



HAL
open science

**RECHERCHE DES MECANISMES
MICROSTRUCTURAUX QUI REGISSENT LES
PROPRIETES MACROSCOPIQUES DE DEPOTS DE
CHROME : INFLUENCE DES PARAMETRES
D'ELABORATION**

Frédéric Durut

► **To cite this version:**

Frédéric Durut. RECHERCHE DES MECANISMES MICROSTRUCTURAUX QUI REGISSENT LES PROPRIETES MACROSCOPIQUES DE DEPOTS DE CHROME : INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999. Français. NNT : . tel-00858590

HAL Id: tel-00858590

<https://theses.hal.science/tel-00858590>

Submitted on 5 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Etienne

Institut National Polytechnique
de Grenoble

N° d'ordre : 203TD

Année : 1999

Thèse

présentée par

Frédéric DURUT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

De l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE et
de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Spécialité : Science et Génie des Matériaux)

*Recherche des mécanismes microstructuraux qui
régissent les propriétés macroscopiques de dépôts de
chrome : influence des paramètres d'élaboration*

Soutenu à Saint-Etienne, le 7 avril 1999

Composition du jury

Monsieur M. De Bonte
Madame B. Nguyen
Monsieur J. Pagetti
Monsieur J.L. Lebrun
Monsieur J. Rieu
Monsieur P. Benaben
Monsieur B. Sutter
Monsieur J.C. Catonné

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invité
Invité

N° d'ordre : 203TD

Année : 1999

Thèse

présentée par

Frédéric DURUT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

De l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE et
de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Spécialité : Science et Génie des Matériaux)

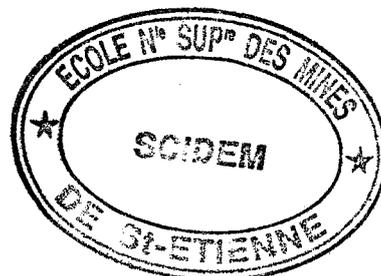
*Recherche des mécanismes microstructuraux qui
régissent les propriétés macroscopiques de dépôts de
chrome : influence des paramètres d'élaboration*

Soutenue à Saint-Etienne, le 7 avril 1999

Composition du jury

Monsieur M. De Bonte
Madame B. Nguyen
Monsieur J. Pagetti
Monsieur J.L. Lebrun
Monsieur J. Rieu
Monsieur P. Benaben
Monsieur B. Sutter
Monsieur J.C. Catonné

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité
Invité



à la fin

Monique

on sera de l'école
on n'a pas de ma part

en attendant et se souvenant
de Marie à Gilles blanc pour
mon histoire pour son histoire
de son histoire et son histoire
de son histoire Marie à Gilles blanc
de son histoire, ils répondent toujours
de son histoire à Gilles blanc
de son histoire de la thèse

de continuer après tout de temps passé en leur
deux les conversations qui ont conduit à mon départ
de son histoire à Marie en fait de cœur à Pierrette

A Laurence,
à ma Mère,
à ma Sœur,
à ma Nièce,
à Camille.

Le bateau sur lequel j'ai embarqué était dirigé par trois personnes dont la complémentarité a fortement contribué à la réussite du voyage.

2

Je remercie tout particulièrement Monsieur Benaben pour son aide, sa compréhension et son soutien (scientifique et moral). Il a su me guider avec le sourire et me laisser une grande autonomie. Pour tout cela, et pour le reste, un très grand merci.

Monsieur Rieu a su me faire profiter de sa grande expérience de la Recherche, en mon nom : merci. Grâce à lui j'ai évité de nombreux écueils.

Monsieur Forest s'est toujours montré disponible et a constamment gardé un grand intérêt pour mes travaux. Merci à lui.

Madame Nguyen et Monsieur Pagetti ont eu la gentillesse de lire ce manuscrit avec attention et esprit critique. Je les remercie cordialement pour leurs corrections pertinentes et constructives.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur De Bonte d'avoir accepté de faire un si long voyage afin d'être Président du jury.

Je remercie Monsieur Lebrun d'avoir bien voulu faire partie du jury ; je le remercie également pour ses conseils avisés.

Je tiens à dire un grand merci à Monsieur Sutter et à Monsieur Catonné pour m'avoir lu avec tant d'attention... dans un temps aussi court.

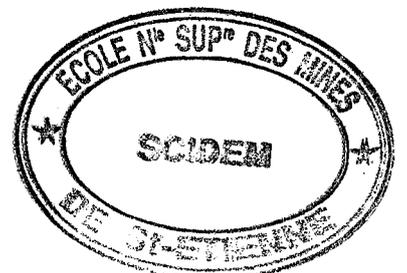
Il y a des personnes sans qui mon parcours au sein de l'Ecole des Mines aurait été plus accidenté. Si d'aventure j'oubliais quelqu'un, qu'il accepte de me pardonner.

Merci à Martial Douet pour son aide, sa disponibilité et sa convivialité. Merci à Paul Jouffrey pour son talent et son éclectisme. Merci à Gilles Blanc pour son aide et son organisation exemplaire. Merci à Huguette Bruyas pour son sourire, sa gentillesse et sa tisane de thym. Merci à Yves Flandin Rey pour sa sagacité et sa science de la SDL. Merci à Pierre Passet pour son accent et son sourire. Merci à Monsieur Fillit pour ses coups de pouce. Merci à toute l'équipe de l'atelier mécanique, ils répondent toujours présent en faisant mentir l'adage "vite fait, mal fait". Merci à Agnès, Nathalie, Edwige et André qui furent d'un grand soutien à différents moments de la thèse.

Il est étonnant de constater qu'après tant de temps passé en leur compagnie je manque de mots pour remercier les compagnons qui ont contribué à mon épanouissement au sein de l'Ecole des Mines (et en dehors...). Merci du fond du cœur à Pierrette, Christel, Nicolas et Jean-Philippe.

Merci à tous

Frédéric



10

11

12

13

14

Table des Matières

INTRODUCTION.....	9
<u>1 LE CHROMAGE : ELECTROCHIMIE ET PROPRIÉTÉS - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</u>	<u>13</u>
11 Présentation du chromage	15
111 Du chrome au chromage.....	15
112 Les paramètres du chromage	17
12 Le chromage : un processus électrochimique	25
121 Electrolyse d'une solution.....	25
122 Electrocrystallisation	31
13 Les propriétés des dépôts de chrome électrolytique	43
131 Composition des dépôts.....	43
132 Propriétés mécaniques	46
14 Conclusion du chapitre 1	55
<u>2 CROISSANCE ET MICROSTRUCTURE DES DÉPÔTS.....</u>	<u>57</u>
21 Matériaux et techniques expérimentales	59
211 Paramètres du chromage.....	59
212 Caractérisation de la structure des dépôts.....	63
22 Dépôts bruts de chromage réalisés sur des substrats en acier de nuance XC48	69
221 Rendements cathodiques et aspect des dépôts.....	69
222 Morphologie et fraction linéique de fissures	69
23 Attaque chimique et texture macroscopique de dépôts réalisés sur des substrats en acier et en cuivre	75
231 Observation au MEB des différentes structures	75
232 Premières conclusions sur la croissance des dépôts	81
24 Stades de croissance de dépôts réalisés sur des substrats en acier et en cuivre	83
241 Observation au MEB de la surface libre des dépôts à différents stades de croissance	83
242 Deuxièmes conclusions sur la croissance des dépôts	89
243 Caractérisation de la microstructure par diffraction des rayons X.....	91
25 Conclusion du chapitre 2	93
<u>3 PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES DES DÉPÔTS.....</u>	<u>97</u>
31 Caractérisation des dépôts de chrome	99
311 Composition des dépôts de chrome.....	99
312 Détermination des contraintes résiduelles	100
32 Composition chimique des dépôts de chrome	107
321 Rayons X.....	107
322 SDL	107
33 Propriétés mécaniques des dépôts de chrome	113
331 Dureté des dépôts de chrome.....	113
332 Contraintes résiduelles	115
34 Discussions sur les propriétés des dépôts.....	121
341 Composition chimique et microstructure	121
342 Fissuration et contraintes résiduelles	121
343 Genèse des contraintes	127
35 Conclusion du chapitre 3	130

4	<u>TRAITEMENT THERMIQUE DES DÉPÔTS.....</u>	<u>133</u>
41	Influence d'un traitement thermique sur la microstructure des dépôts.....	135
411	Energie élastique	135
412	Taille de grains	137
413	Observation au MEB de la structure des dépôts après traitement thermique	139
414	Premières conclusions	147
42	Influence d'un traitement thermique sur les propriétés mécaniques des dépôts.....	149
421	Evolution des contraintes résiduelles	149
422	Evolution de la dureté.....	153
43	Conclusion du chapitre 4	161
	<u>CONCLUSION GENERALE</u>	<u>155</u>
	<u>ANNEXES.....</u>	<u>161</u>
	<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	<u>173</u>

INTRODUCTION

Quelle qu'en soit l'origine (galvanique, sèche, etc.), la corrosion est l'un des modes les plus sévères de dégradation des matériaux métalliques. Les différents minerais que l'on trouve à la surface de la terre sont en grande majorité des oxydes métalliques qui témoignent de la stabilité de cette forme de composés chimiques. Le retour inexorable des métaux à cet état peut s'accélérer lorsqu'une synergie se crée entre l'environnement et les sollicitations mécaniques auxquelles ils sont soumis. Lorsque deux pièces sont en contact, les détériorations peuvent encore s'aggraver si les mouvements relatifs, la forme des antagonistes, l'environnement, les efforts subis sont tels que des phénomènes d'usure interviennent. Les pertes en matières premières et en énergie occasionnées par ces dégradations sont considérables et de multiples efforts sont accomplis afin de lutter contre ces phénomènes.

Au sein du département Mécanique des Biomatériaux et Traitements de Surface (BMTS), l'usure par frottement en milieu corrosif a fait l'objet de nombreuses études. Ces recherches traitent aussi bien des mécanismes d'endommagement engendrés par de telles sollicitations, que des solutions à adopter afin de retarder l'apparition des dégradations. A ce titre, de larges gammes de matériaux (polymères, céramiques, métaux) et de traitements de surface (implantation ionique, nitruration, projection plasma, dépôts électrolytiques etc.) ont été étudiées. Les compétences ainsi développées permettent de satisfaire (voire de précéder) au mieux les cahiers des charges de plus en plus sévères des partenaires privilégiés du département que sont les industries biomédicale et mécanique.

La présente étude s'inscrit dans ce contexte scientifique, technique et industriel. En effet, le chromage est un procédé de revêtement qui permet de déposer du chrome par voie électrolytique à la surface d'une pièce, afin de lui conférer des propriétés de frottement et de résistance à la corrosion accrues. En France, le chromage dur constitue, à lui seul, environ 5% du chiffre d'affaire de l'ensemble des procédés de traitement de surface [1]. C'est dire si les applications industrielles qui ont recours à cette technique de revêtement sont nombreuses : outils de coupe, matrices d'emboutissage, tiges de piston, vérins, segments de moteur, etc.

Le succès du chromage a été rendu possible grâce aux études effectuées dans la première moitié du XX^{ème} siècle. Les différents programmes de recherche ont permis de mettre au point des formulations de bain et de régler les modes opératoires afin d'obtenir, de façon reproductible, des dépôts de dureté élevée, ayant de bonnes propriétés anticorrosion et une grande résistance à l'usure. D'un point de vue plus fondamental, d'importants efforts ont été consacrés à l'étude de la réduction du chrome hexavalent en chrome métallique et de nombreux modèles chimiques et électrochimiques ont été proposés afin d'en expliquer les mécanismes. Aucun modèle n'étant pleinement satisfaisant, le comportement électrochimique des bains de chromage est encore analysé, bien que de manière plus sporadique.

De fait, le nombre actuel de recherches sur le chromage s'est considérablement réduit. Les sujets de recherche portent essentiellement sur quatre domaines qui font tous l'objet d'études au sein du département BMTS. Le premier domaine concerne le retraitement des solutions de chromage, rendu indispensable par la toxicité élevée du chrome hexavalent. Les deux domaines suivants portent sur la mise au point de nouvelles formulations de bain (chrome trivalent, catalyseurs organiques, etc.) et de nouveaux procédés de chromage (courant pulsé, dépôts multicouches, etc.). Le quatrième domaine s'intéresse à l'étude de la genèse des caractéristiques du chrome électrolytique, notamment la formation des contraintes

résiduelles de traction et du réseau de fissures qui leur est associé. L'évolution de ces deux caractéristiques avec les paramètres de chromage est bien connue contrairement aux mécanismes qui en sont à l'origine.

Si de nombreuses recherches sont effectuées sur la cristallisation des dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur, ou sur l'électrocristallisation des dépôts d'argent, de zinc ou de nickel, quasiment aucune étude n'a été entreprise dans ce domaine sur le chromage. On dispose donc de très peu de données concernant la microstructure et la croissance du chrome électrolytique. Afin d'améliorer les revêtements de chrome, il est devenu indispensable de connaître l'influence des conditions opératoires sur les caractéristiques macroscopiques et microstructurales des dépôts. Un vaste programme de recherche a donc été initié afin de répondre à ces questions cruciales, programme qui concernera, à terme, plusieurs types de bains et de process et dont les présents résultats constituent la première étape.

L'objectif de la présente étude est de mettre en évidence les relations entre la microstructure et les caractéristiques chimiques (composition), morphologiques (aspect, fissures) et mécaniques (dureté, contraintes résiduelles) de dépôts de chrome réalisés par électrolyse d'une solution aqueuse de chrome hexavalent (250 g/l) et d'acide sulfurique (2,5 g/l).

Les caractéristiques des revêtements dépendent des paramètres de chromage. On sait depuis longtemps [2] qu'il est possible de faire varier la dureté des dépôts dans une large gamme, en modifiant la densité de courant cathodique ou la température de l'électrolyte dont le contrôle est prépondérant dans la maîtrise des propriétés des dépôts. Par exemple, en augmentant la température de quelques degrés, de 37 à 50°C, on augmente la dureté du chrome de 650 à 950 HV [2]. La démarche que nous avons adoptée repose donc sur un principe très simple : utiliser plusieurs températures de chromage afin d'obtenir des dépôts ayant des caractéristiques radicalement différentes. L'analyse des revêtements peut se décomposer en quatre étapes :

- étude de la croissance et de la microstructure des dépôts de chrome,
- caractérisation des différentes propriétés macroscopiques citées plus haut,
- recherche de corrélations entre la microstructure et les propriétés,
- confrontation de ces corrélations avec les différents modèles phénoménologiques existant dans la littérature.

Nous proposons de scinder cette étude en quatre chapitres.

Le **premier chapitre** a pour but de placer le lecteur dans notre contexte technologique et scientifique, en proposant une synthèse des études déterminantes effectuées sur le chromage, l'électrocristallisation et les propriétés des dépôts de chrome. Ce chapitre débutera par la présentation des principaux paramètres du chromage. Ensuite, nous détaillerons les différentes étapes chimiques et électrochimiques qui conduisent à la formation d'un réseau cristallin par voie électrolytique. On verra que l'électrocristallisation du chrome est encore très mal connue. Pour clore ce chapitre, nous décrirons l'influence des paramètres de chromage sur les caractéristiques des revêtements. Lorsque cela est possible, nous axerons notre présentation sur les modèles proposés afin de relier la microstructure du chrome à ses propriétés.

Les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées pour déterminer les propriétés microstructurales et macroscopiques des dépôts, seront brièvement présentées au début de chacun des chapitres suivants, consacrés aux résultats expérimentaux.

Le **deuxième chapitre** commencera par l'étude de l'électrodéposition des dépôts. La réalisation de dépôts de chrome, de durées variables, nous a permis d'observer les premiers stades de la cristallisation des revêtements. On constatera que la morphologie de croissance et la microstructure du chrome changent totalement lorsqu'on modifie la température de l'électrolyte de quelques degrés. A ces variations sont associés des changements de différentes caractéristiques microstructurales que la diffraction des rayons X nous a rendu accessibles : taille des domaines cohérents de diffraction, microdéformations et texture cristallographique

des dépôts. L'observation des microfissures présentes au sein des différents dépôts fera apparaître une nette influence de la microstructure sur cette propriété morphologique. Des premières hypothèses seront formulées concernant l'évolution du régime de croissance avec la température de chromage.

Le **troisième chapitre** concerne les propriétés macroscopiques des revêtements de chrome, bruts de dépôts. La composition du chrome a été étudiée par diffraction des rayons X et par spectrométrie à décharge lumineuse. Cette technique de caractérisation se révèle particulièrement intéressante lorsqu'il s'agit de déterminer des profils de concentration d'éléments tels que l'hydrogène et l'oxygène. Les résultats montreront que les teneurs en impuretés sont très sensibles à la température de chromage.

Les contraintes résiduelles ont été déterminées par diffraction des rayons X et par flexion d'une lame mince. Après avoir détaillé les principes de base de ces techniques, les résultats seront analysés en fonction de la température de chromage et de la microstructure des dépôts. A l'issue de cette présentation, on émettra de nouvelles hypothèses sur les relations entre la microstructure et les propriétés macroscopiques du chrome électrolytique.

Le **quatrième et dernier chapitre** est consacré à la caractérisation de dépôts traités thermiquement. Le chrome étant de structure cubique centré, on peut supposer que la restauration est le mécanisme prépondérant d'annihilation des défauts cristallins. On verra, en effet, que les différents traitements thermiques modifient non seulement la microstructure (énergie élastique, taille des domaines cohérents de diffraction) mais également les contraintes résiduelles et la dureté des dépôts.

Ces expériences permettront de confirmer certaines hypothèses formulées dans les chapitres précédents, notamment en ce qui concerne la relation entre la taille de grains et la dureté des revêtements.

Chapitre 1

LE CHROMAGE :

ELECTROCHIMIE ET PROPRIETES

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a pour but de faire le point sur les connaissances acquises concernant les dépôts électrolytiques de chrome. Trois domaines sont abordés dans cette revue bibliographique : la réalisation du chromage, l'électrolyse des bains et les caractéristiques chimiques et mécaniques des dépôts.

La première partie de ce chapitre est consacré à la présentation du chromage et aux principaux paramètres de l'électrolyse : composition des bains, température à laquelle est effectué le dépôt, densité de courant cathodique utilisée et matériaux constituant les anodes. On verra que la maîtrise de ces paramètres est indispensable pour obtenir des dépôts de bonne qualité.

La deuxième partie de ce chapitre concerne les mécanismes réactionnels qui régissent la formation d'un revêtement par voie électrolytique. L'accent sera mis sur les deux étapes mises en jeu au cours du dépôt, d'une part l'électrolyse des solutions qui conduit à la réduction d'un cation en espèce métallique et, d'autre part, l'édification du réseau cristallin et ses conséquences sur la microstructure du dépôt.

Le dernier paragraphe résume les travaux effectués sur la composition chimique, les contraintes résiduelles et la dureté des revêtements de chrome. Cette partie est essentiellement axée sur les relations entre les paramètres de chromage, la microstructure et les propriétés des dépôts.

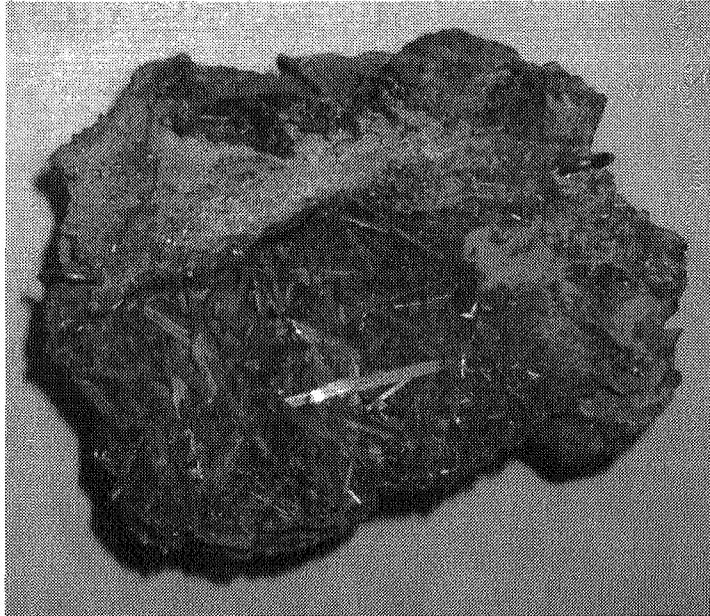


figure 1 : Crocoïte ou plomb rouge de Sibérie
Minerai de formule générale PbCrO_4
taille du minerai $\approx 30 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$
(*Museum of Natural History - New York*)

11 PRESENTATION DU CHROMAGE

111 Du chrome au chromage

a) Une brève histoire du chrome

L'histoire du chrome débute en 1765 lorsque fut découvert, en Russie, un minerai de plomb orangé : la crocoïte ou plomb rouge de Sibérie (figure 1). En 1797, Vauquelin étudia ce minerai dont il ôta le plomb par l'action du carbonate de potassium et d'acides minéraux. En chauffant "l'acide de plomb rouge" ainsi obtenu (acide chromique CrO_3) en présence de charbon, il découvrit un métal gris pâle qui réagissait avec le borax pour donner une perle verte [3]. La légende veut que des amis de Vauquelin suggérèrent de donner le nom de chrome à ce nouveau métal (du grec $\chi\rho\omicron\mu\alpha$: couleur) en hommage aux couleurs vives qu'il confère à ses composés [4]. Vauquelin écrivait que l'acide chromique jouissait « (...) de quelques propriétés dont on pourra tirer parti dans les arts » [5]. Et de fait, les composés du chrome furent utilisés comme colorants de peintures. Le métal, quant à lui, resta encore de nombreuses années une curiosité de laboratoire.

Si, en 1843, Becquerel proposa pour la première fois de préparer le chrome par voie électrolytique, ce n'est qu'en 1854 que Bunsen y parvint par électrolyse d'une solution de chlorure de chrome. Malgré ce succès, le chrome métallique ne connut son essor qu'après que Goldschmidt, en 1898, ait mis au point la réduction alumino-thermique de l'oxyde de chrome trivalent (Cr_2O_3), procédé qui permettait de produire du chrome en grande quantité. Dès lors, de nouveaux alliages tels que les ferrochromes furent créés.

Les procédés électrolytiques étaient face à un problème majeur : bien qu'à plusieurs reprises on ait réussi à obtenir des dépôts de chrome, les expériences étaient peu reproductibles. C'est pourquoi, en 1905, Carveth étudia l'influence de différents paramètres sur l'obtention du chrome électrolytique. Ces travaux permirent de mettre en évidence que, non seulement, il était nécessaire d'utiliser une densité de courant élevée mais, surtout, qu'il était indispensable d'ajouter des ions sulfates (SO_4^{2-}) à l'acide chromique. Enfin, en 1920, Sargent publia les résultats d'un travail expérimental considérable qui lui permirent de préciser les paramètres majeurs du chromage : la température, la densité de courant, les compositions du bain ainsi que la nature des anodes. Il nota ainsi, qu'il est possible d'obtenir un dépôt de chrome de couleur gris pâle, épais et résistant à de nombreux agents chimiques si on utilise les paramètres suivants :

- composition du bain : 30 % d'acide chromique et 0,5% de sulfate de chrome,
- densité de courant : 75 A/dm²,
- température : 35 °C,
- anodage : plomb [6].

Les bases du chromage étaient posées. Désormais, il était techniquement possible de revêtir de chrome la surface d'une pièce afin de lui conférer les propriétés de ce métal.

b) Les propriétés du chrome pur

Le chrome de masse atomique 52,01 est le 24^{ème} élément de la classification périodique de Mendeleiev. Sa structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Comme pour d'autres éléments de transition (Co, Fe, Ni...), les sous-couches 3d et 4s ont des niveaux énergétiques qui se chevauchent et, par conséquent, les 6 derniers électrons peuvent se partager entre les sous-couches 3d et 4s. La répartition électronique dans chacune de ces sous-couches ne correspond pas à un nombre entier d'électrons, expliquant l'existence d'un faible moment atomique magnétique égal à 0,4 μ_B . A l'échelle macroscopique, les propriétés magnétiques du chrome varient avec la température. En effet, à 38°C on constate le passage d'un état antiferromagnétique à un état paramagnétique. Cette température (température de Néel) ne semble pas être affectée par la microstructure du métal.

Indices de Miller des plans diffractants	Angle de diffraction 2θ (°)	Intensité relative de la raie de diffraction <i>indice 100 pour la plus intense</i>
(110)	52,040	100
(200)	76,684	16
(211)	98,878	30
(220)	122,655	18
(310)	157,506	20

figure 2 : Principaux plans de diffraction du chrome pur
rayonnement incident : raie K_{α} du cobalt ($\lambda = 0,178897$ nm)
d'après [10]

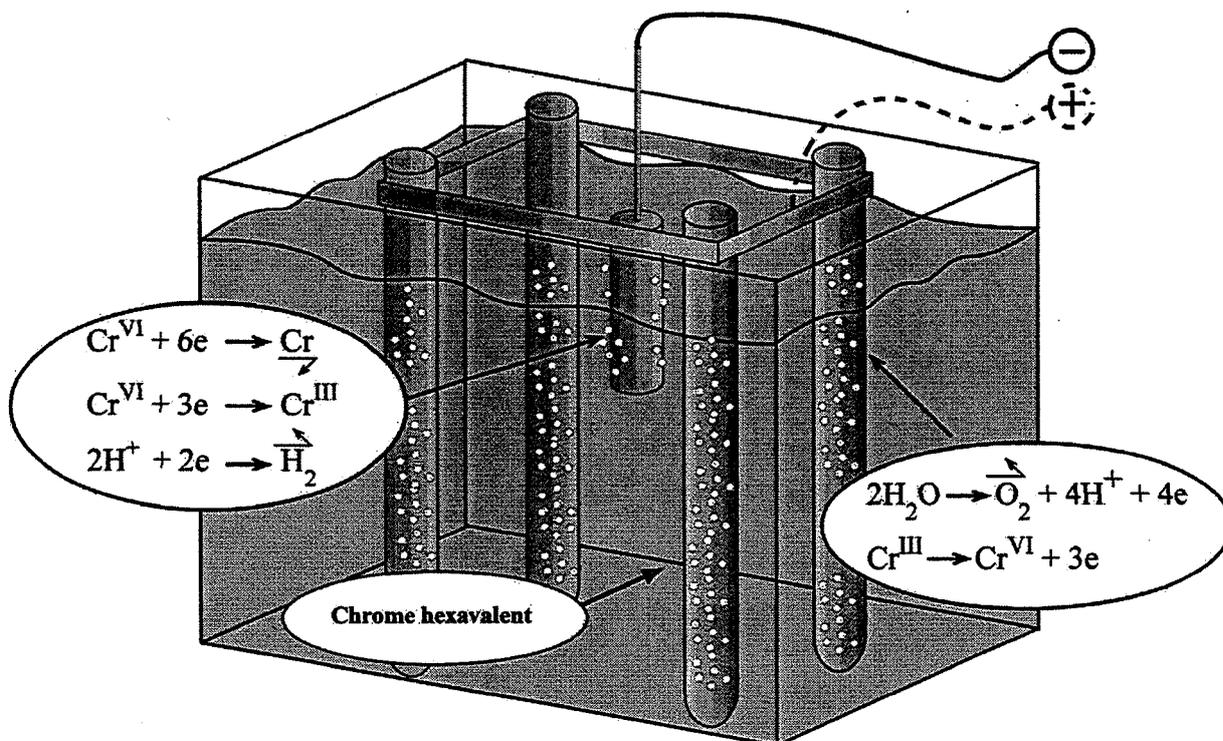


figure 3 : Cellule électrolytique
Réduction du chrome hexavalent et des protons à la cathode
Oxydation du chrome trivalent et dégagement d'oxygène à l'anode

Les propriétés mécaniques du chrome dépendent bien entendu de son mode de préparation. Pour du chrome de zone fondue, traité deux heures à 100°C, la limite d'élasticité est comprise entre 244 et 250 MPa, la contrainte maximale à rupture est de 260 MPa pour un allongement de 1,5% (à 25°C) [7]. D'autres mesures effectuées sur du chrome préparé par frittage donne une limite d'élasticité de 600 MPa à température ambiante [8]. Cette dernière étude souligne, par ailleurs, l'importance de la pureté et de la structure de ce métal sur la température de transition fragile/ductile. Par exemple, des échantillons de chrome contenant 0,026% et 1% en masse d'azote ont une température de transition de 213 K et de 533 K respectivement.

Cette dispersion se retrouve dans les valeurs du module d'Young du chrome. En effet, pour un chrome fritté et un chrome obtenu par électroformage, on rapporte respectivement des modules d'Young de 282 et 204 GPa [4], tandis que pour un chrome pur (sans précision de son origine) le module d'Young est de 279 GPa [9].

Le chrome possède une maille cubique centrée dont le paramètre est $a = 0,28839$ nm [10]. Du fait de cette structure, lorsque le chrome est soumis à un rayonnement X, les plans de diffraction sont peu nombreux. Le tableau de la figure 2 présente les indices de Miller des plans dont l'intensité de diffraction est la plus élevée.

La température de fusion du chrome est voisine de 1875°C, avec une chaleur latente de fusion variant de 13 à 15 kJ/mol. La température de recristallisation du chrome augmente avec sa pureté, des températures comprises entre 850 et 750 °C ont été déterminées sur des zones plus ou moins pures d'un barreau réalisé par zone fondue [7].

En milieu oxydant, il se développe à la surface du chrome une couche d'oxyde hydraté [11]. Ce film, de quelques Angström d'épaisseur, est très stable dans de nombreux milieux chimiques et constitue une barrière protectrice vis à vis de la corrosion. Le chrome se passive dans l'acide nitrique, le chlore, l'anhydride chromique et à l'air tandis qu'il est fortement attaqué par l'acide chlorhydrique et faiblement par l'acide sulfurique. Les composés issus de l'oxydation du chrome sont très nombreux, les ions du chrome pouvant se présenter aux degrés d'oxydation +II, +III, +IV et +VI [3].

Une surface revêtue de chrome pourra donc bénéficier des propriétés de ce métal tout en conservant à coeur les caractéristiques du matériau de base qui assurera, généralement, la résistance mécanique de l'ensemble. Le chromage permet d'obtenir des dépôts de chrome d'épaisseur variable. Les faibles épaisseurs (0,2 à 0,5 μm) sont réservées au domaine du chromage "décoratif" qui confère à la surface revêtue un aspect brillant. Pour des applications où la résistance mécanique du dépôt est primordiale (frottement par exemple), les épaisseurs sont plus grandes, de 1 à 300 μm ; c'est le domaine du chromage "dur". Les deux types de chromage se distinguent essentiellement par les épaisseurs déposées qui dépendent du mode opératoire. En effet, si ce procédé électrolytique repose sur des principes relativement simples, il requiert un contrôle parfait d'un certain nombre de paramètres de mise en oeuvre dont la description est l'objet du paragraphe suivant.

112 Les paramètres du chromage

Au cours du chromage, la pièce que l'on désire revêtir est placée à la cathode d'une cellule électrolytique (figure 3). Elle est plongée dans une solution aqueuse contenant un ion de chrome (généralement du chrome hexavalent Cr^{VI}) qui sera réduit en chrome métallique. Dans le cas où on utilise de l'anhydride chromique (désigné abusivement par le terme "acide chromique"), les réactions d'oxydoréduction mises en jeu au cours du processus électrolytique sont très schématiquement représentées par :

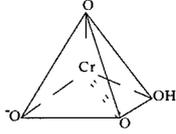
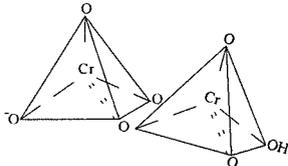
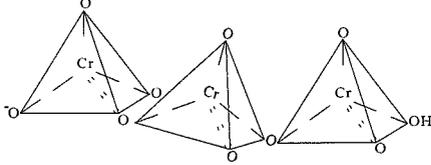
Concentration en acide chromique (mol/l)	Ion chromate présent dans la solution	Structure de l'ion chromate	Couleur de la solution
$C < 10^{-2}$	ion chromate HCrO_4^-		jaune
$10^{-2} < C < 10^{-1}$	équilibre entre ions chromates et dichromates		
$10^{-1} < C < 1,5$	ion dichromate HCr_2O_7^-		orange
$1,5 < C < 3,5$	équilibre entre ions dichromates et trichromates		
$3,5 < C < 7,5$	ion trichromate $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$		rouge

figure 4 : Structures des chromates en fonction de la teneur en acide chromique
 : domaine des concentrations utilisées dans le chromage
- d'après [12,13] -

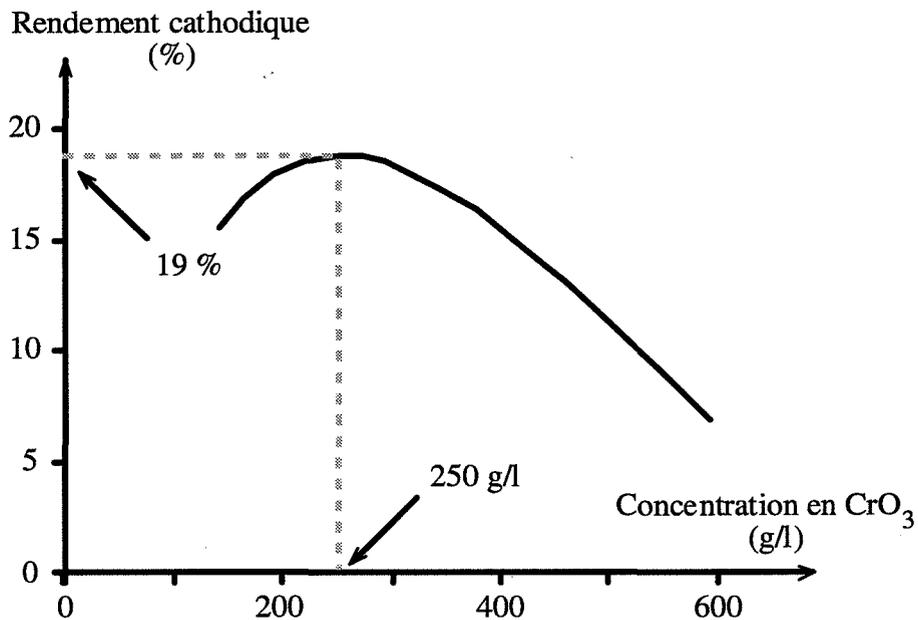
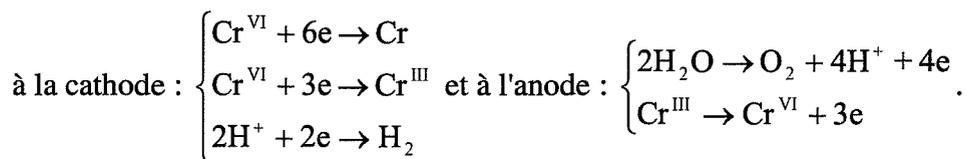


figure 5 : Evolution du rendement avec la concentration en acide chromique
Densité de courant : 20 A/dm² ; température : 45°C ; [H₂SO₄] = 2,5 g/l
- d'après [15] -

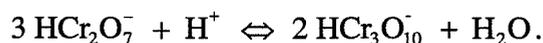


Tout paramètre ayant une influence sur ces réactions conditionnera la formation du revêtement de chrome. Ainsi, la nature du bain, la densité de courant, la température de la solution et le type d'anodes utilisé jouent un rôle important sur le chromage.

a) Les différents bains de chromage

- Bains de chrome hexavalent

Le bain de chromage est constitué d'acide chromique. Sa concentration varie entre 150 et 400 g/l (soit 1,5 à 4 mol/l). En solution aqueuse, l'acide chromique forme des polychromates dont la structure dépend de la température, du pH et de la concentration du bain en CrO_3 , ainsi que l'illustre le tableau de la figure 4 [12, 13]. Dans le cas d'un bain standard, la concentration est de 250 g/l en CrO_3 , la solution est donc constituée d'ions dichromates et trichromates qui confèrent à l'électrolyte une couleur rouge orangée. Les ions chromates sont en équilibre suivant la réaction :



Il est également important de préciser que la température influence le degrés de polymérisation des chromates et que leur nature n'est pas toujours bien identifiée. C'est pourquoi, on emploie couramment la formule " CrO_3 " pour désigner l'acide chromique. Cet abus d'écriture sera donc utilisé dans la suite du texte, conformément à la terminologie en vigueur chez les chromeurs.

La teneur en CrO_3 influence fortement l'une des caractéristiques importantes du bain : le rendement cathodique R_c . Cette grandeur correspond au rapport de la masse de chrome effectivement déposée sur la masse que l'on déposerait théoriquement (masse calculée en appliquant la loi de Faraday).

Le potentiel de réduction de l'ion Cr^{VI} en chrome métallique est négatif. Il se produit donc, au cours du dépôt, un dégagement d'hydrogène consécutif à la réduction des protons. Les rendements cathodiques obtenus sont largement inférieurs à 100%. La figure 5 présente l'évolution de cette caractéristique avec la teneur en anhydre chromique : un maximum de l'ordre de 20% est atteint pour une teneur de 250 g/l à 300 g/l. Les rendements obtenus lors de chromage décoratif dont les bains sont plus riches en CrO_3 (~ 400 g/l) ont donc des valeurs plus faibles (~ 15%). Par comparaison, le rendement d'un bain de cuivre acide est de l'ordre de 100%, celui d'un bain de nickel, en milieu acide, varie de 95 à 98 % [14].

- Catalyseurs

Comme l'avait souligné Sargent [6], il est indispensable d'ajouter un catalyseur au bain d'acide chromique. Il s'agit, principalement, d'acide sulfurique. Sa teneur dépend de la concentration en acide chromique du bain. En effet, pour obtenir un dépôt de chrome, le rapport des masses d'acide chromique et d'acide sulfurique doit être compris entre 80 et 120. On a constaté expérimentalement qu'au dessous de 80, le dépôt est constitué d'un mélange d'oxydes de chrome et de chrome métallique appelé chrome noir. Au-dessus de 120, aucun dépôt n'est obtenu à la cathode [15]. Le rendement cathodique maximum est atteint pour un rapport de 100 (cf. figure 6). Il correspond, pour les bains standards (250 g/l en CrO_3), à une concentration de 2,5 g/l en H_2SO_4 .

L'ion sulfate n'est pas le seul catalyseur utilisé. L'acide fluorhydrique (HF) ou l'acide fluosilicique (H_2SiF_6) permettent d'augmenter le rendement de 17% à 23 et 25%

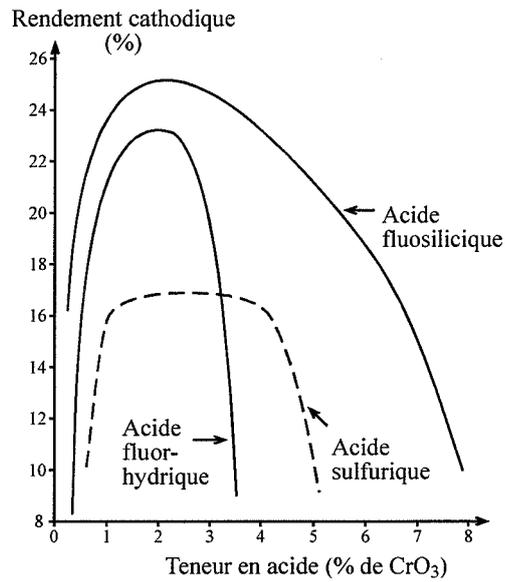


figure 6: Influence de la nature et de la concentration de différents catalyseurs sur le rendement cathodique R_c
 Température : 55°C, $[CrO_3] = 250 \text{ g/l}$
 - d'après [15] -

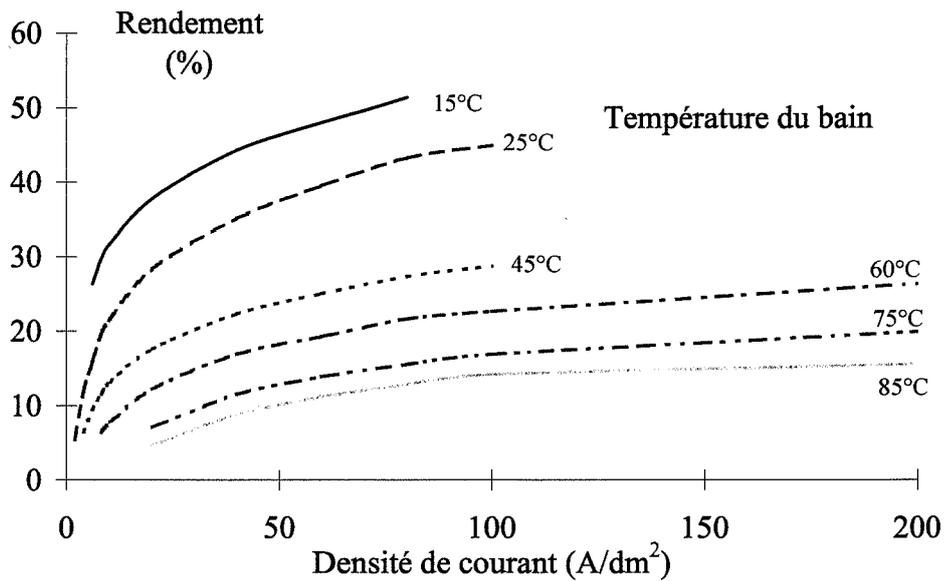


figure 7 : Influence de la densité de courant et de la température sur le rendement cathodique R_c
 $[CrO_3] = 243 \text{ g/l}$; $[H_2SO_4] = 2,43 \text{ g/l}$
 - d'après [15] -

respectivement (figure 6). On constate sur la figure 6 qu'il existe une plage de concentration pour laquelle l'efficacité de ces anions est maximale. Cette plage est plus réduite que lorsqu'on utilise des sulfates. Le contrôle de la concentration en F^- ou en SiF_6^{2-} est donc primordial si l'on veut maintenir les rendements constants. De plus, l'utilisation d'acides fluorés pose des problèmes de corrosion des pièces à revêtir. Ces bains sont donc d'un emploi plus délicat que l'électrolyte standard à catalyse sulfurique.

Il existe donc de nombreuses formulations de bain à base de chrome hexavalent qui constituent l'essentiel du chromage industriel. Toutefois, avant de conclure ce paragraphe, il est important de préciser l'existence d'électrolytes au chrome trivalent.

- Bains de chrome trivalent

Ces bains ne sont encore employés industriellement que dans le domaine du chromage décoratif car il est difficile d'obtenir des dépôts épais avec ces électrolytes. De plus, le chrome trivalent forme, en solution aqueuse, un complexe aqueux hexacoordonné ($Cr(H_2O)_6^{3+}$) qu'il est impossible de réduire. Pourtant, au stade du laboratoire, des formulations existent qui permettent d'obtenir des dépôts durs et épais ($> 100 \mu m$) [16]. Afin de prévenir la formation du complexe aqueux, deux grandes méthodes ont été employées. La première consiste à former des complexes avec des anions hypophosphites ($H_2PO_2^-$) ou formiates ($HCOO^-$). Ces complexes peuvent être réduits en chrome métallique. La seconde solution consiste à réduire du chrome hexavalent en chrome trivalent par voie chimique (action de SO_2 sur du chromate de sodium ou action du méthanol sur l'acide chromique en milieu chlorhydrique).

La mise au point et l'emploi de bains à base de chrome trivalent sont donc difficiles mais de tels électrolytes bénéficient de deux atouts majeurs, un rendement cathodique élevé (30%) et une toxicité moindre : le seuil maximal de rejet de Cr^{III} dans les effluents liquides est de 3 mg/l soit 30 fois plus que celui du chrome hexavalent [13].

b) *Densité de courant et température du bain*

La densité de courant et la température du bain constituent les deux paramètres principaux qui conditionnent les qualités du dépôt de chrome. Ils sont indissociables l'un de l'autre car ils ont des effets opposés. En effet, si on considère la figure 7, on remarque que, à température constante, le rendement cathodique augmente avec la densité de courant. Une formule empirique relie le rendement cathodique R_c et la densité de courant D_c [15] :

$$R_c = a(T) \cdot \log D_c + b(T)$$

avec R_c le rendement cathodique (%), D_c la densité de courant (A/dm^2), $a(T)$ et $b(T)$ des constantes (%) dépendant de la température T ($^{\circ}C$).

Les courbes de la figure 7 montrent que, à D_c constant, le rendement est une fonction décroissante de la température. Sur cette même figure, on peut constater que l'influence de la température de la solution est plus marquée que celle de la densité de courant. Pour une densité de courant de $40 A/dm^2$, lorsque la température du bain augmente de 15 à $75^{\circ}C$, le rendement est divisé par 4 (44 à 11%). A $25^{\circ}C$, il faut diviser la densité de courant par 22,5 (90 à $4 A/dm^2$) pour obtenir une diminution identique du rendement.

Signalons que, si la grande majorité des dépôts est effectuée à densité de courant constante, il existe des procédés récents qui utilisent des techniques de courant périodiquement variables. Les cycles de courant se décomposent en une période pendant laquelle la pièce à chromer est traversée par un courant cathodique et une période durant laquelle le courant est soit anodique (technique du courant périodiquement inversé - CPI) soit nul (courant pulsé - CPu).

La densité de courant et la température sont donc des paramètres qui influencent fortement la formation de dépôt de chrome tant sur son homogénéité en terme d'épaisseur

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

figure 8 : Pourcentages de chrome trivalent obtenus après électrolyse d'une solution contenant au départ 16% de chrome trivalent

Température : 45°C ; densité de courant : 10 A/dm² ; [CrO₃] = 272 g/l

D'après - [15] -

que sur la vitesse de dépôt.

c) *Matériaux constituant l'anode*

Outre leur rôle de transport de courant, les anodes doivent répondre à d'autres contraintes techniques : le matériau utilisé pour leur conception ne doit pas être corrodable par l'électrolyte employé et il doit permettre l'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent. En effet, toute augmentation de la concentration en Cr^{III} conduit à une diminution de la conductivité du bain.

En ce qui concerne la résistance chimique des anodes, le matériau le plus couramment utilisé est un alliage de plomb contenant de l'antimoine ou de l'étain. Ces éléments renforcent la tenue au fluage du plomb et lui confèrent donc une durée de vie accrue. L'étain quant à lui augmente la résistance à la corrosion de l'alliage en milieu fluoré [13].

Afin de rendre compte de l'influence du métal de base des anodes sur les processus électrochimiques, on peut citer les résultats de deux études distinctes. La première consiste en une analyse de la teneur en chrome trivalent présent au sein d'une solution avant et après chromage, lorsqu'on utilise des anodes en plomb ou en fer. L'influence de l'aire de l'anode est également caractérisée. Les résultats, présentés dans le tableau de la figure 8, montrent clairement d'une part, que le plomb favorise la réaction d'oxydation du chrome III en chrome VI et, d'autre part, que cette réaction augmente lorsque la surface de l'anode est accrue [15]. La seconde étude [17] a mis en évidence que, sur une électrode en platine, la réaction anodique la plus rapide était la formation de l'oxygène bloquant ainsi la régénération du Cr^{III} en Cr^{VI} . Inversement, avec une anode en plomb, la surtension d'oxydation du chrome trivalent est inférieure à celle de l'oxygène. Contrairement au platine, l'emploi du plomb est donc bénéfique pour la régulation de la teneur en Cr^{III} .

Ainsi, la déposition de chrome métallique à partir d'une solution de chrome hexavalent dépend du contrôle de nombreux paramètres dont les principaux sont : la composition du bain, la température de l'électrolyte et la densité de courant cathodique utilisée. Lorsque ces paramètres sont maîtrisés, il est possible d'obtenir une bonne répartition du dépôt sur le substrat et les revêtements présentent des caractéristiques (dureté, usure, résistance à la corrosion...) irremplaçables pour quantité d'applications industrielles.

Nous allons maintenant présenter les différents processus qui conduisent à la formation d'un dépôt métallique par électrolyse. Pour cela, la suite de ce chapitre se décompose en deux parties.

La première a pour but de présenter les connaissances acquises sur l'électrolyse des bains de chromage et d'exposer les principales théories concernant les mécanismes réactionnels qui sont mis en jeu au cours de la réduction du chrome hexavalent en chrome métallique.

La seconde fait état des différentes étapes qui surviennent pendant l'électrocristallisation c'est-à-dire la genèse d'un réseau cristallin par voie électrolytique. Nous résumerons les quelques études réalisées à ce sujet sur les dépôts de chrome.

