

# Tenue vis-à-vis de la Corrosion d'un Dépôt de Chrome Electrolytique sur un Substrat en Acier XC45

L. GHILANI

Département de mécanique, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Batna, Rue Chahid Boukhrouf Med Elhadi \_\_\_\_ CP05000 \_\_\_\_ Batna \_\_\_\_ Algérie.

**Abstract** L'objet de ce thème 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, ainsi qu'en l'analyse métallographique pour l'examen de l'aspect des surfaces chromées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le principe de la démarche consiste à réaliser quelques échantillons chromés, puis les immergés dans une solution de 3,5% NaCl aérée et à température ambiante à différents pH et temps d'immersion.

**Mots clés** — corrosion; polarisation;

## 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.

## 2. Applications

### 2.1. Réalisation des éprouvettes

Les échantillons étudiés dans ce travail, ont été préparés en deux séries :

#### a - 1<sup>ère</sup> 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.



Fig. I Eprouvette cylindrique, mm.

#### b- 2<sup>ème</sup> 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 1mm pour pouvoir les suspendre à l'aide d'un fil dans l'électrolyte (voir figure IV.2).

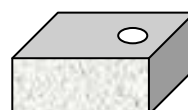


Fig. II Eprouvette prismatique, mm.

### 2.2. 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 ci-dessous (Fig.III). 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.

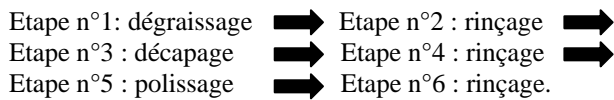


Fig. III Etapes principales de la préparation de la surface.

### 2.2.1. 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.

#### a-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.

#### b-Dégraissage chimique à chaud

Cette opération a été effectuée par immersion de l'échantillon dans un bain dont la composition est comme suivante :

- Hydroxyde de sodium (NaOH) : 15 (g/l)
- Carbonates de soude (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) : 30 (g/l)
- Phosphate tri sodique (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) : 60 (g/l)
- Silicates de sodium (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) : 35 (g/l)

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.

### 2.2.2. 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 traitement : 3 minutes.

#### Solution 2

- Acide sulfurique (d = 1,83) : 180 ml/l.
- Acide chromique : 60 g/l.
- Température : 55°C.
- Durée du traitement : 10 minutes.

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

### 2.2.3. 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.

### 2.2.4. 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.

La pièce à traiter, a été placée en anode dans un électrolyte de composition suivante :

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : 60 (%) ;
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5 (%) ;
- CrO<sub>3</sub> : 9 (%) ;
- Température : 80°C
- Densité de courant : 3a/dm<sup>2</sup> ;
- Cathodes en plomb Antimonié Pb-Sb.

### 3. est Interpr tation

#### 3.1. Masse perdue

##### 3.1.1. Influence du pH

Les résultats de la masse perdue sont donnés dans les tableaux 1 à 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).

TABLEAU 1 TAUX DE CORROSION DES EPROUVETTES CHROMEES EN FONCTION DU pH DANS UNE SOLUTION DE 3,5% DE NaCl (TEMPS D'IMMERSION : 01 jour)

pH	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	Δm [g]	S [cm <sup>2</sup> ]	T <sub>cor</sub> [g/cm <sup>2</sup> /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

TABLEAU 3 TAUX DE CORROSION DES EPROUVETTES CHROMEES EN FONCTION DU pH DANS UNE SOLUTION DE 3,5% DE NaCl (TEMPS D'IMMERSION : 05 jour)

	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	Δm [g]	S [cm <sup>2</sup> ]	T <sub>cor</sub> [g/cm <sup>2</sup> /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

