de chrome en milieu chloruré à 3,5% que le potentiel de corrosion d'une pièce chromée est plus noble que celui d'une pièce non chromée.

SUGGESTIONS POUR DES TRAVAUX FUTURS

Pour les travaux futurs, nous suggérons:

- ✚ de reprendre le même travail, en ajoutant différentes concentrations d'alumine Al_2O_3 au bain sulfaté;
- ✚ refaire les mêmes tests en utilisant la technique de l'impédance;
- ✚ refaire la même étude en considérant d'autres conditions opératoires exemple: on utilisera les bains standards avec certains additifs tels que les mouillants ou les tensions actives.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, Edition Masson, Quebec.1994.
- [2] J . Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Tibot, Processus et Facteurs de la Corrosion des Métaux et Alliages, Métallurgie Générale, Paris, Edition Masson, 1969.
- [3] P. Orlowski, Définition et Principes des Phénomènes de Corrosion, Comment Vaincre la Corrosion Métallique, Paris, Edition Eyrolles ,1973.
- [4] J. L. CROLET et G.BERANGER, Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliages, M150, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [5] C. Fuvell, Introduction à la Corrosion, CETIM, 2^{ème} Edition, 1988.
- [6] F. L. Laque, Marine Corrosion, Causes and Prevention, John Willey, New York, 1975.
- [7] J. Philibert, A.Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie : du Minerai au Matériau, MASSON, Paris ,1998.
- [8] L. L. Sheir, Corrosion, Vol.2, Butterworth, 3rd Edition, 1994.
- [9] J.C. Catonné, Traitements de Surface par Voie Humide : Principe Electrochimique, M1428, Technique de l'Ingénieur, 1990.
- [10] M. Pourbaix, Atlas d'Equilibre Electrochimique, 1963.
- [11] M. Tomaschov, Passivity and Protection of Metals Against Corrosion, Plenum Press, N.Y. (1967)
- [12] H. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, Paris (France 1970).
- [13] J. Catonné, L. Lacourcelle, les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - Applications – Choix, CAST LYON, 1977.
- [14] A.Campa, Protection des surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, 1971.
- [15] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [16] W. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, Elsevier,1974.
- [17] L. Lacourcelle, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, M1591, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [18] L. Antropov, Electrochemie Théorique, Moscou, 1965.

- [19] R. H. Rousselot, Réparation du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [20] D. Landolt, Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Rommandes, Lausanne, 1993.
- [21] Encyclopédie des Sciences Industrielles Quillet (Nouvelle Encyclopédie Pratique de Mécanique, d'Electricité et d'Electronique) ,1974.
- [22] NF A91-119.10.81, Revêtements Métalliques, Revêtements Electrolytiques de Chrome, Essais de Corrosion Electrolytique (Essai CE).
- [23] NF A91-411.10.66, Traitements de Surface des Métaux, Anodisation (Oxydation Anodique) de l'Aluminium et de ses Alliages, Contrôle de la Résistance à la Corrosion, Essais d'immersion, Immersion Alternées en Solution Saline.
- [24] NF A91-101.10.72, Dépôts d Electrolytiques de Nickel et de Chrome.
- [25] D. David et R.Caplin, Les Méthodes de Caractérisation et d'Analyse des Surfaces, Traitements de Surface et Protection Contre la Corrosion, Ecole d'été, Aussois, 1987.
- [26] M. Wery, Dégraissage, M1450, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [27] S. Audisio, Préparation d'une Surface, Généralités, Traitement de Surface et Protection Contre la Corrosion, 1987.
- [28] M. Wery, Décapage des Métaux, M1455, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [29] A. Pollack, Nettoyage et Dégraissage des Métaux, desforges Edition ,1964.
- [30] R. Tournier, Polissage Mécanique, M1495, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [31] J. Deruelle, Préparation des Surfaces, Introduction, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [32] C. Kasper, Théorie du Chromage, J.Res.Nat.Bur. Stand (USA) ,1932.
- [33] F. Ogburn, A. Brenner, Expériences sur les Dépôts Electrolytiques de Chrome à Partir du Chrome Radioactif, J. Electrochem. Scx. USA, Décembre, 1949.
- [34] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Cuivrage M1605, Technique de l'Ingénieur, 1990.
- [35] P. Morisset, Chromage Dur et Décoratif, CETIM ,4^e Edition, 1993.
- [36] P. Benaben, Chromage, M1615, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [37] J. Catonné, C. Tournier, Préparation de surfaces Métalliques, Manuel des traitements de surface à l'Usage des Bureaux d'Etudes, Edité par Club des traitements de Surface, Paris, Edition CETIM, 1987.

Résumé

L'objectif de ce travail est la caractérisation électrochimique des dépôts de chrome sur un substrat en acier, par des tests de corrosion et des examens micrographiques à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les deux techniques utilisées sont celles de la masse perdue et de polarisation.

Les résultats obtenus, montrent que les revêtements de chrome résistent bien à la corrosion.

Abstract

The objective of this work is the characterisation of chromium plating electrodeposits prepared in sulphate bath, using corrosion tests and observations under scanning electron microscopy. Weight loss and polarization techniques were used for this purpose.

The obtained results showed that chromium deposits have a good corrosion resistance.

المخلص

الهدف من هذا الإنجاز هو تحديد مميزات طبقات التغليف بالكروم بالطريقة الكهروكيميائية على سطح الفولاذ الصلب بواسطة إستعمال حمام السولفات .

تمت هذه الدراسة بواسطة إستغلال طرق الإختبار بالتآكل منها تقنية الكتلة الضائعة و الإستقطاب الساكن و طريقة الملاحظة المجهرية لسطح التغليف بواسطة مجهر المسح الإلكتروني .

نتائج الإختبار أظهرت جليا مدى فعالية التغليف بالكروم في مقاومة التآكل بشكل جيد .