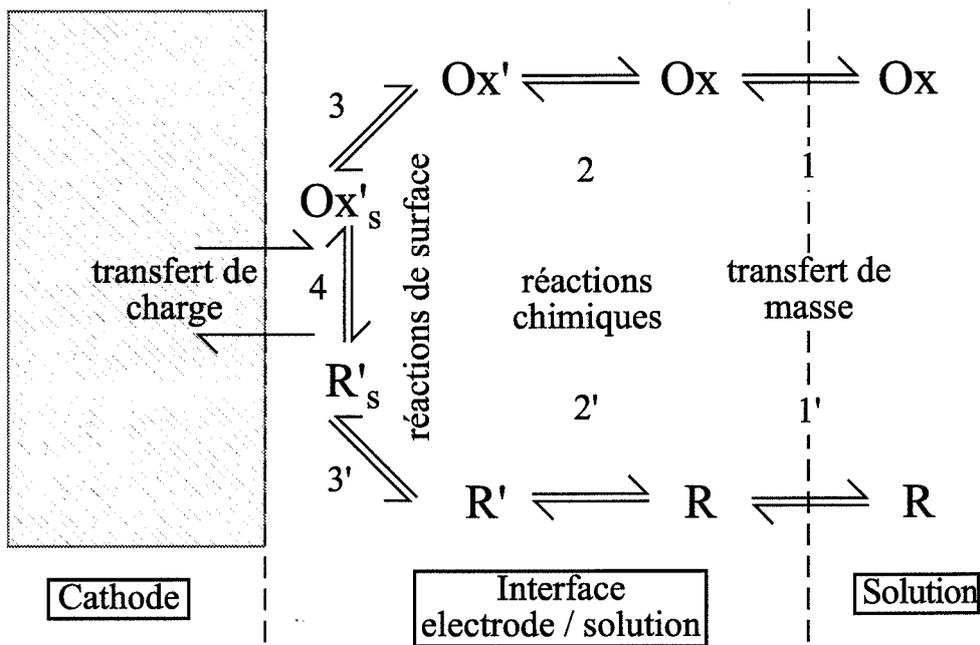


figure 9 : Les différentes étapes réactionnelles qui peuvent se produire au cours d'une réaction d'oxydoréduction
 - d'après [18,19] -

12 LE CHROMAGE : UN PROCESSUS ELECTROCHIMIQUE

121 Electrolyse d'une solution

a) Mécanismes mis en jeu au cours de l'électrolyse

Au cours de la réaction suivante $Ox + n \cdot e \rightarrow R$, plusieurs étapes réactionnelles sont mises en jeu qui permettent à l'espèce oxydée présente au sein de la solution d'être réduite à la surface de la cathode. La figure 9 illustre les différentes réactions décrites ci-dessous [18, 19].

Au sein de la solution, un *transfert de masse* s'opère qui amène les oxydants à la cathode (1) et qui éloigne de la surface de l'électrode les produits de la réaction (1'). Ces mouvements de matière s'effectuent par diffusion (sous l'effet du gradient de potentiel chimique), par migration (sous l'effet du champ électrique) et par convection (générée par agitation du bain, par un gradient de température etc.), [18, 19].

Des *réactions chimiques* (complexation, hydratation, polymérisation, etc.) peuvent intervenir avant ou après la réaction électrochimique proprement dite (2 et 2') [18, 19].

L'étape ultime, le *transfert de charge*, est un processus très complexe qui peut être étudié sous différentes approches : thermodynamique, quantique, chimique... D'un point de vue qualitatif, le transfert de charge s'accompagne d'une réorganisation des molécules de solvant autour de l'espèce électroactive, d'une modification de l'orientation des dipôles et d'une variation des distances entre ligands et ions (3 et 3') [18, 19]. Le transfert d'électrons s'effectue sur les plans internes de cette double couche dont la structure est décrite par de nombreux modèles [20]. Le transfert de charge est caractérisé par une constante de vitesse dont la valeur dépend de la différence de potentiel imposée ΔE . Les constantes de vitesse des réactions cathodique et anodique sont [18, 19] :

$$k_c = k_{c,0} \exp\left(\frac{-\alpha_c n F \Delta E}{RT}\right) \text{ et } k_a = k_{a,0} \exp\left(\frac{+\alpha_a n F \Delta E}{RT}\right)$$

avec $k_{c,0} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{c,0}}{RT}\right)$, $\Delta G_{c,0}$ l'enthalpie de formation de l'espèce transitoire entre l'espèce oxydante et l'espèce réduite, h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), k la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), R la constante des gaz parfaits, T la température (K), n le nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction, α_c et α_a des facteurs dits de symétrie, F le faraday (Cb/mol) et E la différence de potentiel imposée (V).

Lorsque le transfert de charge est l'étape la plus lente, l'intensité du courant I qui traverse l'électrode est donnée par l'équation de Butler-Volmer (exprimée ici en fonction de la surtension $\eta = \Delta E - \Delta E_{eq}$, où ΔE_{eq} est la différence de potentiel pour laquelle les vitesses des réactions anodique et cathodique sont égales). Le courant total I est égale à la somme du courant anodique i_a (positif par convention) et du courant cathodique i_c :

$$I = i_0 \left[\exp\left(\alpha_a \frac{n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\alpha_c \frac{n F \eta}{RT}\right) \right]$$

avec i_0 le courant d'échange ($i_0 = i_a = -i_c$ pour $\Delta E = \Delta E_{eq}$) :

$$i_0 = nFAk_{a,0}[R]_{\infty} = nFAk_{c,0}[O]_{\infty}$$

où A est la surface de l'électrode (m^2), $[R]_{\infty}$ et $[O]_{\infty}$ sont les concentrations en réducteur et en oxydant au sein de la solution (mol/l).

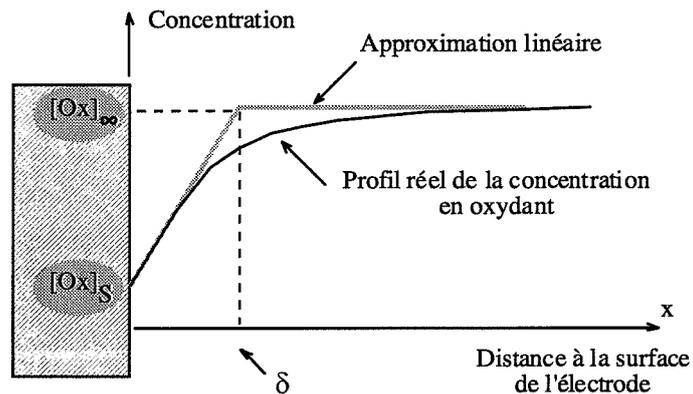


figure 10 : Variation de la concentration de l'oxydant à la surface de la cathode
- d'après [19] -

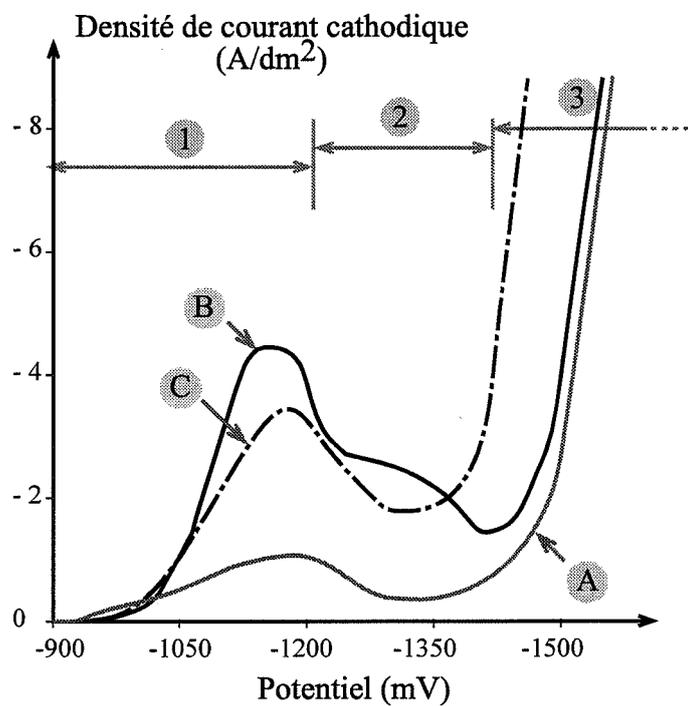


figure 11 : Courbes de polarisation cathodique du chrome hexavalent
 Influence de différents anions sur le palier de passivation
 A : bain de chromage à 250 g/l de CrO_3 sans catalyseur
 B : A + 1% H_2SO_4
 C : B + 1% NaF
- d'après [25] -

Le courant ne peut pas augmenter infiniment dès lors que d'autres réactions sont mises en jeu au cours de l'oxydoréduction. En effet, la vitesse de transfert de charge augmentant, celle-ci perd son caractère d'étape limitante au "bénéfice" d'autres réactions telles que la diffusion des espèces électroactives. Lorsque l'étape limitante est le transfert de masse, la vitesse de réaction est contrôlée par le gradient de concentration à la surface de l'électrode. Le flux J_i des ions i est régi par la loi de Nernst-Planck [18, 19]:

$$J_i = C_i v - \frac{D_i C_i}{RT} \text{grad } \bar{\mu}_i$$

avec C_i la concentration molaire (mol/l), v la vitesse de déplacement de la solution (m/s), D_i le coefficient de diffusion (m^2/s) et $\bar{\mu}_i$ le potentiel électrochimique de l'espèce i (J/mol).

En l'absence de champs électrique imposé et d'agitation, on peut appliquer la première loi de Fick, l'expression des courants induits par la diffusion des espèces oxydantes et réductrices est [18, 19] :

$$I_c^d = -nFAD_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{et} \quad I_a^d = nFAD_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0}$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i (m^2/s), x est défini sur la figure 10.

Les concentrations en ions varient avec le temps et peuvent parfois être calculées analytiquement ou numériquement en résolvant la deuxième loi de Fick. L'un des cas les plus simples est le régime stationnaire, pour lequel on considère que la diffusion est limitée à une couche d'épaisseur δ (figure 10). La variation de la concentration est linéaire et le courant cathodique a pour expression :

$$I_c^d = -nFA (C_\infty^{Ox} - C_s^{Ox}) \frac{D_{Ox}}{\delta}$$

La constante D_{Ox}/δ est appelée constante de transfert de masse, on la note k_d^{Ox} . Lorsque la concentration en oxydant devient nulle à la surface de la cathode, le courant atteint une valeur appelée courant limite de diffusion, indépendant du potentiel imposé [18, 19].

Si, dans certains cas très simples, il est possible de déterminer, par l'étude des courbes de polarisation, de nombreuses grandeurs caractéristiques du système analysé telles que les constantes de vitesse, il est bien souvent très difficile d'étudier théoriquement les processus d'électrode. Le système chrome hexavalent / chrome métallique, très complexe, appartient à ce dernier cas comme le prouvent les quelques études électrochimiques réalisées à ce sujet.

b) Electrolyse des bains de chromage

La figure 11 présente les courbes de polarisation d'une solution d'acide chromique avec et sans catalyseur. Ces courbes peuvent être décomposées en trois parties.

- le premier pic observé (1) correspond à la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent. Cette réaction est contrôlée par la diffusion des ions SO_4^{2-} [21,22].
- lorsqu'on augmente le potentiel, on constate une diminution des intensités mesurées. Ceci est dû à la formation d'une couche de passivation qui ralentit les réactions cathodiques (2). En présence de catalyseur, le palier de passivation diminue (le courant augmente). Les anions employés agissent sur la dissolution de cette couche facilitant la formation du dépôt de chrome, comme en témoigne le fait que le palier de passivation est plus court lorsqu'on emploie des fluorures.
- la dernière partie de la courbe (3) correspond d'une part à la réduction des protons en hydrogène et d'autre part à la formation du dépôt de chrome métallique. Cette

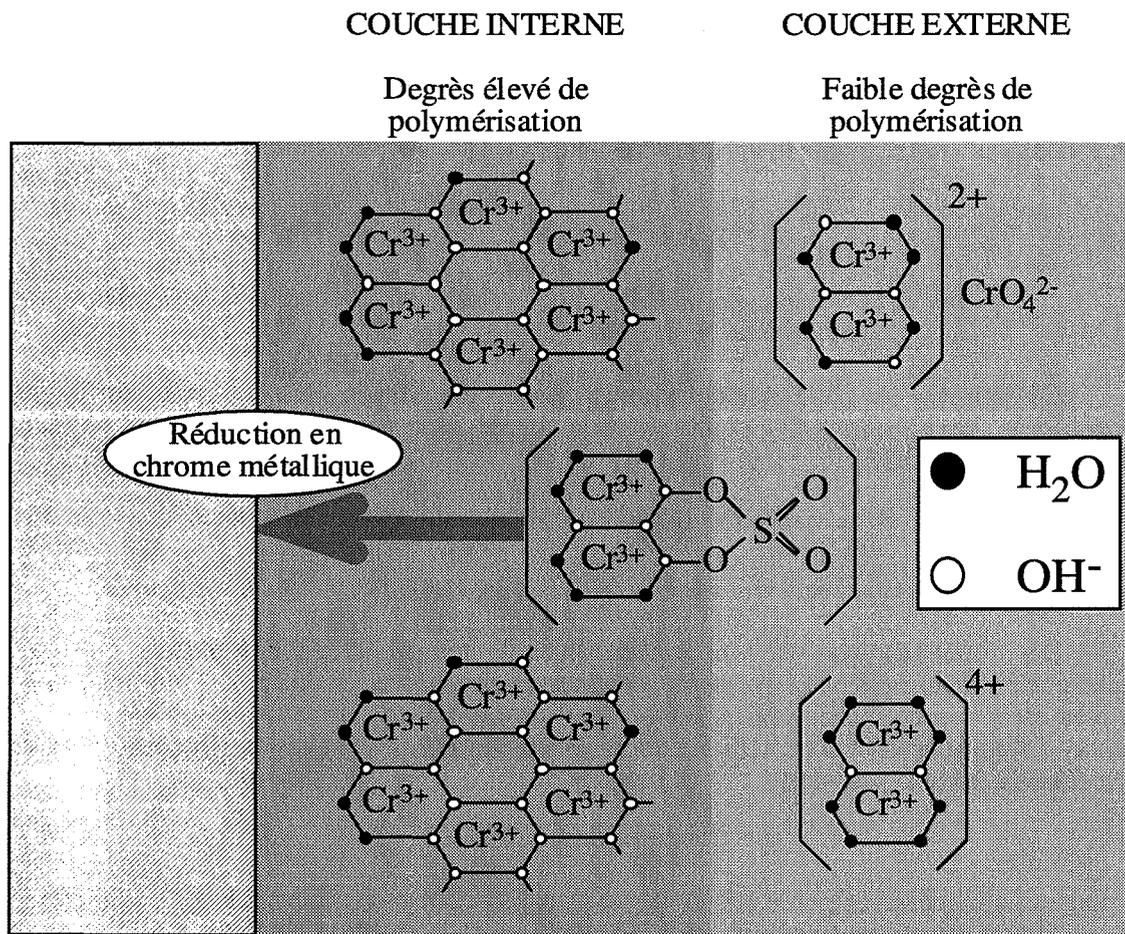


figure 12 : Structures des complexes à la surface de la cathode
 Le degré de polymérisation varie au sein de la couche cathodique
 - d'après [24] -

réaction du premier ordre est contrôlée par diffusion lorsque les vitesses de circulation de l'électrolyte sont grandes. Par contre, lorsque les vitesses augmentent, l'étape limitante devient le transfert de charge [23, 24].

Outre ces études des courbes de polarisation, quelques recherches ont été effectuées afin de déterminer la structure, très complexe, de la couche cathodique. Le film cathodique est composé de deux couches distinctes. La couche interne, très fine et très stable, contient peu de sulfates contrairement à la couche externe plus épaisse (épaisseur dix fois plus importante) [24]. Lorsque des chlorures ou des fluorures sont ajoutés à la solution, on retrouve les anions Cl⁻ ou F⁻ uniquement dans la couche interne [25]. Les ions fluorures provoquent une forte diminution de la teneur en sulfate de cette couche. Une augmentation de la température du bain provoque, quant à elle, une augmentation de la teneur en sulfate de la couche externe.

La couche cathodique est composée de complexes aqueux de chrome trivalent dont le degré de polymérisation augmente près de la cathode ainsi que le schématise la figure 12. Le catalyseur agit sur la dissolution de ce film et permet à un complexe des ions SO₄²⁻ et Cr^{III} (figure 12) d'atteindre l'électrode pour y être réduit en chrome métallique [24].

Signalons que seul le chrome trivalent issu de la réduction du chrome hexavalent est réduit en chrome métallique. En effet, une étude [26] a montré que le dépôt de chrome ne voyait pas sa radioactivité modifiée malgré l'introduction de Cr^{III} radioactif au sein de la solution.

Comme on le constate, les mécanismes de réduction du chrome hexavalent en chrome métallique sont très complexes. De nombreux modèles ont été élaborés afin de décrire et d'expliquer les mécanismes de déposition du chrome électrolytique. La suite de ce chapitre présente les modèles les plus reconnus à ce jour.

c) *Théories du chromage*

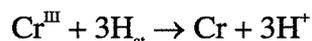
- **Modèle des réductions successives [15]**

Ce modèle suppose que la couche cathodique est composée, dans sa partie externe d'acide chromique, en son centre de chrome trivalent (Cr₂O₃) et d'un complexe de formule générale Cr₂(CrO₄)SO₄. La zone la plus proche de la cathode serait composée de protoxyde de chrome CrO, celui-ci étant réduit en chrome métallique. La formation de ces différentes couches serait due d'une part, à l'hydrogène qui réduirait l'oxyde de chrome en protoxyde et d'autre part, à l'acide sulfurique qui en réagissant avec CrO₃ et le protoxyde donnerait le complexe et l'oxyde cités plus haut. Ces mécanismes ont le grand mérite de tenir compte du dégagement d'hydrogène dans le processus de déposition du chrome métallique.

- **Modèle des hydrures [27]**

Il est basé sur la mise en évidence de deux structures cristallographiques particulières de l'hydrure de chrome : les structures hexagonale et cubique à faces centrées. Ces structures apparaissent lorsque l'on ajoute dans le bain une chaîne carbonée tel que celles du sucre [27] ou de l'acide formique [28]. Les différentes formes d'hydrure existeraient de façon transitoire au cours du chromage à partir de solution standard.

Le modèle suppose que c'est l'hydrogène atomique (H_{at}) qui provoque la réduction du chrome trivalent (présent sous la forme d'un colloïde) en chrome métallique plutôt que par un transfert électronique direct que l'on peut schématiser par la réaction suivante :



La formation de dihydrogène provoquerait une augmentation du pH local, au niveau de la couche cathodique, augmentation favorisée par une baisse de la température ou une augmentation de la concentration en acide chromique. Ce modèle fait l'hypothèse que les

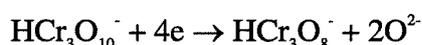
différentes structures du chrome (métal ou hydrure) se forment pour des gammes de pH données (dont les valeurs ne sont pas précisées). Pour les pH les plus bas, le chrome serait cubique centré (noté parfois Cr_α). Aux pH intermédiaires, un hydrure de chrome hexagonal (Cr_β) de formule $Cr_{n+1}H$ (avec n compris entre 0 et 1) se déposerait. Aux pH les plus élevés, c'est un hydrure de chrome cubique à faces centrées de type CrH_{1+n} ($n' \in [0,1]$) qui se formerait.

Ces différents hydrures seraient instables et se décomposeraient à nouveau en chrome cubique centré plus dense. Cette transformation s'accompagnerait d'une variation des propriétés du chrome : augmentation de dureté (à cause du morcellement des grains au cours de la décomposition), création de contraintes résiduelles de traction (densification du dépôt) et apparition de fissures.

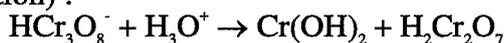
L'explication de l'évolution des caractéristiques du revêtement par un mécanisme électrochimique constitue la principale force de ce modèle. Cependant, la structure supposée de la couche cathodique (chrome trivalent sous forme colloïdale) semble loin des chromates polymérisés mis en évidence expérimentalement.

- Modèle électrochimique basé sur l'action des ions sulfates [12]

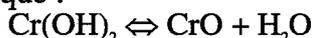
Les ions trichromates présents dans la solution se concentrent dans la partie externe de la double couche de Helmholtz à une distance de 0,3 à 0,6 nm de la surface de la cathode. Ce modèle suppose que des électrons sont captés par effet tunnel et que 4 réductions successives se produisent :



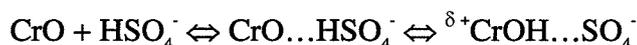
l'un des atomes de chrome situé au bout de la chaîne polymérique du dichromate chromeux est réduit au degré d'oxydation II. En présence d'un acide fort, il pourrait y avoir localement formation d'un hydroxyde chromeux et d'un dichromate (celui-ci pouvant former un nouveau trichromate par polymérisation) :



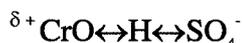
L'hydroxyde de chrome va alors subir une série de décompositions dans lesquelles les ions sulfates jouent un rôle catalytique :



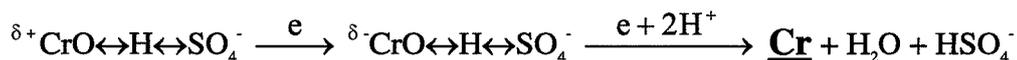
puis



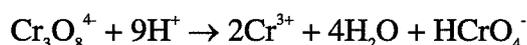
Une liaison hydrogène (\leftrightarrow) s'établit entre l'ion SO_4^- et le chrome. Le complexe ainsi formé est polarisé :



La partie polarisée positivement s'adsorbe à la surface de la cathode et le chrome divalent est réduit en chrome métallique :

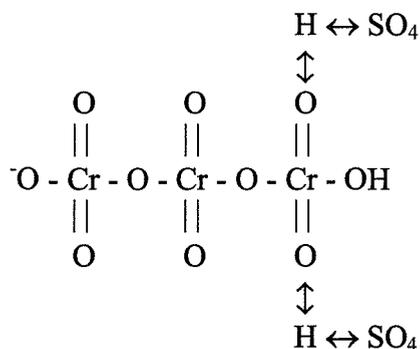


Si les atomes de chrome situés à chacune des extrémités du trichromate sont réduits, l'ion $Cr_3O_{10}^{4-}$ peut se former. Ce dernier, en milieu acide, se décompose en formant du chrome trivalent selon la réaction :



Dans ce cas, le chrome trivalent s'associe à 6 molécules d'eau et forme un complexe hexa-aqueux de chrome trivalent $Cr(H_2O)_6^{3+}$ qui empêche le chrome III d'être réduit en chrome métallique. Les sulfates présents dans la solution pourraient jouer un rôle, en bloquant la formation de $Cr(H_2O)_6^{3+}$, selon une série de mécanismes chimiques décrits par ce modèle.

Lorsque la teneur en acide sulfurique est suffisante, les ions SO_4^- "bloquent" certaines extrémités de l'ion $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ par le biais de liaisons hydrogène. Le complexe formé avec les sulfates serait le suivant, dans le cas où sa concentration est de l'ordre de 1% en masse d'acide chromique :



Lorsque la teneur en H_2SO_4 est plus importante, les atomes de chrome situés aux extrémités du trichromate seraient bloqués empêchant ainsi la déposition de chrome métallique. Lorsque le bain est sous-catalysé, il n'y aurait pas assez de sulfates pour bloquer la formation du complexe hexa-aqueux de chrome trivalent.

Ce modèle, très séduisant, expliquerait donc le rôle catalyseur de l'acide sulfurique ainsi que les raisons pour lesquelles sa concentration doit être maintenue entre certaines limites. Signalons, cependant, qu'aucun des modèles théoriques présentés n'a été validé expérimentalement de façon définitive.

Après avoir présenté les recherches effectuées sur le comportement électrochimique des bains de chromage, nous allons maintenant aborder un sujet qui a été très peu développé concernant ce traitement de surface : la germination et la croissance des dépôts de chrome.

Le but du prochain sous-chapitre est de préciser les différentes étapes et les mécanismes mis en jeu au cours de la cristallisation des dépôts électrolytiques. On verra notamment, que certains paramètres de déposition peuvent provoquer un changement de la morphologie de croissance des revêtements.

Les rares études effectuées dans ce domaine sur les revêtements de chrome seront résumées.

122 Electrocrystallisation

a) Cas du cristal parfait

Au cours de l'électrolyse, le transfert de charge est précédé d'une modification de l'environnement de l'espèce électroactive (cf. §121a). Notamment, au cours de son adsorption à la surface de la phase solide existante, l'ion $(\text{M}, n\text{H}_2\text{O})^{z+}$ perd m molécules d'eau tandis que les $(n-m)$ molécules restantes vont se réorienter autour de l'adion (figure 13 page suivante). Sur une surface plane (figure 13a), ces différentes étapes seront moins coûteuses en énergie que si l'ion s'adsorbait directement sur un défaut de la surface (figure 13b), site pour lequel la désolvatation doit être totale ou presque. Les sites plans seront donc les plus favorables à l'adsorption des ions métalliques [20].

Les adions diffusent ensuite sur la surface du solide jusqu'à ce qu'ils rencontrent un site d'incorporation stable où ils se séparent des dernières molécules solvatées et combler

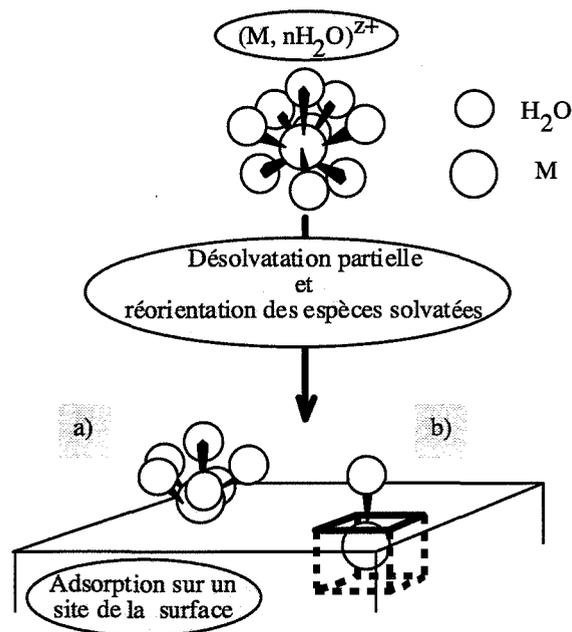


figure 13 : Modification de l'environnement chimique d'un ion au cours de son adsorption à la surface du solide

- a) adsorption sur une surface plane
 - b) adsorption sur un défaut de surface (lacune)
- d'après [20] -

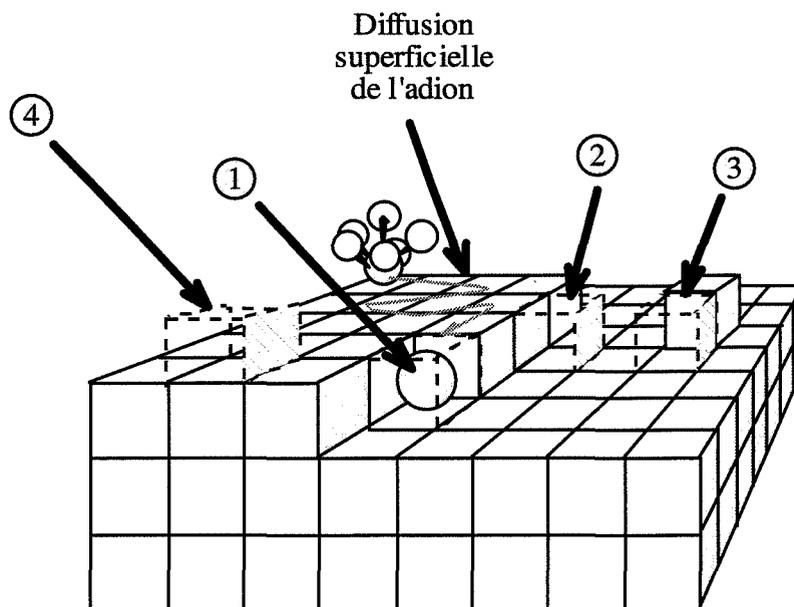


figure 14: Les différentes étapes de l'incorporation d'un adion au sein du réseau cristallin, diffusion superficielle et insertion dans un site
 En l'absence d'impuretés adsorbées, les différents sites d'incorporation sont constitués par des terrasses, des marches et des crans.
 - d'après [29] -

leur déficit en électrons. La stabilité des sites dépend du nombre de liaisons créées entre le réseau cristallin et l'adion. Ainsi, dans le cas d'un cristal parfait, si on représente la surface du substrat comme une succession de marches, de terrasses et de crans (figure 14), il est évident que le site offrant un maximum de liaisons avec les premiers voisins est le cran (site 1). Lorsqu'un cran est occupé, un nouveau cran est créé sur lequel un adion pourra s'incorporer, etc. C'est pourquoi ce site est appelé site de croissance latérale de répétition. Lorsque la rangée est complète, les sites les plus stables deviennent les sites notés 2 et 3 sur la figure 14. Lorsque le plan est complet, pour que la croissance puisse se poursuivre, un nouveau germe devra se créer en surface par dépôt d'un atome sur le site 4 : c'est la germination 2D [29].

Comme dans le cas classique de la solidification, le germe formé doit atteindre une taille critique afin que sa croissance soit stable [29]. L'enthalpie libre de formation du germe ΔG_{2D}^* est inversement proportionnelle à la surtension de cristallisation (c'est-à-dire la partie de la surtension consacrée uniquement à la cristallisation) [30]. La probabilité de former un germe de taille critique est donnée par la relation :

$$P_{2D}^* = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right)$$

avec A une constante, T la température absolue (K) et k la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23}$ J/K).

Plus la surtension sera élevée, plus la concentration en adion sera grande et plus il sera facile de former un nouveau germe. Cependant, l'incorporation des adions au sein de la phase solide dépend également du type de plan cristallographique $\{hkl\}$ formé. En effet, lors de la création d'un nouveau germe 2D, le plan cristallographique privilégié est celui qui offre le plus grand nombre de liaisons avec les voisins, conduisant au développement d'une texture cristallographique.

Dans le cas des dépôts en phase vapeur, des calculs de l'énergie W_{hkl} nécessaire pour former un germe 2D dont le plan $\{hkl\}$ est parallèle au substrat ont été effectués en prenant en compte les liaisons créées entre l'atome qui se dépose et ses voisins [31]. Pour des matériaux cubiques centrés, et lorsque le dépôt s'effectue à des surtensions élevées (ce qui est le cas du chrome électrolytique), les énergies de formation W_{hkl} d'un germe 2D sont telles que :

$$W_{111} < W_{112} < W_{100} < W_{110}$$

En ce qui concerne le chromage, ce résultat correspond bien à l'expérience : les dépôts présentent généralement une texture de type $\{111\}$ (cf. §122c). Cependant, malgré cette bonne adéquation entre théorie et expérience, la modélisation de la surface sur laquelle se dépose le métal est peu réaliste comparée à une surface réelle, comme le montre le paragraphe suivant.

b) géométrie de croissance dans le cas d'un cristal réel

La géométrie de croissance d'un cristal réel dépend d'une part, des facteurs qui contrôlent la concentration en adions à la surface de la phase solide formée et, d'autre part, de l'état de surface du substrat.

En effet, lorsque la surface du substrat présente des défauts tels que des émergences de dislocations-vis par exemple, l'énergie superficielle est localement diminuée, les adions peuvent s'incorporer au réseau sur ce type de site qui constitue, comme dans le cas du cran décrit précédemment, un site de répétition. Lorsque l'électrolyte est extrêmement pur, et dans des conditions proches de l'équilibre électrochimique (surtension très faible, concentration en adion proche de l'équilibre), la croissance du cristal peut s'effectuer en spirale. Ce type de croissance a été observé dans le cas de dépôts de cuivre par exemple [32].

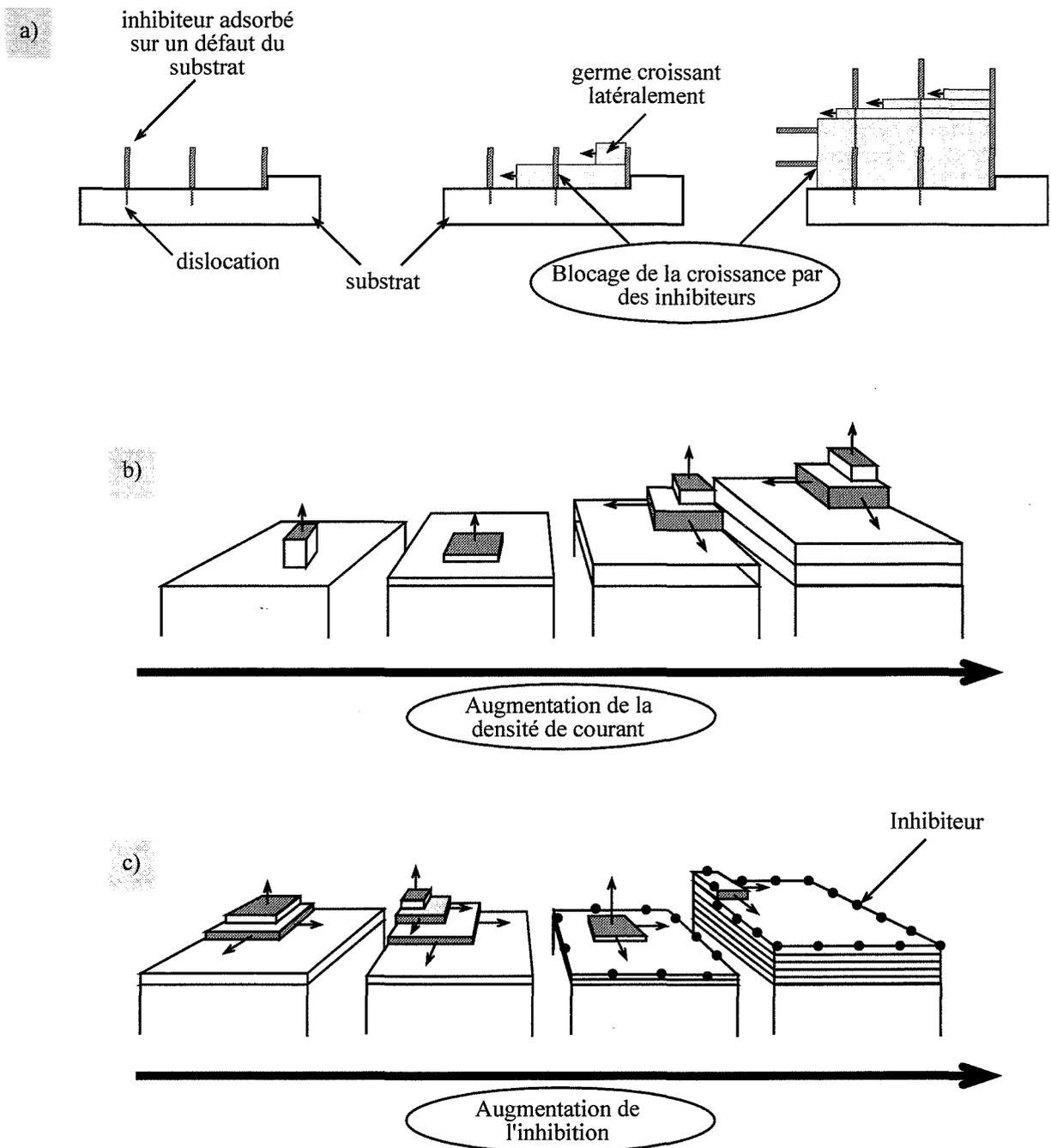


figure 15 : Influence de la présence d'inhibiteurs sur la croissance d'un cristal
 a) Blocage de la croissance latérale par les inhibiteurs : développement en hauteur du dépôt.
 - d'après [30] -

b) Inhibition constante : une augmentation de la densité de courant provoque une augmentation de la vitesse de germination 2D, l'épaisseur de chaque couche augmente.
 - d'après [29] -

c) Densité de courant constante : une augmentation de la concentration en inhibiteurs (ou de la sensibilité à l'inhibition) provoque une diminution de la vitesse de croissance, l'épaisseur de chaque couche diminue.
 - d'après [29] -

Plus généralement, la géométrie du cristal formé résulte d'une anisotropie de croissance issue soit d'une différence entre les vitesses de croissance des plans cristallographiques, soit d'un blocage de certaines directions par des éléments adsorbés (inhibiteurs) autres que les adions métalliques qui constituent le dépôt. Dans ce cas, on parle d'inhibition de croissance. L'action des inhibiteurs, qu'ils soient organiques (gélatine, thiourée) ou non (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+), peut être multiple. S'ils sont réduits en même temps que le métal que l'on désire déposer, ils diminuent la densité de courant utilisée pour la réduction des ions métalliques. Ils peuvent modifier la structure de la double couche de Helmholtz et les cinétiques des réactions électrochimiques. Ils peuvent également changer les fréquences de nucléation si la diffusion superficielle est altérée ou si les énergies superficielles varient. Certains additifs sont à l'origine de phénomènes de codéposition, notamment de l'hydrogène, qui modifie la structure du revêtement [29, 33].

Un exemple de l'action d'inhibiteurs sur la croissance d'un cristal est donné sur la figure 15a [30]. Dans le cas présent, des molécules s'adsorbent sur des défauts de surface du substrat (joints de grains, dislocations). Ces molécules sont incorporées dans la phase solide et créent alors des défauts au sein du dépôt, défauts qui constituent de nouveaux sites d'adsorption. Si les inhibiteurs s'adsorbent sur les faces latérales du cristal, de nouveaux germes 2D doivent être créés à la surface du métal déposé. Celui-ci se développe préférentiellement en hauteur [29].

La forme finale du dépôt dépendra donc de la compétition entre la croissance latérale et la croissance verticale. Dans les deux cas, les paramètres qui contrôlent le processus seront la surtension (ou la densité de courant) et la concentration en inhibiteurs. D'un point de vue qualitatif, lorsqu'on augmente la densité de courant à inhibition constante, la hauteur de la marche augmente (figure 15b) [29]. A densité de courant constante, on obtient un effet inverse lorsqu'on augmente la concentration en inhibiteurs (figure 15c) [29].

Tous les métaux n'ont pas le même comportement vis-à-vis des inhibiteurs. Ainsi, l'argent, le zinc ou l'étain ont une faible tendance à adsorber des molécules. A l'opposé, le fer, le nickel et le chrome adsorbent fortement certains inhibiteurs. L'or et le cuivre ont, quant à eux, un comportement intermédiaire entre ces deux extrêmes [29].

Les modifications de structure par les inhibiteurs peuvent être très importantes. Cinq structures types ont été recensées [29, 30] :

- lorsque l'inhibition est faible, les dépôts peuvent croître sous la forme de whiskers, de cristaux prismatiques, de dendrites et, lorsque la densité de courant est élevée, les revêtements peuvent devenir purulents. Ces différentes structures, regroupées sous le terme générique "Field oriented isolated crystals" (**FI**), sont issues de la germination 2D ou de la croissance sur des dislocations.
- pour des inhibitions et des densités de courant moyennes, la croissance latérale à partir de germe 2D est prépondérante et les dépôts croissent par couches successives. Il s'agit du type "Basis oriented reproduction" (**BR**).
- pour de fortes inhibitions et/ou des densités de courant élevées, les dépôts (toujours issus d'une germination 2D) sont caractérisés par la présence de nombreux cristaux orientés perpendiculairement au substrat. Ils appartiennent à la catégorie "Field oriented texture" (**FT**).
- lorsque l'inhibition devient très élevée et/ou lorsqu'on opère à forte densité de courant, la germination devient tridimensionnelle et les revêtements sont formés d'un grand nombre de petits cristaux. Il s'agit du type "Unoriented dispersion" (**UD**).
- une forme de croissance intermédiaire existe entre les types BR et FT. Il s'agit du type "twinning intermediate" (**Z**), caractérisé par la formation de nombreuses macles au sein du dépôt.

$(J / C_{M^{z+}})$ ou (J / J_d)

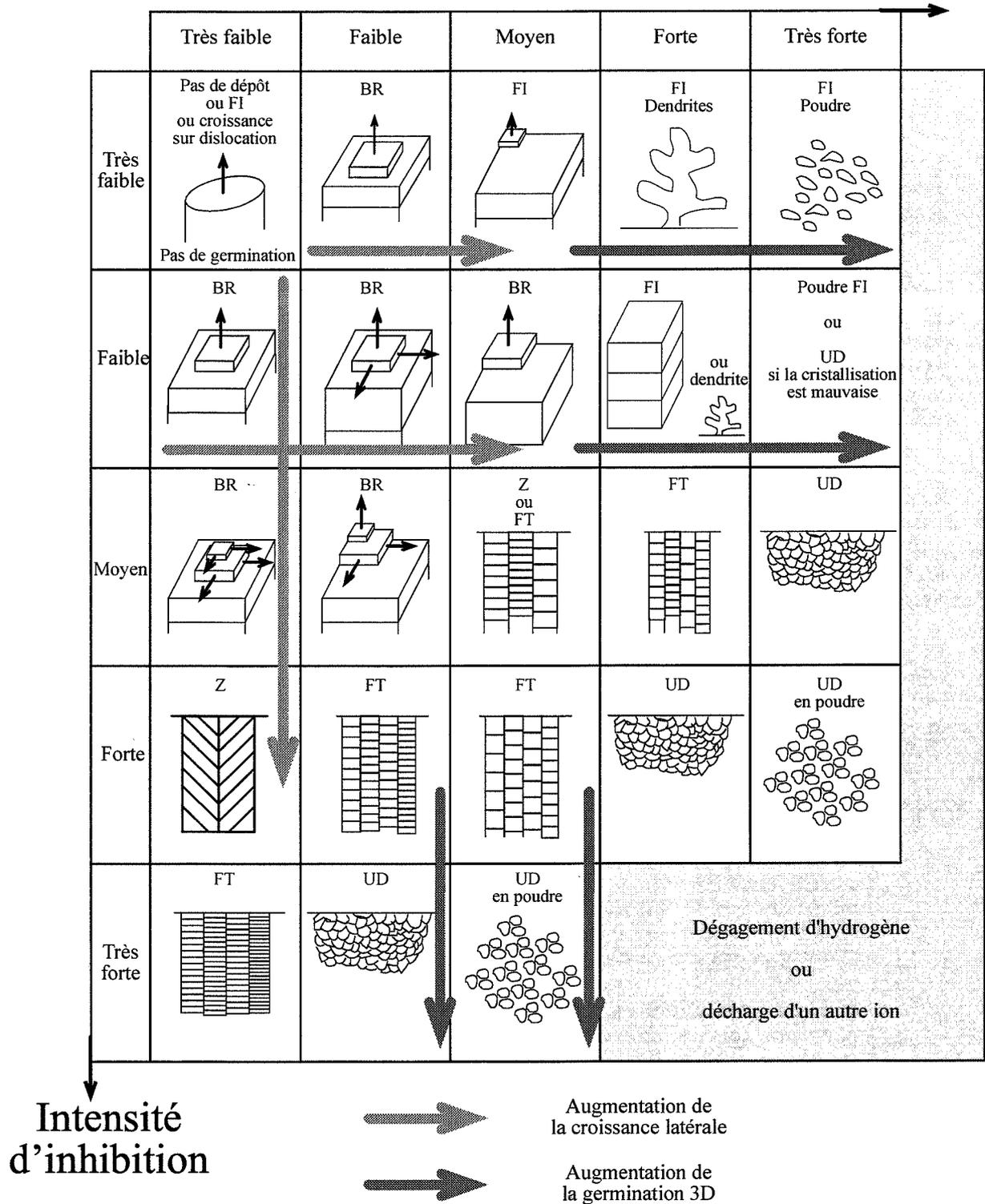


figure 16 : Influence de l'intensité d'inhibition et de la densité de courant sur l'électrocristallisation
- d'après [29] -

Afin de tenir compte d'une part de la sensibilité à l'inhibition des matériaux et d'autre part de l'influence de la densité de courant sur le changement de structure, une représentation graphique des différents types de croissance a été proposée [29]. L'axe des abscisses du graphe présenté sur la figure 16 correspond à une grandeur dépendante de la surtension (cf. §121a) : $J/C_{M^{z+}}$ où J est la densité de courant et $C_{M^{z+}}$ la concentration en ion M^{z+} au sein de la solution. Lorsque les conditions hydrodynamiques sont telles que l'épaisseur de la couche de diffusion varie grandement (agitation), ce rapport peut être remplacé par le rapport J/J_d , où J_d est la densité de courant limite de diffusion. L'axe des ordonnées correspond à l'intensité d'inhibition.

Les changements de type de croissance de nombreux dépôts électrolytiques (argent, cuivre, cobalt, zinc...) s'inscrivent sur ce diagramme, qui, bien que qualitatif, décrit très bien les principales modifications de l'électrocristallisation constatées expérimentalement. En ce qui concerne les dépôts électrolytiques de chrome, ils sont généralement du type FT comme l'ont montré les quelques études réalisées sur la microstructure de ces revêtements.

c) *Electrocristallisation et microstructure des dépôts de chrome*

- germination et croissance du chrome électrolytique

Les quelques études effectuées dans ce domaine ont porté sur des dépôts effectués par électrolyse de bains standards. Les substrats employés sont de nature différente (carbone vitreux [22], nickel [34], acier [35, 36] ou fer [37]). Les températures de bains et les densités de courant utilisées sont très variables expliquant la contradiction de certains des résultats présentés ci dessous. Précisons que les paramètres de chromage sont généralement ajustés afin d'obtenir des dépôts brillants (sauf dans certains cas [22]).

Quel que soit le substrat, il semble que la germination des dépôts ne soit pas uniforme sur toute la surface du substrat. Les germes se forment préférentiellement sur des imperfections du substrat (rayures) et dans les zones où la densité de courant est la plus élevée (conformément à la théorie, la taille critique d'un germe étant inversement proportionnelle à la surtension et donc à la densité de courant).

La forme des germes dépend, d'une part, de la température et, d'autre part, de la densité de courant. A température ambiante, à faible densité de courant ($\approx 4 \text{ A/dm}^2$) et sur du carbone vitreux, les germes sont sphériques. Ils se forment instantanément et leur mode de croissance est tridimensionnel [22].

Sur du nickel, les germes apparaissent cubiques à faible densité de courant ($< 40 \text{ A/dm}^2$) et deviennent circulaires lorsque cette dernière augmente. Contrairement à l'étude précédente, la croissance des germes s'effectue latéralement. Aux fortes densités de courant, la vitesse de croissance 2D étant plus élevée, la forme des centres de croissance devient sphérique [34].

Sur de l'acier, il a été constaté que la surface du substrat est entièrement recouverte de chrome dès les premiers instants de déposition. La taille des germes sphériques est très hétérogène : en certains endroits, elle ne dépasse pas 300 nm de diamètre. Sur certains sites, de plus gros germes se forment d'environ 500 nm de diamètre [36]. Ces derniers recouvrent toute la surface du substrat lorsque le temps de déposition augmente [35].