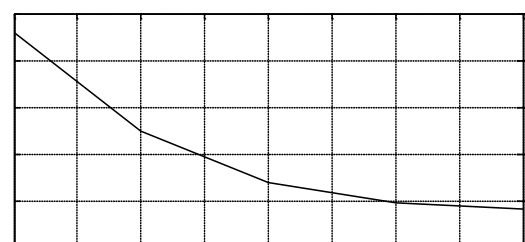
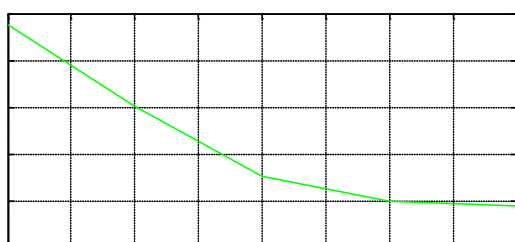
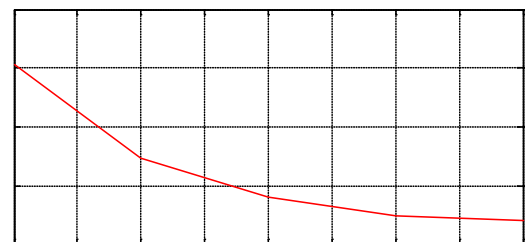
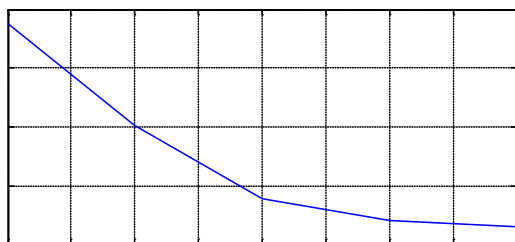
TABLEAU 2 TAUX DE CORROSION DES EPROUVETTES CHROMEES EN FONCTION DU pH DANS UNE SOLUTION DE 3,5% DE NaCl (TEMPS D'IMMERSION : 10 jour)

pH	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	Δm [g]	S [cm <sup>2</sup> ]	T <sub>cor</sub> [g/cm <sup>2</sup> /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

TABLEAU 4 TAUX DE CORROSION DES EPROUVETTES CHROMEES EN FONCTION DU pH DANS UNE SOLUTION DE 3,5% DE NaCl (TEMPS D'IMMERSION : 15 jour)

H	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	Δm [g]	S [cm <sup>2</sup> ]	T <sub>cor</sub> [g/cm <sup>2</sup> /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

Dans les figures IV-1 à IV-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<sup>2</sup>/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.



### 3.1.2. Influence des durées d'immersion

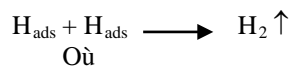
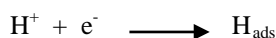
Les résultats ci-dessus sont attendus puisque dans les solutions aérées (air libre), les deux réactions cathodiques, évolution d'hydrogène (H<sub>2</sub>) et réduction d'oxygène (O<sub>2</sub>) sont relativement rapides (voir ci-dessous). Cependant, une grande dissolution de l'acier (fer) est également 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):

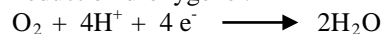


➤ Réactions cathodiques (réduction des protons (H<sup>+</sup>) et d'oxygène):

• Réduction des protons :



• Réduction d'oxygène :



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

(C'est-à-dire : diminution [H<sup>+</sup>] ⇒ Augmentation pH.)

### 3.2. 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 pH3, 5 et 7 dans les mêmes conditions (3.5% NaCl, air libre et température ambiante).

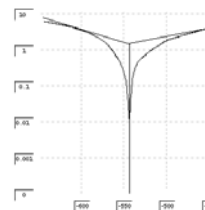
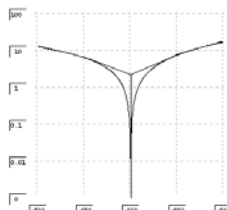
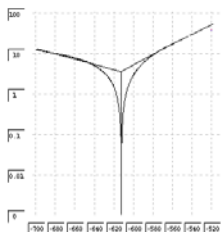


Fig. V-1 : Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3.5% NaCl, pH3.

Fig. V-2 : Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3.5% NaCl, pH5.

Fig. V-3 : Courbes de polarisation d'une éprouvette chromée dans une solution de 3.5% NaCl, pH7.