Sur du fer [37], des variations de structure ont été constatées selon que la formation du dépôt s'effectue dans des zones où la densité de courant est élevée ou non. En effet, l'étude par microscopie électronique en transmission (MET) de dépôt de 15 s a montré qu'au bord du dépôt (forte D_c), les germes étaient très nombreux et tous constitués de milliers de grains de

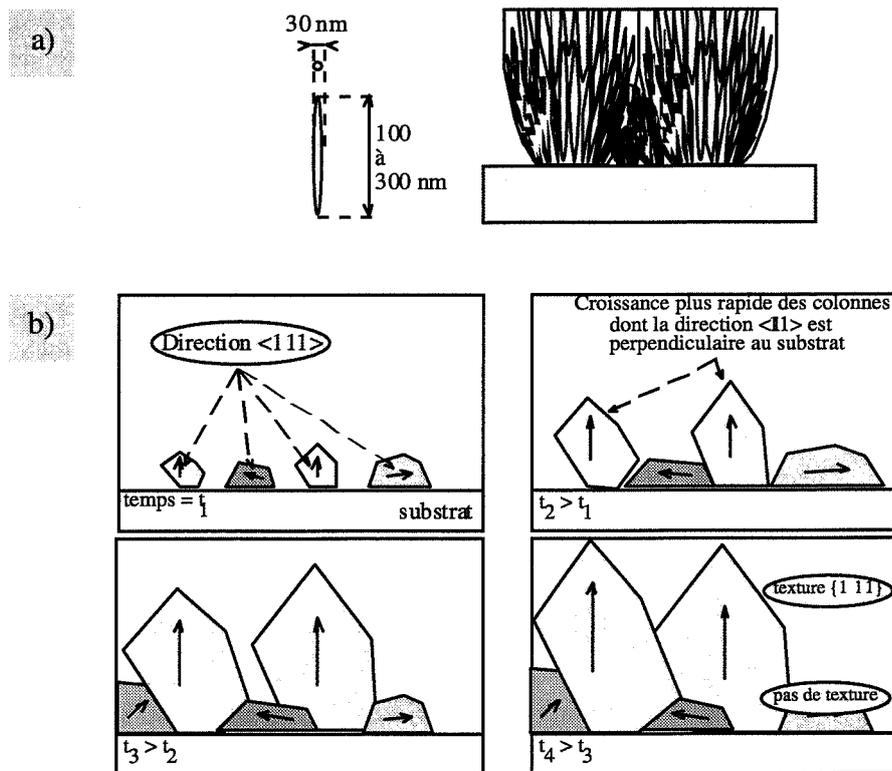


figure 17 : Structure colonnaire des dépôts de chrome et modèle de croissance des dépôt

- a) Chaque colonne est constituée de plusieurs cristallites de faibles dimensions.
 - b) La sélection des colonnes conduit au développement d'une texture de type {111}
- d'après [36] -

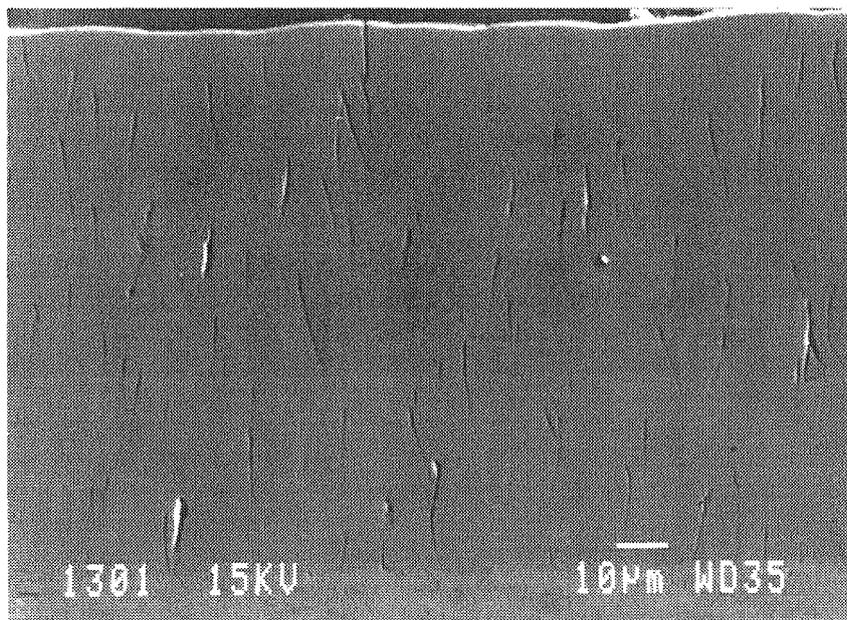


figure 18 : Coupe micrographique d'un dépôt de chrome perpendiculaire à la surface du substrat.

Bain standard, Température de chromage 50°C, densité de courant : 40 A/dm²
 - d'après [13] -

très faible dimension (10 à 40 nm). Chaque germe est constitué de grains d'orientation cristallographique très proche, les germes n'ont cependant aucune orientation privilégiée. Au centre de l'échantillon (faible D.), certaines plages sont couvertes de grains de chrome en épitaxie avec le substrat [37].

Lorsque la surface du substrat est entièrement recouverte de chrome, la croissance est colonnaire [38]. Une étude au MET de lames minces réalisées perpendiculairement au substrat a montré que chaque colonne est constituée de milliers de cristallites allongés dans le sens de croissance (figure 17a). Les dimensions de ces grains sont de l'ordre de 30 nm de diamètre et de 100 à 300 nm de long. Près de l'interface chrome/substrat, le nombre de colonnes est élevé et leur orientation cristallographique est aléatoire. Lorsqu'on s'éloigne de cette interface, les grains dont l'orientation est telle que les plans {111} sont parallèles à la direction de croissance se développent préférentiellement, donnant naissance à une texture très marquée pour des épaisseurs supérieure à 15 µm, quel que soit le substrat [39].

Ces résultats expérimentaux sont à la base d'un modèle de croissance des dépôts de chrome [36], modèle illustré sur la figure 17b. Dans les premiers instants du dépôt, il se forme à la surface du substrat un grand nombre de grains d'orientation aléatoire. La vitesse de croissance dans la direction <111> est la plus élevée, comparativement à celles des autres directions cristallographiques [36]. Les grains dont la direction <111> est perpendiculaire au substrat se développent donc plus rapidement que les autres et une texture de type {111} apparaît après quelques microns d'épaisseur [36].

Signalons que tous les dépôts ne présentent pas la texture {111} ; si celle-ci est la plus citée, d'autres textures sont signalées {110}, {211} [34] ou {100} [40]. Cette dernière étude a montré que la texture évoluait fortement avec la température de l'électrolyte et dans une moindre mesure avec la densité de courant. Quatre domaines ont été mis en évidence : aux températures inférieures à 45°C, les dépôts ne présentent aucune texture. Entre 45°C et 60°C, la texture {111} apparaît et devient très marquée au-dessus de 60°C. Enfin, pour des températures supérieures à 85°C, la texture disparaît à nouveau. Ces résultats mettent en évidence une différence dans le mode de croissance des dépôts. Ces travaux semblent être passés inaperçus et pourtant, ils expliquent les différences de morphologie entre les germes observés à température ambiante où la croissance est tridimensionnelle [22] et les germes formés à plus haute température où la croissance s'effectue latéralement en 2D [34].

Un autre aspect microstructural, aux conséquences pratiques importantes, est la fissuration des dépôts de chrome.

- Fissuration

Les dépôts de chrome sont fissurés (figure 18). Cette fissuration est nuisible à la tenue mécanique des pièces revêtues (résistance à la traction, limite de fatigue...) mais elle peut être mise à profit dans le domaine de l'usure en milieu lubrifié. Les fissures constituent dans ce cas une réserve de lubrifiant. Néanmoins, il faut éviter que les fissures traversent le dépôt et atteignent le substrat. Le chrome étant un protecteur cathodique contre la corrosion, celle-ci serait accélérée par des phénomènes de piqûration si le substrat était en contact avec le milieu corrosif.

Le nombre de fissures diminue lorsque la température de chromage augmente (figure 19 page suivante) et leur longueur augmente [41]. On observe une évolution tout à fait similaire bien que moins marquée, lorsque la densité de courant, la concentration en acide chromique et en acide sulfurique augmentent [15].

Les fissures ne sont pas uniformément réparties dans le dépôt. En effet, une étude [36] a mis en évidence que la densité linéique de fissures (nombre de fissures par unité de longueur) était minimale en surface, augmentait sur une profondeur de 10 à 15 µm puis restait constante jusqu'à l'interface chrome/substrat.

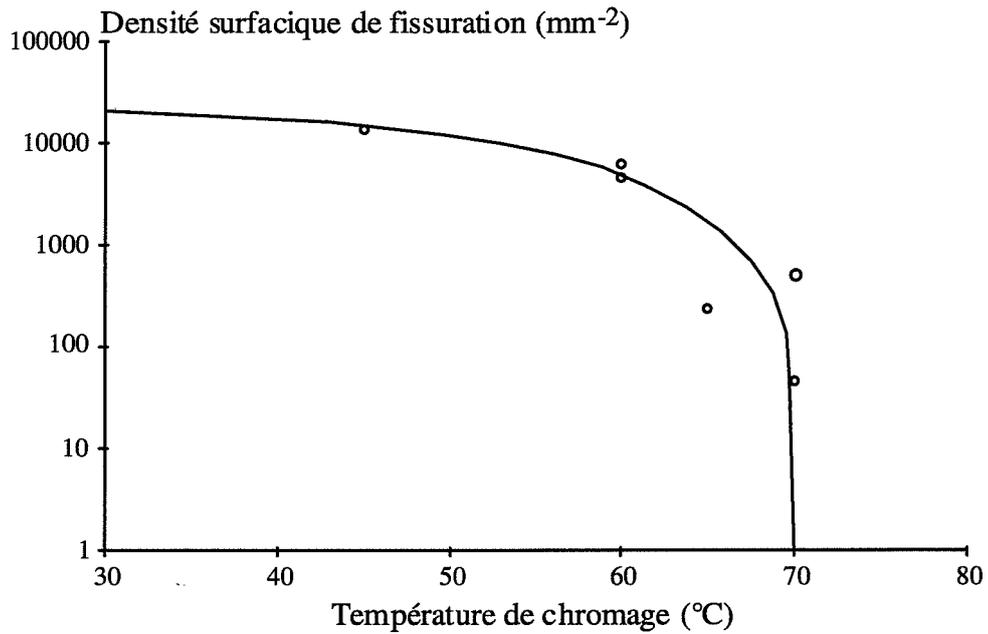


figure 19 : Evolution de la microfissuration* avec la température de chromage

Densité de courant variable. Les deux paramètres température et densité de courant sont ajustés afin d'obtenir un dépôt brillant.

[CrO₃] = 250 g/l, [H₂SO₄] = 2,5 g/l

Densités de courant - à 45°C : 10 A/dm², à 60°C : 25 A/dm², à 65°C : 32,5 A/dm², à 70°C : 40A/dm².

- d'après [41] -

* La densité surfacique de fissuration correspond au nombre de fissures par unité de surface du dépôt.

La formation des fissures a été observée in situ [42, 43]. La fissuration est un phénomène discontinu marqué par plusieurs étapes. Lorsque la cellule électrolytique est traversée par un courant, des bulles d'hydrogène se forment sur des défauts du substrat tels que des rayures. Le chrome se dépose jusqu'à atteindre une épaisseur de 1 à 3 μm . Le revêtement se fissure alors et, simultanément, il se produit un important dégagement d'hydrogène. Les bulles germent sur les faces internes des lèvres de la fissure. Par la suite, du fait de la forte densité de courant sur les arêtes de la fissure, le chrome s'y dépose préférentiellement, refermant les lèvres. A cet instant, le dégagement gazeux local diminue d'intensité. En d'autres endroits du dépôt, de nouvelles fissures apparaissent mais jamais une fissure refermée ne s'ouvre à nouveau. Le chrome continue à se déposer jusqu'à ce qu'une nouvelle série de fissurations intervienne et le processus, cyclique, recommence.

Signalons qu'il existe deux types de fissures : les fissures intrinsèques à la déposition du chrome et les fissures provoquées par des défauts du substrat. Ces défauts peuvent être des porosités, des traces d'oxydes ou encore des replis de métal dus à l'usinage.

La fissuration intrinsèque aux dépôts de chrome est attribuée à la relaxation des contraintes résiduelles emmagasinées dans le dépôt et dont l'origine est encore sujette à caution. La présence d'hydrogène dans le revêtement pourrait également jouer un rôle en provoquant une fragilisation du chrome. Contraintes internes et hydrogène seront abordés dans la troisième partie de ce chapitre bibliographique, consacrée aux propriétés des dépôts de chrome.

Cependant, avant d'aborder ce nouveau paragraphe, remarquons que les quelques résultats qui viennent d'être présentés mettent à nouveau en exergue la forte influence des paramètres de l'électrolyse, notamment la température du bain de chromage, sur la structure des dépôts de chrome.

Les paramètres de l'électrolyse variant d'une étude à l'autre, les connaissances que l'on a de la microstructure apparaissent fragmentées et même parfois contradictoires (germination sphérique [22] ou cubique [34] par exemple) et il est étonnant de constater que la microstructure des dépôts de chrome n'a jamais été étudiée de façon systématique, contrairement aux propriétés des dépôts. En effet, la majorité des textes traitent des propriétés mécaniques des revêtements et fort peu tentent de faire un lien entre ces caractéristiques et la microstructure.

Le paragraphe suivant a pour objet d'exposer les résultats expérimentaux concernant les études réalisées tant sur la composition chimique des dépôts de chrome que sur leur propriétés mécaniques. Nous essaierons, lorsqu'ils existent, de présenter les modèles établis afin de relier les différentes propriétés et la microstructure des dépôts.

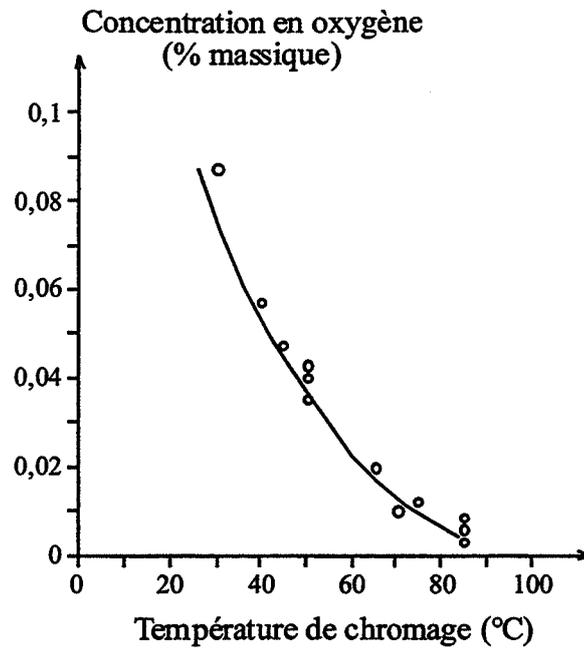


figure 20 : Teneur en oxygène des dépôts de chrome en fonction de la température de chromage

$[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$; $D_c = 50 \text{ A/dm}^2$; épaisseur inconnue
- d'après [44] -

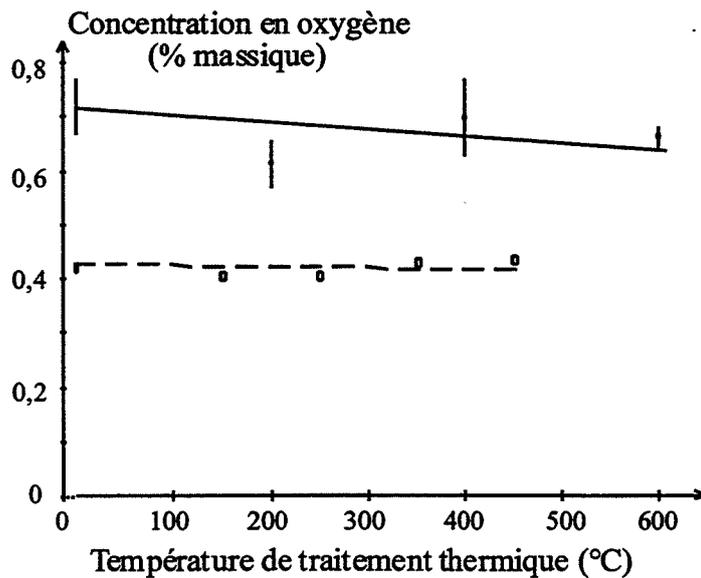


figure 21 : Teneur en oxygène des dépôts de chrome en fonction de la température de traitement thermique (durée : 2h)

$[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$; $D_c = 50 \text{ A/dm}^2$
 courbe ----- épaisseur = ? ; température de chromage = ? - d'après [15]
 courbe ——— épaisseur = 300 μm ; température de chromage = 55°C - d'après [36]-

13 LES PROPRIETES DES DEPOTS DE CHROME ELECTROLYTIQUE

131 Composition des dépôts

De manière générale, les dépôts électrolytiques ne sont pas exempts d'impuretés. De nombreuses espèces peuvent s'adsorber à la surface de la phase solide en cours de cristallisation et être ensuite absorbées dans le revêtement. Outre les inhibiteurs dont le mode d'incorporation a déjà été décrit (cf. §122b), les principaux éléments absorbés dans le chrome électrolytique sont l'oxygène et l'hydrogène.

a) Oxygène

La concentration en oxygène des dépôts de chrome est fortement liée à la température du bain électrolytique. On constate sur la figure 20 que la teneur en oxygène diminue rapidement lorsque la température de chromage augmente [44]. Cette propriété est mise à profit dans la préparation du chrome pur qui est effectuée vers 85°C. Une augmentation de la densité de courant provoque un faible accroissement de la concentration en oxygène [15].

Une étude par spectrométrie de masse d'ions secondaires a montré que l'oxygène était présent, de façon majoritaire, dans les fissures [36]. L'oxygène pourrait être lié à l'hydrogène, sous forme d'un oxyde de chrome. En effet, les lèvres des fissures sont couvertes d'une couche de Cr₂O₃ colonnaire de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (20 à 80 nm) [36].

Suite à un traitement thermique, la diminution de la teneur en oxygène est très faible (figure 21). En fait, à température élevée, cet élément (lorsqu'il est sous forme d'hydroxyde à température ambiante) se combinerait au chrome pour former des oxydes expliquant la stabilité de l'oxygène au sein des dépôts [15].

b) Eléments fragilisants

• Hydrogène

L'hydrogène est connu pour son action fragilisante sur les matériaux [45, 46]. Cette fragilisation fait l'objet de nombreux modèles qui tentent d'en expliquer les mécanismes [45]. Des études ont mis en évidence une diminution de la limite de fatigue des pièces revêtues de chrome électrolytique. La fragilisation est attribuée à la présence d'hydrogène dans les revêtements [15, 47], présence inhérente au processus de déposition. Le mécanisme de décharge peut être décomposé en plusieurs étapes [48] :

- diffusion des ions H₃O⁺ jusqu'à la surface du métal, réduction des ions H₃O⁺,
- adsorption d'hydrogène atomique et de dihydrogène,
- recombinaison du dihydrogène adsorbé en dihydrogène gazeux puis dégagement gazeux.

Une partie de l'hydrogène adsorbé en surface pénètre à l'intérieur du métal électrodéposé. La concentration en hydrogène s'exprime en fonction de la surtension imposé par l'expression suivante [46] :

$$[H_{\text{abs}}] = k \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F \eta}{RT}\right)$$

avec η la surtension (V), F le Faraday (Cb/mol), R la constante des gaz parfaits (J/mol.K), T la température (K), α et k sont des constantes qui dépendent de la cinétique des étapes réactionnelles précédentes.

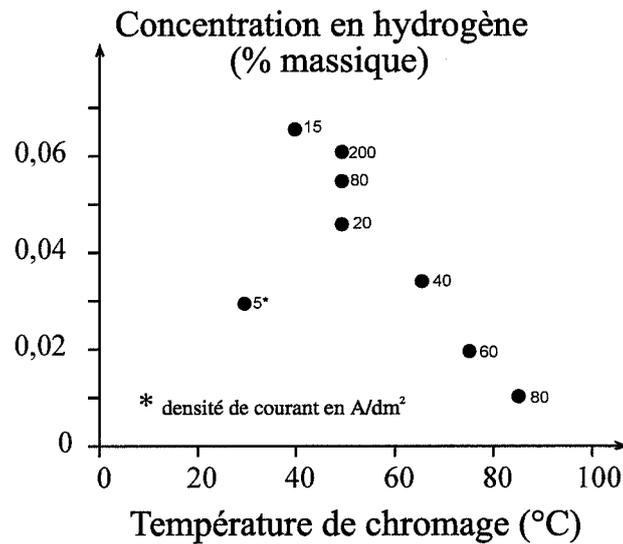


figure 22 : Teneur en hydrogène des dépôts de chrome en fonction de la température de chromage
 $[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$; épaisseur inconnue
 - d'après [44] -

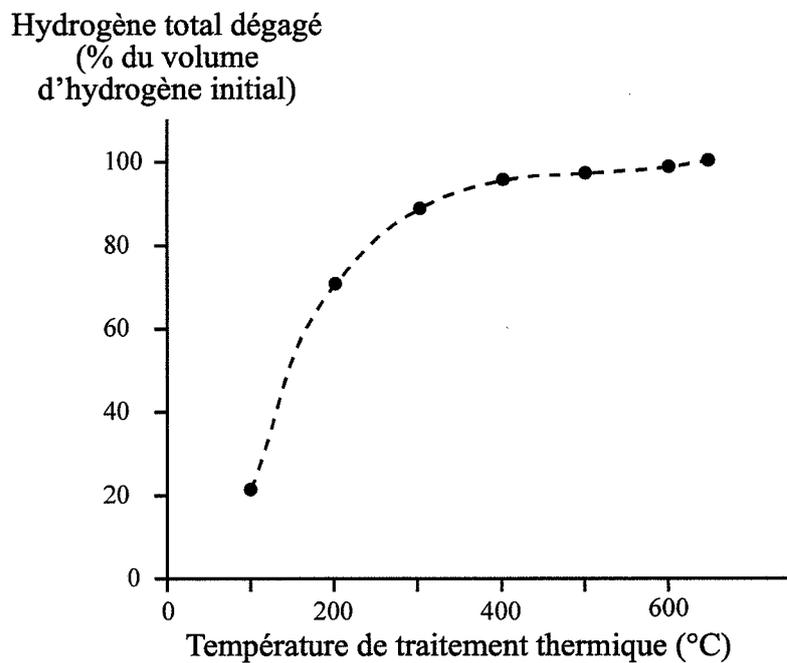


figure 23 : Teneur en hydrogène et dureté des dépôts de chrome en fonction de la température de traitement thermique (durée : 2h)
 $[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$; Température de chromage : 55°C , $D_c = 27 \text{ A/dm}^2$;
 épaisseur : $630 \mu\text{m}$
 - d'après [38] -

Concernant le chrome, on constate expérimentalement que la concentration en hydrogène augmente quand la densité de courant augmente : sa concentration massique croît de 0,05% à 0,07% lorsqu'on élève la densité de courant cathodique de 20 à 60 A/dm². Cet accroissement dépend fortement de la température de chromage : la figure 22 indique que la concentration en hydrogène passe par un maximum vers 40°C [44].

La forme sous laquelle est stocké l'hydrogène dépend de sa mobilité au sein du matériau et donc de l'énergie des sites de piégeage. Ces sites sont essentiellement les sites tétraédriques (pour une structure cubique centrée) ou octaédriques (pour une structure cubique à faces centrées), les défauts cristallins (dislocations, joints de grain, etc.) et des défauts volumiques (fissures, cavités, impuretés). Plus les pièges seront forts, plus la solubilité de l'hydrogène sera élevée [46]. Des liaisons chimiques peuvent s'établir entre l'hydrogène et certains métaux (Ta, Nb, V, Ti, Pd, Cr) conduisant à la formation d'hydrures plus ou moins stables [46,48].

Dans le cas du chrome, certains hydrures ont été mis en évidence dans des dépôts réalisés à partir de solutions aqueuses de chrome hexavalent contenant de l'acide formique [49, 50] ou du sucre de canne [27]. L'ajout de telles chaînes carbonées a pour effet de stabiliser ces hydrures dont la formation est à la base d'un modèle présenté dans le paragraphe 121 [27]. En fait, les hydrures de chrome sont du type $Cr_xH_yO_zC_w$ [51] et leurs structures cristallographiques dépendent de la teneur en carbone : au dessous de 1%, l'hydrure est cubique centré, au-dessus de 3,3% il est amorphe. Entre ces deux bornes, l'hydrure est hexagonal (Cr_β). Le carbone, situé en position interstitielle, provoque une distorsion du réseau cristallin qui augmenterait la solubilité de l'hydrogène, entraînant une modification de la composition et de la structure de l'hydrure [51].

La teneur en hydrogène absorbé varie dans le temps. Une étude a montré que la teneur en hydrogène d'un dépôt fait à 50°C diminuait de 50% en 6 minutes [36]. Ceci prouve que l'hydrogène, contrairement à l'oxygène, n'est pas fortement lié au chrome. Cette hypothèse est confirmée par les mesures des concentrations effectuées après traitement thermique (figure 23). Une grande partie de l'hydrogène contenu dans le chrome est libérée lorsque la température atteint 200°C. Corrélativement, on a observé une nette augmentation des caractéristiques de flexion des pièces chromées traitées thermiquement par rapport aux pièces brutes de chromage [47].

- Soufre

La fragilisation pourrait également être imputable au soufre, élément connu pour diminuer la résistance mécanique des aciers. Le soufre a été mis en évidence dans les dépôts de chrome, au niveau des fissures [36]. Une étude a montré plus précisément que ce sont les zones adjacentes aux fissures qui sont enrichies en soufre [52]. Sur la base de ces données, il est supposé que ces régions fragilisées sont des sites où les fissures se propagent préférentiellement [52].

Ce résultat semble cependant être remis en cause si on considère que la température de transition ductile fragile du chrome massif n'est pas affectée par la présence du soufre [7].

La fissuration, quelle qu'en soit l'origine, ne peut se produire sans la présence de contraintes de traction. De nombreuses études ont porté sur la détermination des contraintes résiduelles dans les dépôts de chrome. Le prochain paragraphe se propose donc d'en synthétiser les principaux résultats.

132 Propriétés mécaniques

a) Contraintes résiduelles

- Notion de contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes qui ont pour origine des hétérogénéités de déformations plastiques. Ces contraintes peuvent être présentes au sein d'un matériau sollicité ou non [53].

Les contraintes résiduelles peuvent être engendrées à plusieurs échelles du matériau. Une distribution macroscopique inhomogène de la déformation plastique peut créer un gradient de contraintes entre les zones déformées plastiquement (surface dans le cas du grenailage) et les régions déformées élastiquement (cœur de la pièce). Lorsqu'un matériau polyphasé est soumis à une déformation macroscopique homogène, un gradient de déformation locale peut s'établir entre les phases qui ont des limites d'élasticité différentes. Enfin, à l'échelle du grain, des discontinuités de la distribution des déformations sont engendrées par la présence de bandes de glissement, d'empilements de dislocations, de sous-grains, etc... [54].

A partir de ces différentes échelles, on définit trois ordres de contraintes [54, 55] :

- **Contraintes d'ordre I** : Ces contraintes sont homogènes sur plusieurs grains, ce sont des contraintes macroscopiques dont les variations peuvent provoquer des changements de dimensions macroscopiques de la pièce considérée.
- **Contraintes d'ordre II** : Homogènes sur un grain ou une phase, un changement des contraintes microscopiques entraîne des variations dimensionnelles macroscopiques. La moyenne de ces contraintes internes sur un ensemble de grains donne la valeur des contraintes d'ordre I.
- **Contraintes d'ordre III** : Situées à l'échelle atomique, au sein d'un grain, ces contraintes sont localement très variables. Leur modification n'engendre pas de déformation macroscopique et leur moyenne donne la valeur des contraintes d'ordre II.

Nous ne ferons pas ici état des différentes méthodes de caractérisation des contraintes résiduelles, dont on pourra trouver différentes revues, spécifiques aux dépôts, dans la bibliographie [56, 57]. Signalons, cependant, que la majorité de ces outils d'investigation ne peut caractériser que les contraintes résiduelles macroscopiques, c'est-à-dire les contraintes d'ordre I.

- Genèse des contraintes résiduelles dans les dépôts

En l'absence du substrat, les variations de volume du dépôt peuvent être accommodées par déformation. Par contre, si le dépôt est solidaire d'un substrat, les déformations ne pourront pas se produire et on verra apparaître des contraintes résiduelles dans le dépôt et dans le substrat. Par effet de taille, les contraintes induites dans la pièce revêtue sont, en général, très faibles. Tout mécanisme, physique ou chimique, qui provoque une variation des dimensions du dépôt peut donc être à l'origine de contraintes résiduelles. Les différents mécanismes présentés ci-dessous, sont issus d'études réalisées sur des revêtements préparés par PVD ou CVD [57], mais sont applicables, dans un certain nombre de cas, aux dépôts électrolytiques [58].

Contraintes d'origine thermique

Les contraintes sont provoquées par la différence des coefficients de dilatation du substrat et du dépôt. Ce processus est prépondérant lorsque l'élaboration est réalisée à haute

température [57]. Certaines approches théoriques considèrent qu'à forte surtension, les conditions de dépôt électrolytique sont assimilables à celles d'un revêtement fait à haute température. Au cours du "refroidissement", la contraction du dépôt, bloquée par le substrat, provoquerait l'apparition de contraintes résiduelles de traction [58].

Epitaxie

Lorsque la croissance est épitaxiale et qu'il existe une différence entre les paramètres de maille du substrat et du revêtement, des contraintes très importantes peuvent être générées. Ces contraintes s'établissent uniquement pour de faibles épaisseurs, car l'énergie élastique stockée dans le matériau est telle qu'il devient énergétiquement plus favorable d'accommoder le désaccord de maille en formant des dislocations [57, 58].

Annihilation de défauts cristallins

Si le dépôt est dans un état métastable du fait d'une trop grande concentration de lacunes, celles-ci vont être annihilées dans les joints de grains et sur les surfaces libres du dépôt. Le substrat empêchant la densification du matériau, des contraintes de traction apparaissent [57, 58]. La croissance de grains peut provoquer l'apparition de contraintes. Ce type de processus n'est possible que dans le cas d'atomes possédant une mobilité suffisante. En effet, la diminution de l'énergie de surface associée à la présence de joints de grains, suppose la diffusion de matière et donc une température suffisamment élevée et/ou une mobilité des atomes suffisamment grande [57, 59]. La présence des dislocations au sein d'un revêtement est due soit à une accommodation d'épitaxie, soit à des accidents de croissance (i.e. impuretés piégées); soit à la coalescence de deux cristaux adjacents. L'annihilation de dislocations aux bords libres des cristallites en cours de croissance peut créer des contraintes de traction [60].

Modèle des joints de grains (grain boundary model) [57, 58, 61]

L'électrocristallisation passe par différentes phases dont la formation d'îlots de croissance à partir des germes créés à la surface du substrat (cf. §122). Au fur et à mesure de la croissance, deux îlots adjacents vont voir la distance qui les sépare diminuer. Au moment de leur jonction, un joint de grains se forme. L'énergie du système diminue d'une quantité égale à :

$$\delta E = 2\gamma_s - \gamma_{jdg}$$

avec γ , l'énergie de surface du métal électrodéposé et γ_{jdg} , l'énergie de surface d'un joint de grains.

Ceci se traduit par une relaxation de la distance entre îlots d'une quantité Δ qui va créer des contraintes de traction égale à (en supposant que les îlots sont des cylindres de diamètre d),

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{\Delta}{d}$$

avec : E et ν le module d'Young et le coefficient de Poisson du dépôt, Δ la relaxation de distance entre îlots, d le diamètre des îlots cylindriques [57].

En ce qui concerne la genèse des contraintes résiduelles au sein des dépôts électrolytiques, ce mécanisme pourrait expliquer de nombreux résultats expérimentaux [58, 62, 63]. Par exemple, on sait que la présence d'impuretés modifie la valeur des contraintes. Si des molécules changent la distance entre îlots ou l'orientation du dépôt, les conditions de formation du joint de grains varient et les contraintes également. De même, lorsque la surtension augmente, les îlots sont plus nombreux, leur taille va donc diminuer, entraînant un accroissement des contraintes [58].

Rôle des impuretés [57, 58]

Des contraintes macroscopiques peuvent être provoquées lorsqu'une modification de la composition, de la concentration ou de la morphologie des éléments incorporés au dépôt, intervient. Notamment, la déshydrogénation (décomposition d'un hydrure par exemple)

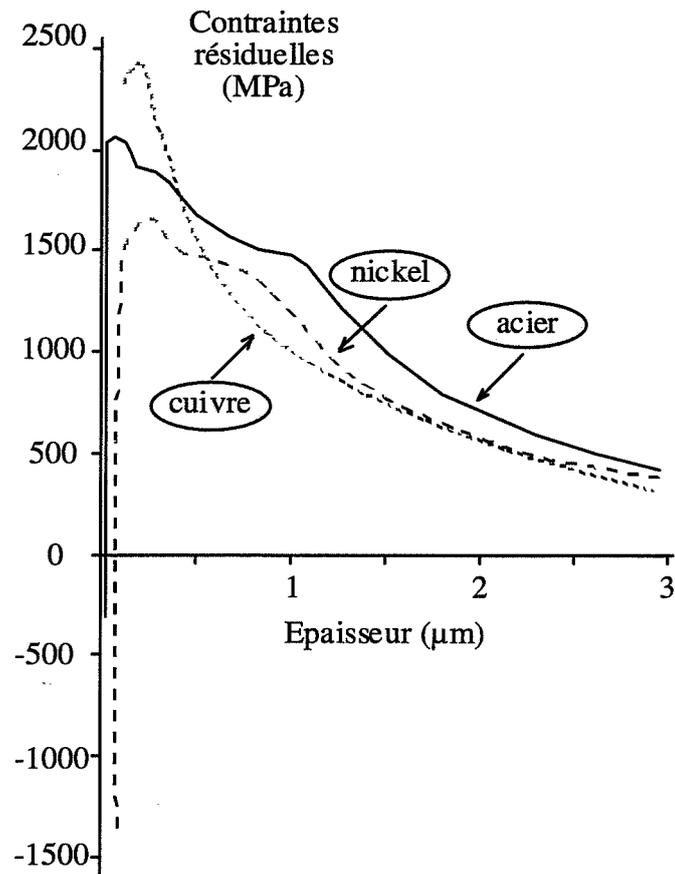


figure 24 : Influence de l'épaisseur de dépôt sur les contraintes résiduelles moyennes déterminées par la méthode du contractomètre à spirale

$[\text{CrO}_3] = 150 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,35 \text{ g/l}$; $D_c = 16 \text{ A/dm}^2$; température : 40°C

On trouvera une description détaillée de la méthode du contractomètre à spirale dans la référence [64].

- d'après [65] -

provoque une contraction du dépôt et donc l'apparition de contraintes de tension. A l'inverse, si l'hydrogène est piégé dans le revêtement, sous forme gazeuse, il s'ensuit une augmentation de volume, d'où création de contraintes de compression. L'oxygène pourrait également être responsable de l'apparition des tensions internes par des processus similaires à ceux que nous venons de décrire pour l'hydrogène [57, 58].

Comme nous l'exposerons dans la suite, certains des modèles qui viennent d'être présentés, sont invoqués pour expliquer la genèse des contraintes résiduelles dans les dépôts de chrome. Pourtant, bien que de nombreuses études aient été faites sur ce sujet, les mécanismes sont encore sujets à caution.

- Contraintes résiduelles dans les dépôts de chrome

Les dépôts de chrome présentent des contraintes résiduelles dont la valeur dépend de l'épaisseur du revêtement et des paramètres de mise en œuvre.

La figure 24 montre l'évolution des contraintes résiduelles moyennes en fonction de l'épaisseur de chrome déposée, pour trois substrats différents [65]. On constate que les contraintes atteignent un maximum lorsque le dépôt atteint 0,2 μm d'épaisseur. Ce type de courbe est également obtenu pour des dépôts réalisés par évaporation [57, 59]. L'extremum correspond à une épaisseur pour laquelle le revêtement devient continu, c'est-à-dire au moment où la jonction entre tous les cristallites est complète. Le mécanisme supposé responsable de la création des contraintes est donc celui décrit par le modèle des joints de grains [52, 57]. Le niveau maximal des contraintes est peu affecté par la densité de courant cathodique. Par contre, une augmentation de la température de chromage provoque une diminution de cette valeur [27, 41].

Dans les premiers instants du dépôt (épaisseur < 0,2 μm), la différence du niveau de contraintes entre le fer et le nickel d'une part, et le cuivre d'autre part, est attribuée au comportement de ces métaux vis-à-vis de l'hydrogène dont la solubilité dans le cuivre est plus faible que dans les deux autres métaux [46]. La formation de contraintes de compression s'effectuent en plusieurs étapes. L'absorption d'hydrogène dans le nickel ou le fer entraîne une dilatation du métal. Le chrome se dépose sur cette surface et, lorsque l'hydrogène quitte la surface du substrat (en diffusant au cœur du substrat), des contraintes de compression sont engendrées dans le dépôt [65].

Il a été constaté, pour des épaisseurs inférieures à 0,2 μm , que la croissance sur du nickel ($a_{\text{Ni}} = 0,33524 \text{ nm}$ [66]) s'effectuait par épitaxie [67]. Or, la différence des paramètres de maille du nickel et du chrome étant positive ($a_{\text{Ni}} - a_{\text{Cr}} = 0,04685 \text{ nm}$), les contraintes dans le dépôt devraient être de traction, contrairement à ce qu'on observe (figure 24). Cette anomalie est expliquée grâce au modèle des hydrures. En effet, le chrome se déposerait sous forme d'hydrures hexagonal de paramètre de maille égal à 0,385 nm, valeur très proche de celui du nickel, favorisant le développement d'une épitaxie. L'action combinée d'une hydrogénation du substrat et d'une différence de paramètres de maille négative contribuerait à la création de contraintes de compression. Par la suite, l'hydrures se décompose en chrome cubique centré, plus dense (diminution de volume de 14%), la contraction du dépôt étant bloquée par le nickel, des contraintes de traction apparaissent [27, 67].

Quel que soit le mécanisme de genèse des contraintes internes, la diminution de leur valeur au-delà d'une certaine épaisseur de dépôt est attribuée à l'apparition des premières fissures [41, 68, 69]. Le niveau des contraintes dépasse la limite à la rupture du chrome électrolytique et une partie des contraintes est relaxée par fissuration. Sur la figure 24, on peut voir que l'épaisseur critique dépend peu de la nature du substrat. D'autres paramètres jouent un rôle plus important. Ainsi, la fissuration du chrome se produit pour des épaisseurs plus faibles si on augmente la concentration en acide sulfurique : on passe de 3 μm à 1 μm en multipliant la teneur en H_2SO_4 par 2,2 [68]. A l'inverse, une augmentation de la température

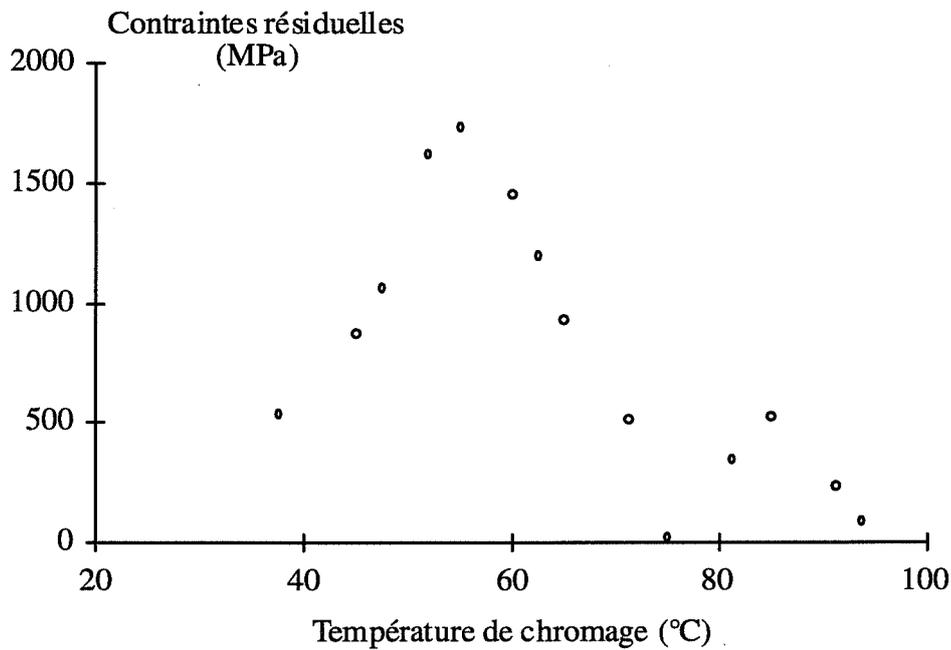


figure 25 : Influence de la température du bain sur les contraintes résiduelles moyennes de dépôts de chrome

$[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$; $D_c = 165 \text{ A/dm}^2$, épaisseur = ?

Les contraintes sont déterminées par flexion d'une lame mince dont on trouvera une description détaillée dans le chapitre 3 - d'après [40] -

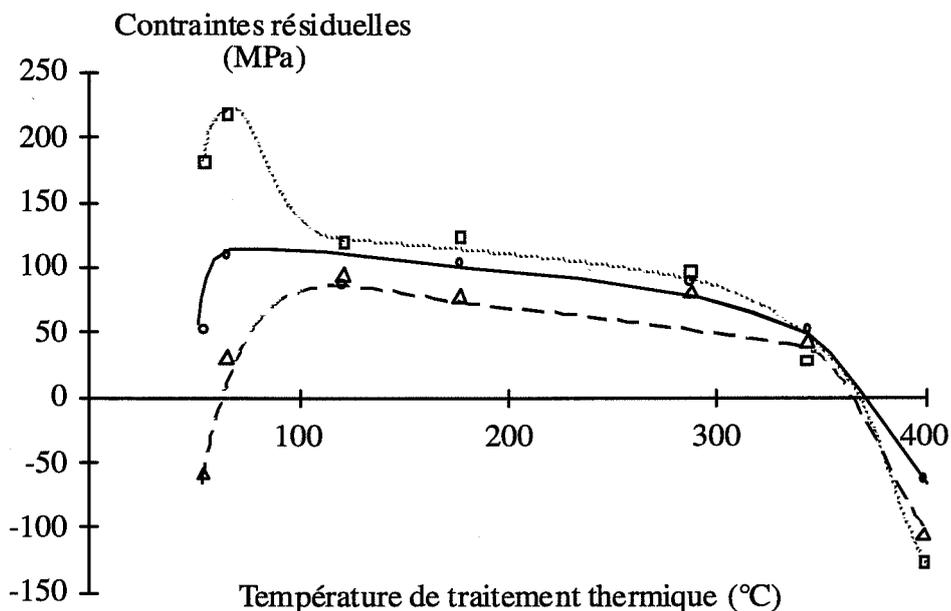


figure 26 : Variation des contraintes résiduelles moyennes de dépôts de chrome ayant subi un traitement thermique de 2 h

□ $[\text{CrO}_3] = 315 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SiF}_6] = ?$; $D_c = 46,5 \text{ A/dm}^2$; 60°C

Δ $[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$; $D_c = 31 \text{ A/dm}^2$; 55°C

○ $[\text{CrO}_3] = 225 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SiF}_6] = ?$; $D_c = 31 \text{ A/dm}^2$; 55°C

épaisseurs = $50\mu\text{m}$

Les contraintes sont déterminées par la méthode du contractomètre à spirales - d'après [69] -

de chromage retarde l'apparition des premières fissures. La densité de courant n'influence pas cette caractéristique [41].

Lorsque le chrome atteint quelques dizaines de microns d'épaisseur, les contraintes se stabilisent à un niveau qui dépend, ici aussi, de certains paramètres du chromage. La majorité des études effectuées sur le chromage s'est intéressée à des dépôts dont la dureté est maximale. Les paramètres de chromage sont donc toujours adaptés dans ce sens pouvant expliquer les résultats contradictoires qui figurent dans la bibliographie. C'est pourquoi, pour chacun des travaux présentés dans la suite du texte, nous précisons les conditions exactes de chromage (lorsque cela est possible).

Pour un bain standard ($[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$) et une forte densité de courant cathodique (165 A/dm^2), les contraintes résiduelles varient fortement avec la température de l'électrolyte comme le montre la figure 25 [40]. La courbe présente deux extrema situés l'un vers 50°C et l'autre vers 85°C . Les changements d'évolution des contraintes avec la température de chromage sont reliées à la désorientation des cristallites autour de la direction de type $\langle 111 \rangle$. Plus le nombre de cristaux désorientés est grand, plus les contraintes sont élevées. Ce phénomène pourrait être rapproché des observations reliant la désorientation des dislocations et les tensions internes [58]. Les dépôts de chrome réalisés par évaporation ont une croissance colonnaire. Dans ce cas, c'est la désorientation des colonnes par rapport à la direction $\langle 111 \rangle$ qui est supposée engendrer des contraintes importantes [70].

Pour un bain standard, à des densités de courant comprises entre $15,5$ et 62 A/dm^2 , les tensions internes augmentent lorsque la température du bain passe de 43 à 65°C [69]. Il semblerait qu'il y a une décroissance des contraintes lorsque la densité de courant augmente : pour un chromage effectué à 54°C , on passe de 170 à 85 MPa en augmentant la densité de courant de 31 à $46,5 \text{ A/dm}^2$. Pour le même type de bain, vers 50°C , il est reporté que les contraintes augmentent avec la densité de courant [41] ou que ce paramètre n'a pas d'influence remarquable sur le profil des contraintes dans l'épaisseur du dépôt [36] contredisant les résultats de l'étude précédente [69].

Des études tendent à prouver que l'évolution des tensions avec la densité de courant est fonction de la composition et de la température du bain. Pour un bain standard, à 45°C , les contraintes diminuent lorsque la densité de courant cathodique augmente de 12 à 36 A/dm^2 . Pour une concentration deux fois plus grande en acides ($[\text{CrO}_3] = 500 \text{ g/l}$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \text{ g/l}$), les contraintes diminuent entre 12 et 24 A/dm^2 puis augmentent entre 24 et 36 A/dm^2 [71]. Ces changements peuvent être attribués aux variations de la surtension de dépôt du chrome métallique engendrées par les changements de la composition, de la température et de la densité de courant [71]. La surtension de dépôt du chrome étant élevé, l'énergie associée à la formation du chrome métallique est suffisante pour qu'une surconcentration en lacunes existe dans le dépôt. Ces lacunes pourraient, d'une part, conduire à la formation d'un réseau de dislocations-coins orientées, d'autre part, constituer des sites de piégeages de l'hydrogène occlus, ces deux processus conduisant à des contraintes résiduelles de traction [71].

La figure 26 montre l'influence d'un traitement thermique sur les contraintes résiduelles de trois dépôts présentant, bruts de chromage, des tensions internes différentes [69]. Pour de faibles températures ($< 100^\circ\text{C}$), les contraintes résiduelles augmentent à cause des variations de volume engendrées par le dégagement d'hydrogène (cf. §131). Par la suite, la diminution des contraintes vers 100°C est due à la fissuration du chrome. La stabilisation constatée entre 100 et 300°C pourrait être due au fait que la contraction du dépôt est complète, c'est-à-dire que tout l'hydrogène a désorbé. La forte diminution des contraintes au-dessus de 300°C est analysée comme une conséquence de la différence des coefficients de dilatation du chrome et du substrat (acier inoxydable). Au cours du chauffage, la dilatation thermique engendre des déformations plastiques irréversibles qui, au refroidissement, provoquent l'apparition de contraintes de compression [69]. La diminution des contraintes pourrait également être due à l'annihilation des défauts cristallins du chrome (restauration) [36].

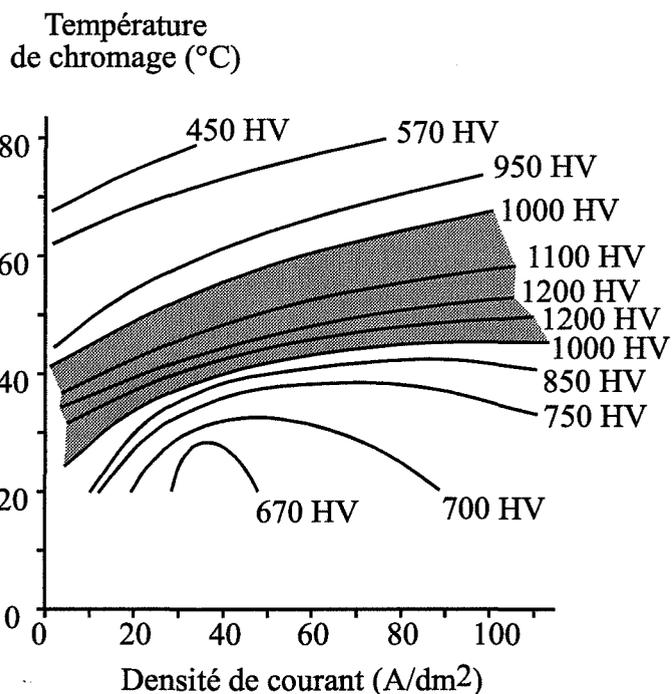


figure 27 : Courbes d'isodureté en fonction des paramètres de chromage
 $[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$; épaisseurs inconnues
 la zone grisée correspond à la plage de température et de densité
 de courant pour laquelle on obtient des dépôts brillants
 charge utilisée pour déterminer la dureté : 50 g
 - d'après [15] -

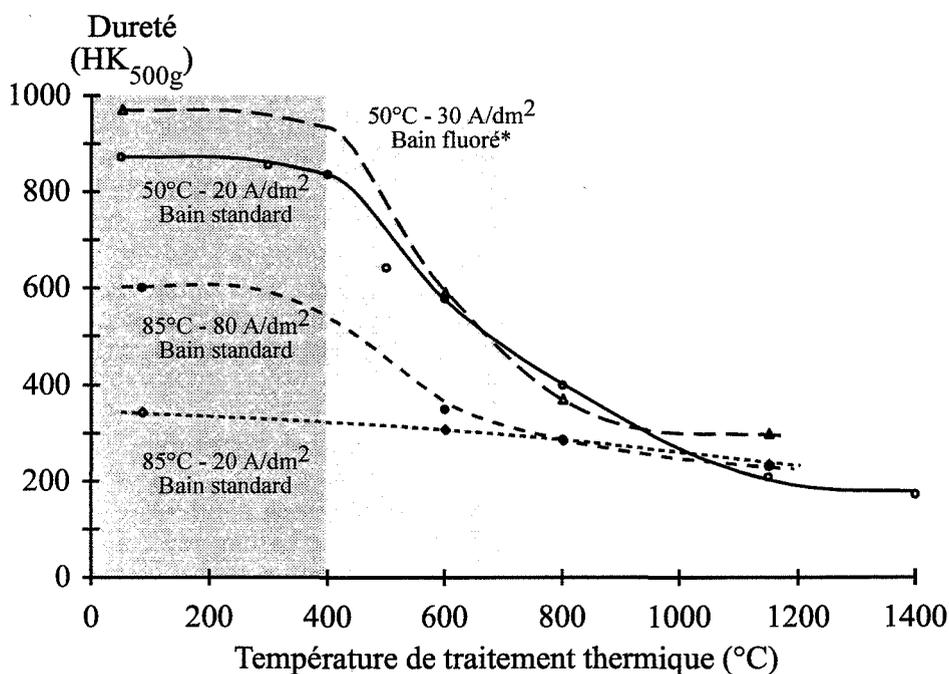


figure 28 : Influence de la température de traitement thermique sur la dureté Knoop de différents dépôts de chrome
 épaisseurs variant de 75 à 250 μm
 Temps de traitement thermique : 1 heure
 * Bain fluoré : $[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{F}] = 6 \text{ g/l}$
 - d'après [44] -

On le voit, de nombreux processus sont évoqués pour expliquer l'apparition des contraintes dans les dépôts de chrome (hydrogène, hydrure, joint de grains). Aucune étude systématique de l'influence des paramètres de chromage sur les contraintes n'a été effectuée, la majorité des travaux entrepris sur ce sujet concerne des dépôts dont la dureté est élevée. Les applications industrielles du chromage se situant dans le domaine de l'anti-usure, les différentes recherches ont donc porté naturellement sur les revêtements les plus durs. Le prochain paragraphe se propose de résumer les connaissances acquises sur la dureté des dépôts de chrome.

b) Dureté

La dureté est l'une des caractéristiques principales des dépôts de chrome, et a valu à la technique de dépôt électrolytique de chrome la dénomination de "chromage dur".

- Influence des paramètres de chromage

La dépendance de la dureté vis-à-vis des paramètres de chromage a été étudiée très tôt (1937 [2]). À la suite des nombreuses recherches effectuées, des graphes tels que celui présenté sur la figure 27 ont pu être établis, présentant les variations des courbes d'isodureté avec la température de chromage et la densité de courant [15]. La dureté maximale (de l'ordre de 1200 HV) est atteinte pour des températures comprises entre 30 et 55°C et des densité de courant correspondantes de 5 à 110 A/dm². La plage beaucoup plus réduite de température illustre le fait que ce paramètre influence plus la dureté que la densité de courant. Ainsi, en travaillant à température constante, par exemple à 50°C, on peut faire varier la dureté des dépôts de 950 à 1200 HV. Par contre, si on travaille à densité de courant constante, la dureté évolue de 450 à 1200 HV en changeant la température de chromage de 30 à 75°C [15].

- Influence d'un traitement thermique et mécanismes de durcissement

Quels que soient les paramètres de chromage, l'évolution de la dureté avec la température de traitement thermique peut être décomposée en trois parties (figure 28). On peut remarquer que la figure 28 illustre également l'influence du type de bain, de la température et de la densité de courant sur la dureté des dépôts bruts de chromage et que les évolutions de la dureté avec ces paramètres sont conformes à ce que nous avons présenté dans le paragraphe précédent.

Entre la température ambiante et 400°C, la dureté diminue faiblement. À l'inverse, dans cette plage de températures, la teneur en hydrogène décroît fortement comme on peut le constater sur la figure 23. Aucune corrélation ne peut donc être établie entre la dureté et l'hydrogène occlus comme cela avait pu être suggéré avant la parution de ces résultats [15, 44].

Entre 400°C et 700°C, on constate une chute de la dureté, associée à la présence d'oxydes de chrome ou à la recristallisation du chrome. En ce qui concerne les oxydes, des travaux ont montré que la teneur en oxygène influençait la dureté des dépôts bruts de chromage [44]. Aucune relation précise n'a été établie entre ces deux propriétés, mais il apparaît que les dépôts contenant plus de 0,12% en masse d'oxygène ont la dureté la plus grande (de 650 à 1000 HV). Il a été supposé que la présence d'oxydes empêchait le déplacement relatif des plans de glissement d'où une dureté élevée. Au cours d'un traitement thermique, lorsque la température est suffisamment élevée, les oxydes coalescent et la dureté des dépôts de chrome diminue [44]. Cette interprétation n'a cependant jamais été corroborée par d'autres études.

Plus sûrement, la restauration (entre 400 et 700°C) joue un rôle essentiel dans la diminution de la dureté. Des déterminations du module d'Young d'un dépôt de chrome ont été effectuées par mesure de la fréquence de résonance d'une lame d'acier chromé sollicitée en

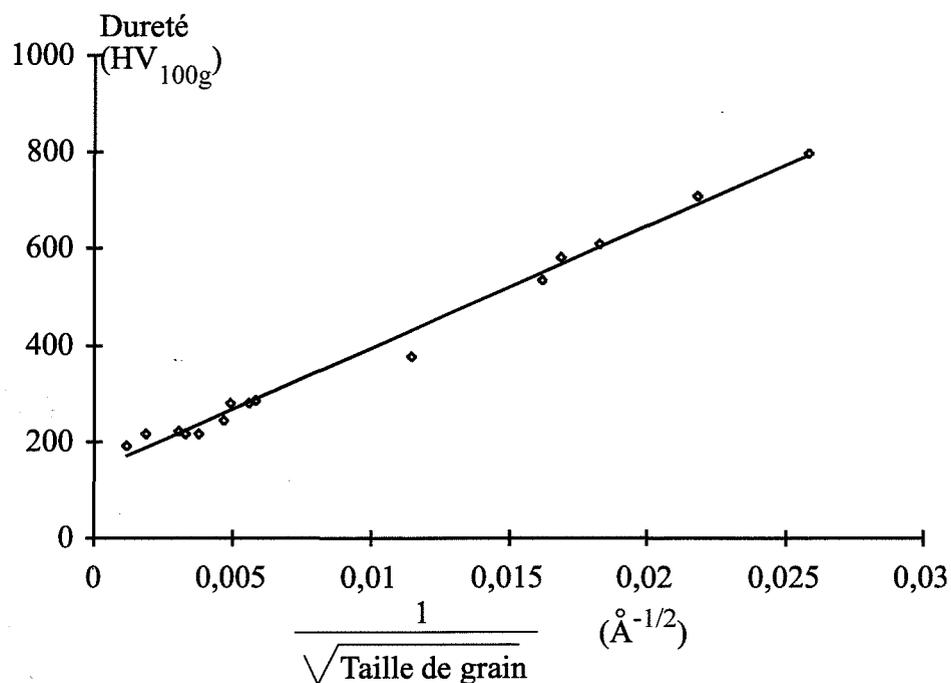


figure 29 : Relation entre la taille de grain et la dureté du chrome électrolytique

$[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$; Température : 45°C

$D_c = 20 \text{ A/dm}^2$; épaisseur inconnue

Les mesures de la taille de grains et de la dureté ont été effectuées sur des dépôts traités thermiquement de 200 à 1050°C pendant 1 heure.

- d'après [73, 74] -

flexion [72]. A 400°C et 500°C, une diminution du module d'Young est mise en évidence témoignant de la restauration structurale du dépôt.

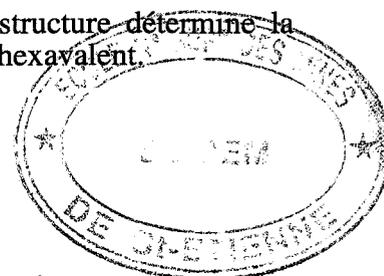
La dernière partie des courbes dureté / température de traitement thermique (figure 28) correspond aux températures supérieures à 700°C. La dureté atteint un palier, situé aux environs de 200 HV, quels que soient les paramètres de chromage. A 800°C, la recristallisation du chrome a été mise en évidence après un traitement d'une durée de deux heures [36]. Une étude (MET) a également montré que la taille de grain augmente de 350 à 800 nm entre 600 et 700°C. A 1000°C, les grains peuvent être observés par microscopie optique, leur taille moyenne est de 2000 nm [73]. Cette étude a permis d'établir une relation de type Hall et Petch entre la dureté et la taille de grain mesurée par diffraction des rayons X, par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique [74]. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons traités thermiquement, une heure, entre 200 et 1050°C. Les résultats, présentés sur la figure 29, montrent clairement une relation linéaire entre l'inverse de la racine carrée de la taille de grain et la dureté : l'analyse de cette figure nous a permis d'établir la relation suivante (non précisée par les auteurs dans leurs articles) :

$$HV = 125 + 25581 D^{-0.5}$$

(coefficient de corrélation égale à 99%)

avec HV la dureté Vickers du dépôt et D la taille de grains (Å).

Ce dernier résultat met clairement en évidence que la microstructure détermine la dureté des dépôts de chrome élaborés à partir d'une solution de chrome hexavalent.



14 CONCLUSION DU CHAPITRE 1

La synthèse des recherches effectuées sur la réalisation, la microstructure et les propriétés des dépôts de chrome a dégagé plusieurs points. En premier lieu, les paramètres du chromage ont une influence considérable sur les caractéristiques chimiques, morphologiques et mécaniques des dépôts. Pour un bain donné, il est possible de modifier radicalement les propriétés du revêtement obtenu en changeant la densité de courant ou la température de chromage. L'étude des résultats de la bibliographie a montré que la température du bain a une plus grande influence sur les propriétés des dépôts que la densité de courant.

C'est pourquoi, nous avons choisi la température de chromage comme "outil" afin de faire varier, dans une large gamme, les caractéristiques des dépôts de chrome.

Deuxièmement, il est apparu que, si on connaît bien les relations entre les paramètres de chromage et les propriétés mécaniques des revêtements, on dispose de peu d'informations sur les liens qui existent entre la mise en oeuvre et la microstructure des dépôts de chrome. Pourtant, la partie de ce chapitre consacrée à l'électrocristallisation a montré que la structure des revêtements électrolytiques variait fortement avec les conditions de l'électrolyse. Ainsi, les contradictions relevées entre les conclusions des études menées sur la germination et la croissance des dépôts de chrome peuvent être expliquées par le fait que les expériences n'ont pas été faites sur des revêtements réalisés dans les mêmes conditions de température et de densité de courant.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de l'influence de la température de chromage sur la microstructure des dépôts. La genèse de cette microstructure a fait également l'objet de notre attention. Pour cela, nous avons réalisé des dépôts de chrome d'épaisseur variable afin d'observer les premiers stades de croissance du dépôt. On verra que la grande évolution de la microstructure pourrait être provoquée par des changements de mécanismes mis en oeuvre au cours de l'électrocristallisation.

Enfin, comme le montre le paragraphe précédent, des corrélations existent entre la microstructure et la dureté d'un dépôt de chrome élaboré dans des conditions spécifiques (bain standard, 45°C, 20 A/dm²). On peut se demander si de telles relations sont encore valables si on modifie les paramètres de chromage ?

La fissuration et les contraintes résiduelles, caractéristiques néfastes pour la tenue à la corrosion et à la fatigue des pièces chromées, restent encore inexpliquées à ce jour. On peut se demander s'il existe également des corrélations entre ces deux propriétés et la microstructure ?

Les propriétés chimiques, morphologiques et mécaniques des différents dépôts ont donc été caractérisées en fonction de la température de chromage. L'analyse des corrélations qui existent entre la microstructure et les propriétés mécaniques nous permettra de formuler quelques hypothèses quant aux mécanismes responsables de la genèse de ces propriétés.

Chapitre 2

Croissance et microstructure des dépôts

Dans le premier chapitre, on a pu constater que l'on ne dispose que de peu d'éléments sur l'évolution de l'électrocristallisation (et de la microstructure qui en résulte) avec les paramètres du bain. Le but de l'étude présentée dans le chapitre 2 est de caractériser les influences de la température de chromage, de l'épaisseur déposée et de la nature du substrat sur la croissance des dépôts et sur la microstructure des revêtements.

Au cours de cette étude, plusieurs travaux ont été menés en parallèle afin d'apporter des informations complémentaires qui permettent de mieux appréhender les processus de dépôt. Tout d'abord, l'observation de coupes micrographiques perpendiculaires à la surface du substrat montre les évolutions du nombre et de la morphologie des fissures. L'analyse des coupes après attaque métallographique et la détermination de la texture du chrome à différents stades de croissance mettent en évidence de grandes modifications de l'électrocristallisation avec les trois paramètres étudiés. Ces changements sont corroborés par l'observation de la surface libre de revêtements d'épaisseur croissante. Les modifications du mode de croissance s'accompagnent d'une forte évolution d'une caractéristique microstructurale, la taille des domaines cohérents de diffraction.

Avant d'examiner les résultats, nous présentons les principales méthodes de caractérisation utilisées.

21 MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

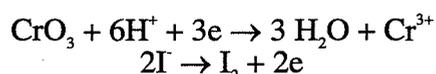
211 Paramètres du chromage

a) Bain de chromage

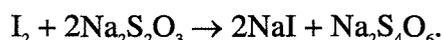
La majorité des dépôts a été réalisée à partir d'une solution aqueuse de chrome hexavalent composée de **250 g/l d'acide chromique** et de **2,5 g/l d'ions sulfates SO_4^{2-}** (ajoutés sous forme d'acide sulfurique). La solution est directement préparée dans un récipient cylindrique en PTFE, d'une contenance de 5 litres, (ce matériau a été choisi pour sa grande stabilité chimique et pour sa bonne tenue aux températures inférieures à 260°C [75]).

Les concentrations en acide chromique, en sulfate et en chrome trivalent ont été régulièrement contrôlées (environ tous les 150 Ah) par les méthodes de dosage classiques [76] brièvement décrites ci après.

Le dosage de l'acide chromique s'effectue à partir d'une solution diluée (2 ‰) du bain, en milieu acide (HCl - 1,2 N) à laquelle on ajoute de l'ammonium hydrogéné-difluorure (NH_4HF_2) pour complexer le fer. On ajoute à cette solution 10% d'iodure de potassium (KI - 0,1 N) afin de former de l'iode selon les réactions d'oxydo-réduction :

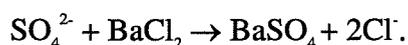


On dose alors l'iode formé, à l'aide du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,1N) :



Quelques gouttes d'amidon ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n permettent, en formant un complexe de couleur bleue avec l'iode, de mieux visualiser le virage de la solution qui devient translucide lorsque tout l'iode est consommé.

Le dosage du sulfate s'effectue en milieu acide (HCl - 1N). En ajoutant du chlorure de baryum (BaCl_2), on forme le précipité de sulfate de baryum :



Après décantation et centrifugation, la mesure du volume du précipité obtenu permet de déterminer la concentration en sulfate.

Les concentrations en acide chromique et en acide sulfurique sont ajustées lorsqu'elles varient de plus de 10% par rapport aux valeurs optimales. L'électrolyte est cependant renouvelé tous les 300 Ah quelles que soient les teneurs en acides mesurées.

b) Température - densité de courant - épaisseurs de dépôt

Les températures de chromage varient de **25 à 75°C**. Au cours des différentes caractérisations entreprises, il est apparu que cinq températures étaient représentatives de l'ensemble des températures étudiées. C'est pourquoi, il a été possible de réduire notre plan d'expérience en effectuant l'essentiel des caractérisations sur des échantillons chromés à **30, 40, 50, 60 et 75°C**.

Le bain est chauffé grâce à une résistance protégée par un tube en silice. La puissance dissipée est contrôlée par un régulateur de température relié à un thermocouple. Afin d'assurer

élément	Cr	Ni	Si	Mn	Co	Mo	Cu	P	S	C	Fe
XC48	<0,05	<0,05	0,2	0,53	<0,05	<0,05	0,06	0,016	0,014	0,5	reste

formes réalisées : a) et b)

élément	Mn	Fe	Ni	Al	Pb	Sn	Zn	Cu
cuivre	<0,001	<0,003	0,0045	<0,005	<0,005	<0,025	<0,0010	99,5

forme réalisée : a)

élément	Mn	Fe	Ni	Al	Pb	Sn	Zn	Cu
laiton	<0,001	0,011	0,0044	<0,005	0,007	<0,025	35,4	64,0

forme réalisée : c)

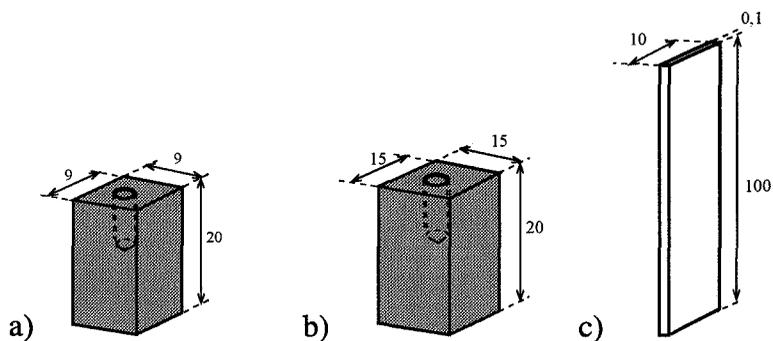


figure 30 : Composition et formes des différents substrats utilisés

Les concentrations sont exprimées en pourcentages massiques

l'homogénéisation de la température du bain, la solution est constamment agitée à l'aide d'un barreau magnétique. Ce dispositif permet de maintenir la température désirée à $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

La densité de courant est fixée à 40 A/dm^2 , quelle que soit la température de chromage. Le dispositif d'anodage est constitué de quatre barreaux en plomb antimonié soudés aux coins d'un portique carré en cuivre, au centre duquel est placée la pièce à chromer.

L'épaisseur d'un dépôt est déterminée par calcul, à partir de la différence des masses de l'échantillon avant et après chromage. La géométrie des échantillons est telle que des surépaisseurs de chrome se déposent au niveau des arêtes du parallélépipède (augmentation de la densité de courant locale). Les épaisseurs données dans la suite du texte correspondent donc à des épaisseurs moyennes.

Les temps de chromage sont adaptés afin d'obtenir des épaisseurs moyennes variant de $0,125$ à $75 \mu\text{m}$.

c) *Substrats et préparation de surface*

Trois types de substrat sont utilisés : un acier de nuance **XC48**, du **cuivre** et du **laiton**, métaux dont les compositions sont présentées sur la figure 30.

L'acier a été choisi car la majorité des pièces chromées industriellement est réalisée avec ce type d'alliage. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes rectangles de dimensions $9 \times 9 \times 20 \text{ mm}^3$ (surface à chromer égale à $8,82 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^2$).

Une mauvaise préparation de surface peut engendrer des porosités, des nodules, etc. [77]. Pour éviter que de tels défauts apparaissent, la préparation de surface est particulièrement soignée. Elle comprend plusieurs étapes.

Une des faces de l'échantillon est polie, sur une machine de polissage automatique afin de garantir une bonne reproductibilité des états de surface (rugosité moyenne $R_a < 0,01 \mu\text{m}$). C'est cette face chromée qui est caractérisée par diffraction des rayons X. Les autres faces sont polies manuellement jusqu'au papier de carbure de silicium de grade 1000. Les échantillons sont ensuite dégraissés au dichlorométhane, rincés à l'eau et séchés à l'alcool. Enfin, une attaque anodique est effectuée dans le bain de chromage, pendant une minute à 50 A/dm^2 . Les échantillons sont immédiatement chromés après cette dernière étape.

Signalons que des éprouvettes en acier de géométrie légèrement différente ($15 \times 15 \times 20 \text{ mm}^3$ - surface à chromer égale à $16,5 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^2$) sont chromées spécialement pour la caractérisation chimique par spectroscopie à décharge lumineuse (cf. chapitre 3). La préparation de surface est identique à celle décrite ci-dessus.

Du fait de la profondeur de pénétration des rayons X (cf. §212b), il est impossible de distinguer les pics de diffraction du chrome et du fer α lorsque les épaisseurs de dépôts sont faibles. En conséquence, pour l'étude par diffraction des rayons X, des revêtements d'épaisseurs comprises entre $0,125$ et $8 \mu\text{m}$, nous avons choisi le cuivre comme substrat (dimensions des éprouvettes : $9 \times 9 \times 20 \text{ mm}^3$) les pics de diffraction de ce matériau de structure cubique à faces centrées étant bien séparés de ceux du chrome.

La préparation de surface des échantillons en cuivre est la suivante : polissage (cf. alinéa précédent), dégraissage au dichlorométhane, rinçage à l'eau, nettoyage au méthanol, rinçage, attaque dans une solution aqueuse d'acide nitrique ($20\% \text{ HNO}_3$) pendant une minute, rinçage et séchage. Avant chromage, l'éprouvette est plongée dans le bain pendant une minute pour que la pièce soit à la température désirée.

Afin de comparer les résultats de la détermination des contraintes résiduelles obtenus par diffraction des rayons X et par une méthode mécanique (cf. chapitre 3), des dépôts de

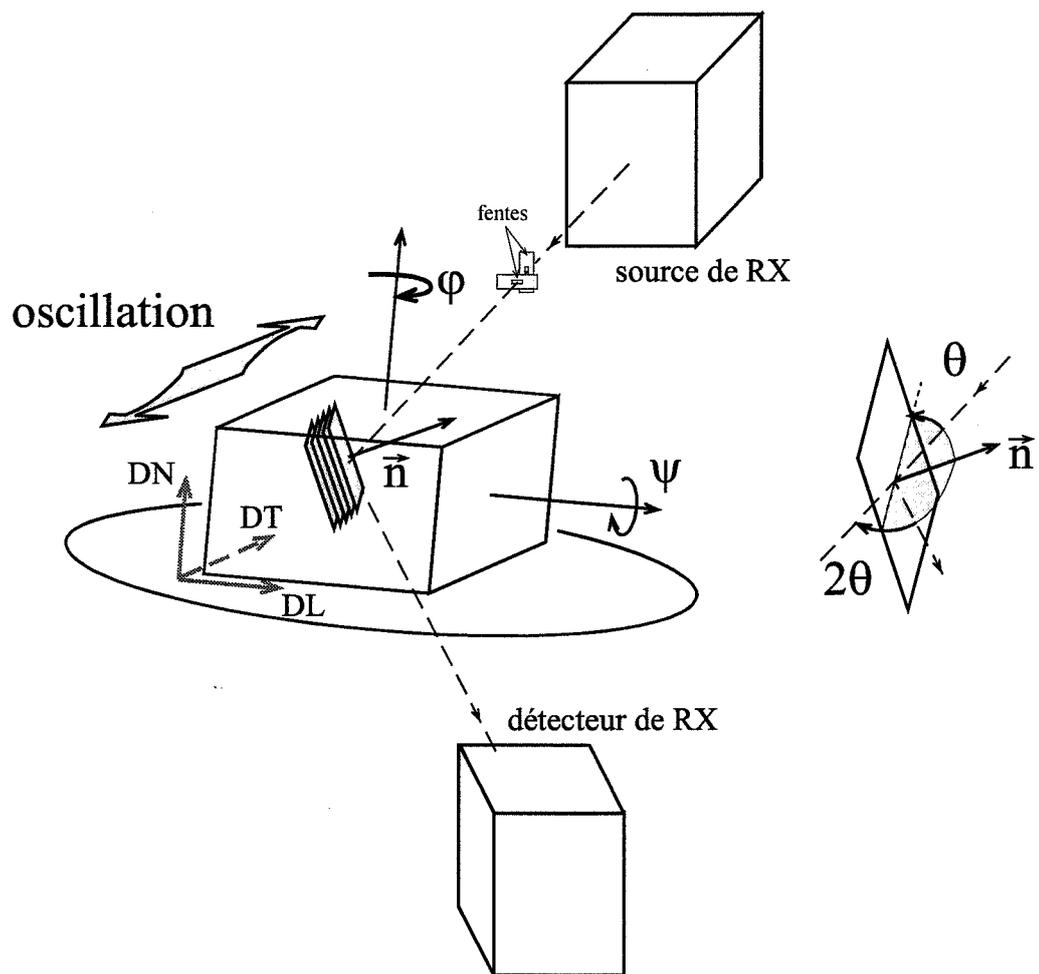


figure 31 : Schéma du dispositif de diffraction employé au cours de cette étude.

chrome ont été effectués sur des lames de laiton ($100 \times 10 \times 0,1 \text{ mm}^3$ - surface à chromer égale à $0,1 \text{ dm}^2$). La méthode de préparation de ces lames sera décrite dans le chapitre 3.

212 Caractérisation de la structure des dépôts

a) Observations métallographiques - quantification de la fissuration

Ces analyses ont été effectuées sur des dépôts de chrome d'épaisseur moyenne $75 \mu\text{m}$, réalisés sur des substrats en acier et en cuivre.

Afin d'observer la microstructure, des coupes micrographiques sont réalisées perpendiculairement à la surface du substrat. Après polissage de ces coupes, les échantillons sont attaqués par un réactif de Murakami modifié dont la composition est [78] :

100 g/l $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 8 g/l NaOH, eau.

Ce réactif permet de révéler la structure des dépôts que l'on observe ensuite au microscope électronique à balayage (MEB).

Les temps d'attaque varient de 15 à 85 minutes. Ils doivent être adaptés à chaque dépôt tant la résistance chimique du chrome diffère d'un échantillon à l'autre. Les fissures des dépôts sont des zones de confinement du réactif, c'est pourquoi, lorsque la structure du chrome apparaît, il est important d'effectuer un rinçage abondant de l'échantillon (5 minutes), si l'on ne veut pas voir la surface du chrome détruite par une attaque ultérieure.

La fissuration est caractérisée sur des coupes micrographiques de dépôts non attaqués par microscopie optique. Sur des photos (grandissement $\times 1000$), une ligne de longueur L est tracée parallèlement à la surface du substrat, à mi-épaisseur du dépôt, afin de s'affranchir des effets de surface (cf. §122c). On compte ensuite le nombre n de fissures interceptées par cette ligne. En faisant le rapport n/L , on détermine une fraction linéique de fissures.

b) Caractérisation de la structure cristallographique

Les mesures effectuées par diffraction des rayons X ont été faites grâce à un banc de diffraction composé d'un goniomètre Phillips couplé à un dispositif conçu à l'Ecole des Mines de Saint Etienne : le Dosophatex[®] [79]. Ce système autorise des mouvements de l'échantillon dans les trois directions de l'espace (figure 31) avec des amplitudes définies par les limites suivantes :

- angle θ : de 0 à 79° ,
- angle ψ : de -84° à $+84^\circ$,
- angle φ : de 0 à 360° ,
- oscillation : $\pm 5 \text{ mm}$.

La source de rayons X est le rayonnement K_α du cobalt $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Co}) = 10,1789 \text{ nm}$. Deux fentes, placées entre la source de rayons X et l'échantillon (figure 31), permettent de focaliser le faisceau sur une surface d'environ 15 mm^2 au centre de l'échantillon. Le détecteur est de type détecteur à localisation linéaire.

La profondeur de pénétration des rayons X varie en fonction des angles θ et ψ , de la longueur d'onde du rayonnement utilisé et du matériau analysé. La fraction du signal diffracté sur le signal incident est donnée par [53] :

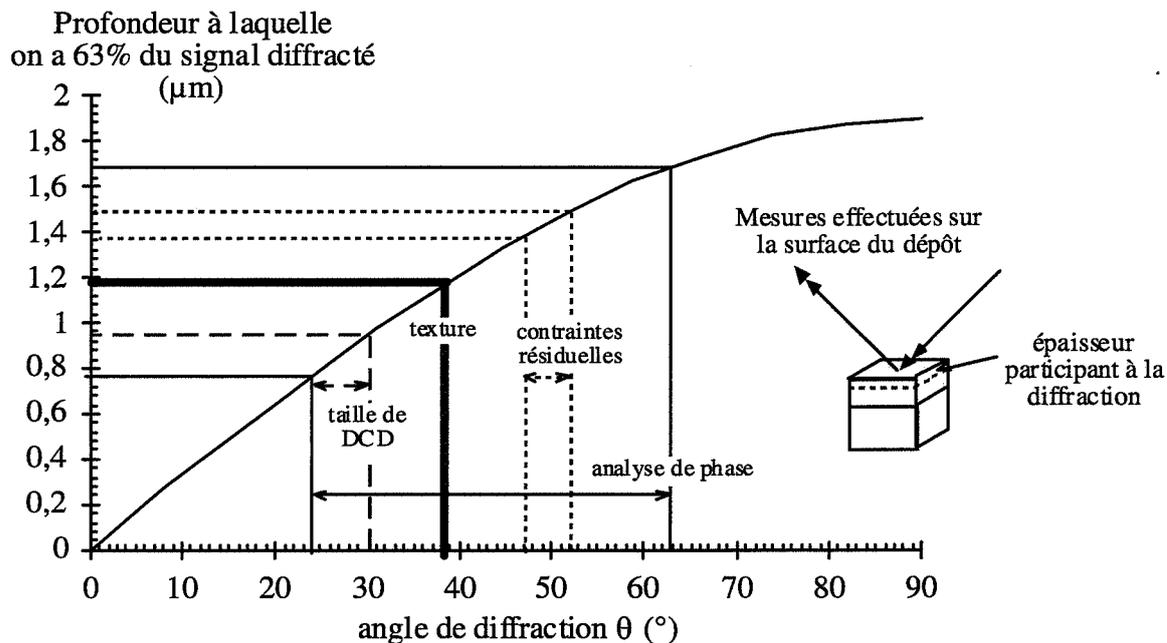


figure 32 : Profondeur de pénétration selon les différentes conditions de diffraction utilisées au cours de cette étude

La profondeur de pénétration est définie comme l'épaisseur du matériau qui participe à 63% du signal total diffracté. Les calculs sont effectués avec les données suivantes :

$$\mu_{Cr}^{\lambda_{K\alpha}(Co)} = 2625 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \psi = 0^\circ.$$

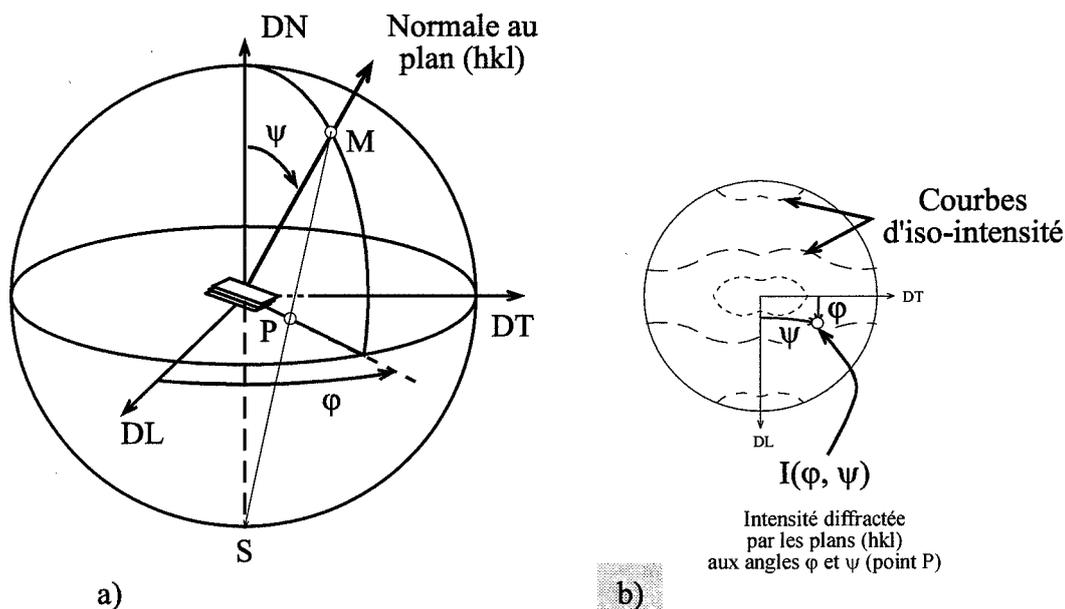


figure 33 : Principe de la projection stéréographique.

a) Construction de la projection stéréographique

L'intersection de la normale au plan (hkl) avec une sphère unitaire donne le point M. Le point P correspond à l'intersection de la droite (MS) avec le plan (DL, DT).

b) Construction de la figure de pôles

au point P, on représente l'intensité diffractée par les plans (hkl) et on trace les courbes d'iso-intensité.

- d'après [82] -

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \exp\left(-\frac{2\mu_{Me}^\lambda z}{\sin\theta \cos\psi}\right)$$

avec I l'intensité diffractée par une couche d'épaisseur z (cm), I_0 l'intensité du faisceau incident, θ et ψ les angles définis sur la figure 31 et μ_{Me}^λ (cm^{-1}) le coefficient d'absorption linéaire du métal Me à la longueur d'onde λ .

Dans le cas du chrome avec le rayonnement K_α du cobalt, $\mu_{Cr}^{\lambda_{K\alpha}(\text{Co})} = 2625 \text{ cm}^{-1}$ [53].

On caractérise la profondeur de pénétration par l'épaisseur du matériau pour laquelle le rapport I/I_0 est égal à 63%. Les calculs, effectués pour $\psi=0^\circ$, conduisent à la courbe représentées sur la figure 32. La profondeur de pénétration n'excède jamais $2 \mu\text{m}$ quelles que soient les conditions de diffraction employées (analyse de phase, contraintes résiduelles, texture ou détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction). On s'attend donc à ce que le substrat participe à la diffraction lorsque les épaisseurs déposées sont inférieures à cette valeur, d'où le choix du cuivre (cf. remarque précédente).

- Texture macroscopique

La texture macroscopique peut être déterminée à partir des figures de pôles de plans (hkl). Les figures de pôles (cf. figure 33-a) représentent la projection stéréographique (point P) de l'intersection (point M) des normales aux plans (hkl) avec une sphère unitaire, sur une surface liée au repère macroscopique (DL, DT, DN) défini sur la figure 31 [80, 81]. Cette méthode permet de déterminer statistiquement les orientations cristallographiques privilégiées dans un volume de matière représentatif de l'ensemble de l'échantillon (quelques mm^3) [82]. Il s'agit donc d'une texture macroscopique que l'on détermine. La microtexture (orientation de chaque grain du matériau) est accessible via d'autres méthodes d'investigation telles que l'EBSD ou le MET qui analysent un volume de matériau beaucoup plus faible (quelques μm^3) [82].

Afin de déterminer les figures de pôle des dépôts, on mesure les intensités I diffractées par les plans (hkl) en faisant varier les angles ψ et φ . Ces données sont ensuite traitées afin de déterminer les courbes d'iso-intensité (cf. figure 33-b) et reportées sur la projection stéréographique tracée dans le plan (DL, DT). Au cours de ce traitement, les données sont corrigées des effets de défocalisation, c'est-à-dire de la diminution de l'intensité du signal diffracté engendrée lorsque l'angle ψ augmente ($\psi > 80^\circ$).

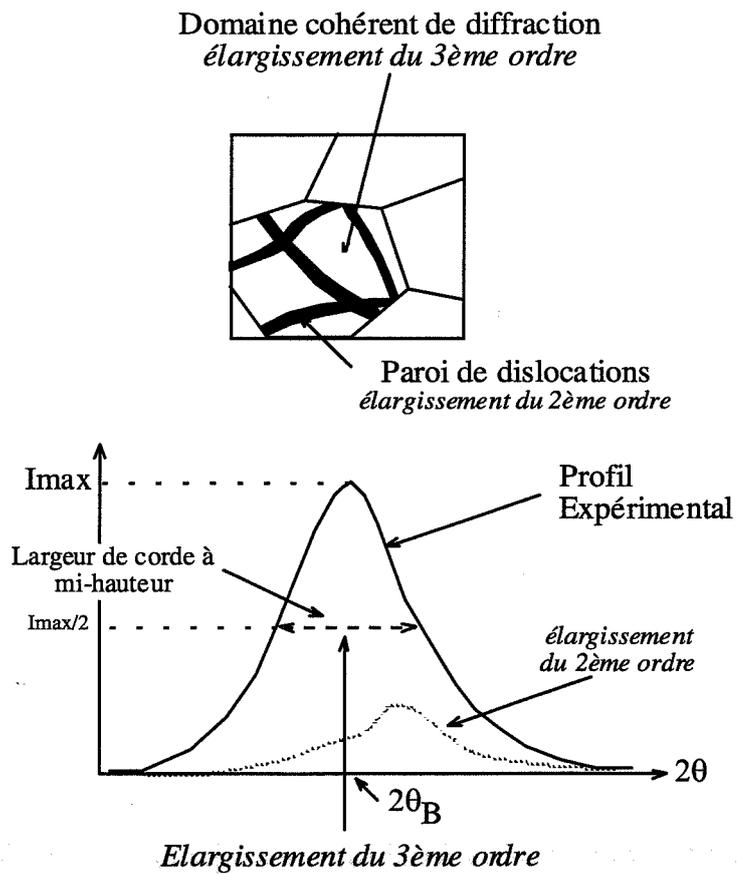
Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- angle θ : $38,32^\circ$ (plans {200}),
- angle ψ : de 0 à $82,8^\circ$ par pas de $3,6^\circ$,
- angle φ : de 0 à 360° par pas de $3,6^\circ$,
- pas d'oscillation,
- temps d'acquisition : 3 s.

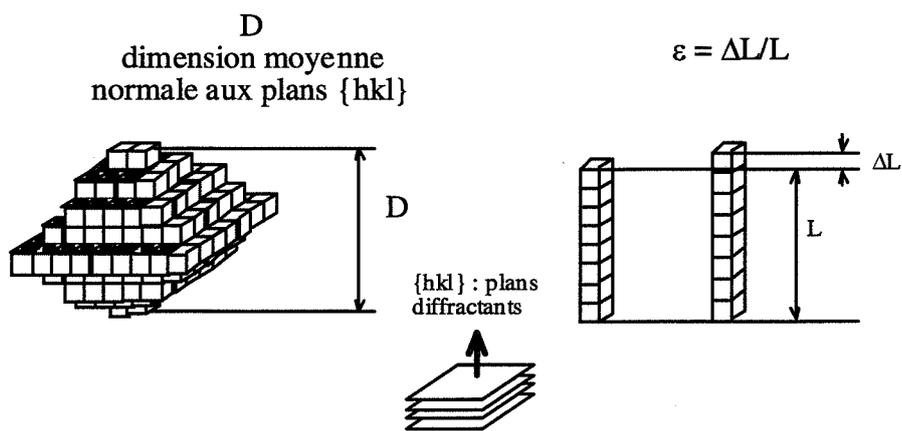
Les mesures sont effectuées sur la surface libre du dépôt. La profondeur de pénétration maximale est d'environ $1,2 \mu\text{m}$ (cf. figure 32).

- Taille des domaines cohérents de diffraction et microdéformations

Comme on l'a vu dans le premier chapitre, la taille de grains des dépôts de chrome est très faible (de 10 à 300 nm), de sorte qu'il est impossible de les observer par les techniques habituelles utilisées en métallographie (microscopie optique et MEB). C'est pourquoi, nous avons utilisé la diffraction des rayons X afin de caractériser une propriété microstructurale du matériau : la taille des domaines cohérents de diffraction (DCD).



- 1) Taille des domaines cohérents 2) Microdéformations



**figure 34 : Représentation schématique des domaines cohérents de diffraction -
Influence de la taille de ces domaines et des microdéformations
sur la forme du pic
- d'après [54] -**

Chaque grain d'un matériau est constitué de zones cristallographiquement parfaites, séparées par des défauts tels que des parois de dislocation ou des sous joints (cf. figure 34) [53, 54]. Ce sont ces zones que l'on appelle domaines cohérents de diffraction (DCD) ou cristallites.

Lorsqu'elle est inférieure à 1 μm , la taille D des DCD influence la largeur de corde à mi-hauteur b du pic de diffraction. En première approximation, la formule de Scherrer permet de calculer D à partir de la mesure de b [83] :

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{b \times \cos \theta_B}$$

avec D la taille des DCD (nm), λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm), b la largeur de corde à mi-hauteur de la raie considérée et θ_B l'angle de Bragg ($^\circ$).

Cependant, la forme et l'aire des pics de diffraction dépendent de plusieurs facteurs dont l'influence respective peut être caractérisée par l'étude de la largeur des profils. Les facteurs principaux sont [54] :

- le dispositif expérimental (taille du faisceau, forme des fentes du détecteur, etc...),
- les hétérogénéités de composition chimique du matériau et les différences de déformation entre les DCD, ces phénomènes conduisent à un élargissement dit du 2^{ème} ordre (figure 34),
- la taille D des DCD et leur déformation élastique (microdéformations) pour lesquelles on parle d'élargissement du 3^{ème} ordre (cf. figure 34).

Pour des matériaux homogènes et à très petits cristallites, l'élargissement du 2^{ème} ordre est négligeable par rapport à celui du 3^{ème} ordre [54].

L'élargissement instrumental est éliminé par déconvolution à partir des pics de diffraction d'un échantillon dont la taille de grain est suffisamment grande pour ne pas induire un élargissement du 2^{ème} ou du 3^{ème} ordre. Les contributions de la taille et de la déformation des DCD peuvent être séparées par différentes méthodes analytiques.

La méthode de Warren-Averbach [53, 54] consiste à modéliser chaque DCD comme un ensemble de colonnes de longueur L perpendiculaires au plan diffractant (hkl). La taille des DCD est égale à la longueur moyenne des colonnes (cf. figure 34). La déformation du cristallite correspond à la déformation de ces colonnes : $\varepsilon = \Delta L/L$ (exprimée en m/m).

Les pics de diffraction d'ordres successifs d'une même famille de plan {hkl} sont interpolés par des intégrales de Fourier. La partie réelle des coefficients de Fourier permet de calculer D et ε . Cette méthode est cependant limitée car il est rarement possible pour les métaux cubiques d'obtenir plus de deux ordres de diffraction. C'est pourquoi d'autres méthodes ont été développées afin de déterminer la taille des DCD et les microdéformations à partir de l'analyse d'un seul pic de diffraction. C'est l'une de ces méthodes, **la méthode de la largeur intégrale sur un seul pic de diffraction** [84, 85], qui a été utilisée au cours de cette étude.

La largeur intégrale est définie par [85] :

$$\beta = \frac{\int_{\text{pic}} I(s) ds}{I_{\max}} = \frac{\text{Aire du pic}}{I_{\max}}$$

avec β la largeur intégrale $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, où λ est la longueur d'onde des rayons X (nm), θ est l'angle d'incidence ($^\circ$), I_{\max} est l'intensité maximale pour le pic considéré (figure 34).

La méthode consiste à décomposer le profil des raies de diffraction mesuré en deux composantes. L'une est décrite par une fonction de Cauchy et correspond à la partie du profil uniquement influencée par la taille des DCD. L'autre composante est modélisée par une fonction de Gauss et correspond au pic dont l'élargissement est dû aux microdéformations.

Pour cela, f , g et h étant des fonctions de Voigt [86], le profil mesuré h est supposé être le produit de convolution du profil de référence g (élargi uniquement par les effets instrumentaux) et d'un profil f élargi uniquement par les effets structuraux (DCD et microdéformations) : $h = g * f$. De même, on a pour les fonctions cauchiennes (indice C) et gaussiennes (indice G) recherchées :

$$h_c = g_c * f_c \text{ et } h_g = g_g * f_g.$$

De ce fait, les largeurs intégrales des différents profils sont telles que [84] :

$$\beta_c^f = \beta_c^h - \beta_c^g \quad \text{et} \quad (\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2$$

avec β_c^i et β_G^i : les largeurs intégrales des parties cauchiennes et gaussiennes de la fonction i respectivement.

Après avoir déterminé les composantes gaussienne et cauchienne des profils h et g , on calcule la taille moyenne D des cristallites et les microdéformations ε à partir des relations suivantes [84] :

$$D = \frac{\lambda}{\beta_c^f \times \cos \theta_B} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{\beta_G^f}{4 \times \tan \theta_B}$$

avec β_c^f et β_G^f : respectivement les largeurs intégrales des parties cauchiennes et gaussiennes de la fonction f , λ est la longueur d'onde du rayonnement et θ_B l'angle de Bragg.

Pour notre part, les analyses ont été réalisées sur les plans {110} qui ont un facteur de multiplicité élevé et donc des intensités de diffraction élevées (cf. figure 2). Les conditions de diffraction sont les suivantes :

- θ : de 24 à 30° par pas de 3,6°,
- φ : de 0 à 360° par pas de 3,6°,
- ψ : de 0 à 61,2° par pas de 3,6°,
- temps d'acquisition : 180 s.

La profondeur de pénétration varie de 0,75 à 0,95 μm (figure 32).

Pour déterminer la taille des DCD et les microdéformations, les pics {110} obtenus sont analysés par un logiciel, conçu à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui utilise la méthode de la largeur intégrale sur un seul pic de diffraction. Le pic de diffraction {110} d'un chrome pur, traité thermiquement à 800°C pendant 2h sous argon puis attaqué 10 minutes à l'acide chlorhydrique, sert de profil de référence.

Nous allons maintenant présenter les principaux résultats concernant la microstructure des dépôts. Ce paragraphe est scindé en deux sous-parties :

- *la première traite de l'aspect des dépôts et de la morphologie des fissures, tels qu'on peut les observer sur des coupes micrographiques de revêtements bruts de chromage.*
- *la deuxième sous-partie s'intéresse à la microstructure des dépôts telle qu'elle apparaît après attaque chimique. Une première série de conclusions sera tirée quant à la croissance des dépôts.*
- *ces conclusions seront enrichies par les résultats de l'étude de la surface des dépôts à différents stades de leur croissance.*

22 DEPOTS BRUTS DE CHROMAGE REALISES SUR DES SUBSTRATS EN ACIER DE NUANCE XC48

221 Rendements cathodiques et aspect des dépôts

L'évolution des vitesses de dépôt et des rendements cathodiques avec la température est présentée sur la figure 35. La densité de courant étant constante quelle que soit la température de chromage, ces deux grandeurs sont strictement proportionnelles.

Conformément à ce qui est rapporté dans la bibliographie (cf. §112b), le rendement cathodique (la vitesse de dépôt) diminue lorsque la température augmente : de 40% à température ambiante, on passe à 10% vers 75°C. Cependant, l'évolution du rendement avec la température de chromage n'est pas continue, contrairement à ce que laisse présager les régressions présentées dans la bibliographie [14]. En effet, on constate une modification de cette évolution vers 40°C.

Si, par analogie avec les expressions empiriques reliant la densité de courant et le rendement R_c (cf. §112b), on exprime R_c (en %) en fonction du logarithme de la température T (en °C), deux relations apparaissent :

$$\text{entre 25 et 35}^\circ\text{C} : R_c = -23 \ln T + 115 \quad (\text{coefficient de corrélation} : 99\%)$$

$$\text{entre 40 et 75}^\circ\text{C} : R_c = -17 \ln T + 88 \quad (\text{coefficient de corrélation} : 93\%)$$

Comme on le verra par la suite, à chacune de ces expressions correspond un régime de croissance. Le premier est prépondérant au dessous de 40°C, le deuxième gouverne la déposition au dessus de cette température.

A ces changements de rendement correspond une modification de l'aspect des dépôts. Les dépôts réalisés à 25, 30 et 35°C sont mats. A 50°C, ils sont brillants et deviennent très brillants à 55 et 60°C. La transition s'effectue vers 40°C, température pour laquelle les revêtements effectués n'ont pas un aspect homogène, laiteux près des arêtes, ils sont brillants au centre. Une autre modification de l'aspect des dépôts se produit à partir de 65°C. Le chrome devient de plus en plus laiteux lorsque la température de chromage augmente.

Ces deux premiers résultats montrent que l'un des régimes de croissance conduit à des dépôts mats, l'autre à des dépôts brillants ou laiteux. Pour une densité de courant de 40 A/dm², la transition entre les deux processus s'effectue vers 40°C.

222 Morphologie et fraction linéique de fissures

Dans la suite du texte, on désignera par surface libre du chrome, la surface extérieure du dépôt et, pour éviter toute ambiguïté, on parlera d'interface chrome/substrat pour désigner la frontière située entre le chrome et le substrat.

Les 5 micrographies présentées de la figure 36 à la figure 41 ont été réalisées au MEB, et correspondent à des échantillons en acier de nuance XC48, chromés à 30, 40, 50, 60 et 75°C (épaisseur moyenne : 75µm).