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

pH	I <sub>corrosion</sub> [μA/cm <sup>2</sup> ]	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-1 à V-3 (voir ci-dessous) 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<sup>+</sup> (augmentation de H<sup>+</sup> avec la diminution du pH), favorisant ainsi l'évolution de H<sub>2</sub>.

Il est clair qu'à partir des figures V-1 et V-3 que le taux de corrosion représenté par I<sub>cor</sub>, est supérieur à pH3 qu'à pH7.

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

### 3.3. Observation au MEB

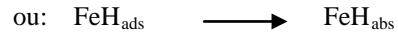
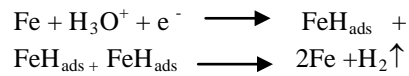
Le dépôt de chrome dur est dans la majorité des cas micro fissuré. Le nombre et la taille des microfissures dépendent essentiellement de la nature de catalyseurs utilisés, de l'état du substrat, ainsi que de la forme du courant utilisé pour réaliser le dépôt.

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

La figure VI-c, 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. VI-d). 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:  $\text{FeH}_{\text{abs}}$  : 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  $\text{H}^+$  se déroule au niveau de l'interface acier / dépôt de chrome au lieu de l'interface dépôt de chrome / électrolyte, ce qui favorise l'adsorption des atomes d'hydrogène dans l'acier.

Fig . VI : Micrographie des dépôts de chrome dur Obtenus dans les mêmes conditions à pH3, montrant un réseau de microfissures.



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

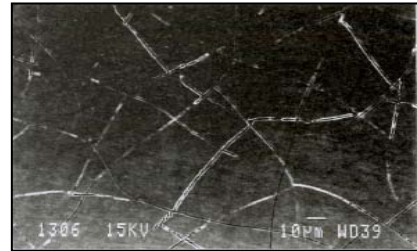


Fig.VI- b : Aspect d'un dépôt de chrome dur dans les mêmes conditions que (VI-a) mais à plus fort grossissement

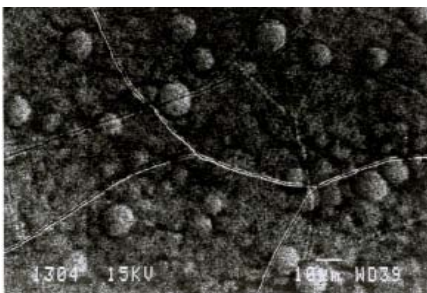


Fig. VI- c : Aspect de surface d'un dépôt de chrome dur après polissage et légère attaque.

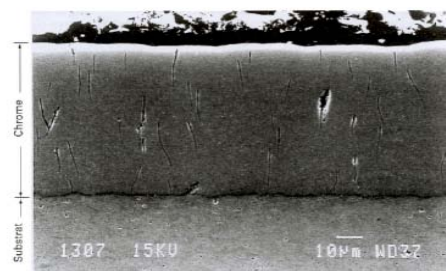


Fig.VI- d : : Coupe polie montrant nettement la microfissuration du dépôt

#### 4. Conclusion générale

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

- une meilleure préparation de la surface à chromer, donne un dépôt de meilleure qualité ;
- il convient de noter que les faibles valeurs du pH, induisent une augmentation du taux de corrosion.
- l'évolution d'hydrogène dans le processus électrochimique conduit à la fragilisation de la pièce chromée.
- il existe une corrélation entre les résultats obtenus par la technique d'immersion et celle de la polarisation.
- 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.

#### 5. 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.

#### 6. Bibliographie

- [1] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, Edition Masson, Quebec.1994.
- [2] H. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, Paris (France 1970).
- [3] J. Catonné, L. Lacourcelle, les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - Applications - Choix, CAST LYON, 1977.
- [4] A.Campa, Protection des surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, 1971.
- [5] W. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, Elsevier, 1974.
- [6] D. Landolt, Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [7] NF A91-119.10.81, Revêtements Métalliques, Revêtements Electrolytiques de Chrome, Essais de Corrosion Electrolytique (Essai CE).
- [8] 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.
- [9] 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.