Lorsque la température de chromage est comprise entre 25 et 35°C, les fissures sont très rares, la fraction linéique de fissures est comprise entre 1 et 10 cm⁻¹ (cf. figure 42). Les fissures traversent toute l'épaisseur du dépôt. Elles sont

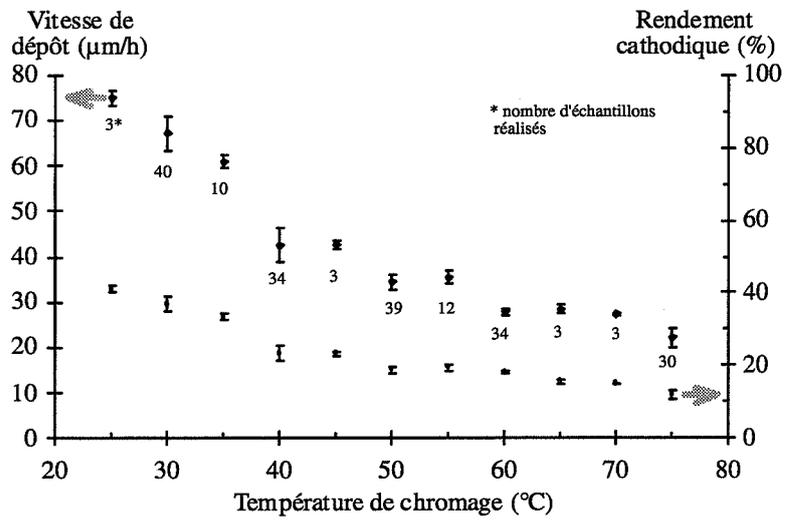


figure 35 : Influence de la température de chromage sur la vitesse de dépôt et le rendement cathodique
 substrats : acier de nuance XC48 et cuivre - densité de courant : 40 A/dm²
 (les barres d'incertitude correspondent à un intervalle de confiance de 70%)

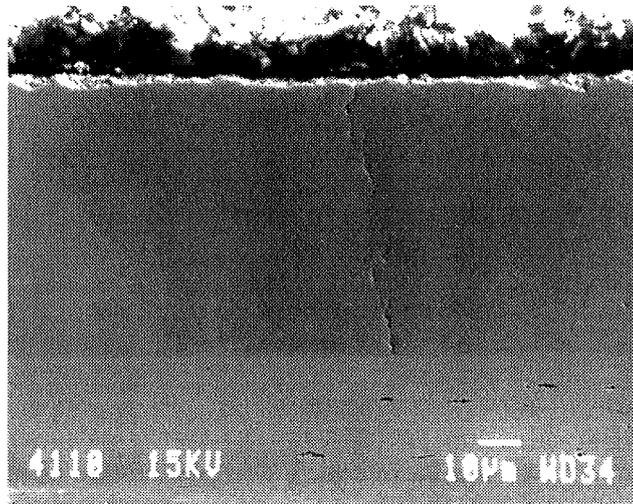


figure 36 : Coupe micrographique d'un échantillon en acier, chromé à 30°C.
 Dépôt brut de chrome observé au MEB.

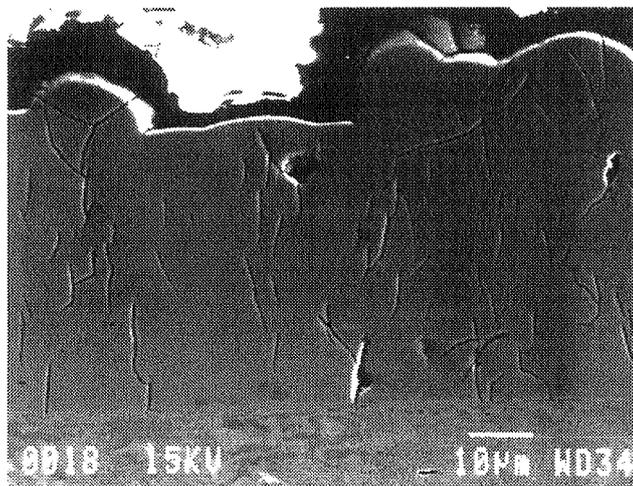


figure 37 : Coupe micrographique d'un échantillon en acier, chromé à 40°C.
 Dépôt brut de chrome observé au MEB.

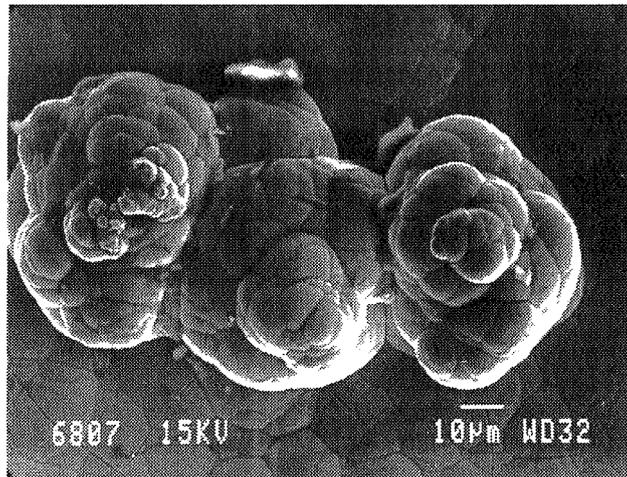


figure 38 : Surface libre d'un dépôt de chrome réalisé à 40°C.
Dépôt brut de chrome observé au MEB ; substrat : cuivre.
Les excroissances de chrome sont aussi appelées "choux fleur".

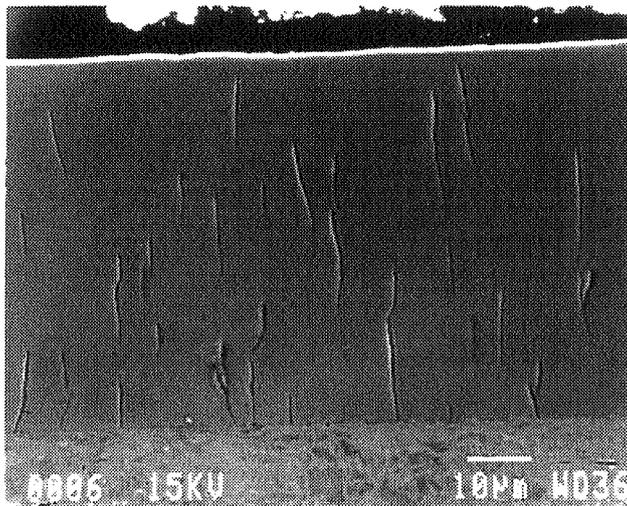


figure 39 : Coupe micrographique d'un échantillon en acier, chromé à 50°C.
Dépôt brut de chrome observé au MEB.

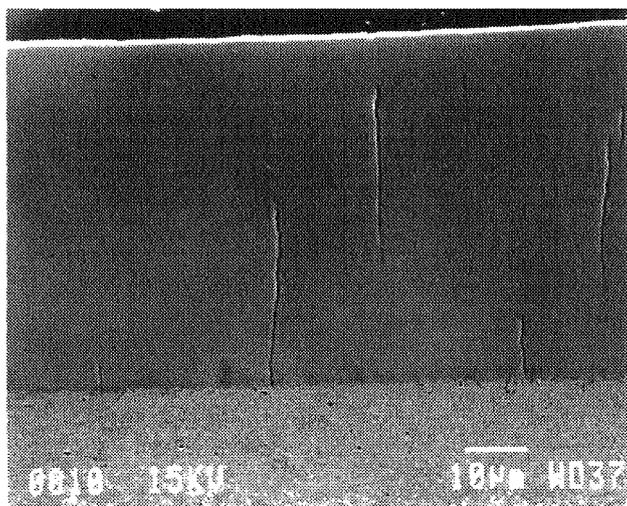


figure 40 : Coupe micrographique d'un échantillon en acier, chromé à 60°C.
Dépôt brut de chrome observé au MEB.

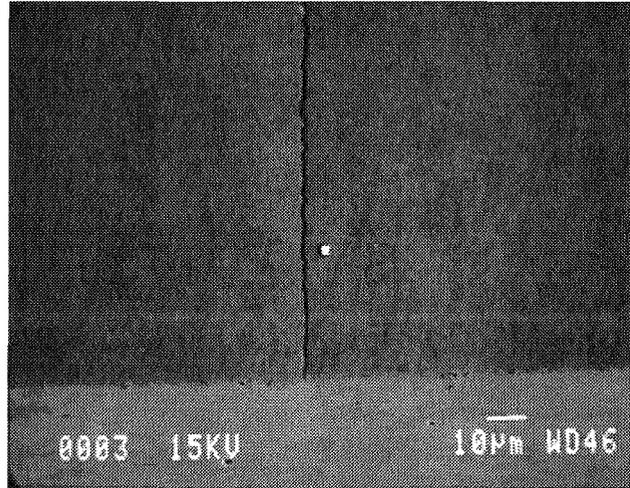


figure 41 : coupe micrographique d'un échantillon en acier, chromé à 75°C.
 Dépôt brut de chromage observé au MEB.

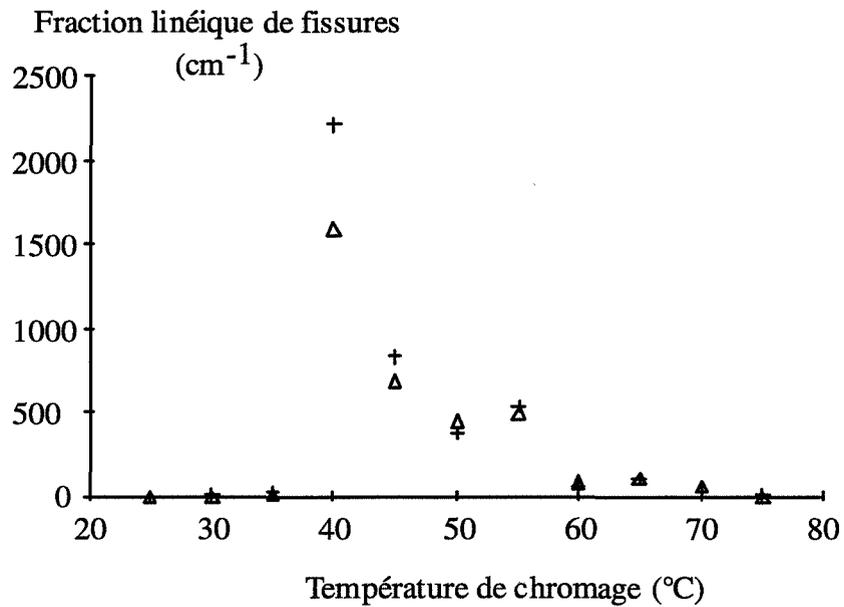


figure 42 : Fraction linéique de fissures
 deux essais ont été réalisés (symboles + et Δ)

sinueuses, mais leur direction reste globalement parallèle à la direction de croissance du dépôt. On constate, sur la figure 36 (dépôt réalisé à 30°C), que la fissure est générée sur un défaut du substrat. On note également la présence de petites porosités au sein du revêtement. La surface libre du chrome est légèrement rugueuse.

A 40°C, de très nombreuses fissures apparaissent (cf. figure 37), la fraction linéique de fissures est très élevée ($\approx 1170 \text{ cm}^{-1}$, cf. figure 42). Les fissures sont plus courtes ($\approx 8,6 \mu\text{m}$ en moyenne). Parfois, elles sont générées sur un défaut de surface du substrat et elles ne traversent plus le dépôt dans son épaisseur. Si les fissures sont en majorité parallèles à la direction de croissance, certaines, cependant, ont des directions perpendiculaires à ce réseau principal. Sur toute la surface libre du dépôt, on observe la présence de bourgeons très fissurés (cf. figure 37). Ces zones confèrent une rugosité importante à la surface libre du chrome. Localement, la croissance est plus rapide ce qui donne lieu à l'apparition des bourgeons que nous qualifierons "d'excroissance de chrome" dans la suite du texte. Les excroissances sont également visibles sur la figure 38 qui propose une vue de la surface libre du chrome. On constate que les fissures communiquent entre elles et constituent un damier comparable à du faïençage. La morphologie du dépôt change près des arêtes du parallélépipède. En effet, le nombre des fissures diminue tandis que leur longueur augmente. Leur morphologie est comparable à celle des fissures de revêtements réalisés à 30°C.

De 45 à 55°C, le nombre des fissures diminue (de 430 à 240 cm^{-1} , cf. figure 42) et leur taille moyenne augmente de 9,5 μm à 45°C à 17,6 μm à 55°C. Les fissures sont toutes parallèles à la direction de croissance du revêtement. La surface libre du chrome apparaît beaucoup moins rugueuse que pour les dépôts précédents. On ne distingue plus d'excroissance de chrome, le faïençage est par contre toujours présent sur la surface libre.

De 60°C à 70°C, le nombre des fissures diminue fortement par rapport aux précédents revêtements. Il est compris entre 33 et 45 cm^{-1} (cf. figure 42). Dès 65°C, les fissures sont à nouveau traversantes, comme c'était le cas pour des dépôts réalisés à 30°C. Bien que plus longues (cf. figure 40), elles ont une morphologie et une direction identiques à celles des fissures d'un dépôt réalisé à 50°C par exemple. Le faïençage disparaît à partir de 60°C.

La figure 41 présente un dépôt réalisé à 75°C. Les fissures, peu nombreuses ($\approx 6,5 \text{ cm}^{-1}$), sont traversantes. De par leur sinuosité, elles ont une morphologie semblable à celle des fissures présentes dans des dépôts chromés à des températures inférieures à 40°C.

Ces premières observations prouvent que, conformément à ce qui est signalé dans la littérature, la densité de fissures dépend fortement de la température de chromage (cf. §122c). De plus, on constate que la morphologie des fissures change radicalement lorsque la température de chromage atteint 40°C, température à laquelle nous constatons une modification de la vitesse de dépôt.

Le paragraphe suivant concerne l'étude de la structure des dépôts telle qu'elle apparaît après attaque chimique. Nous présentons, en parallèle, les résultats des mesures de texture réalisées par diffraction des rayons X.

Pour réduire notre plan d'expérience, la structure des dépôts est étudiée sur des échantillons d'épaisseur moyenne 75 μm , réalisés à 30, 40, 50, 60 et 75°C, les revêtements obtenus étant représentatifs de ceux observés précédemment. Deux types de substrats sont employés : du cuivre et un acier de nuance XC48.

Les textures cristallographiques (macroscopiques) d'échantillons réalisés sur de l'acier ont été déterminées sur la surface libre de dépôts d'épaisseur 75 μm . Afin de

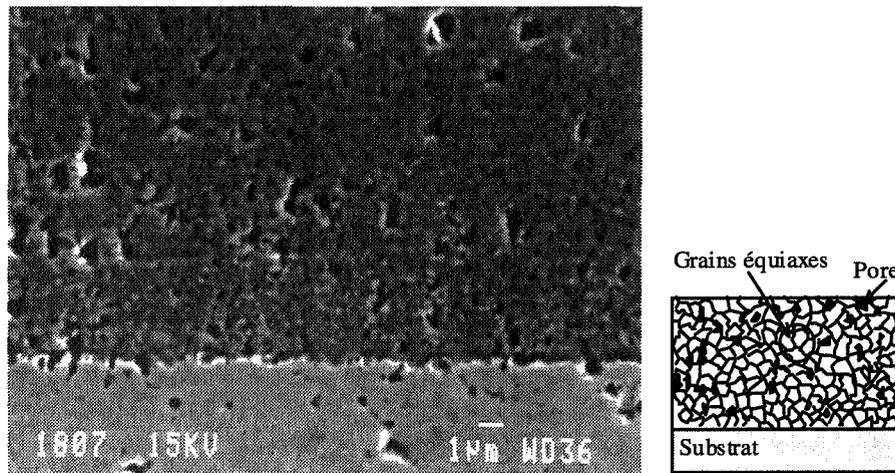


figure 43 : Dépôt de chrome réalisé à 30°C sur substrat en acier
 attaque chimique au réactif de Murakami modifié (temps d'attaque : 60 min)
 Cette micrographie, réalisée au MEB, correspond à une zone située au centre de la coupe

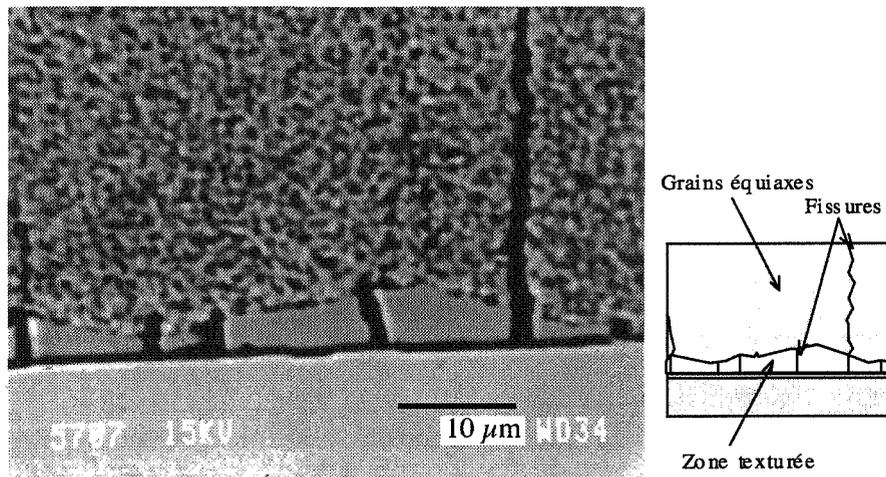


figure 44 : Dépôt de chrome réalisé à 30°C sur substrat en cuivre
 Micrographie réalisée au MEB ; zone située au centre de l'échantillon.
 (temps d'attaque : 60 min)

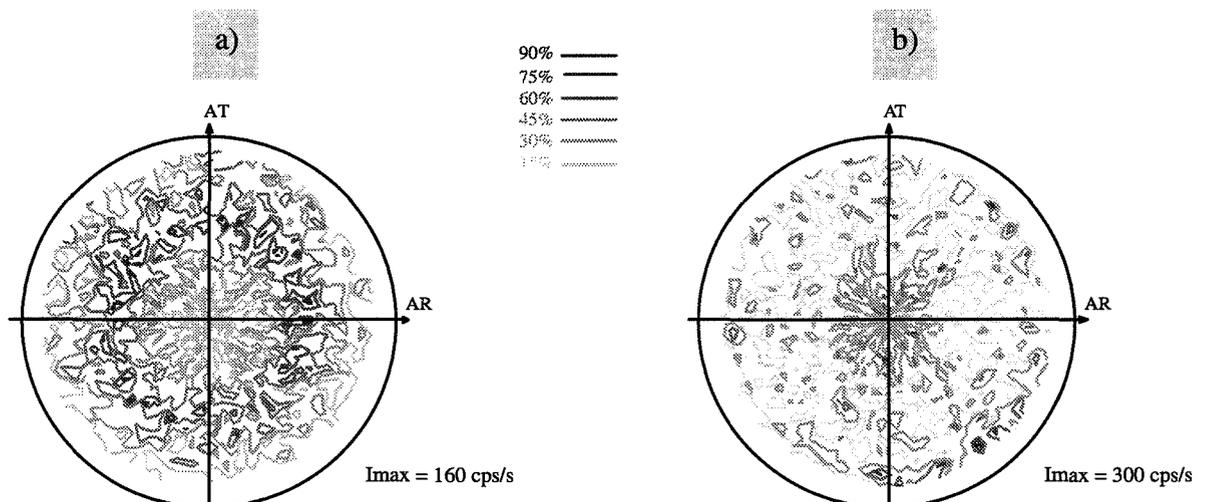


figure 45 : figure de pôles {200} d'un dépôt de chrome réalisé à 30°C.
 Les mesures sont effectuées sur la surface libre d'un dépôt d'épaisseur moyenne
 a) 8 µm (substrat en acier ou en cuivre) b) 75 µm (substrat en cuivre)

caractériser l'évolution de cette texture, de telles mesures ont également été effectuées sur des échantillons en cuivre chromés à des épaisseurs de 2, 4 et 8 μm .

Les micrographies présentées, dans la suite du texte, correspondent à des coupes réalisées perpendiculairement à la surface du substrat. Les temps d'attaque sont précisés en dessous de chacune des micrographies présentées.

23 ATTAQUE CHIMIQUE ET TEXTURE MACROSCOPIQUE DE DEPOTS REALISES SUR DES SUBSTRATS EN ACIER ET EN CUIVRE

231 Observation au MEB des différentes structures

a) Dépôt de chrome réalisé à 30°C

Le chrome de l'échantillon réalisé à 30°C sur acier a une microstructure grossière et granuleuse (cf. figure 43). De l'interface chrome/acier à la surface libre du chrome, l'attaque révèle des grains dispersés uniformément dans le dépôt. Des piqûres sont situées à leur périphérie. Les fissures contournent les grains, expliquant la circonvolution des fissures observées sur des dépôts bruts de chromage.

Les dépôts effectués sur du cuivre ont une structure différente (cf. figure 44), composée de deux zones bien distinctes. La première zone, située près de l'interface chrome/cuivre, est très fissurée et a une épaisseur qui varie de 1 à 6 μm . Les fissures présentes dans cette partie ont une morphologie identique à celle que l'on observe dans des dépôts, d'épaisseurs plus importantes, chromés à des températures supérieures à 30°C. La seconde zone possède une structure granuleuse identique à celle que l'on peut voir sur la figure 43. Une partie des fissures générées dans la première zone se propage au sein de la seconde en contournant les grains de chrome.

On peut ici s'interroger sur la morphologie des fissures. En effet, leur sinuosité pourrait indiquer qu'elles correspondent à des "lacunes de chrome" situées entre les grains. On peut envisager qu'au cours de la croissance, les grains ne sont pas parfaitement jointifs et donnent naissance à un réseau de "vides" qui pourrait être interprété comme des fissures. La seconde hypothèse que l'on peut formuler est que les "vides" que l'on observe dans le chrome sont de "vraies" fissures, issues de la rupture d'un matériau primitivement exempt de défauts de cette nature.

Ce point sera à nouveau discuté dans le paragraphe §231 consacré à l'étude des premiers stades de croissance du chrome.

Des textures cristallographiques radicalement différentes correspondent aux parties fissurée et granuleuse.

Les mesures de texture faites sur des dépôts ayant une épaisseur de 4 ou 8 μm montrent que les intensités maximales des pôles {200} sont situées à 54° du centre de la figure de pôle : **la zone fissurée a une texture cristallographique de type {111}**. Cette dernière est toutefois faiblement marquée (cf. figure 45a - dépôt de 8 μm) car on constate une dispersion des intensités diffractées sur toute la surface de la figure de pôle.

Les mesures de texture réalisées sur la surface libre d'un revêtement d'épaisseur 75 μm (acier ou cuivre) mettent en évidence qu'il y a une équiprobabilité des orientations cristallographiques : **la structure équiaxe n'est pas texturée** (cf. figure 45b).

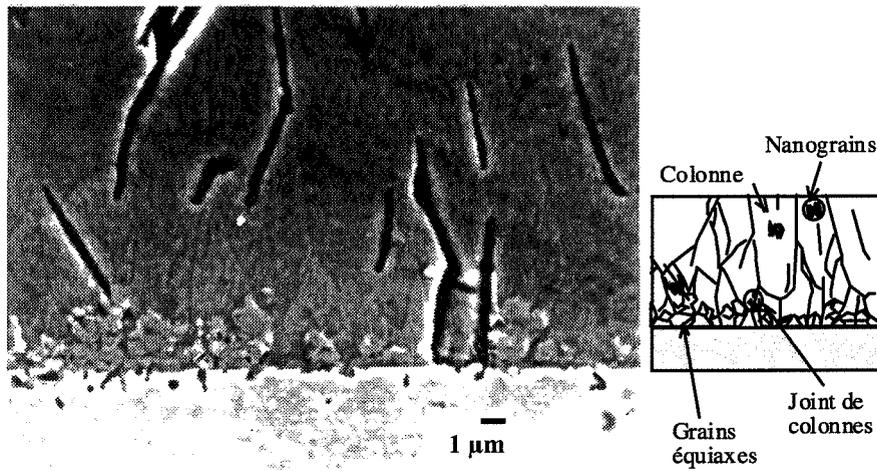


figure 46 : Dépôt de chrome réalisé à 40°C sur substrat en acier
 Micrographie réalisée au MEB, zone située au centre de l'échantillon
 (temps d'attaque : 75 min).

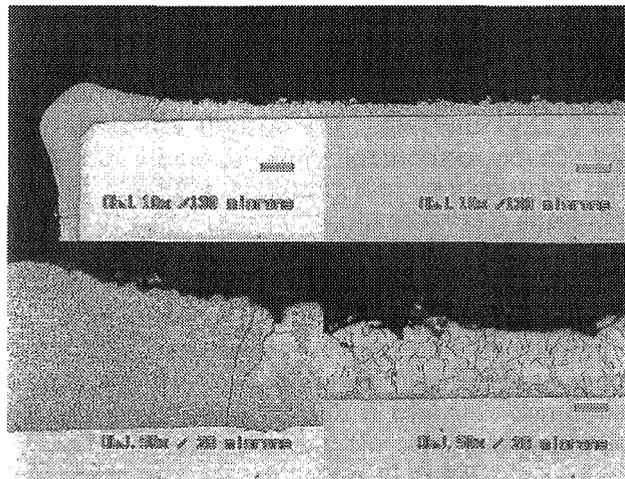


figure 47 : Dépôt de chrome réalisé à 40°C sur substrat en acier
 Sur cette micrographie, réalisée au microscope optique, on constate que le nombre de grains équiaxes augmente lorsqu'on se rapproche des arêtes de l'échantillon (temps d'attaque 75 min).

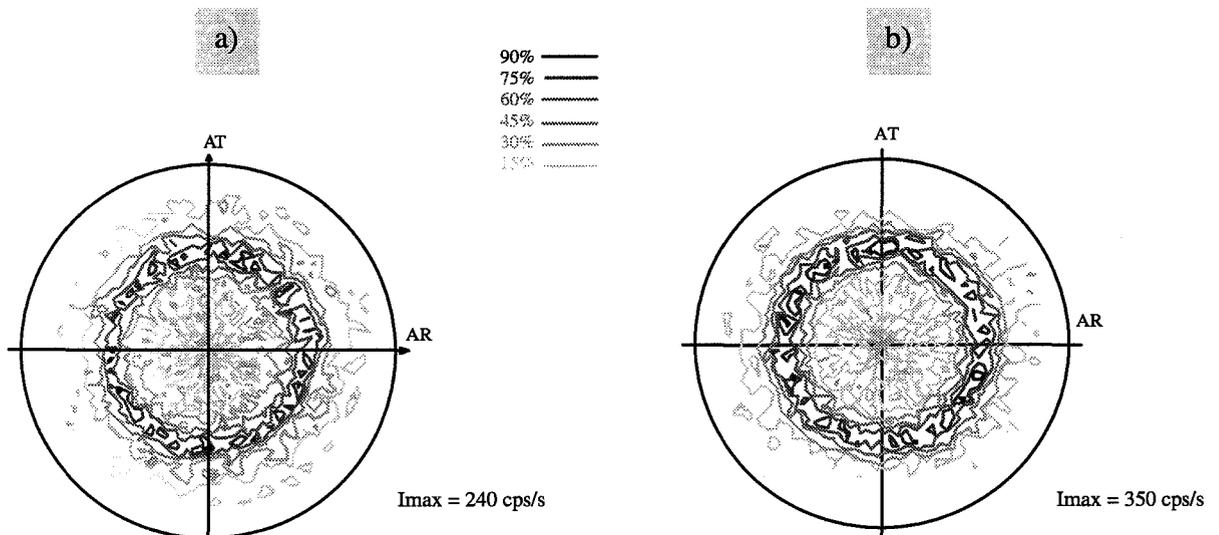


figure 48 : figure de pôles {200} d'un dépôt de chrome réalisé à 40°C.
 Les mesures sont effectuées sur la surface libre d'un dépôt d'épaisseur moyenne :
 a) 8 µm (substrat cuivre) b) 75 µm (substrat acier)

b) *Dépôt de chrome réalisé à 40°C*

Que ce soit sur de l'acier ou du cuivre, le dépôt réalisé à 40°C est constitué de différentes zones colonnaires à la base desquelles on observe la présence de grains équiaxes (cf. figure 46), similaires à ceux du chrome déposé à 30°C.

A 40°C, la transition des vitesses de déposition correspond donc à un changement du mode de croissance des dépôts de chrome. A cette température, on passe d'une croissance équiaxe à une croissance colonnaire.

Les colonnes, présentes dans toute l'épaisseur de l'échantillon sont constituées d'un grand nombre de grains de très faibles dimensions, allongés dans le sens de croissance des colonnes. Ces grains ressemblant à ceux schématiquement représentés sur la figure 17 (d'après [35]), nous les désignerons par le terme "nanograins", afin de les distinguer des grains équiaxes décrits précédemment. Près de l'interface chrome/substrat, on constate que l'interface entre colonnes correspond à la rencontre de nanograins orientés différemment (cf. figure 46). Certains nanograins semblent bloqués par ceux dirigés perpendiculairement à la surface du substrat. Lorsqu'on s'éloigne de l'interface, la direction de croissance des nanograins devient globalement parallèle à la normale au plan du substrat.

La structure des dépôts n'est cependant pas entièrement colonnaire sur toute la surface du substrat. On voit, sur la figure 47, qu'au voisinage des arêtes de l'échantillon, le dépôt est constitué d'une fraction de plus en plus grande de grains équiaxes. **La densité de courant locale a donc une grande influence sur la croissance des dépôts.**

La texture est de type {111} (cf. figure 48). Cette texture est certainement due à la présence des nanograins perpendiculaires à la surface du substrat. Cependant, à cause des grains équiaxes et des nanograins non orientés dans cette direction, la texture est faiblement marquée, quelle que soit l'épaisseur considérée (cf. figure 48).

Dans les zones granuleuses, les fissures sont rares, sinueuses et traversantes. Dans la partie colonnaire, les fissures sont rectilignes et se développent toujours au sein des colonnes, dans la direction de croissance des nanograins. **La morphologie des fissures semble donc influencée par la structure du chrome. Cette dernière, quant à elle, dépend de la température de chromage et de la densité de courant cathodique.**

Pour vérifier cette double hypothèse, nous avons effectué une expérience basée sur le fait que, à 40°C, c'est dans les zones où la densité de courant est la plus élevée que l'on trouve le plus de grains équiaxes. Nous avons donc réalisé, à cette température, un dépôt composé alternativement de couches de chrome faites avec des densités de courant différentes : 40 et 80 A/dm².

Les micrographies de la figure 49 représentent la zone centrale de la coupe micrographique. La première couche de chrome (40 A/dm²) correspond à ce que nous venons de décrire (colonnes constituées de nanograins allongés).

Lorsqu'on augmente la densité de courant à 80 A/dm², le chrome se dépose à la surface de la première couche sous la forme de grains équiaxes. Les fissures présentes dans la première couche sont bloquées et ne se propagent pas au sein de la zone granuleuse. On remarque également que la croissance de cette deuxième couche n'est pas uniforme, certaines colonnes continuent à se développer entre ces amas de grains, la fissuration y est d'ailleurs beaucoup plus importante.

Lorsqu'on diminue à nouveau la densité de courant (40A/dm²), de nouvelles colonnes se développent à la surface de la deuxième couche ; simultanément, le nombre des fissures augmente. Ces dernières sont bien orientées dans le sens de croissance des nanograins et se propagent au sein des colonnes.

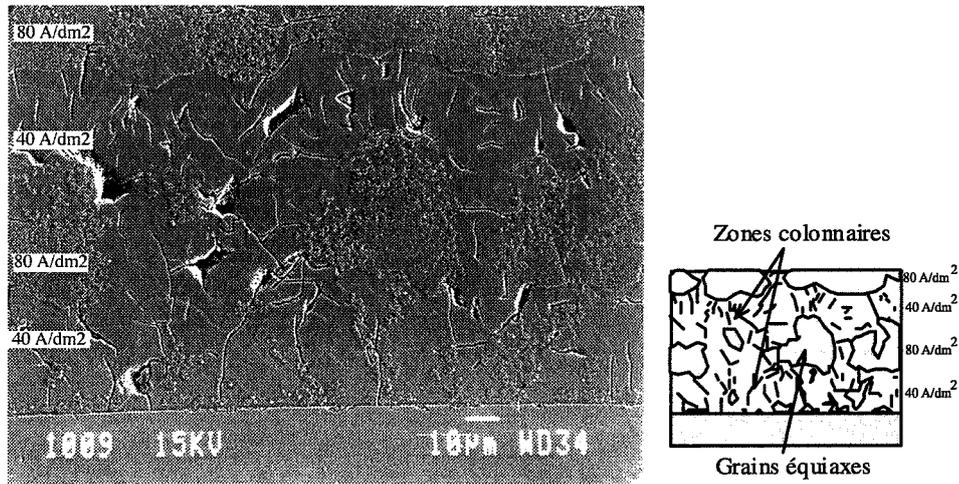


figure 49 : Dépôt multicouches de chrome, réalisé à 40°C, sur substrat en acier
 Le dépôt colonnaire correspond à une densité de courant de 40 A/dm², le dépôt équiaxe à une densité de courant de 80 A/dm² (temps d'attaque : 75 min).

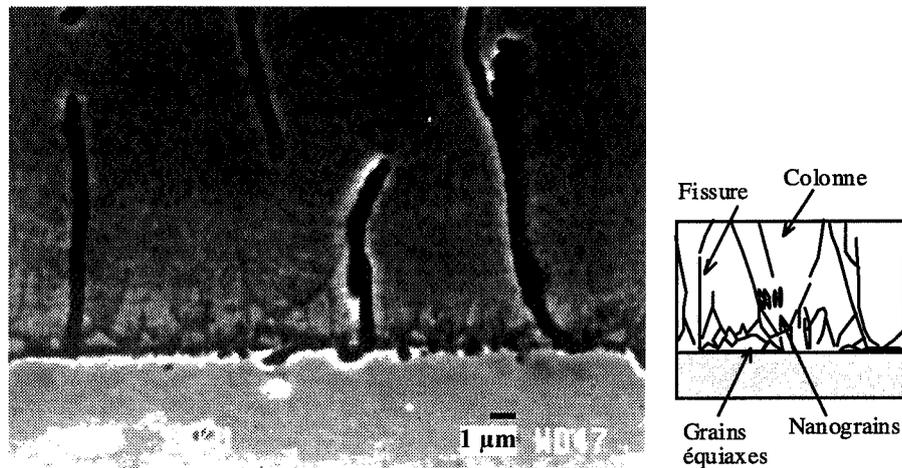


figure 50 : Dépôt de chrome réalisé à 50°C sur substrat en acier
 Micrographie réalisée au MEB dans une zone située au centre de l'échantillon.
 (temps d'attaque : 85 min)

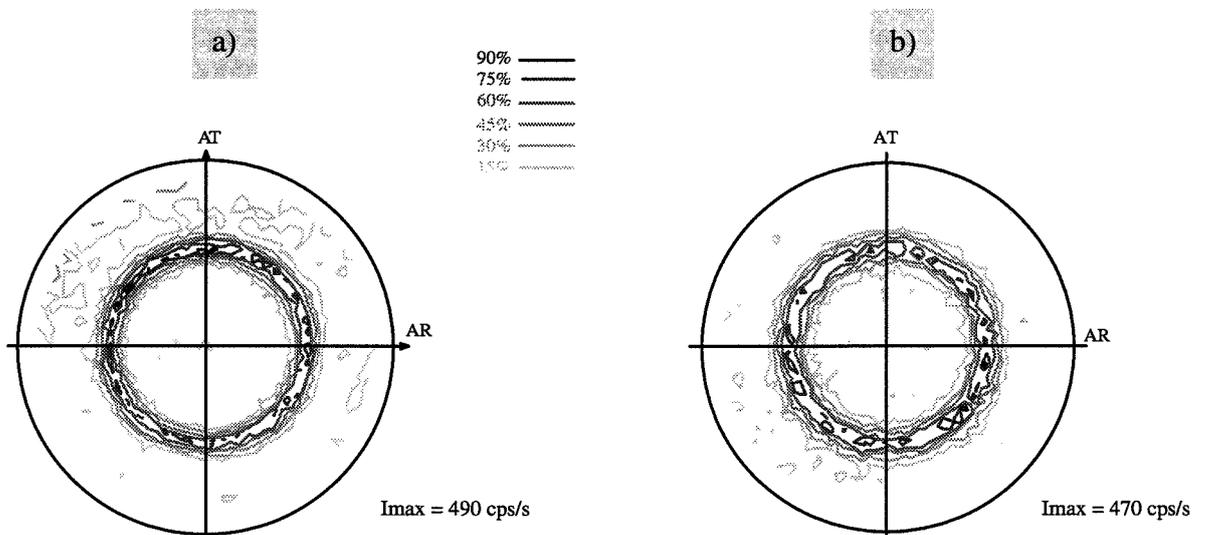


figure 51 : figure de pôles {200} d'un dépôt de chrome réalisé à 50°C.
 Les mesures sont effectuées sur la surface libre d'un dépôt d'épaisseur moyenne
 a) 8 µm (substrat cuivre) b) 75 µm (substrat acier)

A 40°C, à forte densité de courant, la structure est équiaxe, les fissures serpentent entre les grains. A densité de courant plus faible, la structure est colonnaire, les nombreuses fissures se développent dans la direction de croissance des nanograins.

Ici, il est important de préciser qu'il ne faut pas faire de confusion entre la direction de croissance macroscopique du dépôt, la direction de croissance des nanograins et la direction de croissance cristallographique du chrome. La première direction est parallèle à la normale au plan du substrat. La deuxième est caractérisée par l'orientation des nanograins par rapport à cette normale. Enfin, la direction de croissance cristallographique du chrome est repérée par l'orientation des plans réticulaires par rapport à la normale au plan du substrat. Une texture de type {111} est plus ou moins marquée selon que la direction de croissance cristallographique est plus ou moins parallèle à la normale au plan du substrat.

c) Dépôt de chrome réalisé à 50°C

Que ce soit sur de l'acier ou du cuivre, le dépôt effectué à 50°C est beaucoup moins perturbé qu'à 40°C. La structure du chrome est essentiellement colonnaire (cf. figure 50). On distingue quelques grains équiaxes à partir desquels les colonnes croissent. Très rares, ils ne sont visibles qu'au niveau de l'interface chrome/substrat. Près des arêtes de l'échantillon, leur nombre n'augmente pas. A 50°C, l'influence de la densité de courant sur la cristallisation du chrome est donc moins grande qu'à 40°C.

Les nanograins parallèles à la direction de croissance du dépôt deviennent majoritaires dès que le dépôt atteint une dizaine de microns d'épaisseur (cf. figure 50). Quelques colonnes s'étendent de l'interface chrome/substrat jusqu'à la surface libre du chrome.

Dans la plupart des cas, les joints entre colonnes sont peu visibles. Ils semblent s'estomper lorsqu'on se rapproche de la surface libre du chrome. La désorientation entre les nanograins semblent également moins importante qu'à 40°C. Ceci est confirmée par les mesures de texture. Pour un dépôt de 4 µm, la texture {111} est faiblement marquée. A partir de 8 µm (figure 51a) et jusqu'à 75µm (figure 51b), c'est-à-dire lorsque tous les nanograins sont orientés parallèlement à la normale au plan, la texture {111} est nettement marquée.

Ce résultat prouve que la direction de croissance cristallographique des nanograins est la direction <111>. Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, les nanograins orientés dans la direction de croissance du dépôt se développent plus rapidement que les autres, donnant naissance à une texture de type {111}. **Lorsque l'épaisseur de chrome augmente, il y a une sélection des nanograins dont la direction de croissance est parallèle à la normale au plan du substrat. Ce résultat confirme donc le modèle de croissance des dépôts de chrome, élaboré à la suite d'une étude effectuée sur des dépôts chromés à 50°C [35].**

d) Dépôt de chrome réalisé à 60°C et à 75°C

Un revêtement de chrome réalisé à 60°C est présenté sur la figure 52. La structure est extrêmement fine, les colonnes sont très peu marquées. On ne distingue plus de grains équiaxes ni à la base des colonnes ni aux arêtes de l'échantillon. Les fissures se propagent de la surface à la base des colonnes, parallèlement aux nanograins.

Lorsque la température de chromage est de 75°C, les colonnes ne sont plus visibles (cf. figure 53). La structure, colonnaire avant 75°C, a fait place à une structure fibreuse : les nanograins (on hésite, vu leur taille ~ 0,1 µm, à les nommer encore ainsi) apparaissent nettement, allongés dans la direction de croissance du dépôt. Les fissures contournent ces grains.

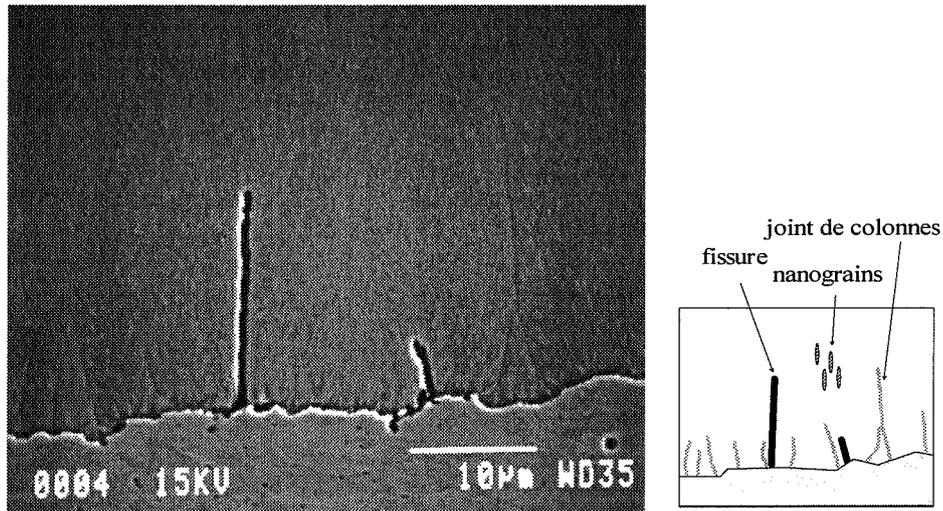


figure 52 : Dépôt de chrome réalisé à 60°C sur substrat en acier
 Micrographie réalisée au MEB ; zone située au centre de l'échantillon (temps d'attaque : 85 min).

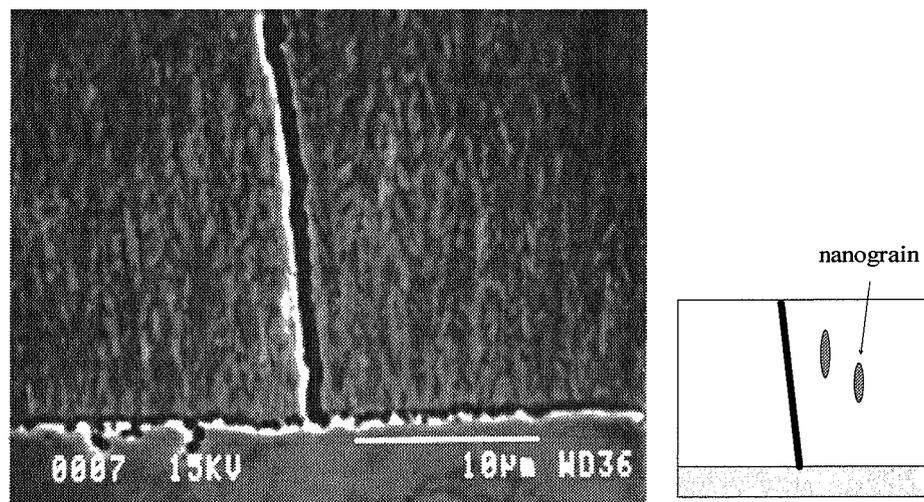


figure 53 : Dépôt de chrome réalisé à 75°C sur substrat en acier
 Micrographie réalisée au MEB ; zone située au centre de l'échantillon (temps d'attaque : 85 min).

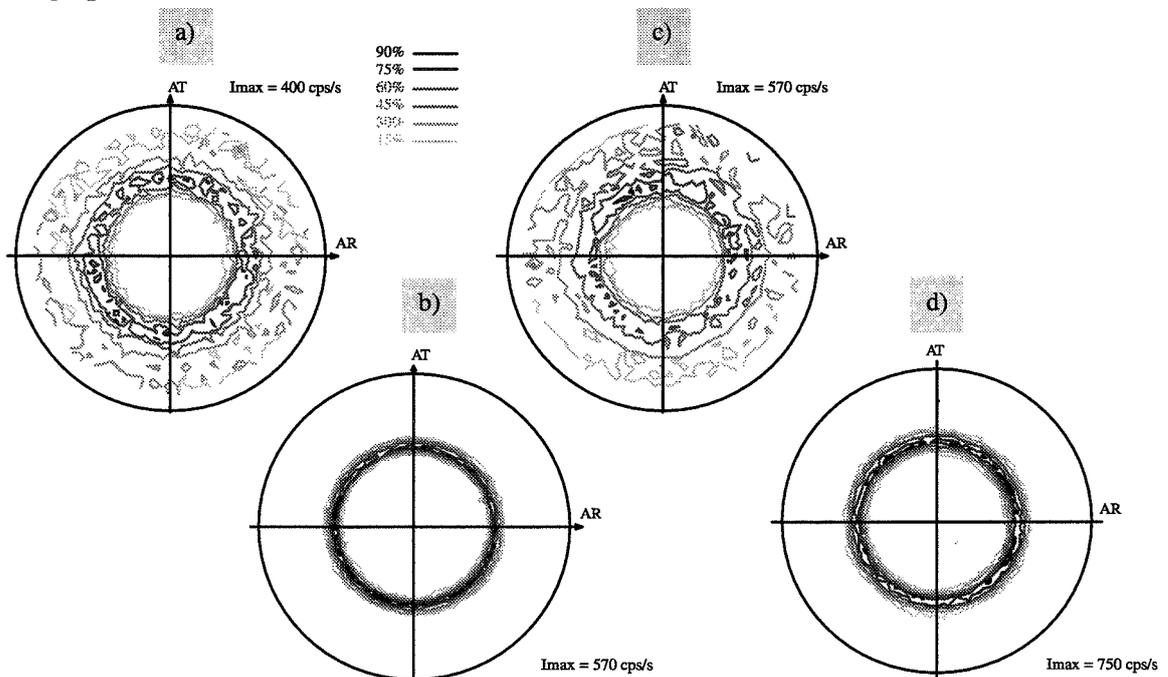


figure 54 : figure de pôles {200} d'un dépôt de chrome.
 a) 60°C - 4 μm (substrat cuivre) b) 60°C - 75 μm (substrat acier)
 c) 75°C - 4 μm (substrat cuivre) d) 75°C - 75 μm (substrat acier)

La texture {111} des dépôts chromés à 60 (cf. figure 54a et b) et 75°C (cf. figure 54c et d) apparaît fortement marquée dès que l'épaisseur du dépôt atteint 4 µm. Cette texture reste très marquée lorsque l'épaisseur du dépôt atteint 75 µm.

Ces résultats montrent que la texture de type {111} s'établit pour des épaisseurs d'autant plus faibles que la température de chromage augmente.

232 Premières conclusions sur la croissance des dépôts

Influence de la température de chromage.

Au dessous de 40°C, la croissance est équiaxe, au-delà elle est colonnaire. La température de 40°C constitue une frontière où les deux régimes coexistent. A ces deux modes de croissance correspondent deux expressions reliant rendement cathodique et température de chromage.

Lorsque la température de chromage augmente, il se produit une sélection des nanograins dont la direction de croissance cristallographique <111> est parallèle à la normale au plan du substrat et les dépôts deviennent de plus en plus texturés. A 60°C et 75°C, la sélection s'effectue très rapidement (épaisseur < 4 µm).

Influence du substrat

Sur du cuivre et à 30°C, la croissance du chrome s'effectue en deux étapes. Sur une épaisseur d'environ 5 µm, le dépôt est texturé puis il devient équiaxe. On n'observe pas ce phénomène sur de l'acier.

A partir de 40°C, il n'existe plus de différences entre les revêtements réalisés sur de l'acier ou du cuivre. La température de 40°C est une température limite pour laquelle le mode de cristallisation est particulièrement sensible à la densité de courant cathodique locale.

Influence de la densité de courant

A 40°C, les dépôts deviennent équiaxes lorsque la densité de courant est élevée. Aux températures plus élevées, on ne constate pas un tel comportement, la structure colonnaire reste stable malgré l'effet de pointe qui se produit aux arêtes de l'échantillon.

Influence de la croissance sur la fissuration

Lorsque le dépôt est équiaxe, les fissures sont rares et sinueuses. Lorsqu'il est texturé, le dépôt est brillant, les fissures sont rectilignes et très nombreuses.

La suite de ce chapitre concerne l'étude de différents stades de croissance du dépôt, d'un point de vue morphologique et microstructural.

Pour observer la formation des structures que nous venons de détailler, nous avons caractérisé au MEB la surface libre de revêtements d'épaisseurs comprises entre 0,125 et 75 µm. Deux types de substrat ont été employés : du cuivre et de l'acier.

Afin d'apporter un complément d'informations sur la microstructure des revêtements, ces dépôts ont été analysés par diffraction des rayons X. Nous avons ainsi pu estimer les évolutions de la taille des DCD et des microdéformations en fonction de l'épaisseur déposée.



figure 55 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 30°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 0,125 µm (temps de dépôt : 5 s) ; centre de la surface

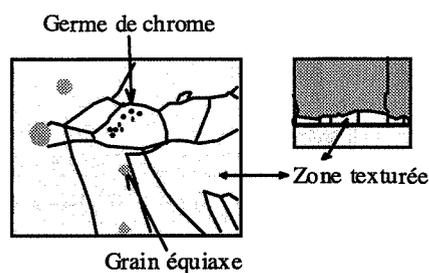
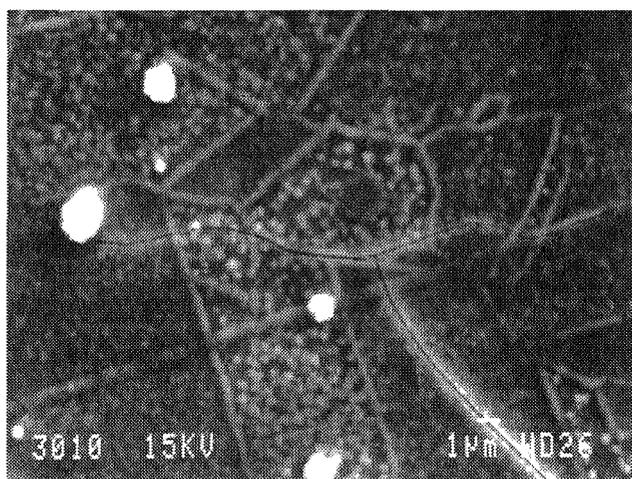


figure 56 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 30°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 0,5 µm (temps de dépôt : 26 s) ; centre de la surface

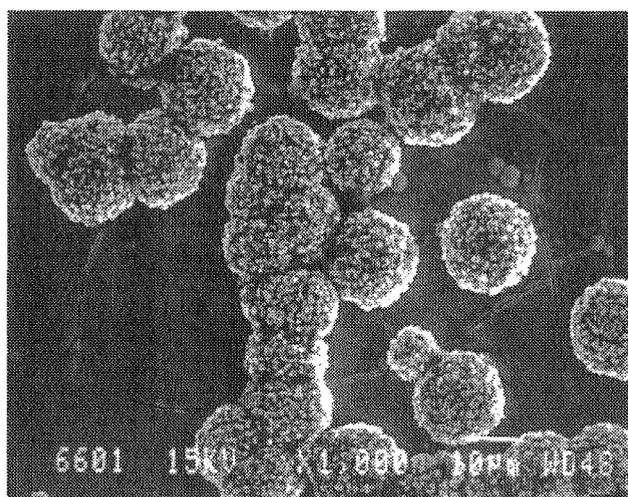


figure 57 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 30°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 8 µm (temps de dépôt : 416 s) ; centre de la surface

24 STADES DE CROISSANCE DE DEPOTS REALISES SUR DES SUBSTRATS EN ACIER ET EN CUIVRE

241 Observation au MEB de la surface libre des dépôts à différents stades de croissance

a) Dépôts de 0,125 μm

Dès les premières secondes de dépôt, **quelle que soit la température**, le cuivre change de couleur : la surface de l'échantillon est uniformément couverte de chrome, ce que confirme une microanalyse par sélection d'énergie (EDS). Le dépôt obtenu est très brillant, même à 30°C, température à laquelle l'aspect du revêtement est mat lorsque l'épaisseur déposée est plus élevée (cf. §221). Cette pellicule correspond à la zone texturée mise en évidence précédemment.

Au MEB, on ne discerne pas la présence du chrome. La surface libre du dépôt est très compacte. Le chrome n'est pas fissuré, il épouse la moindre rugosité du substrat et on distingue même les joints de grains du cuivre (cf. figure 55).

Sur de l'acier, on ne voit cette première couche de chrome ni au MEB, ni en optique (du fait de la couleur identique de l'acier poli et du chrome). Par contre, une analyse EDS révèle que le chrome la recouvre totalement. En fait, cette couche est si fine qu'elle n'apparaît pas sur les coupes micrographiques (cf. figure 43).

Dans les premiers instants de dépôt, le mode de croissance est le même, quels que soient le substrat ou la température de chromage. Comme le prouvent les paragraphes suivants, lorsqu'on augmente le temps de dépôt des changements du mode de croissance apparaissent.

b) Dépôts réalisés à 30°C

En augmentant l'épaisseur déposée sur du cuivre, la surface libre du chrome se couvre d'aspérités sphériques de 0,1 à 0,4 μm de diamètre. Dans la suite du texte, nous désignerons ces aspérités par le terme "germes de chrome".

Le dépôt n'est pas homogène, certaines parties du revêtement sont plus rugueuses que d'autres. Dans ces zones, notamment au niveau des joints de grains du cuivre, les germes de chrome ont un diamètre qui varie de 0,2 à 0,4 μm .

Lorsque le dépôt atteint 0,5 μm d'épaisseur moyenne, la couche texturée se fissure (cf. figure 56). On voit apparaître les premiers grains équiaxes qui croissent sous la forme de nodules sphériques. Au centre de la surface libre, ils sont rares et de petite taille (0,2 à 1 μm). Ils sont beaucoup plus nombreux sur les arêtes du parallépipède et ils mesurent de 0,2 à 2 μm . **Ceci confirme qu'une élévation de la densité de courant favorise la croissance équiaxe.**

Quand on augmente le temps de dépôt, la couche texturée continue de se fissurer tandis que les grains équiaxes grossissent. On voit, sur la figure 57 (dépôt d'épaisseur moyenne égale à 8 μm) qu'ils sont formés d'une multitude de germes d'environ 0,1 μm de diamètre. Les grains s'agglomèrent les uns aux autres et forment une couche poreuse lorsqu'ils recouvrent toute la surface du substrat. Près des arêtes, on voit apparaître de nouveaux grains

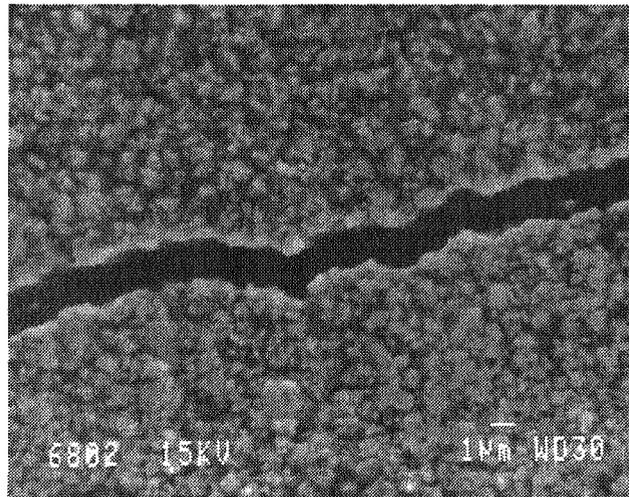


figure 58 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 30°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 75 µm (temps de dépôt : 65 min) ; centre de la surface

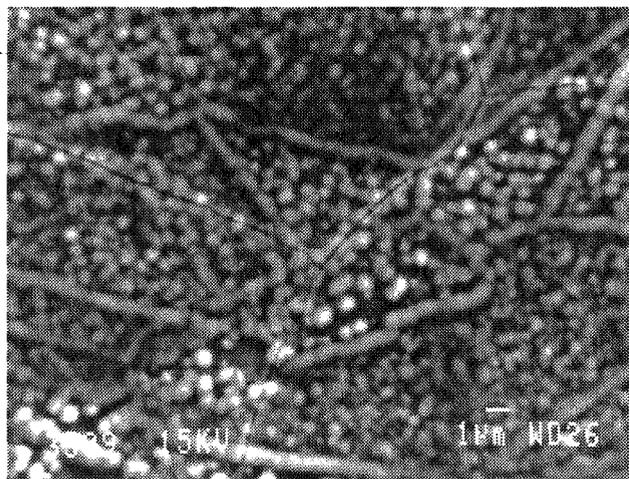


figure 59 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 40°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 1 µm (temps de dépôt : 80 s) ; centre de la surface

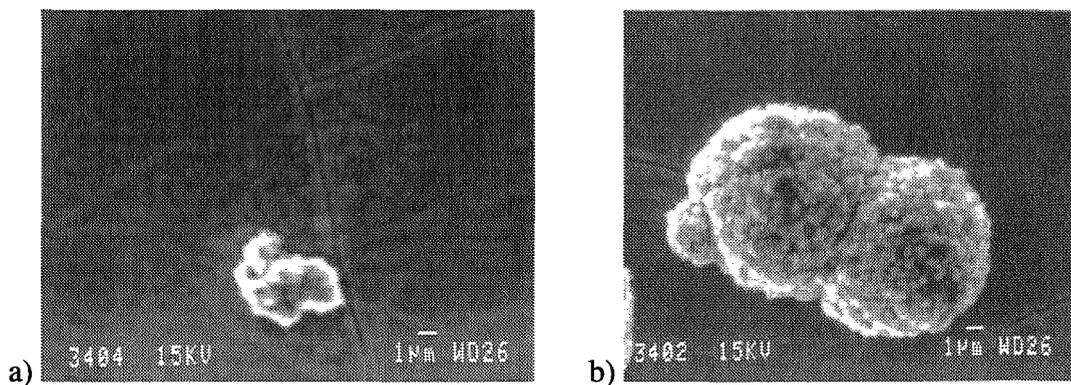


figure 60 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 40°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 2 µm (temps de dépôt : 160 s) ;
 a) centre de la surface b) près des arêtes de l'échantillon

équiaxes sur ceux formés précédemment. **La structure équiaxe se forme donc par un processus de germination continue.**

A la suite des premières observations faites sur des dépôts élaborés à 30°C, on s'était interrogé sur les processus qui conduisent à la formation des fissures. Deux hypothèses avaient été formulées : soit les fissures sont constituées d'un réseau de lacunes de chrome orientées, soit elles sont issues de la rupture du dépôt (cf. §231b). Si on considère la figure 58, on voit que les formes des deux lèvres de la fissure sont parfaitement complémentaires. Il est impossible qu'une géométrie si particulière naisse d'un réseau de vides, **on est donc bien en présence d'une rupture du matériau.**

Sur de l'acier, les grains équiaxes apparaissent plus tôt que sur le cuivre (dès 0,25 µm d'épaisseur moyenne). Ils s'agglomèrent à partir de 0,5 µm et recouvrent entièrement la surface libre à partir de 1 µm.

Ces observations montrent, qu'à 30°C, l'influence du substrat réside essentiellement dans l'épaisseur de la couche texturée. Sur de l'acier, cette couche est beaucoup plus fine que sur le cuivre. Ce matériau semble donc favoriser la formation d'une structure texturée jusqu'à ce qu'une épaisseur limite soit atteinte. Au delà, la croissance équiaxe devient stable.

On peut ici faire une remarque en ce qui concerne la détermination de la texture d'un échantillon chromé à 30°C. Le fait que la première couche fissurée soit encore visible alors que le dépôt a (en moyenne) une épaisseur de 8 µm rend possible sa caractérisation aux rayons X, bien que la profondeur de pénétration ne soit que de 1,2 µm (cf. figure 32). C'est pourquoi la figure de pôle d'un dépôt d'épaisseur moyenne égale à 8 µm est encore caractéristique d'une texture de type {111} (cf. figure 45c).

c) Dépôts réalisés à 40°C

Comme précédemment, la surface du substrat (cuivre et acier) se couvre de germes de faibles dimensions ($\approx 0,1$ µm de diamètre). Des fissures apparaissent près des arêtes pour une épaisseur moyenne de 0,25 µm et au centre de la surface à partir de 0,5 µm.

La structure mixte (équiaxe et colonnaire) mise en évidence sur les coupes micrographiques se développe au fur et à mesure de la croissance du dépôt. Les grains équiaxes situés au niveau des arêtes de l'échantillon apparaissent pour une épaisseur de 1 µm alors que le centre de la surface libre n'est encore composé que de germes de chrome (cf. figure 59). Comme à 30°C, les grains équiaxes s'agglomèrent et conduisent à une structure poreuse. Ceux qui croissent au centre de la surface se forment à partir de 2 µm. Ils sont plus aciculaires que les grains formés dans les zones où la densité de courant est élevée (cf. figure 60a et figure 60b).

La structure colonnaire se développe sur les germes formés au début du chromage. Les nodules que l'on voit sur la figure 59 correspondent aux colonnes et sont probablement constitués de plusieurs nanograins de faible taille.

Les excroissances visibles sur la figure 38 se forment sur des grains équiaxes (cf. schéma de la figure 61). Les parties les plus lisses de la surface sont constituées de pavés fissurés (cf. figure 61) qui correspondent aux émergences de colonnes.

La structure colonnaire se développe donc à partir de germes formés dès les premiers secondes de dépôt.

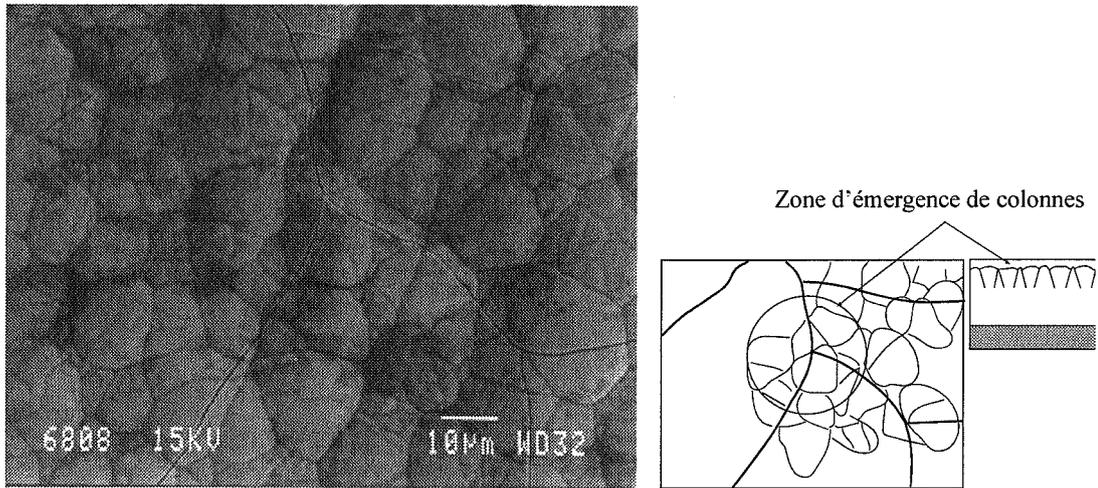


figure 61 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 40°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 75 μm (temps de dépôt : 107 min) ; centre de la surface

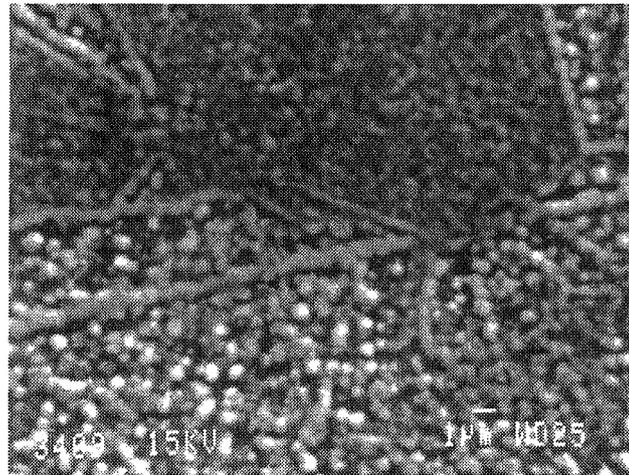


figure 62 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 50°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 1 μm (temps de dépôt : 100 s) ;

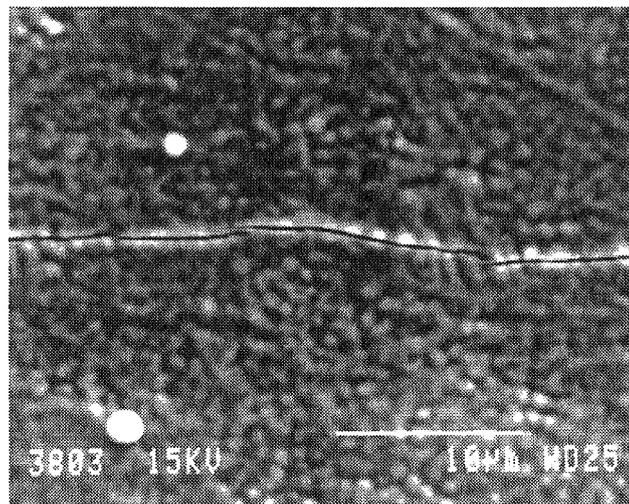


figure 63 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 50°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 2 μm (temps de dépôt : 200 s) ; centre de la surface

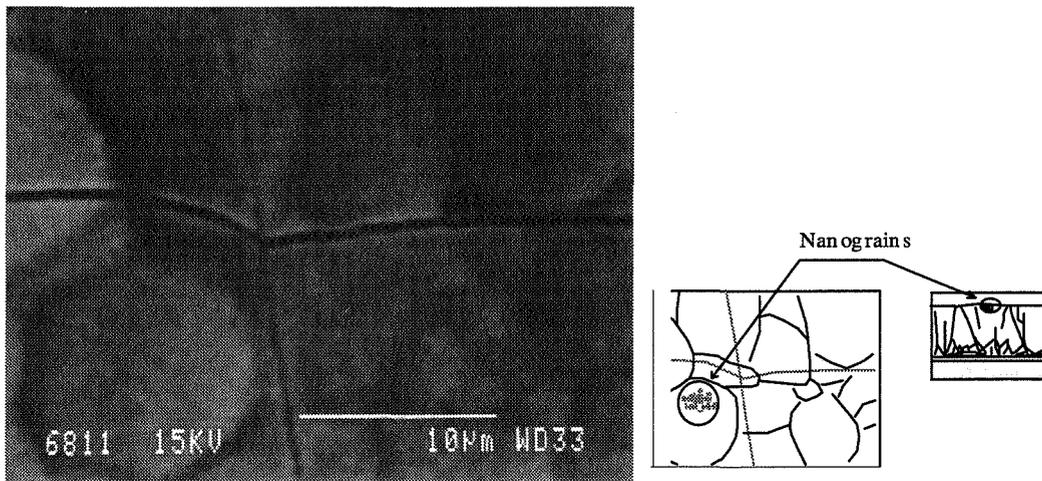


figure 64 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 50°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 75 μm (temps de dépôt : 130 min) ; centre de la surface

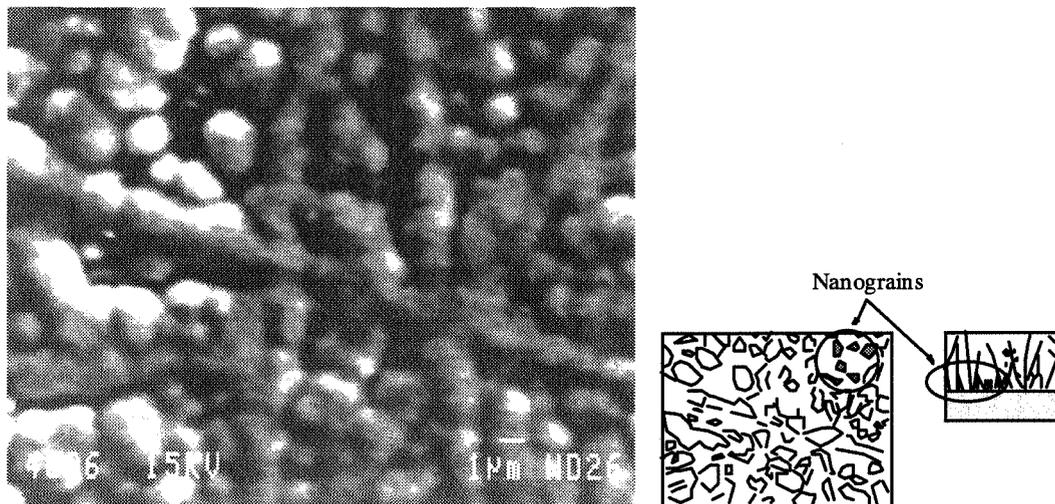


figure 65 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 60°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 2 μm (temps de dépôt : 128 s) ; centre de la surface

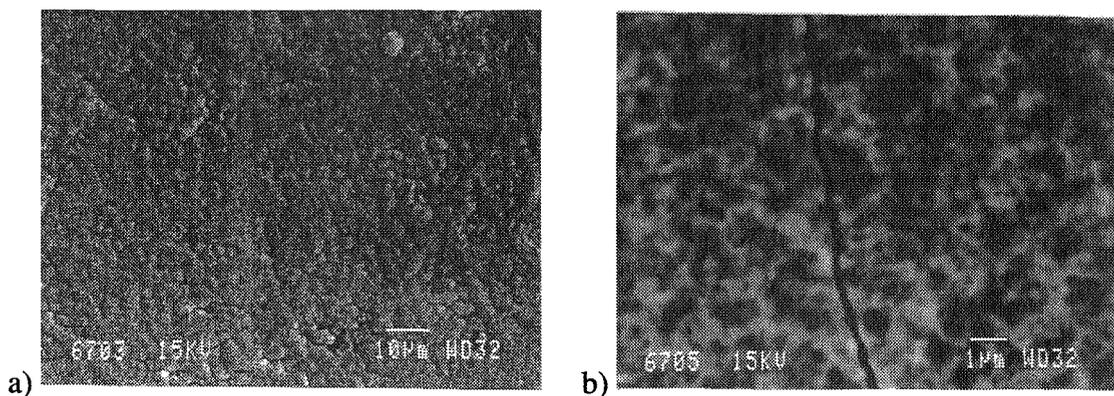


figure 66 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 60°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : 8 μm (temps de dépôt : 512 s) ; centre de la surface

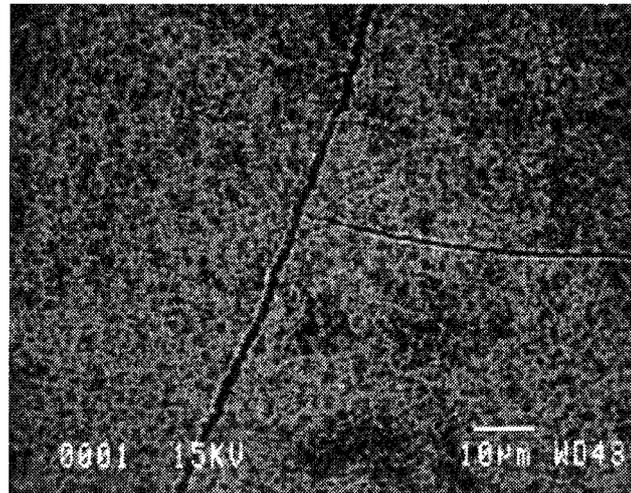


figure 67 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 60°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : $75\ \mu\text{m}$ (temps de dépôt : 2 h 45 min) ; centre de la surface

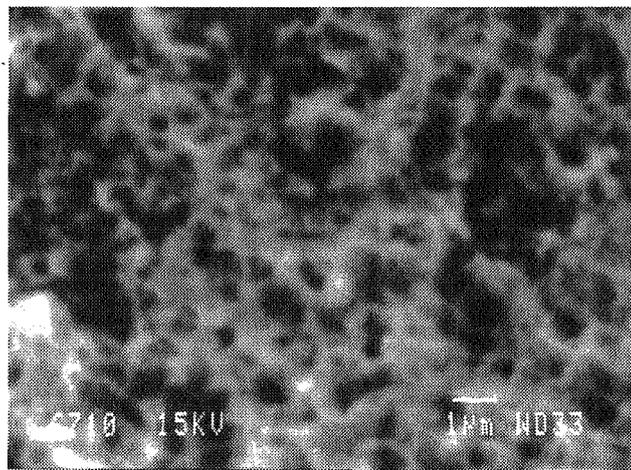


figure 68 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 75°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : $8\ \mu\text{m}$ (temps de dépôt : 22 min) ; centre de la surface

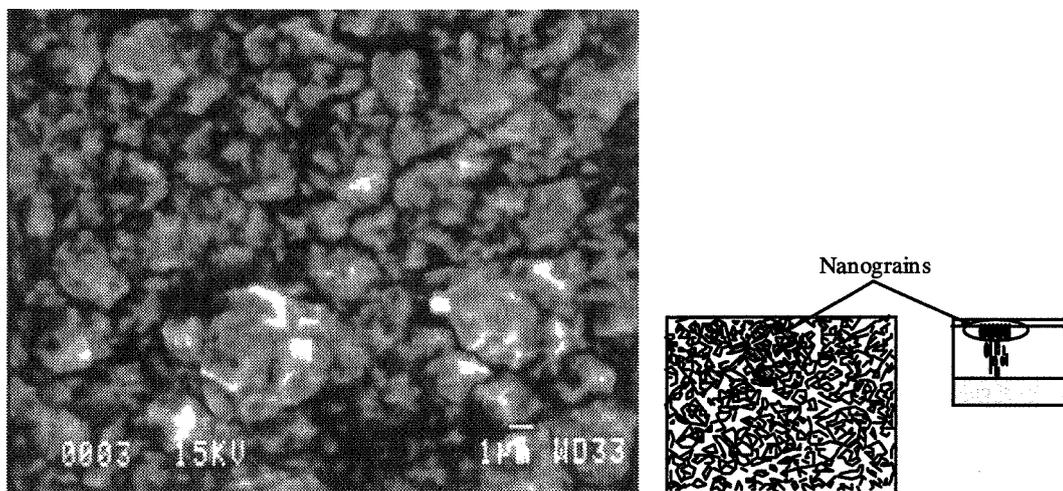


figure 69 : Vue au MEB de la surface d'un dépôt de chrome réalisé à 75°C
 Substrat : cuivre ; épaisseur moyenne : $75\ \mu\text{m}$ (temps de dépôt : 3 h 45 min) ; centre de la surface

d) Dépôts réalisés à 50°C

Sur du cuivre ou de l'acier, les différents stades de croissance sont identiques. Contrairement aux deux cas précédents, les grains équiaxes sont rares, même dans les zones où la densité de courant est élevée. La croissance s'effectue essentiellement sur les germes de chrome (cf. figure 62).

La fissuration du revêtement se produit pour des épaisseurs moyennes de 1 µm aux arêtes et de 2 µm au centre de la surface (figure 63). Sur la figure 64, on voit que les colonnes émergent à la surface libre sous la forme de pavés de diamètre variable (de 3 à 10 µm). Les fissures se propagent au sein des colonnes et non entre elles : les interfaces sont parfaitement jointifs.

A l'intérieur de ces pavés, on distingue des grains sphériques qui correspondent aux nanograins. Au début du chromage, les germes de chrome sont faits de plusieurs nanograins, de faible diamètre, désorientés les uns par rapport aux autres. Lorsque l'épaisseur augmente, seuls poussent les nanograins correctement orientés (de direction $\langle 111 \rangle$ parallèle à la normale au plan du substrat). Leur taille augmente et ils deviennent visibles, en surface, pour de fortes épaisseurs (75 µm). Cette explication est confirmée par les observations des échantillons chromés à 60 et 75°C.

e) Dépôts réalisés à 60 et 75°C

Sur du cuivre ou de l'acier, la croissance des revêtements réalisés à 60°C s'effectue uniquement par développement des germes de chrome formés au début du dépôt. On ne voit plus de grains équiaxes. Pour un revêtement d'épaisseur moyenne égale à 2 µm, les germes ont un diamètre d'environ 1 µm (cf. figure 65).

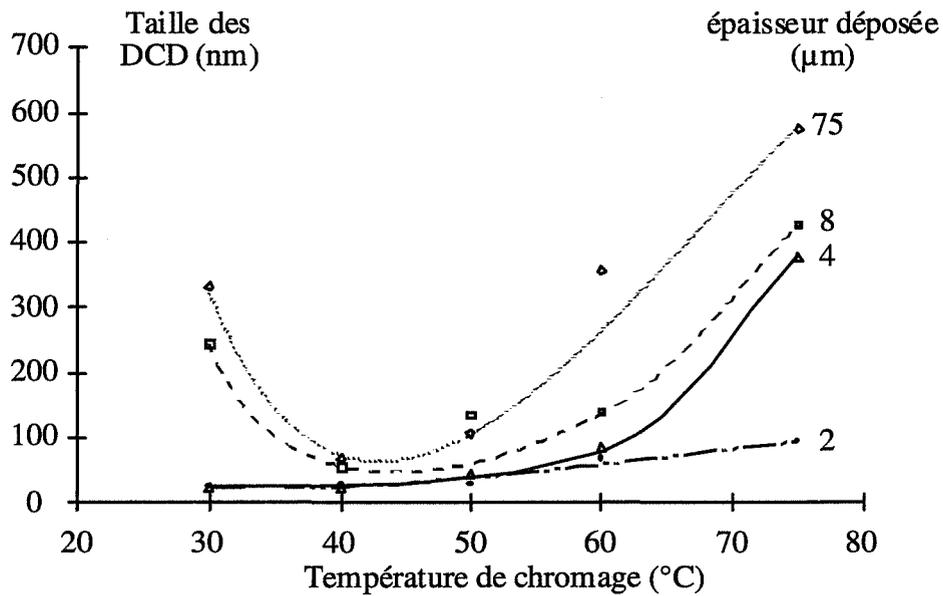
Pour un revêtement de 8 µm (cf. figure 66a), la surface est moins rugueuse comme on peut s'en rendre compte sur la figure 66b. Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente (75 µm, cf. figure 67), la structure devient très fine et on ne distingue plus les pavés caractéristiques des revêtements effectués à 50°C. **A 60°C, seuls les nanograins sont visibles en surface.**

A 75°C, que ce soit sur du cuivre ou de l'acier, les premiers stades de développement sont identiques à ceux de dépôts faits à 60°C. Les colonnes ont disparu (cf. figure 68) et la structure est plus grossière que celle observée sur la figure 66b, reflétant bien la structure fibreuse mise en évidence sur les coupes micrographiques. Les "nanograins" apparaissent nettement à la surface libre d'un dépôt épais (75 µm, cf. figure 69) qui est très rugueuse.

242 Deuxièmes conclusions sur la croissance des dépôts

Au début du chromage, des germes recouvrent toute la surface du substrat. Le mode de croissance dépend ensuite de la température et du substrat.

Sur de l'acier, à 30°C, un processus de germination continue conduit à la formation de grains équiaxes. **Au dessus de 50°C, un processus de croissance de germes devient stable.** Des nanograins allongés croissent en hauteur. Lorsque l'épaisseur du revêtement augmente, les nanograins orientés parallèlement à la normale au substrat croissent préférentiellement et confèrent au dépôt une texture de type $\{111\}$. Quand la température augmente, la sélection des nanograins est de plus en plus précoce, et la texture est plus marquée ; la taille des nanograins augmente. A 40°C, les deux régimes de croissance coexistent.



Température de chromage	épaisseur déposée (μm)			
	2	4	8	75
Taille DCD (nm)				
30 °C	25	24	244	331
40 °C	27	22	55	69
50 °C	29	44	136	107
60 °C	68	86	139	355
75 °C	94	378	427	574
micro-déformations (x 10 ⁻³)				
30 °C	2,8	2,5	2,5	1,8
40 °C	3,4	2,4	3,9	4,4
50 °C	3,2	3,0	4,0	3,5
60 °C	1,0	2,2	2,9	3,0
75 °C	1,9	1,9	1,9	1,5

figure 70 : Variation de la taille des DCD en fonction de l'épaisseur déposée et de la température de chromage
Substrat : cuivre (2, 4 et 8 μm) – acier (75 μm)

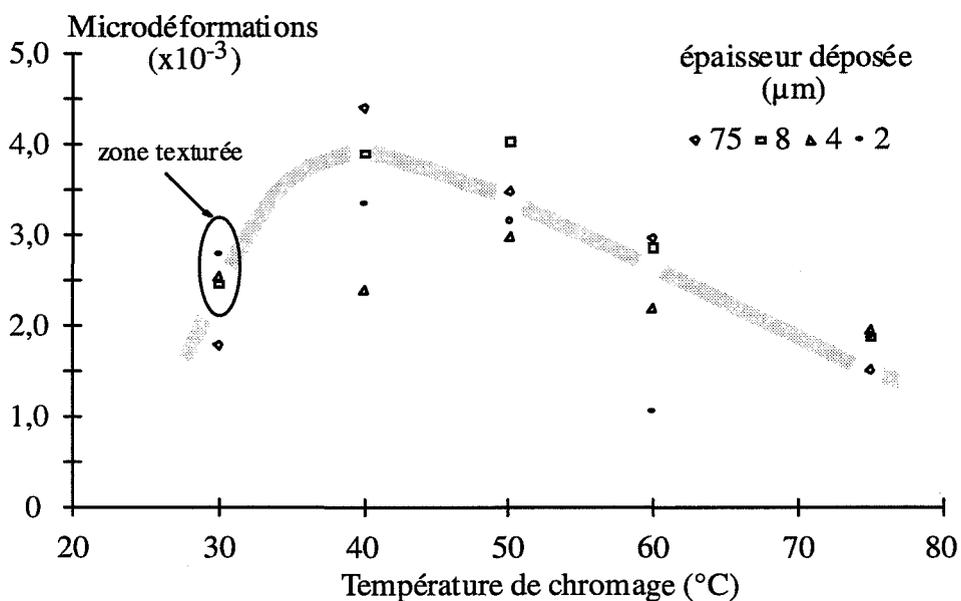


figure 71 : Variation des microdéformations en fonction de l'épaisseurs déposée et de la température de chromage
Substrat : cuivre (2, 4 et 8 μm) – acier (75 μm)

Sur du cuivre, à **30°C**, **une structure texturée se développe puis**, lorsque le dépôt atteint une épaisseur critique, **le processus de germination continue redevient stable** et des grains équiaxes grossissent à la surface de la couche texturée. Aux autres températures, la croissance est identique à celle qui s'effectue sur de l'acier.

Afin de quantifier la croissance des nanograins, nous avons déterminé la taille des DCD en fonction de la température de chromage et de l'épaisseur déposée.

243 Caractérisation de la microstructure par diffraction des rayons X

a) Taille des domaines cohérents de diffraction

Du fait de la texture et les mesures étant effectuées sur les plans {110}, la taille des domaines cohérents de diffraction est déterminée dans un plan faisant un angle de 35° par rapport au plan du substrat. Les mesures ont été effectuées sur du chrome ayant une épaisseur de 2, 4, 8 µm (cuivre) et 75 µm (acier).

On voit, sur la figure 70 que, pour des revêtements de 2 µm, la taille des DCD est minimale quelle que soit la température du bain. L'évolution de cette taille avec l'épaisseur du chrome dépend ensuite de ce paramètre de chromage.

Pour des dépôts effectués à **30°C**, la taille des DCD est stable et de l'ordre de 25 nm entre 2 et 4 µm. On constate que cette taille augmente fortement à partir de 8 µm (240 nm). On a vu, dans le paragraphe 241, que, pour cette épaisseur, les nodules de chrome sont très nombreux et apparaissent constitués de germes sphériques de 0,1 µm de diamètre. Le passage d'une structure texturée très fine à une structure équiaxe grossière peut expliquer cette forte augmentation de la taille des cristallites. Lorsqu'on augmente encore l'épaisseur, ces derniers grossissent mais leur taille reste du même ordre de grandeur (330 nm). Cet élément tendrait à prouver que **la taille des germes de chrome qui forment les grains équiaxes est constante au cours du chromage.**

A **40°C**, quelle que soit l'épaisseur déposée, les cristallites ont des tailles très faibles (comprise entre 20 et 70 nm) qui constituent les minima des courbes présentées sur la figure 70. Dans la partie du dépôt où sont effectuées les mesures, le centre de la surface libre du revêtement, le chrome est essentiellement constitué de nanograins désorientés les uns par rapport aux autres, ceux qui croissent parallèlement à la normale au plan du substrat ont tendance à bloquer les nanograins n'ayant pas cette orientation. Cette compétition pourrait limiter la croissance latérale des nanograins expliquant que la taille des DCD est minimale à cette température.

A **50°C**, la taille des cristallites augmente de 30 à 140 nm lorsque l'épaisseur du dépôt passe de 2 à 8 µm, puis se stabilise (à 75 µm on a une taille de l'ordre de 110 nm). Il faut noter que les tailles des DCD de deux dépôts de 75 µm, réalisés à 50°C sur du cuivre, ont été déterminées. Les valeurs obtenues sont de 111 et 98 nm. On constate la bonne reproductibilité des mesures et on confirme, par cette mesure, que le substrat a très peu d'influence sur la microstructure des dépôts de chrome lorsque l'on est suffisamment loin de l'interface.

Si on se réfère aux observations des coupes micrographiques et aux mesures de texture, on a constaté qu'il s'opérait une sélection des colonnes dont la direction de croissance est perpendiculaire à la normale au plan du substrat. On peut donc penser que, pour de faibles épaisseurs, les nanograins sont nombreux et leur largeur est donc faible. A partir d'une certaine épaisseur, de par la sélection des nanograins, leur nombre diminue et il peuvent croître plus facilement, expliquant l'augmentation de la taille des DCD.

Les mesures effectuées sur les échantillons chromés à **60** et **75°C** semblent confirmer cette hypothèse. Concernant ces dépôts, on a vu que la sélection des nanograins s'établit pour

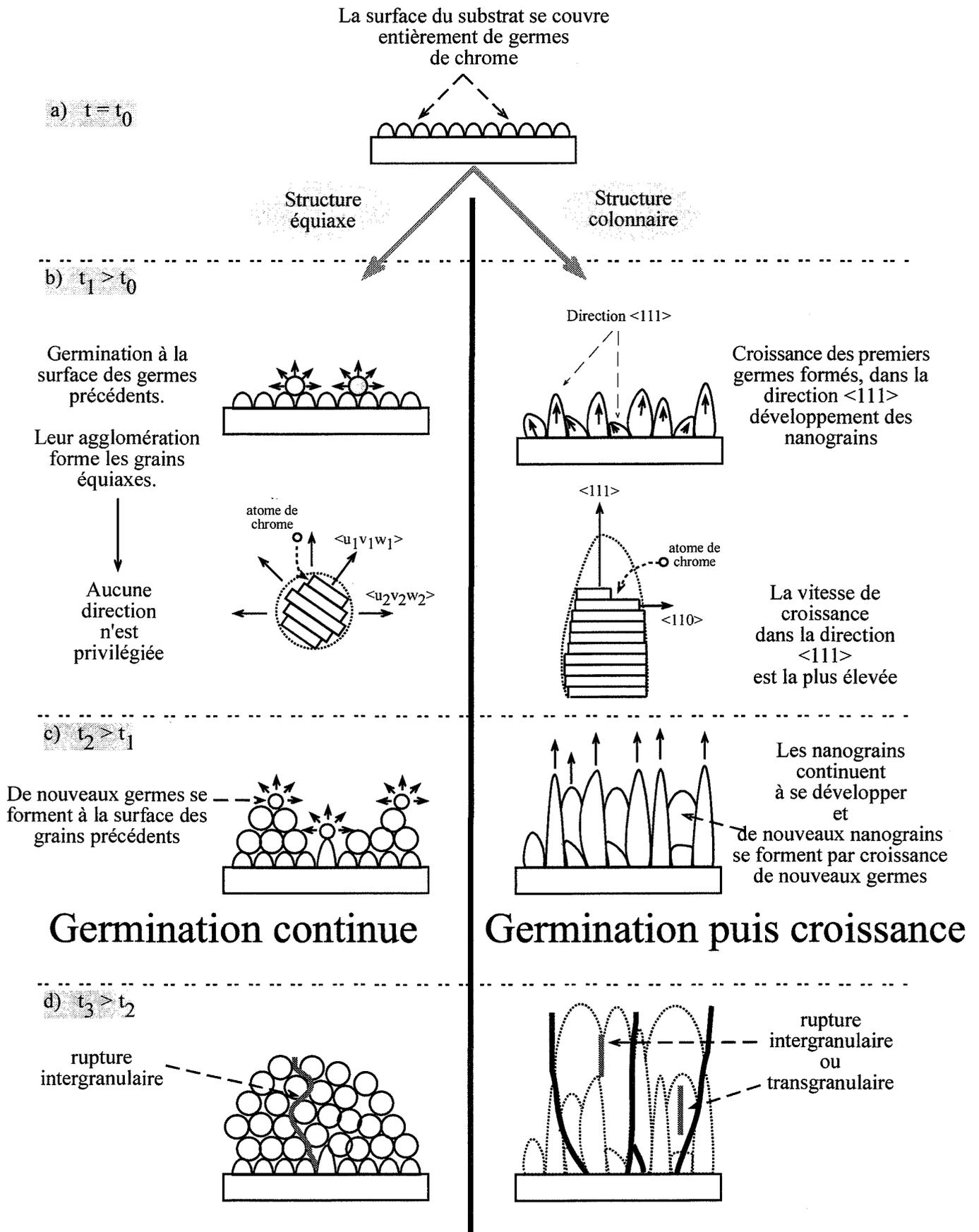


figure 72 : schéma des deux modes de croissance principaux

des épaisseurs de plus en plus faibles lorsque la température de chromage augmente, facilitant la croissance latérale des nanograins. Expérimentalement, on constate bien un accroissement de la taille des DCD avec ce paramètre. Même pour des dépôts de 2 μm d'épaisseur, la taille des DCD est nettement plus élevée (de 70 et 100 nm) que pour les dépôts précédents (25 nm). **La largeur des nanograins augmente donc bien lorsque la texture est de plus en plus marquée, c'est-à-dire lorsque la température de chromage et l'épaisseur déposée augmentent.**

b) *Microdéformations*

Schématiquement, les microdéformations passent par un maximum à 40°C, comme on peut s'en assurer sur la figure 71. Par contre, en fonction de l'épaisseur déposée, on ne constate aucune évolution particulière. A 30 et 60°C, les microdéformations diminuent avec l'épaisseur ; à 40 et 50°C, il n'y a pas de corrélation particulière et, à 75°C, les microdéformations sont constantes.

Par analogie avec la taille des DCD, on peut remarquer que les déformations mesurées dans la zone texturée sont plus importantes que dans la partie équiaxe du dépôt. Cette remarque pourrait laisser supposer que les microdéformations dépendent du mode de cristallisation du chrome. Les microdéformations sont introduites par les dislocations présentes dans les plus petits domaines du matériau [53]. Or, dans le cas des dépôts électrolytiques de fer, de nickel, de cuivre ou d'étain, il a été montré que la densité de dislocations dépend de la désorientation θ moyenne entre grains [87]. Selon cette orientation, trois types principaux de défauts cristallins peuvent être créés dans les métaux électrodéposés : des joints de grains ($\theta > 10^\circ$), des joints dits de faibles désorientation ($\theta < 10^\circ$) et des joints de mâcles (désorientation bien précise i.e. 60° dans le cas des CFC) [87].

A 30°C, dans la zone texturée, les plans cristallographiques $\{111\}$ ne sont pas parfaitement parallèles à la surface du substrat. Il existe donc une certaine désorientation entre cristallites, désorientation qui pourrait être accommodée par dislocations, engendrant une augmentation des microdéformations dans cette zone. Dans la partie équiaxe, les germes et les grains ne sont pas parfaitement jointifs, les désorientations peuvent être accommodées par les pores qui subsistent entre eux. Les microdéformations sont donc plus faibles.

Dans le cas du chrome, à 40°C, la désorientation entre cristallites est la plus élevée. Il en est de même pour les microdéformations. Lorsqu'on augmente la température de chromage, la texture est de plus en plus marquée, la désorientation entre cristallites diminue, les microdéformations également. **La désorientation entre cristallites pourrait donc entraîner la formation de joints de grains dont la nature influencerait la valeur des microdéformations.** Ce point sera à nouveau abordé dans le troisième chapitre consacré aux propriétés des dépôts bruts de chromage

25 CONCLUSION DU CHAPITRE 2

Influence de la température de chromage

Lorsqu'on impose une densité de courant constante égale à 40 A/dm^2 , on assiste, à 40°C, à une modification du régime de croissance. Le schéma de la figure 72 présente les différentes étapes de croissance qui conduisent à la formation des deux structures principales mises en évidence au cours de cette étude.

Quelle que soit la température du bain, dès les premiers instants de chromage (épaisseur moyenne égale à 0,125 μm), la surface du substrat se couvre entièrement de germes de chrome (cf. figure 72a). Différentes structures se développent ensuite en fonction des vitesses de croissance du chrome suivant les directions cristallographiques.

A 30°C, le chrome se dépose par germination continue. Les vitesses de déposition sont élevées et on peut penser qu'elles correspondent à des vitesses de germination du chrome.

Des grains se forment par agglomération de germes de taille constante sans qu'aucune direction cristallographique ne soit privilégiée. Ce processus conduit à l'établissement d'une structure équiaxe poreuse.

A partir de 40°C, on assiste à une transition vers une structure colonnaire constituée de nanograins qui se développent par croissance de germes (cf. figure 72b). Dans ce cas, on mesure donc une vitesse de croissance du chrome (cf. figure 35). Cette dernière est d'ailleurs plus faible que la vitesse de germination.

La sélection des nanograins dont la direction de croissance $\langle 111 \rangle$ est parallèle à la normale au substrat provoque l'apparition d'une texture de type $\{111\}$ qui est d'autant plus marquée que la température de chromage est élevée. Lorsque cette sélection s'opère, la taille des DCD augmente. Les colonnes, interface entre nanograins désorientés, n'apparaissent que lorsque la texture est faiblement marquée. Elles disparaissent donc quand la température ou l'épaisseur augmente. A 75°C, le chrome est fibreux et les nanograins apparaissent très nettement.

A 40°C, la croissance est mixte, des germes croissent sous la forme de grains allongés tandis qu'en certaines zones, des germes s'agglomèrent. La coexistence de ces deux modes de croissance confère au dépôt une structure perturbée. Les désorientations entre nanograins sont élevées ; corrélativement les microdéformations sont maximales à cette température. Ces dernières pourraient donc dépendre de la structure des joints de nanograins.

Influence du substrat

Les principales différences entre les croissances sur du cuivre et de l'acier sont observables à 30°C. Une structure texturée se développe préférentiellement sur le cuivre. Lorsque le dépôt atteint une épaisseur critique, des grains équiaxes se forment à sa surface. Sur un substrat en acier, cette épaisseur critique est si faible que la zone texturée n'apparaît pas sur les coupes micrographiques.

Influence de la densité de courant

A 30 et 40°C, dans la zone située près des arêtes de l'échantillon, où la densité de courant est plus élevée, la croissance par germination continue est privilégiée. Ce phénomène n'apparaît plus à partir de 50°C. Les variations de la densité de courant provoquées par la forme des échantillons peuvent ne plus être suffisantes pour déstabiliser la croissance colonnaire.

Croissance et fissuration

Les différentes structures se développent (cf. figure 72c) jusqu'à ce que le dépôt se rompe (cf. figure 72d). Lorsque la structure est équiaxe, la propagation des fissures s'effectue entre les grains de chrome (cf. figure 58). Lorsque le dépôt est texturé, la rupture semble transgranulaire. Pour le chrome pur, la propagation des fissures s'effectue principalement par clivage [7]. Si tel est le cas pour le chrome électrolytique, on peut supposer que la rupture s'effectue par décohesion des plans denses $\{110\}$ dont l'énergie de surface, en première approximation, est la plus faible. La texture étant de type $\{111\}$, les plans $\{110\}$ sont perpendiculaires à la surface du substrat (cf. figure 72b) c'est-à-dire qu'ils contiennent le réseau de fissures. La formation du réseau orienté de fissures pourrait donc bien avoir pour origine le clivage des plans $\{110\}$.

Si l'orientation des fissures peut être expliquée par la structure du dépôt, le nombre et la longueur des fissures dépendent des contraintes appliquées. De plus, il est indispensable de prendre en compte la composition des dépôts puisque la bibliographie tient l'hydrogène et le soufre comme des éléments fragilisants du chrome.

C'est pourquoi, l'analyse chimique des dépôts et la détermination des contraintes résiduelles sont indispensables afin d'apporter des informations

supplémentaires sur la fissuration des dépôts. Ces deux points seront détaillés dans le prochain chapitre

On le voit, les modifications du régime de croissance engendrent une évolution radicale des caractéristiques des dépôts de chrome telles que la vitesse de déposition ou la fissuration. Bien entendu, une question s'impose : **quels sont les mécanismes qui provoquent une telle modification de l'électrocristallisation ?**

Si on se réfère aux travaux décrits dans le premier chapitre (cf. §122), la morphologie de croissance des dépôts dépend de deux facteurs principaux : la densité de courant (ou la surtension de cristallisation) et l'intensité d'inhibition [19, 28-32].

Une augmentation de la densité de courant provoque une diminution de l'enthalpie de formation des germes du métal électrodéposé [29] et les dépôts évoluent vers une structure équiaxe. Incontestablement, à 40°C, c'est ce qui se produit au niveau des arêtes de l'échantillon où la densité de courant est plus élevée. A densité de courant constante, si la morphologie de croissance est contrôlée par la surtension de cristallisation, ce paramètre devrait évoluer avec la température de chromage.

Nous avons donc essayé de vérifier cette hypothèse en mesurant, en cours du chromage, le potentiel par rapport à une électrode au calomel saturé d'une électrode en acier. Cette expérience a été effectuée à différentes températures. Les courbes de chronopotentiométrie obtenues sont présentées dans l'annexe 1 (cf. figure A1-2). Les résultats montrent que le potentiel de la cathode diminue (en valeur absolue) lorsque la température de chromage augmente. On pourrait donc supposer que la surtension de cristallisation suit la même évolution, expliquant ainsi les variations de la croissance des dépôts. Cette expérience tendrait donc à confirmer notre hypothèse : la croissance est contrôlée par la surtension. Cependant, le potentiel mesuré est un potentiel global qui dépend de la conductivité des bains, des réactions chimiques se produisant à la cathode, du transfert de charge, de la diffusion des espèces et de la cristallisation du dépôt, autant de facteurs qui peuvent varier avec la température du bain.

C'est pourquoi nous nous garderons bien de faire des conclusions définitives suite à ces résultats dont l'exploitation se situe en dehors de nos compétences. Il nous semble, que l'étude électrochimique des bains de chromage est une voie à explorer si on désire appréhender les mécanismes qui engendrent des modifications de l'électrocristallisation du chrome.

Un autre élément pouvant influencer l'électrocristallisation est l'intensité d'inhibition. Lorsque celle-ci est très élevée, les revêtements sont formés de nombreux grains (type UD [28, 29]), ce qui correspond à la structure équiaxe obtenue au dessous de 40°C. Une forte inhibition provoque une croissance perpendiculaire au substrat (type FT) ; c'est ce qu'on observe lorsque le revêtement est texturé.

Les changements observés, à 30°C, dans les premiers stades de croissance, pourraient s'expliquer par le fait que l'intensité d'inhibition est plus faible sur du cuivre que sur du chrome ou du fer [28]. Lorsque le dépôt s'effectue sur du cuivre, sur lequel peu d'inhibiteurs s'adsorbent [28], l'inhibition conduit à une structure de type FT. Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, on dépose du chrome sur du chrome, l'adsorption des inhibiteurs est très forte [28] et la croissance est de type UD. Sur de l'acier, dont le comportement vis-à-vis des inhibiteurs est semblable à celui du chrome, il n'y a pas de transition de croissance, la structure est toujours équiaxe.

Bien que ce mécanisme soit séduisant, on peut se demander si l'influence du cuivre peut "s'étendre" sur plusieurs microns. En effet, dans le cas d'un dépôt d'étain sur un substrat en nickel-phosphore amorphe, les changements de mode de croissance observés sont attribués aux différences de comportements des matériaux vis à vis des inhibiteurs [88]. Cependant, ces variations se produisent dès que le substrat est entièrement recouvert d'étain, c'est-à-dire sur quelques nanomètres seulement.

Ici encore, une étude électrochimique pourrait permettre de lever l'indétermination. Pour notre part, nous nous contenterons d'insister sur l'intérêt que de telles recherches

représentent. La connaissance du comportement électrochimique d'un bain de chromage en fonction des paramètres de l'électrolyse (température, densité de courant, nature de l'inhibiteur, composition du bain, etc.) nous semble capitale en ce qui concerne l'amélioration et le développement futur de ce traitement de surface.

Après avoir mis en évidence les grandes évolutions microstructurales avec la température de chromage, nous allons aborder dans le troisième chapitre la présentation des résultats concernant les propriétés chimiques et mécaniques des dépôts de chrome.

Chapitre 3

Propriétés macroscopiques des dépôts

L'étude développée dans le chapitre 2 a montré que l'électrocristallisation des dépôts de chrome dépend de la température de chromage. Deux mécanismes de dépôt ont été mis en évidence, chacun conférant au dépôt une structure particulière, l'une équiaxe, l'autre colonnaire. La morphologie des fissures dépend de cette microstructure.

L'intensité de la fissuration (densité et longueur) est, d'après la littérature, en relation directe avec les contraintes générées dans le dépôt en cours de chromage. De plus, des éléments tels que l'hydrogène et/ou le soufre pourraient fragiliser le chrome.

Afin d'analyser ces hypothèses, nous allons nous intéresser, dans ce troisième chapitre, à la composition des dépôts et aux contraintes résiduelles. Ces deux propriétés macroscopiques, ainsi qu'une troisième, la dureté, sont étudiées en fonction de la température de chromage et de l'épaisseur du revêtement. Du cuivre et un acier de nuance XC48 sont utilisés comme substrat.

La composition des dépôts est étudiée par diffraction des rayons X et par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL). Les contraintes résiduelles sont déterminées à l'aide de deux techniques différentes : la diffraction des rayons X et la flexion d'une lame libre. Ces moyens d'investigation seront détaillés dans la première partie de ce chapitre.

Suite à la présentation des différents résultats, nous axerons notre discussion sur les relations qui peuvent être établies entre les contraintes résiduelles, la fissuration, la composition et la microstructure des dépôts. Des hypothèses seront formulées sur les mécanismes qui engendrent la dureté et les contraintes résiduelles des dépôts de chrome.

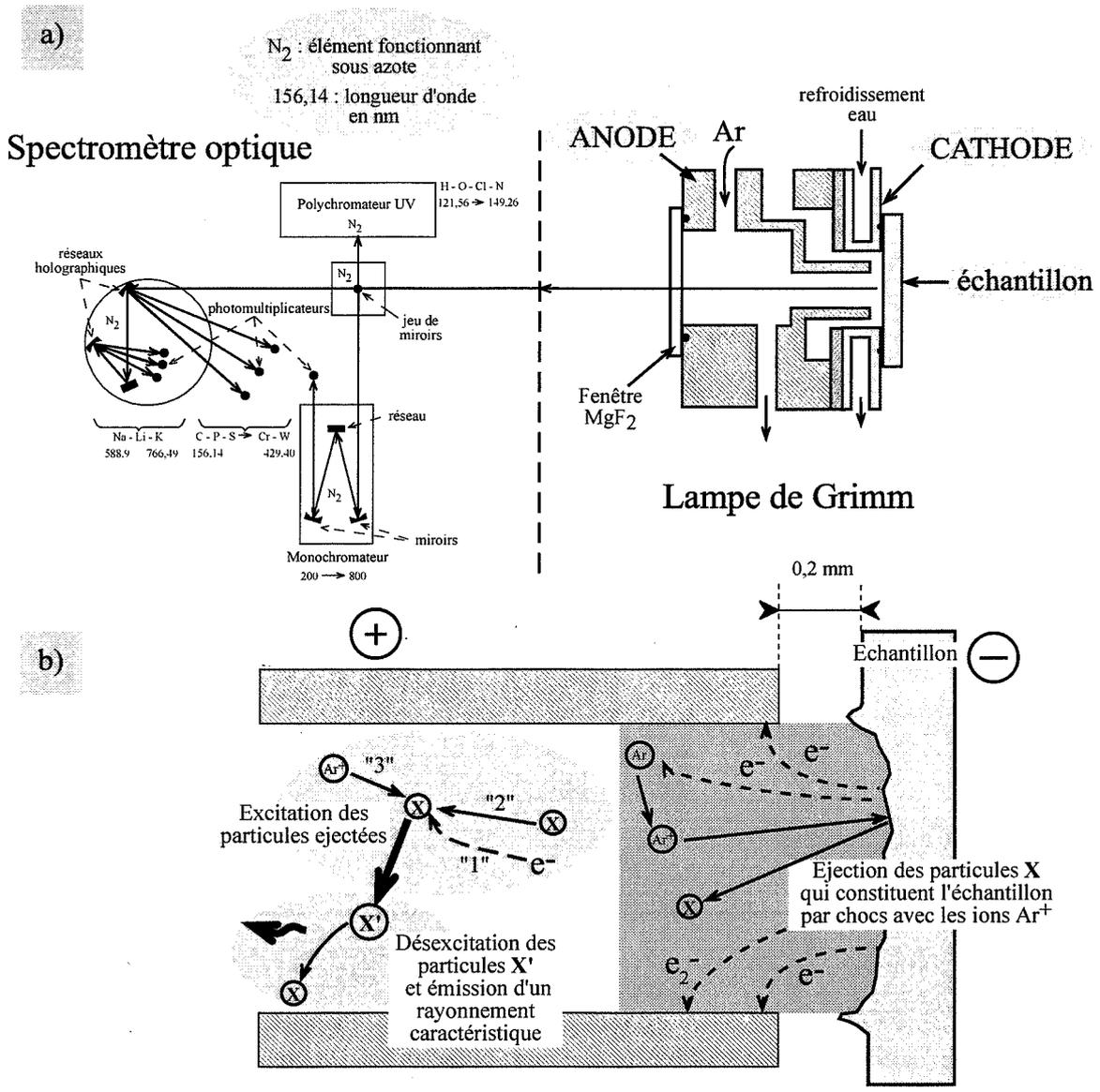


figure 73 : Schéma de principe de la SDL

a) Schéma d'un spectromètre à décharge lumineuse - d'après [89] -
b) Principe de fonctionnement de la lampe de Grimm - d'après [89, 90] -

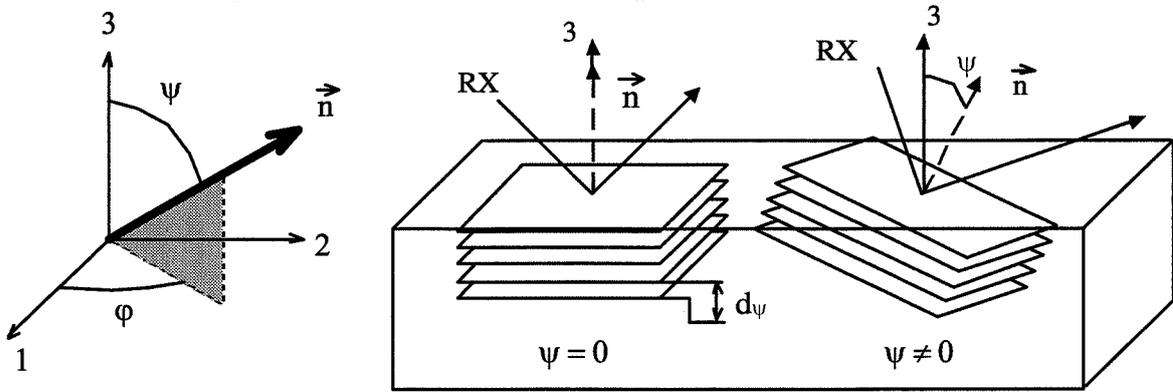


figure 74 : Représentation de l'angle ψ par rapport au repère principal (1,2,3)
- d'après [53] -

31 CARACTERISATION DES DEPOTS DE CHROME

La microdureté (Vickers et Knoop) des dépôts de chrome étant simplement mesurée sous une charge de 100 g sur des coupes micrographiques réalisées perpendiculairement à la surface du substrat, il n'y sera plus fait allusion dans ce paragraphe.

311 Composition des dépôts de chrome

a) Diffraction des rayons X

Le banc de diffraction décrit dans le paragraphe 212b a été utilisé pour déterminer les spectres de diffraction des différents échantillons. La surface libre d'échantillons chromés est analysée dans les conditions suivantes (les angles sont définis sur la figure 74):

- θ : de 24 à 63,6° par pas de 3,6°,
- φ : de 0 à 360° par pas de 3,6°,
- ψ : de 0 à 61,2° par pas de 3,6°,
- temps d'acquisition : 60 s.

La profondeur de pénétration des rayons X varie de 0,7 à 1,7 μm (cf. figure 32)

b) Spectrométrie à décharge lumineuse

La figure 73a présente le schéma d'un spectromètre à décharge lumineuse. Le dispositif est composé de deux éléments : une lampe de Grimm et un spectromètre [89, 90]. La lampe de Grimm, placée sous argon à basse pression, est constituée d'une anode en cuivre et d'une cathode : l'échantillon à analyser. Lorsqu'on impose un courant continu, appelé courant de décharge, entre ces deux bornes, les électrons émis provoquent l'ionisation de l'argon (cf. figure 73b). Les cations Ar^+ sont alors accélérés vers la cathode où, par collision, ils provoquent d'une part, la pulvérisation de l'échantillon et, d'autre part, l'émission d'électrons secondaires (e_2^- sur la figure 73b) qui participent à l'ionisation.

Les particules arrachées de la cathode sont excitées au cours des collisions qui se produisent avec des électrons, avec d'autres particules ou avec des ions argon ("1", "2" et "3" sur la figure 73b). Au moment de leur désexcitation, ces particules émettent un photon caractéristique de leur nature (cf. figure 73b).

En aval de la lampe, un dispositif permet soit de recueillir les ions éjectés et de les analyser par spectrométrie de masse, soit d'analyser la longueur d'onde des photons émis (spectromètre optique représenté sur la figure 73a). Pour notre part, nous avons utilisé le spectromètre optique Jobin Yvon JY 50 GDS qui comporte plusieurs systèmes d'analyse (mono et polychromateurs, photomultiplicateurs) placés sous azote, autorisant la détection de rayonnements de longueurs d'onde comprises entre 121,6 et 800 nm (cf. figure 73a). L'étanchéité entre le spectromètre et la lampe de Grimm est assurée par une fenêtre en fluorure de magnésium (MgF_2) transparente aux rayonnements considérés.

La tension de la lampe (V), l'intensité de décharge (I) et la pression d'argon (P_{Ar}) sont totalement interdépendantes [89]. Lorsqu'on travaille à intensité fixe, un débitmètre massique permet d'adapter la pression d'argon pour maintenir le potentiel constant. La sensibilité de détection s'en trouve améliorée et on évite les artefacts dus à des variations de la vitesse d'érosion avec la tension [91].

Un circuit de refroidissement placé à l'arrière de l'échantillon supprime les problèmes liés à l'échauffement de la pièce par le bombardement ionique (notamment la désorption de l'hydrogène en cours d'analyse).

L'acquisition du signal est effectuée en continu et permet de tracer, en fonction du temps de pulvérisation, les intensités émises par les éléments présents au sein de l'échantillon. L'intensité lumineuse de longueur d'onde λ émise par un élément n de la matrice M , est reliée à sa concentration par [89, 91] :

$$I_{n(\lambda)} = k_{n(\lambda)} \times R_{n(\lambda)} \times Y_M \times I \times C_{n(M)}$$

avec : $I_{n(\lambda)}$ l'intensité émise par l'élément n à la longueur d'onde λ , $k_{n(\lambda)}$ un facteur instrumental qui caractérise l'efficacité de collection des photons de longueur d'onde λ , $R_{n(\lambda)}$ le rendement d'émission de l'élément n à la longueur d'onde λ , Y_M le rendement de pulvérisation de la matrice M , I le courant de décharge et $C_{n(M)}$ la concentration de l'élément n dans la matrice M .

Le rendement d'émission $R_{n(\lambda)}$ dépend des conditions d'analyse (I , P_{Ar} et V) et est très difficile à déterminer expérimentalement. L'une des méthodes de quantification des profils consiste à rapporter les signaux mesurés à des étalons homogènes de composition connue et très voisine de l'échantillon analysé. Il est indispensable de corriger les intensités obtenues en prenant en compte les taux d'érosion (relatifs à Y_M) de chaque échantillon.

L'hydrogène constitue l'un des éléments que nous désirons analyser dans les dépôts de chrome. Or, il est impossible de réaliser un étalon de chrome contenant une quantité définie et stable d'hydrogène. Nous nous contenterons d'une analyse qualitative des profils que nous représenterons en pourcentage de la somme totale des intensités lumineuses émises (exprimé en %) afin de s'affranchir des effets de matrice.

Les conditions expérimentales sont :

- Intensité de décharge 250 mA
- Tension de la lampe 600 V
- Pression d'argon ~ 150 Pa
- Diamètre de l'anode 4 mm
- Eléments analysés Cr, Fe, C, Ca, H, O, S et N

Les dépôts sont effectués sur des échantillons parallélépipédiques de dimensions $15 \times 15 \times 20 \text{ mm}^3$ réalisés en acier de nuance XC48.

c) Fusion-absorption infrarouge

Les concentrations massiques en carbone et en soufre ont été déterminées par fusion-absorption infrarouge (LECO CS-244).

Ces analyses ont été effectuées sur des dépôts bruts de chromage réalisés à 30, 40, 50, 60 et 75°C. Les revêtements sont faits sur des tubes en cuivre que l'on dissout dans une solution composée à 50% d'acide nitrique et à 50% d'acide fluorhydrique.

312 Détermination des contraintes résiduelles

a) Méthode des $\sin^2 \psi$ [52,53]

La jauge de déformation est la distance interréticulaire. En effet, soit une famille de plans $\{hkl\}$ de distance interréticulaire d_{hkl} , en l'absence de contraintes, d_{hkl} est égal à d_0 ; par contre, des contraintes provoquent une variation Δd de la distance interréticulaire qui induit un déplacement du pic de diffraction par rapport à un état libre de contrainte.

Soit une déformation ϵ , homogène à l'échelle de plusieurs grains et telle que $d_{hkl} = d$, ϵ est alors égale à :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d_0}.$$

On relie Δd à $\Delta\theta$, la variation de l'angle de Bragg θ , en différenciant la loi de Bragg :

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \varepsilon = -\Delta\theta \cot\theta.$$

En mesurant $\Delta\theta$ par diffraction des rayons X, on peut calculer la déformation ε et, par suite, remonter à la contrainte σ d'ordre 1 qui engendre la déformation des plans cristallins. L'une des méthodes permettant de relier σ et ε est la méthode des $\sin^2\psi$.

Considérons un solide homogène, isotrope, déformé élastiquement de façon homogène. Plaçons-nous dans le repère des déformations (ou des contraintes) principales ε_{11} , ε_{22} , ε_{33} (axes notés 1,2 et 3 sur la figure 74). Une déformation $\varepsilon_{\varphi\psi}$ selon une direction repérée par ses cosinus directeurs a_1 , a_2 et a_3 , peut s'exprimer en fonction des déformations principales

$$\varepsilon_{ij} = \bar{\varepsilon} n_i n_j$$

soit

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = a_1^2 \varepsilon_{11} + a_2^2 \varepsilon_{22} + a_3^2 \varepsilon_{33}$$

avec : $a_1 = \cos\varphi \sin\psi$, $a_2 = \sin\varphi \sin\psi$, $a_3 = \cos\psi$,
 φ et ψ sont les angles définis sur la figure 74.

les déformations sont reliées aux contraintes principales σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} par la loi de Hooke inversée,

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij}$$

où E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau.

ce qui permet d'exprimer $\varepsilon_{\varphi\psi}$ en fonction des contraintes principales :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E} (a_1^2 \sigma_{11} + a_2^2 \sigma_{22} + a_3^2 \sigma_{33}) - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

La pénétration des rayons X étant très faible, on fait l'hypothèse que seule la surface du matériau est concernée, c'est-à-dire une zone où le matériau est en état de contraintes planes, $\sigma_{33} = 0$ et donc :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}).$$

avec $\sigma_{\varphi} = \sigma_{11} \cos^2\varphi + \sigma_{22} \sin^2\varphi$

La méthode des $\sin^2\psi$ consiste donc, pour une même famille de plan (hkl), à mesurer Δd_{ψ} à différents angles ψ , ce qui permet de déterminer la contrainte σ_{φ} à partir de la pente de la droite $\varepsilon_{\varphi\psi} = f(\sin^2\psi)$.

Les conditions d'analyse employées au cours de cette étude sont :

- θ : de 45,8 à 60,2° par pas de 3,6° (plan (211) : $\theta_0 = 49,44^\circ$),
- φ : de 0 à 360° par pas de 7,2°,
- ψ : de -61,2 à +61,2° par pas de 7,2°,
- temps d'acquisition : 50 s.

Les contraintes résiduelles sont calculées grâce à un logiciel conçu à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Les écarts-type sont déterminés à partir du coefficient de corrélation de la régression linéaire utilisée pour tracer la droite $\varepsilon_{\varphi\psi} = f(\sin^2\psi)$. Le module d'Young et le coefficient de Poisson du chrome utilisés sont : $E_{Cr} = 279$ GPa et $\nu_{Cr} = 0,21$.

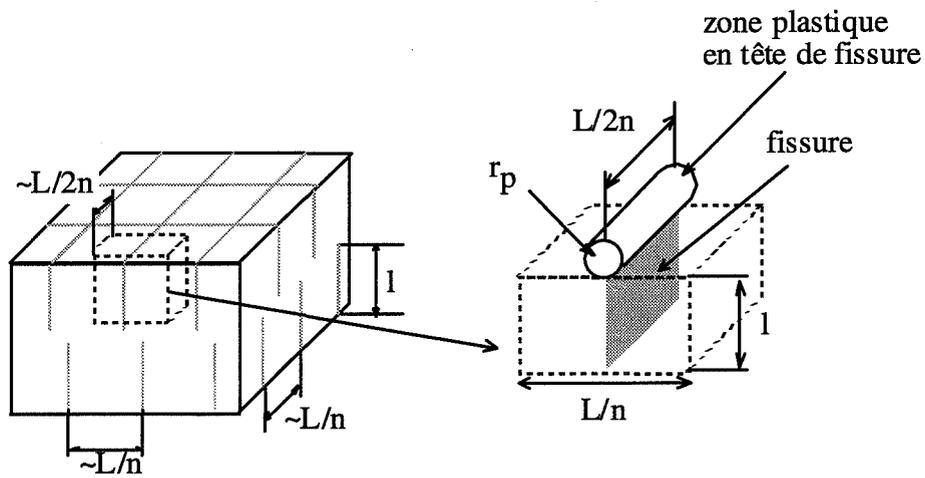


figure 75 : Estimation du volume de la zone plastique située en pointe de fissure

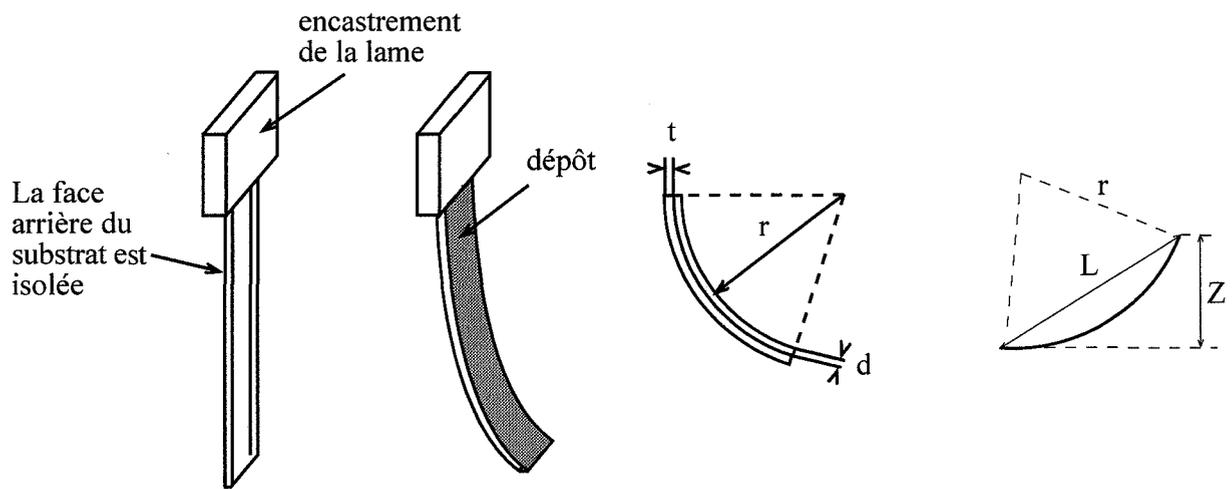


figure 76 : Détermination des contraintes résiduelles par la méthode de la lame libre

On calcule les contraintes à partir de la mesure du rayon de courbure r .
- d'après [94] -

- Remarques concernant les hypothèses de calcul des contraintes résiduelles

Le calcul des contraintes résiduelles est basé sur un certain nombre d'hypothèses. On suppose notamment que le matériau est homogène et isotrope et que les déformations s'effectuent dans le domaine élastique.

Déformations élastiques

Du fait de la présence des fissures, les déformations ne sont pas uniquement élastiques. On peut estimer le volume de la zone plastifiée située en pointe de fissure en considérant que dans cette partie, la zone déformée plastiquement est un cylindre de hauteur h et de rayon r_p , (cf. figure 75) [92]. Le rayon r_p est lié au facteur d'intensité critique de contraintes K_{IC} et à la limite d'élasticité R_e du matériau par la relation (en contraintes planes) [92] :

$$r_p = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_{IC}}{R_e} \right)^2$$

avec r_p le rayon de la zone plastique, R_e la limite d'élasticité et K_{IC} le facteur d'intensité critique de contraintes, relié au taux de restitution de la ténacité G_{IC} par la relation $K_{IC} = \sqrt{\frac{E}{1-\nu^2}} G_{IC}$, pour $G_{IC} = 40 \text{ J/m}^2$ [93], $E = 279 \text{ GPa}$ et $\nu = 0,21$ [9], $K_{IC} = 3,42 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$.

On peut estimer que les fissures, de longueur moyenne l , sont espacées d'une distance h égale à l'inverse de la fraction linéique de fissures soit, en reprenant les notations spécifiées au paragraphes 222, $h=L/n$ (cf. figure 75). Le rapport du volume de la zone plastifiée V_p sur le volume du matériau V_m considéré est alors égal à :

$$\frac{V_p}{V_m} = \frac{2\pi r_p^2}{l} \times \frac{n}{L}$$

avec V_p le volume de la zone plastique, V_m le volume du matériau, r_p le rayon de la zone plastique, et (n/L) la fraction linéique de fissures.

En prenant les valeurs suivantes (pour un chrome réalisé à 40°C): $L/n = 10 \text{ }\mu\text{m}$ (fraction linéique de 1000 cm^{-1}) et $l = 8,6 \text{ }\mu\text{m}$, $R_e = 600 \text{ MPa}$ (chrome pur préparé par frittage [8]), on obtient :

$$\frac{V_p}{V_m} \approx 30\%.$$

Le volume de la zone déformée plastiquement est donc limitée par rapport au reste du matériau et on peut donc bien considérer que la majorité des déformations est située dans le domaine élastique.

Anisotropie due à la texture

Du fait de la texture, le chrome est anisotrope et les déformation $\varepsilon_{\varphi\psi}$ dépendent des angles φ et ψ : la relation $\varepsilon_{\varphi\psi} = f(\sin^2\psi)$ n'est plus linéaire. Divers modèles permettent de s'affranchir de l'effet de texture [53]. Cependant, la faible anisotropie du chrome et le facteur de multiplicité élevé (24) des plans (211) limitent les effets de l'anisotropie élastique sur la détermination des contraintes résiduelles.

A cause de la texture, le nombre des angles ψ pour lesquels on obtient des pics de diffraction décroît lorsque la texture augmente. Ceci se traduit par une diminution du coefficient de corrélation lorsqu'on effectue une approximation linéaire de la relation $\varepsilon_{\varphi\psi} = f(\sin^2\psi)$. Comme on le verra au cours de la présentation des résultats, l'écart-type

(calculé à partir de ce coefficient de corrélation) est élevé pour les dépôts ayant une texture marquée.

Malgré cela, si on compare les résultats obtenus en appliquant simplement la loi des $\sin^2\psi$ aux valeurs de contraintes déterminées par des méthodes plus rigoureuses [35, 38], on constate que les écarts sont de l'ordre de 20%. Or, nos résultats montrent que les variations de contraintes d'une température de chromage à une autre peuvent atteindre plus de 300%. On considérera donc que l'évolution des contraintes déterminées par diffraction des rayons X avec la température de chromage est donc représentative de l'évolution des contraintes réelles auxquelles est soumis le matériau.

Pour s'en assurer, une méthode mécanique de détermination des contraintes résiduelles a été utilisée : la méthode de la lame libre.

b) Flexion d'une lame libre

Cette méthode consiste à effectuer un dépôt sur une seule des deux faces d'une lame mince. Si le substrat est suffisamment fin, les contraintes générées dans le dépôt seront relaxées par la flexion de l'ensemble chrome/substrat. Plusieurs techniques existent utilisant ce principe [55]. La méthode la plus simple consiste à mesurer le rayon de courbure de la lame après dépôt (cf. figure 76) [94].

Le calcul des contraintes résiduelles repose sur plusieurs hypothèses [94] :

- les matériaux sont homogènes et isotropes,
- il n'y a pas de gradient de contraintes dans l'épaisseur du dépôt
- la déformation est purement élastique,
- la courbure de la lame dans le sens transverse est négligeable (la longueur de la lame est plus grande que sa largeur).

Soit un dépôt d'épaisseur x , soumis à une contrainte S . Un incrément infinitésimal dx de l'épaisseur du revêtement va provoquer une variation dm du moment de flexion telle que (on néglige dx par rapport à x , cf. annexe 2) :

$$dm = Sb \left(\frac{t^2 + 2tx + Rx^2}{2(t + Rx)} \right) dx$$

avec dm la variation du moment de flexion générée par une variation dx de l'épaisseur x du dépôt, t et b l'épaisseur et la largeur du substrat et $R = E_{dep}/E_{sub}$ où E_{sub} et E_{dep} sont les modules d'Young du dépôt et du substrat respectivement.

Lorsque le dépôt a atteint son épaisseur finale d , la lame aura un rayon de courbure r tel que [94] :

$$S \int_0^d \frac{Rx^2 + 2tx + t^2}{R(t+x)^4 - (t^4 - Rx^4)(R-1)} dx = \frac{E_{sub}}{6r}$$

avec r le rayon de courbure de la lame.

Le calcul de S a été effectué en négligeant le terme x^4 par rapport à x [94] (cf. annexe 2). Il est alors possible d'employer deux expressions approchées de S . La première, calculée à partir de développements limités, est valable pour des épaisseurs de dépôt inférieures à 0,3 fois la valeur de l'épaisseur du substrat. La deuxième, valable lorsque d est inférieur à $t/2$, est une approximation numérique de S [94]. On trouvera ces expressions dans l'annexe 2.

Le substrat employé au cours de cette étude est une lame de laiton qui est traitée 30 minutes à 800°C sous argon puis refroidie lentement four coupé afin de relaxer les contraintes de mise en forme. Cette lame de longueur 100 mm et de largeur égale à 10 mm a une épaisseur de 100 µm. L'une des surfaces est protégée à l'aide d'un adhésif.

Les dépôts réalisés ont une épaisseur comprise entre 2 et 75 µm (2 % < d/t < 75%), et il n'est donc plus possible d'employer les expressions approchées de la contrainte S. Par conséquent, il a été nécessaire de calculer la valeur exacte de l'intégrale sans négliger le terme x^4 .

Ce calcul est détaillé dans l'annexe 2. Il conduit à une expression de la contrainte de la forme (cf. équation e10 de l'annexe 2) :

$$S = \frac{E_{\text{sub}}}{6 \times r \times f(R, d, t)}.$$

La fonction $f(R, d, t)$ étant assez compliquée, il est plus facile de calculer S par intégration numérique à l'aide d'un logiciel du type Maple V (l'expression exacte de S servant essentiellement à valider les calculs effectués par méthode numérique).

L'évaluation du rayon de courbure r s'effectue simplement en mesurant la longueur de corde L et la déflexion Z définies sur la figure 76. On a alors :

$$r = \frac{L^2}{2Z}$$

avec r le rayon de courbure de la lame, L la longueur de corde et Z la déflexion.

Cette méthode de détermination des contraintes résiduelles présente deux inconvénients. D'une part, lorsque la lame se courbe, la distance anode / cathode diminue et les conditions de dépôt ne sont donc pas constantes tout au long du chromage. D'autre part, la flexion de la lame relaxe les contraintes au fur et à mesure de leur création dans le dépôt, ce qui a pour conséquence de minimiser les valeurs de contraintes obtenues par cette méthode [55]. C'est pourquoi, dans la présentation des résultats, nous ne nous attacherons pas aux valeurs des contraintes mesurées à l'aide de ce dispositif. Nous nous intéresserons uniquement aux évolutions de ces dernières avec la température et l'épaisseur de chromage afin de confirmer les tendances mises en évidence par diffraction des rayons X.

Les différentes méthodes de caractérisation présentées dans cette première partie, ont permis d'apporter des renseignements importants sur la composition chimique et sur les propriétés mécaniques (dureté et contraintes résiduelles) des dépôts de chrome électrolytique.

La suite de ce chapitre est consacrée à la présentation des principaux résultats.

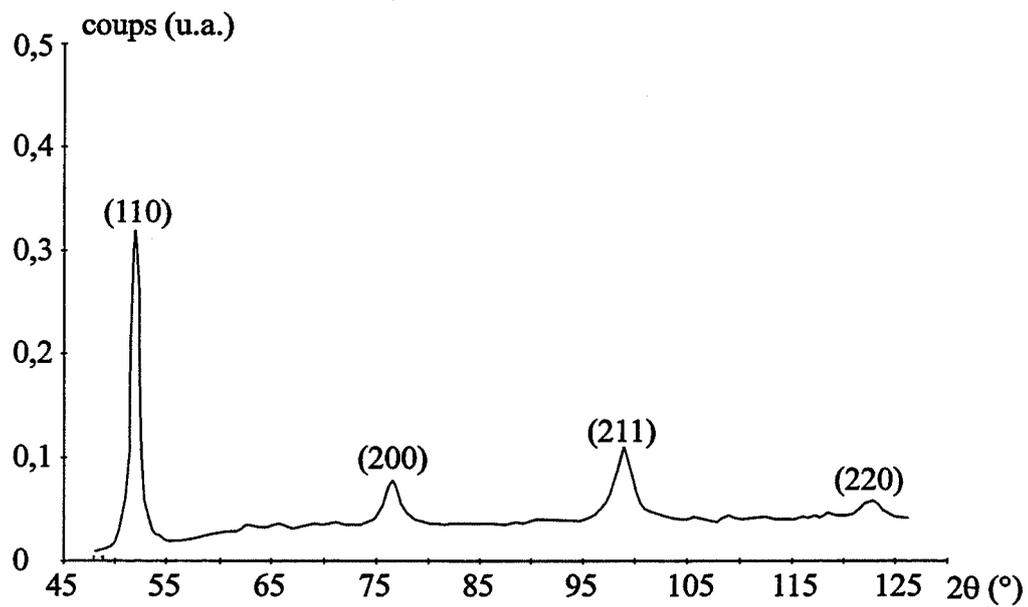


figure 77 : Profil de diffraction d'un dépôt de chrome effectué à 50°C

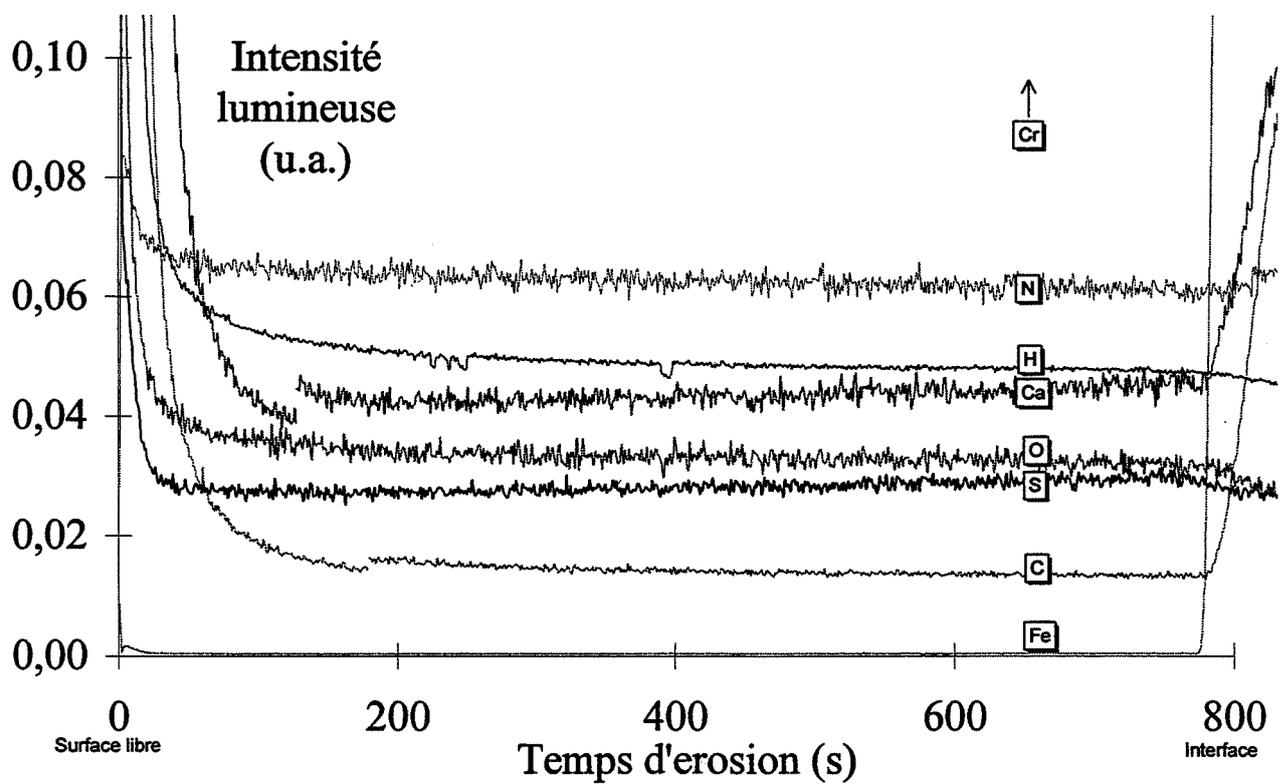


figure 78 : Analyse par SDL d'un dépôt effectué à 30°C

32 COMPOSITION CHIMIQUE DES DEPOTS DE CHROME

321 Rayons X

Quelle que soit la température de dépôt, les profils obtenus sont tous semblables à celui présenté sur la figure 77 qui correspond à un dépôt de chrome réalisé à 50°C. Mis à part le déplacement induit par les contraintes résiduelles, la position des pics correspond au chrome de structure cubique centrée et **jamais aucun autres éléments, notamment des hydrures de chrome, n'a été mis en évidence par diffraction des rayons X**. Si d'autres constituants cristallins sont présents, leur taille et/ou leur teneur sont trop faibles pour qu'ils soient détectés par cette technique.

322 SDL

Contrairement à la diffraction des rayons X, la spectrométrie à décharge lumineuse et l'analyse par fusion-absorption infrarouge ont apporté de nombreux renseignements sur la composition des différents dépôts de chrome.

a) Dépôts standards bruts de chromage

La figure 78 présente les résultats d'une analyse effectuée sur un échantillon chromé à 30°C. Du fait de la pollution de surface, les intensités enregistrées au début de la pulvérisation cathodique ne sont pas représentatives de l'échantillon. Mis à part pour l'hydrogène, les signaux deviennent stables très rapidement (50 s). L'azote détecté est issu de l'ionisation des particules contenues dans la lampe de Grimm (cf. figure 73). Il n'est pas représentatif des échantillons et, du reste, son intensité est quasiment constante (~ 0,065) quel que soit le dépôt analysé. Il en est de même pour le calcium.

En revanche, **les intensités émises par l'hydrogène, l'oxygène, le soufre et le carbone varient d'un échantillon à l'autre**. La figure 79 montre les évolutions des intensités lumineuses émises par l'hydrogène et par l'oxygène en fonction de la température de chromage. Elles sont mesurées sur les profils lorsque le signal est stabilisé c'est-à-dire à mi-épaisseur du dépôt. Sur ce même graphique sont représentées les concentrations massiques en carbone et en soufre, déterminées par fusion-absorption infrarouge.

La courbe de l'hydrogène est conforme à celle présentée sur la figure 22 : les intensités passent par un maximum à 40°C puis diminuent lorsque la température de chromage augmente. **Les intensités et donc les concentrations en hydrogène sont maximales lorsque les dépôts sont très fissurés**. Ce résultat tendrait donc à prouver que le chrome peut être fragilisé par cet élément.

Les concentrations en soufre varient très peu d'une température de chromage à une autre. Les teneurs s'échelonnent de 12 à 18 ppm (cf. figure 79). Bien que la concentration maximale soit atteinte pour le dépôt le plus fissuré, on peut se demander si une variation de quelques ppm peut se traduire par une si grande modification de la fissuration des revêtements. **L'action fragilisante du soufre sur le chrome est donc peu probable**.

Si on se réfère aux résultats de la figure 20, la teneur en oxygène du chrome diminue continûment lorsque la température du bain augmente. Les résultats de SDL (cf. figure 79) montrent que la teneur en oxygène passe par un maximum à 40°C, comme c'est le cas pour

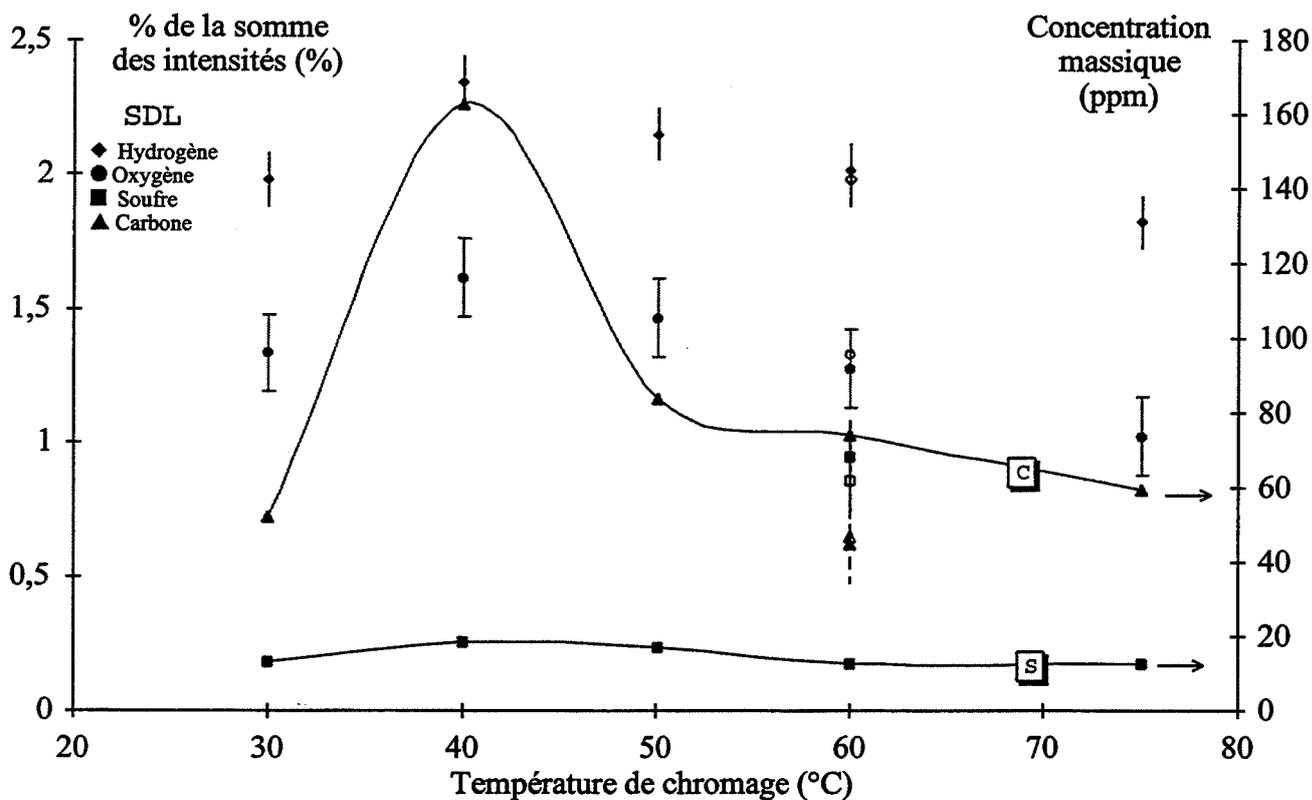


figure 79 : Intensités émises par l'hydrogène et l'oxygène et concentration massique en soufre et en carbone de différents dépôts de chrome

Les symboles vides correspondent à un dépôt réalisé à 60°C, 40 A/dm², dans un bain de type rapide ; les autres dépôts sont faits dans les mêmes conditions que précédemment. Les barres d'erreur sont déterminées à partir de l'étude de dépôts faits à 50°C (cf. figure 81), elles correspondent à un intervalle de confiance de 70%.

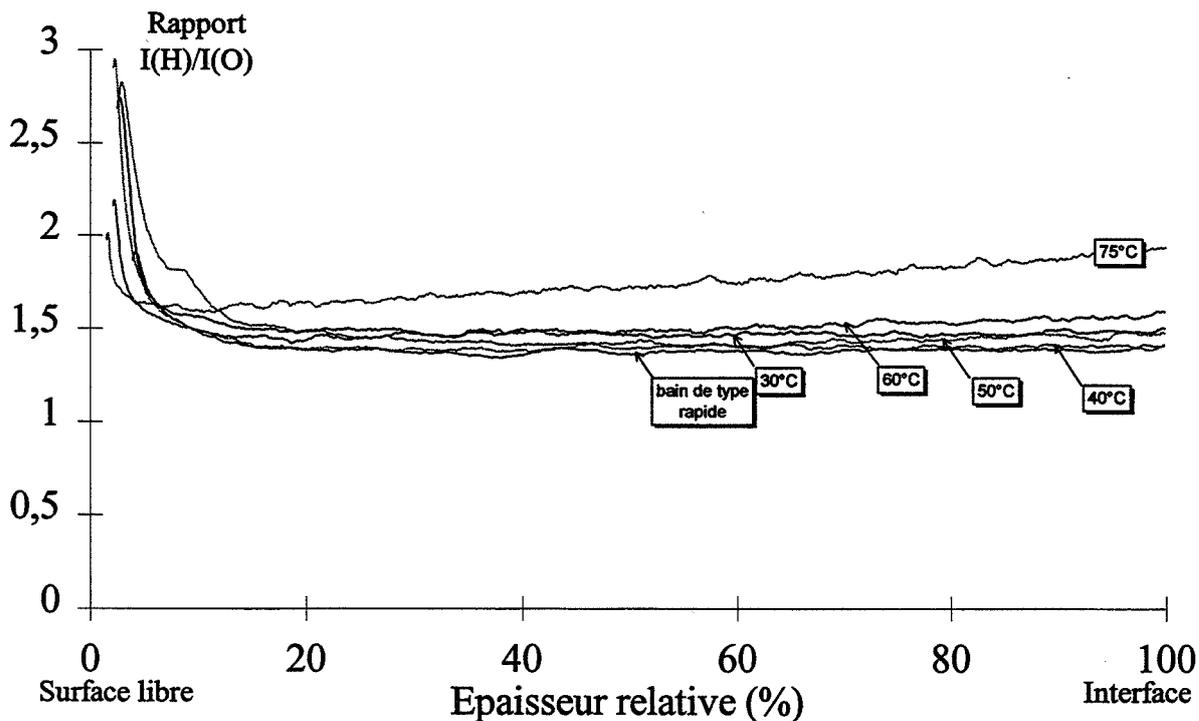
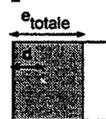


figure 80 : Evolution des rapports des intensités lumineuses de l'hydrogène et de l'oxygène en fonction de l'épaisseur relative et de la température de chromage

L'épaisseur relative est définie comme le rapport de la distance à la surface libre d sur l'épaisseur totale du dépôt e :



l'hydrogène. De plus, si on représente l'évolution du rapport des intensités de l'hydrogène et de l'oxygène pour les différents dépôts (cf. figure 80), on remarque qu'il est constant sur toute l'épaisseur du revêtement, sauf à 75°C. Pour ce dépôt, les intensités lumineuses de l'hydrogène et de l'oxygène diminuent de la surface libre du chrome à l'interface chrome / substrat. L'augmentation du rapport $I(H)/I(O)$ est due à une diminution plus rapide de l'intensité émise par l'oxygène. Précisons que dans les échantillons élaborés par fusion de zone, ce rapport n'est pas constant (il est de l'ordre de 0,5 pour le chrome pur et de 1 pour celui contenant du carbone).

Le fait que les intensités de l'hydrogène et de l'oxygène évoluent de manière identique pourrait indiquer que ces éléments sont liés au sein des dépôts réalisés entre 30 et 60°C. Ceci pourrait être dû à une entrée d'air mais cette explication est peu probable car :

- les résultats sont reproductibles (deux profils ont été réalisés par température de chromage),
- les intensités relatives à l'azote sont constantes quels que soient les niveaux de l'oxygène et de l'hydrogène,
- la lampe de Grimm étant sous pression d'argon (≈ 150 Pa), l'air ne peut pas y pénétrer.

L'hydrogène et l'oxygène détectés proviennent donc bien du revêtement.

Les rapports de l'intensité du soufre et de l'oxygène $I(S)/I(O)$ ne sont pas constants. Ils varient fortement d'une température à l'autre sans qu'aucune corrélation ne puisse être établie. Il est cependant probable que le soufre est sous la forme de sulfates inclus dans le chrome en cours de déposition. La teneur en soufre est très faible (< 20 ppm), de sorte que la contribution des oxygènes du sulfate à l'intensité totale du signal de l'oxygène est négligeable, expliquant l'absence de corrélations.

Les concentrations massiques en carbone des dépôts sont comprises entre 52 (30°C) et 163 ppm (40°C) (cf. figure 79). La présence de carbone dans le dépôt, bien que mise en évidence à différentes reprises [7, 35], est très surprenante car, contrairement aux autres impuretés, le carbone n'entre pas dans la composition de l'électrolyte. Cependant, une observation au MEB de la surface d'un substrat en acier ayant subi une attaque anodique montre que la cémentite est attaquée préférentiellement. Le bain est donc enrichi en carbone à la suite de ce traitement, expliquant l'existence de cet élément au sein du chrome. Les rapports $I(C)/I(O)$ et $I(C)/I(S)$ ne sont pas constants. **Le carbone n'est lié à aucune des autres impuretés que contient le chrome.**

Les revêtements de chrome contiennent donc trois impuretés principales : l'hydrogène, l'oxygène et le carbone. Les teneurs en soufre sont très faibles. Toutes ces impuretés sont situées à la fois à l'intérieur des fissures et dans la matrice [35]. **Les variations de composition mises en évidence par SDL pourraient donc être dues aux différences de fissuration des échantillons.**

Afin de mettre en évidence l'influence éventuelle de la densité de fissures sur la teneur en impuretés, un bain de type rapide a été utilisé. Ce bain contient des catalyseurs organiques non fluorés de type sulfonate qui permettent d'obtenir des rendements élevés ($\sim 30\%$) [13]. De plus, avec des paramètres d'électrolyses identiques, le chrome déposé a la particularité d'être beaucoup plus microfissuré qu'un revêtement standard.

b) Dépôt brut de chromage réalisé à partir d'un bain de type rapide

Pour réaliser ce type de chromage, les conditions de l'électrolyse sont les suivantes : température de 60°C et densité de courant de 40 A/dm^2 .

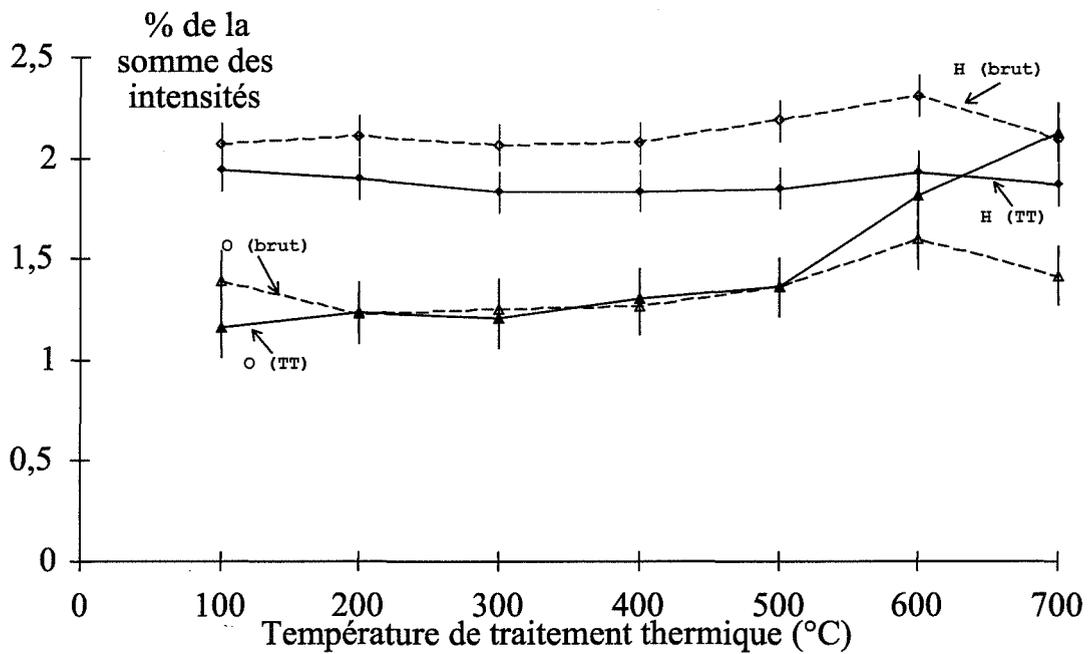


figure 81 : Influence d'un traitement thermique de 2 heures sur les intensités relatives à l'hydrogène et à l'oxygène.

Les intensités sont mesurées à mi-épaisseur du dépôt. Les barres d'erreur correspondent à un intervalle de confiance de 70%.

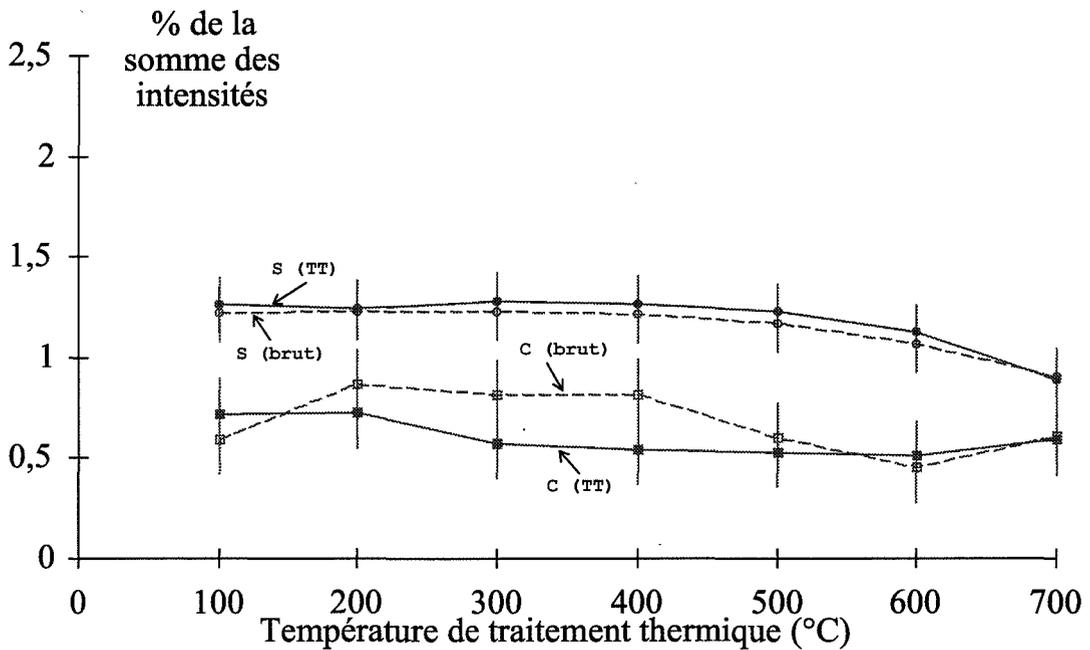


figure 82 : Influence d'un traitement thermique de 2 heures sur les intensités relatives au soufre et au carbone.

Les intensités sont mesurées à mi-épaisseur du dépôt. Les barres d'erreur correspondent à un intervalle de confiance de 70%.

Les dépôts obtenus avec cette solution ont une texture de type (111) semblable à celle d'un dépôt effectué à 50°C. La structure colonnaire est très fine, la taille des DCD est de 98 nm. La fraction linéique de fissures est de 1780 cm⁻¹ pour une longueur moyenne de fissures de 5,1 µm (contre 25 cm⁻¹ et 19,9 µm pour un dépôt standard réalisé à 60°C).

Sur les figures 79 et 80 sont reportés les résultats concernant le dépôt réalisé avec ce bain. Malgré la très grande différence de fissuration, on ne constate aucune modification importante des intensités relatives aux impuretés par rapport à un dépôt réalisé en bain standard dans les mêmes conditions. **Les impuretés sont donc bien issues en majorité de la matrice de chrome et non des fissures.** De plus, un dépôt très fissuré contient autant d'hydrogène ou de soufre qu'un dépôt peu fissuré, **ces éléments ne semblent donc pas avoir d'influence sur la fissuration du chrome.**

Ce dernier résultat tendrait donc à prouver que les teneurs en impuretés dépendent uniquement de la température de chromage. Ces éléments peuvent être présents dans le chrome sous diverses formes. La liaison qui semble exister entre l'hydrogène et l'oxygène pourrait indiquer qu'un hydroxyde existe au sein du dépôt.

Afin de caractériser la stabilité de ce composé, ainsi que celle du soufre et du carbone, nous avons tenté de modifier leur teneurs par traitement thermique.

c) *Dépôts standards traités thermiquement*

Une étude systématique requérant trop de temps, nous n'avons effectué cette étude que sur un seul dépôt : du chrome réalisé en bain standard à 50°C. Chaque éprouvette chromée est coupée en deux, l'un des échantillons est conservé brut de chromage afin de servir de référence tandis que l'autre échantillon est traité thermiquement sous argon pendant 2 heures. Les températures utilisées s'échelonnent de 100 à 700°C. Le refroidissement s'effectue à l'air.

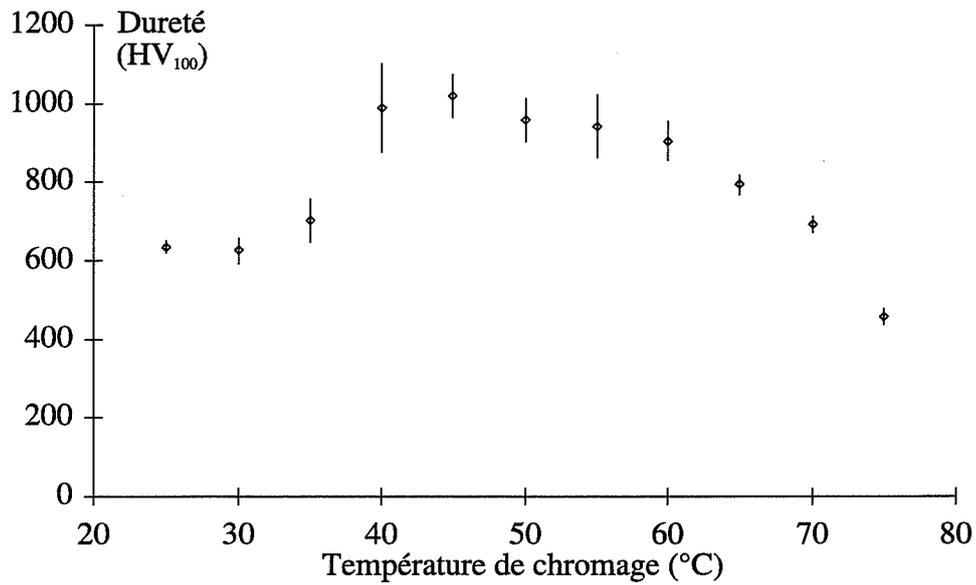
Les deux échantillons (brut et traité) provenant de la même éprouvette sont analysés par SDL, le même jour, dans les mêmes conditions, l'un à la suite de l'autre.

Les analyses effectuées sur les sept éprouvettes brutes de chromage nous ont permis de définir un écart-type pour chaque élément occlus. Bien que cet écart-type soit calculé pour un dépôt brut réalisé à 50°C, nous l'avons reporté sur les courbes donnant l'évolution des teneurs en fonction de la température de traitement thermique ainsi que sur les courbes de la figure 79.

Les résultats présentés sur la figure 81 et sur la figure 82 correspondent aux intensités émises par les éléments suivants : H, O, S et C.

Lorsque la température de traitement thermique augmente, l'intensité émise par l'hydrogène diminue (cf. figure 81). La désorption se produit dès 100°C et augmente avec la température de traitement thermique. Un palier est atteint vers 500°C où on constate une diminution du signal d'environ 16 % par rapport à un échantillon brut de chromage. Cette évolution est conforme à celle présentée sur la figure 23.

A 100°C, la teneur en oxygène diminue faiblement, puis se stabilise à un niveau équivalent à celui d'un dépôt brut (cf. figure 81). A partir de 600°C, la teneur en oxygène du revêtement augmente. La surface des échantillons traités à 600 et 700°C est couverte d'une couche d'oxydes verdâtres. Les profils de SDL de ces échantillons montrent que l'enrichissement en oxygène est plus important en surface mais qu'il s'étend également à cœur. Des coupes d'échantillons traités dans les mêmes conditions révèlent que les lèvres des fissures sont couvertes d'oxydes. Les fissures se comportent comme des courts-circuits de diffusion expliquant la présence de l'oxygène à cœur. L'expérience relatée dans le chapitre 4 prouve que l'oxygène responsable de ces dégradations provient de l'atmosphère du four et non du chrome lui-même. Cette pollution des échantillons fausse les mesures de la teneur en



T (°C)	Hv	écart-type	T(°C)	Hv	écart-type
25	635	15	55	942	80
30	626	32	60	905	49
35	701	55	65	793	26
40	989	112	70	692	19
45	1020	55	75	457	20
50	958	54	HEEF (60°C)	1003	32

figure 83 : Influence de la température de chromage sur la dureté des dépôts
 Mesures effectuées sur du chrome d'épaisseur 75 µm déposé sur un acier de nuance XC48
 Les barres d'erreurs correspondent à un intervalle de confiance de 70%

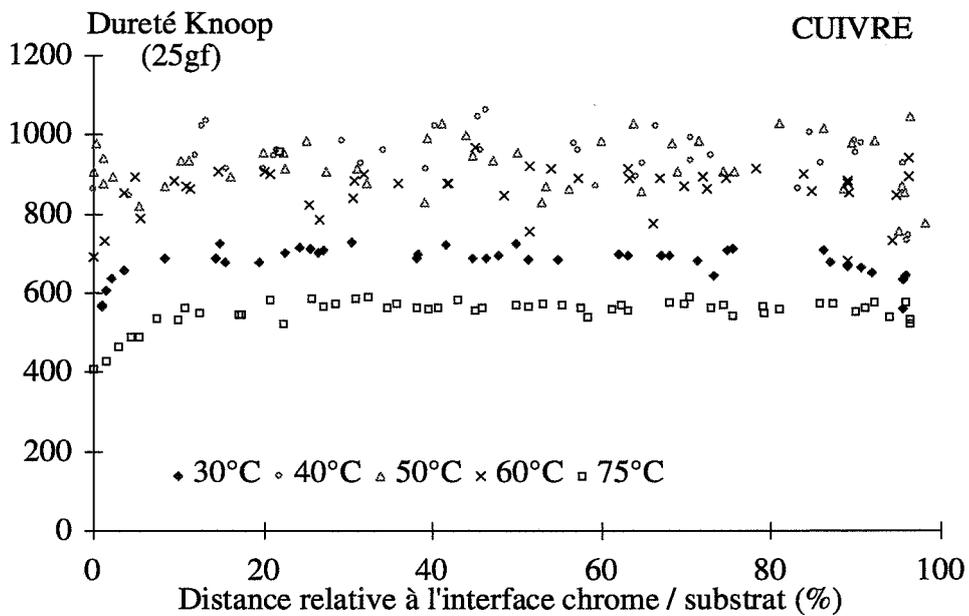


figure 84 : Profil de dureté Knoop de chrome déposé sur du cuivre

cet élément à partir de 600°C. Cependant, au dessous de 600°C, l'évolution mise en évidence au cours de cette étude confirme celle présentée sur la figure 21 : **l'hydrogène désorbe plus facilement que l'oxygène qui reste piégé au sein du dépôt**. De plus, si elle existe, la liaison entre l'hydrogène et l'oxygène est peu stable puisqu'elle est rompue dès 100°C.

Contrairement à l'hydrogène, les teneurs en carbone et en soufre ne sont pas modifiées par traitement thermique (cf. figure 82), ils restent fortement piégés dans le dépôt.

Les différents points mis en évidence par l'étude de la composition chimique des dépôts seront discutés dans le paragraphe 34. Mais avant cela, nous allons présenter les évolutions de la dureté et les contraintes résiduelles des dépôts de chrome en fonction de différents paramètres.

33 PROPRIETES MECANIQUES DES DEPOTS DE CHROME

331 Dureté des dépôts de chrome

a) Influence de la température de chromage

La figure 83 présente les variations de dureté du chrome en fonction de la température de chromage. La dureté moyenne maximale ($Hv_{100} = 1020$) est atteinte pour un dépôt réalisé à 45°C. A 75°C, le revêtement obtenu a la dureté la plus faible ($Hv_{100} = 460$). Cette évolution correspond parfaitement à ce qu'on pouvait attendre en considérant les données bibliographiques (cf. figure 27). Les dépôts faits à partir d'un bain rapide ont une dureté de 1000 environ.

On remarque que les écarts-type varient également avec la température de chromage. Le dépôt réalisé à 40°C a l'écart-type le plus élevé, c'est également le revêtement dont la structure est la moins homogène puisqu'elle est à la fois équiaxe et colonnaire. Si on compare la figure 83 et la figure 41, **il apparaît clairement que la dureté pourrait dépendre de la taille de grains du chrome**, confirmant les résultats exposés dans le premier chapitre (cf. §132b et [72, 73]).

Les résultats des mesures de dureté sur des dépôts réalisés dans un bain rapide apportent une première confirmation de cette hypothèse. La taille des DCD de ce dépôt (98 nm) et celle d'un dépôt effectué en bain standard à 50°C (107 nm) sont égales, il en est de même de leur dureté (cf. figure 83).

Dans le chapitre consacré à la microstructure, il a été mis en évidence un changement de structure dans l'épaisseur d'un chrome déposé à 30°C sur du cuivre : les premiers microns correspondent à une structure texturée, au-delà de 6 microns, le dépôt est équiaxe. De plus, quelle que soit la température de chromage, la taille des DCD varie avec l'épaisseur déposée. Il est donc intéressant d'essayer de mettre en évidence une variation de la dureté avec l'épaisseur déposée. Pour cela, l'emploi de la dureté Knoop s'impose afin de réduire la taille des empreintes de l'indenteur. Les mesures sont effectuées, sous une charge de 50 g, sur des dépôts de chrome d'une épaisseur de 100 µm réalisés sur des substrats en cuivre et en acier.

b) Influence de l'épaisseur déposée

Quelle que soit la température de chromage, les courbes de la figure 84 (cuivre) montrent qu'il y a très peu d'évolution de la dureté au niveau de l'interface chrome/substrat. On obtient exactement le même type de profil pour l'acier. Les niveaux de dureté ne

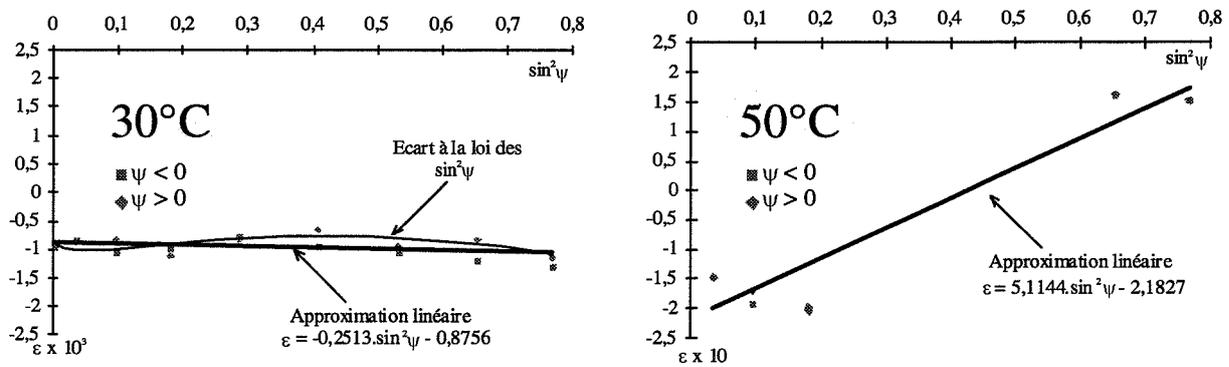
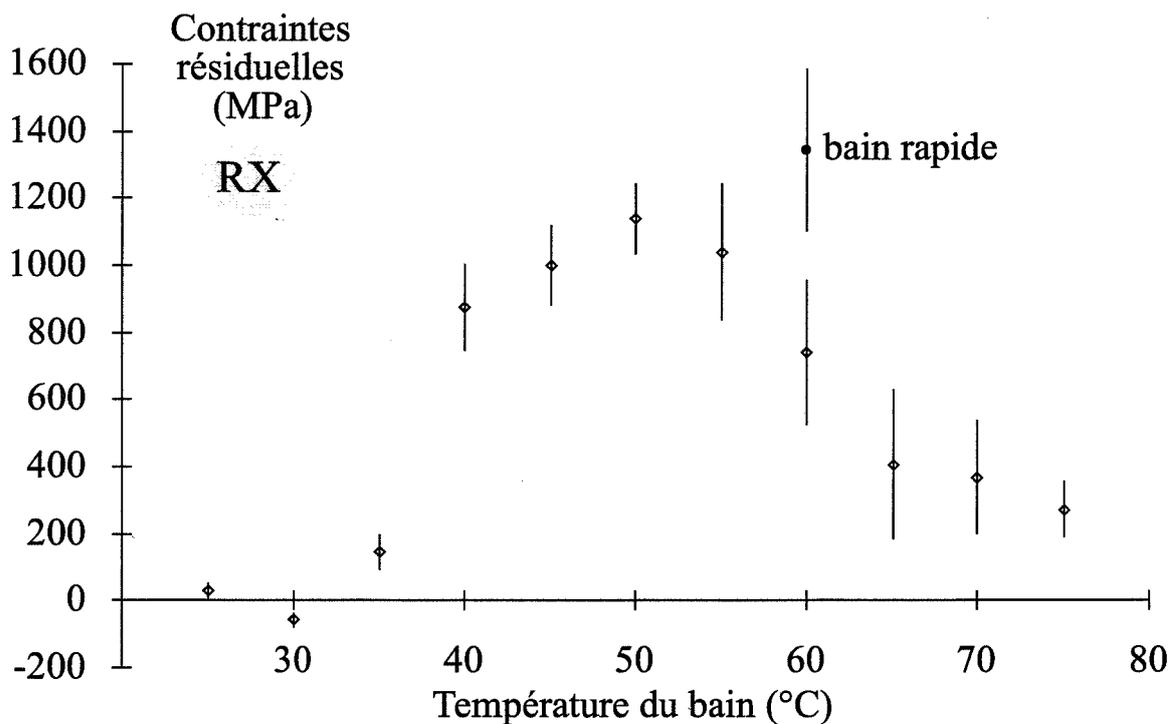


figure 85 : Influence de la température de chromage sur la relation $\epsilon=f(\sin^2\psi)$



Température (°C)	Contraintes (MPa)	Ecart-type (MPa)	Lame libre (MPa)
25	30	27	
30	-60	22	30
35	145	53	
40	880	129	180
45	1000	120	
50	1140	107	125
55	1040	205	
60	740	215	85
65	410	225	
70	370	172	
75	370	210	70
Bain rapide (60°C)	1340	242	

figure 86 : Evolution de contraintes résiduelles avec la température de chromage
Substrat : acier de nuance XC48

Les barres d'erreur correspondent à un intervalle de confiance de 70%

dépendent donc pas du substrat, le seul paramètre influençant cette propriété est la température de chromage.

La diminution de dureté en surface est certainement due à la rugosité des échantillons. Localement, l'épaisseur du dépôt et la profondeur de pénétration de l'indenteur sont du même ordre de grandeur et les mesures de dureté s'en trouvent faussées.

Aucune influence de l'épaisseur déposée sur la dureté n'a donc pu être mise en évidence. L'essai de dureté Knoop est certainement encore trop macroscopique pour cela.

Par contre, on a pu vérifier que **la dureté des dépôts ne dépend pas du substrat employé. Cette caractéristique mécanique est donc une propriété intrinsèque du chrome électrolytique.**

Comme nous l'avons signalé (cf. §132b), la dureté du chrome pourrait être reliée à la taille de grains par une relation de type Hall et Petch. Le dernier chapitre, consacré à l'évolution des propriétés des dépôts traités thermiquement, reviendra en détail sur les relations entre dureté et microstructure.

332 Contraintes résiduelles

a) Influence de la température de chromage

Les dépôts ci-dessous analysés ont une épaisseur de 75 μm et sont réalisés sur des substrats en acier.

Comme on l'a signalé dans la première partie de ce chapitre (cf. §312a), l'incertitude dans la détermination de la régression linéaire de la relation $\varepsilon=f(\sin^2\psi)$ augmente lorsque la texture du dépôt est marquée. On s'en rend compte sur la figure 85 : le nombre de points disponibles pour tracer l'approximation linéaire diminue de 30 à 50°C. L'écart-type augmente en conséquence de 22 à 107 MPa.

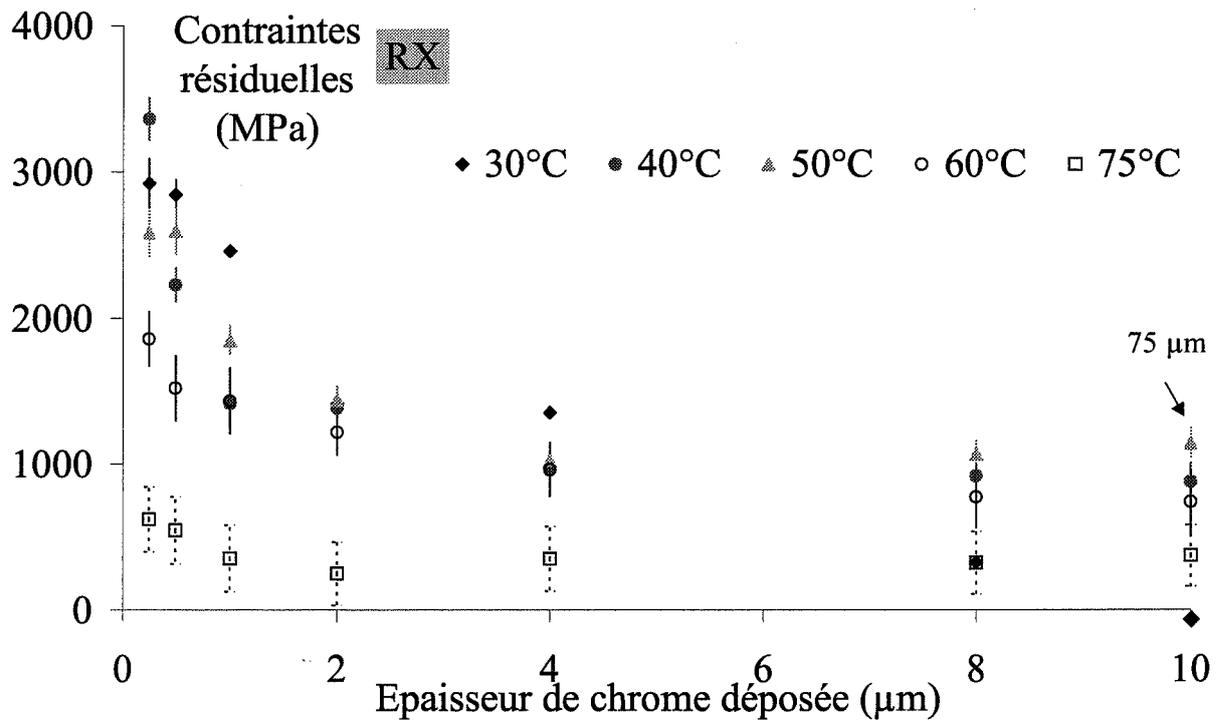
On constate, à 30°C (cf. figure 85), qu'il existe également un écart à la loi des $\sin^2\psi$, la relation entre la déformation et $\sin^2\psi$ n'est pas linéaire. Cet écart est dû à un gradient de contraintes dans l'épaisseur du dépôt [35]. En effet, les contraintes n'étant pas constantes dans l'épaisseur analysée et la profondeur de pénétration des rayons X variant avec l'angle ψ (cf. §212b), la contrainte σ_ϕ n'est plus indépendante de cet angle.

On peut estimer l'erreur induite par le gradient, en considérant que l'étude citée précédemment [35] met en évidence une diminution des contraintes résiduelles d'environ 400 MPa sur une profondeur de 20 μm à partir de la surface libre. La pénétration des rayons X étant de l'ordre de 2 μm (cf. figure 32), la variation de contraintes engendrée par le gradient est d'environ 40 MPa. Cette valeur est faible, par rapport aux écarts-types associées à nos valeurs de contraintes. L'influence du gradient est donc moins importante que celle de la texture.

Les résultats de la détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X sont reportés sur la figure 86. Ils montrent une grande évolution des contraintes avec la température de chromage.

A 25 et 30°C, les contraintes sont négligeables. Entre 35 et 50°C, les contraintes résiduelles augmentent et atteignent un maximum à 50°C. A partir de cette température, les contraintes résiduelles diminuent. La valeur atteinte à 75°C est de l'ordre de 370 MPa. **Les dépôts de chrome les plus fissurés sont également ceux dont les contraintes de traction sont les plus grandes.**

L'évolution des contraintes mise en évidence par diffraction des rayons X est confirmée par les mesures effectuées à l'aide du dispositif de flexion d'une lame libre (cf. figure 86).



épaisseur (μm)	30°C		40°C		50°C	
	Contraintes MPa	Ecart-type MPa	Contraintes MPa	Ecart-type MPa	Contraintes MPa	Ecart-type MPa
0,25	2920	170	3360	147	2590	160
0,5	2845	101	2230	115	2600	160
1	2460	39	1420	114	1850	100
2	1410	44	1380	137	1440	91
4	1350	41	960	136	1025	104
8	330	37	920	104	1070	94

épaisseur (μm)	60°C		75°C	
	Contraintes MPa	Ecart-type MPa	Contraintes MPa	Ecart-type MPa
0,25	1860	186	623	222
0,5	1520	222	550	231
1	1432	224	350	227
2	1220	152	250	216
4	960	184	350	220
8	780	213	320	214

figure 87 : Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X pour différentes températures et épaisseurs de dépôt

épaisseur (μm)	30°C	40°C	50°C	60°C	75°C
	Contraintes MPa				
2	320	650	540	490	-
4	250	430	330	250	240
8	150	280	130	250	130

figure 88 : Détermination des contraintes résiduelles par flexion d'un lame libre pour différentes températures et épaisseurs de dépôt

Les valeurs obtenues par cette méthode sont inférieures aux mesures données par la méthode des $\sin^2\psi$. Signalons que l'épaisseur déposée sur les lames n'a jamais atteint 75 μm . Les effets de pointe ont conduit à la formation d'un dépôt dendritique ("dépôt brûlé") sur les arêtes de la lame, provoquant non seulement une chute de la densité de courant moyenne mais aussi une localisation de la croissance du dépôt. Cet effet est limité lorsque les temps de chromage sont faibles mais devient prépondérant lorsque la durée du chromage augmente. Ainsi, les dépôts obtenus avaient une épaisseur de l'ordre de 40 μm au lieu des 75 μm désirés.

Sur le graphe de la figure 86 est également reporté le résultat de la détermination des contraintes résiduelles effectuées sur un dépôt réalisé en bain rapide. Bien qu'effectué à 60°C, les contraintes sont très élevées (~ 1340 MPa). Cet essai confirme le fait qu'à **de fortes densités linéiques de fissures sont associées des contraintes résiduelles élevées**. Rappelons que précédemment il a été mis en évidence que la longueur des fissures passait par un minimum vers 50°C, c'est à dire pour les dépôts les plus contraints. **C'est donc la surface totale fissurée qui est liée au niveau de contraintes**. On reviendra sur ce point dans la dernière partie de ce chapitre.

Afin de connaître les variations des contraintes résiduelles en cours de chromage, des dépôts de faible épaisseurs ont été effectués.

Les contraintes résiduelles ont été déterminées par diffraction des rayons X sur du chrome d'épaisseurs égales à 0,5, 1, 2, 4 et 8 μm .

Le dispositif de la lame libre a également été utilisé. Les mesures ont été effectuées sur des dépôts d'épaisseur 2, 4 et 8 μm .

b) Influence de l'épaisseur du dépôt

Les variations des contraintes résiduelles avec l'épaisseur déposée sont reportées sur la figure 87 en ce qui concerne la diffraction des rayons X et sur la figure 88 pour les mesures par flexion de lame libre.

Dans les premiers instants de chromage, lorsque le dépôt recouvre uniformément le cuivre, **les tensions internes sont très élevées et positives, y compris dans un chrome fait à 30°C**. L'ensemble des revêtements voit ensuite leurs contraintes résiduelles diminuer lorsque l'épaisseur de chrome augmente.

Cette diminution est généralement attribuée à la fissuration [51, 68]. Les observations de la surface libre du chrome à différents stades de croissance étayent cette hypothèse (cf. §241) : la fissuration du revêtement s'effectue effectivement entre 0,5 et 1 μm , épaisseurs auxquelles les contraintes chutent fortement. **Les contraintes sont donc relaxées au cours de la fissuration, mais pas en totalité.**

Les contraintes résiduelles de dépôts effectués à 40, 50 et 60°C se stabilisent aux environs de 4 μm et restent constantes jusqu'à 75 μm . Pour un chrome réalisé à 75°C, le palier est atteint à partir de 1 μm . Pour ces dépôts, l'évolution des contraintes avec la température de chromage est identique à celle mise en évidence dans le paragraphe précédent.

Quelle que soit l'épaisseur, les contraintes résiduelles augmentent de 40 à 50°C puis diminuent de 50 à 75°C.

Le revêtement fait à 30°C a une évolution totalement différente des autres dépôts. Les tensions internes ne semblent pas se stabiliser et à 8 μm elles sont toujours positives. De plus, entre 0,5 et 4 μm , les contraintes de ces dépôts sont les plus élevées alors qu'à 75 μm , elles sont les plus faibles. Cette évolution particulière pourrait être reliée à un changement de microstructure. En effet, l'étude de la croissance de ce revêtement a montré que la structure du chrome est mixte (cf. chapitre 2). **A 30°C, les contraintes ont donc été déterminées, selon l'épaisseur, dans deux structures complètement différentes :**

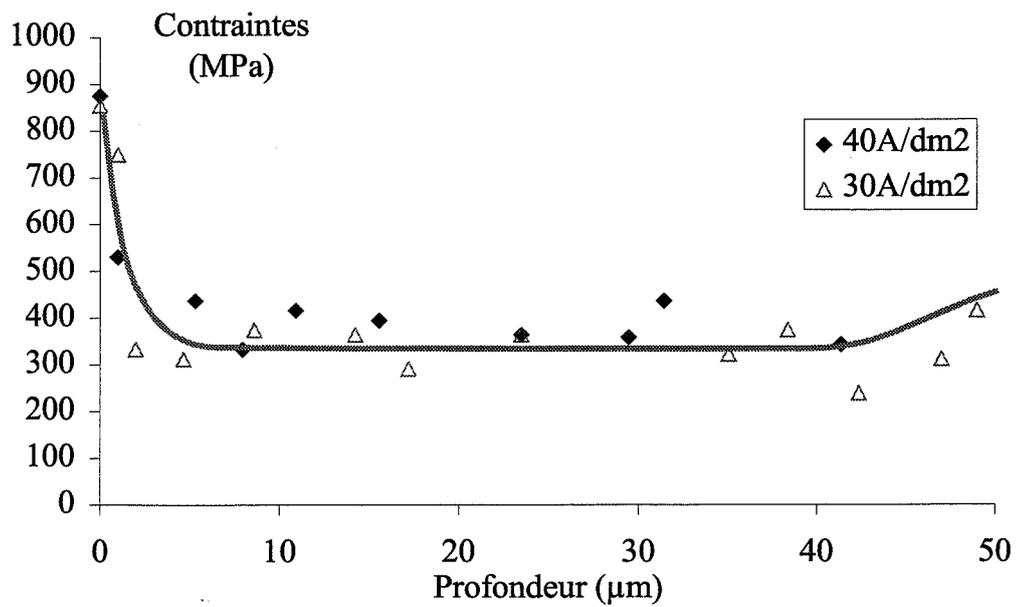


figure 89 : Variation des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur du dépôt de chrome.

$[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$, Température du bain : 50°C .

La couche superficielle du dépôt de chrome a été dissous progressivement et les contraintes sont déterminées, sur la surface libre du chrome, par diffraction des rayons X.

- d'après [36] -

- Dans la zone texturée (de 0,25 à 4 μm), les contraintes sont très élevées. Elles sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que celles déterminées sur un dépôt entièrement colonnaire.
- Lorsque la structure est entièrement équiaxe (75 μm), les contraintes deviennent négligeables.
- Pour une épaisseur de 8 μm , la structure équiaxe ne recouvrant pas entièrement la surface, les contraintes sont donc déterminées dans les deux zones à la fois et ne sont donc pas encore stabilisées.

Le niveau de contraintes pourrait donc dépendre de la cristallisation du chrome.

Cette hypothèse semble se confirmer si on met en parallèle l'évolution de la structure des dépôts texturés (40 à 75°C) et les variations des contraintes résiduelles avec l'épaisseur.

Quelle que soit la température de chromage, dans les premiers instants de dépôt, la désorientation entre grains est importante et la taille des DCD est faible. Corrélativement, les contraintes sont très élevées. Lorsque l'épaisseur augmente, une sélection des nanograins s'opère, la désorientation entre cristallites diminue tandis que leur taille augmente. Les contraintes diminuent.

Lorsque la température de chromage augmente, la texture est de plus en plus marquée, la taille des DCD augmente et les tensions internes diminuent. Il est remarquable de constater que la stabilité du niveau des contraintes concorde avec la mise en place d'une structure stable. Notamment à 60 et 75°C, la texture {111} est bien établie dès 4 μm épaisseur pour laquelle les contraintes atteignent un palier.

À 60°C, le dépôt réalisé en bain de type rapide a une texture moins marquée et une taille de cristallites plus faible qu'un dépôt standard réalisé à cette température. Ses contraintes résiduelles sont plus élevées.

Il semble donc que la microstructure du chrome influence fortement le niveau des contraintes résiduelles des dépôts.

Remarque

La méthode de flexion de la lame libre confirme les résultats issus de la diffraction des rayons X. Les valeurs des tensions déterminées avec ces deux techniques ne peuvent pas être identiques. En effet, lorsqu'un dépôt contraint est réalisé sur la lame, celle-ci se courbe immédiatement de façon irréversible afin de relaxer les tensions auxquelles elle est soumise. Cette technique ne permet pas de tenir compte des gradients de contraintes et ne fournit donc qu'une valeur moyenne des tensions sur l'épaisseur totale déposée. Ceci explique pourquoi, à 30°C, les contraintes déterminées par flexion sont de traction.

Dans le cas de la diffraction des rayons X, les contraintes sont déterminées sur une très faible épaisseur du matériau (< 2 μm). Il est donc impossible de comparer directement les valeurs obtenues par les deux techniques. Pour cela il serait nécessaire de déterminer par rayons X le profil des contraintes en fonction de l'épaisseur et de calculer leur moyenne. C'est elle que l'on peut rapprocher de la contrainte déterminée par flexion de lame libre. Si on prend pour exemple le profil de contraintes la figure 89, on peut voir que, en moyenne, les contraintes résiduelles d'un dépôt de chrome effectué à 50°C en bain standard sont de l'ordre de 300 MPa [36]. Les contraintes mesurées par la méthode de la lame libre donne, pour des conditions de chromage identiques, des contraintes de 125 MPa. Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur.

Le paragraphe suivant propose un bilan des différentes relations qui peuvent être établies entre la fissuration, les contraintes résiduelles, la microstructure et la composition chimique des dépôts. Les principaux modèles de genèse des contraintes seront analysés à cette occasion.

34 DISCUSSIONS SUR LES PROPRIETES DES DEPOTS

341 Composition chimique et microstructure

Quatre impuretés sont présentes dans la matrice de chrome : l'hydrogène, l'oxygène, le soufre et le carbone. L'hydrogène et l'oxygène semblent être faiblement liés. Le composé qu'ils forment n'est pas détecté par diffraction des rayons X, notamment, aucun hydrure n'a pu être mis en évidence.

Aucune différence significative dans la composition des dépôts n'a été trouvée entre un bain standard et un bain de type rapide. De ce fait, **aucune relation directe ne peut être établie entre la présence de soufre ou d'hydrogène et la fissuration du revêtement**. Ce résultat apparaît particulièrement étonnant puisque ces éléments sont supposés fragiliser le chrome.

Toutefois, l'hydrogène n'est pas fortement piégé dans le chrome et il peut diffuser hors de la matrice au cours du chromage. Dans cette hypothèse, l'hydrogène mis en évidence par SDL ne correspondrait donc qu'à une fraction de l'hydrogène présent avant désorption.

Si ce processus est possible pour l'hydrogène, il n'en est pas de même pour le soufre. Cet élément est fortement piégé dans le chrome : un traitement thermique de 700°C ne permet pas d'en diminuer la teneur. Une diminution spontanée de sa concentration est donc peu probable. **Le soufre présent dans la matrice n'a donc apparemment aucune influence sur la fissuration du chrome**. Il est impossible de conclure en ce qui concerne l'hydrogène.

Les défauts tels que les dislocations offrent des sites de piégeage de l'hydrogène [95]. Si on compare l'évolution des microdéformations en fonction de la température de chromage (cf. figure 43) à celle de la teneur en hydrogène (cf. figure 79), on constate que les maxima correspondent. Au même titre, le carbone, en distordant le réseau cristallin, augmente la solubilité de l'hydrogène dans le chrome [50]. Expérimentalement, on constate que les teneurs en ces deux éléments ont des évolutions comparables avec la température de chromage. **La concentration en hydrogène occlus pourrait donc être liée à la quantité de défauts cristallins**.

Pour s'en assurer, il serait nécessaire d'étudier les dépôts par microscopie électronique en transmission afin de mettre en évidence la nature exacte, la structure et la densité de ces défauts. De la sorte, de véritables corrélations pourraient être établies entre ces défauts et la présence d'hydrogène.

Les éléments occlus peuvent également influencer la microstructure des dépôts. En effet, on a vu, au cours du paragraphe 122b, que l'hydrogène ou l'ion sulfate pouvait modifier la cristallisation d'un dépôt électrolytique [28, 32]. Si tel est le cas, on devrait avoir un maximum de teneur en impuretés lorsque la structure des dépôts est la plus modifiée, c'est-à-dire, lorsqu'ils sont très texturés, à 75°C. Or, les résultats précédents montrent que ce n'est pas le cas : ces dépôts sont précisément ceux dont la teneur en impuretés est la plus faible. **Il ne semble donc pas y avoir de corrélation entre l'action d'une impureté sur la cristallisation du chrome et sa teneur résiduelle**.

342 Fissuration et contraintes résiduelles

Comme on l'a souligné dans la conclusion du deuxième chapitre, la morphologie des fissures est liée à la structure même du chrome. Les résultats qui viennent d'être présentés montrent que le nombre et la longueur des fissures est en relation directe avec l'intensité des contraintes résiduelles.

Température de chromage (°C)	$l = 2a$ (μm)	Contrainte mesurée par diffraction des rayons X (MPa)	G_1 (J/m^2)	
25	75	29	0,3	équiaxes
30	75	-58	1,3	
35	75	143	8,2	
40	10,2	877	42	mixtes
45	8,3	1001	44	
50	9,2	1140	64	texturés
55	17,4	1040	101	
60	22,1	741	65	
65	75	407	66	
70	75	368	55	
75	75	272	30	
HEEF	5,1	1300	49	

figure 90 : Calcul du taux de restitution d'énergie G_1 pour les différents dépôts étudiés.

Si on se réfère au modèle de fissuration tel qu'on le décrit généralement [35, 41, 42], au cours de la croissance, les contraintes augmentent jusqu'à ce qu'elles atteignent la limite à la rupture du matériau et le chrome se fissure. On peut supposer que l'énergie élastique stockée avant rupture est relaxée par la création des surfaces libres des fissures jusqu'à ce que l'énergie stockée ne soit plus suffisante pour que les fissures se propagent : le taux de restitution d'énergie G_I est alors inférieur à la ténacité G_{IC} .

Le calcul exact de G_I dans le cas d'une fissure présente au sein d'un dépôt est très complexe, il nécessiterait la prise en compte du gradient de contrainte dans l'épaisseur du revêtement, de la géométrie des fissures, des déformations plastiques engendrées en leur pointe, de leur densité, etc. C'est un problème tridimensionnel qui nécessiterait une étude à lui seul.

On peut, toutefois, proposer un calcul approximatif de G_I en supposant que la valeur de la contrainte pour laquelle les fissures ne se propagent plus est égale à celle des contraintes résiduelles σ_r . On se place dans le cas d'un problème purement élastique. Si on considère le cas d'une fissure de longueur $l = 2a$ dans un plan infini, soumise à une contrainte σ_r à l'infini, on aura [92] :

$$G_I = \frac{(1 - \nu^2)\sigma_r^2 \pi a}{E} \leq G_{IC}$$

avec σ_r la valeur des contraintes résiduelles, a la demi longueur des fissures et E et ν le module d'Young et le coefficient de Poisson du chrome. $G_{IC} = 40 \text{ J/m}^2$.

Les calculs de G_I sont reportés dans le tableau de la figure 90. On constate que les valeurs obtenues pour les dépôts dont la structure est équiaxe sont bien inférieures à $G_{IC} = 40 \text{ J/m}^2$ [93]. A partir de 40°C , le taux de restitution d'énergie augmente et est du même ordre de grandeur que la ténacité. Par contre, lorsque les dépôts sont texturés les valeurs obtenues sont plus élevées : **ces dépôts opposent donc une résistance à la fissuration plus importante**. Pourtant, ce sont eux qui sont les plus fissurés, on peut donc en conclure que les contraintes σ_{av} avant fissuration sont beaucoup plus importantes pour les dépôts très fissurés que pour les autres.

Afin d'estimer la valeur des contraintes présentes avant rupture σ_{av} , on peut s'inspirer des travaux de Griffith et définir l'énergie totale du système par unité de volume avant et après fissuration [92]. Pour cela, on considère une plaque plane infinie, sans défaut (fissure, dislocation), d'épaisseur e , soumise à une contrainte σ_{av} à l'infini. Pour créer une fissure de longueur $2a$, il faut dépenser l'énergie suivante (en contraintes planes) :

$$E_{If}^c = \frac{\pi e a^2 \sigma_{av}^2}{E}$$

avec e la largeur de la plaque considérée, a la demi longueur des fissures, σ_{av} la contrainte avant fissuration et E le module d'Young.

La formation des surfaces de fissures augmente l'énergie du système de :

$$E_{If}^s = 2 \times S_{If} \times \gamma$$

avec γ l'énergie de surface du matériau ($G_{IC} = 2\gamma$) et S_{If} la surface d'une fissure ($S_{If} = 2ea$).

Les contraintes ne sont pas nulles après fissuration et l'énergie de déformation est égale à :

$$E_{ap}^d = \frac{\sigma_r^2}{2E}$$

avec σ_r les contraintes résiduelles et E le module d'Young du dépôt.

Température (°C)	microdéformations 10^{-3}	énergie élastique (dislocations) J/m^3	n/L m^{-1}	σ_{av} MPa
30	1,8	$1,30 \cdot 10^6$	$4,00 \cdot 10^2$	840
40	4,4	$7,45 \cdot 10^6$	$1,91 \cdot 10^5$	1520
50	3,50	$4,71 \cdot 10^6$	$4,19 \cdot 10^4$	1760
60	3,0	$3,46 \cdot 10^6$	$7,24 \cdot 10^3$	1475
75	1,5	$0,86 \cdot 10^6$	$8,00 \cdot 10^2$	740
HEEF	3,6	$4,87 \cdot 10^6$	$1,78 \cdot 10^5$	1860

figure 91 : Calcul de la contrainte σ_{av} subie par le chrome avant fissuration.

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les dépôts après fissuration ne sont pas exempts de microdéformations. Celles-ci peuvent être associées à une énergie élastique, induite par des dislocations, ayant pour valeur (toujours par unité de volume) [53] :

$$E_{\epsilon 1}^{\text{dislo}} = \frac{3E}{2(1+2\nu^2)} \langle \epsilon \rangle^2$$

avec E et ν le module d'Young et le coefficient de Poisson du chrome et $\langle \epsilon \rangle$ les microdéformations.

Si on reprend le schéma de la figure 75, soit pour $e = L/2n$ et $l = 2a$, le nombre de fissures N/V par unité de volume de matière et la surface S_{if} d'une fissure sont :

$$\frac{N}{V} = \frac{2(n/L)^2}{1} \quad \text{et} \quad S_{\text{if}} = \frac{1}{2(n/L)}$$

avec n/L la fraction linéique de fissures et l la longueur moyenne des fissures.

Pour ces N/V fissures, l'énergie totale du système après fissuration sera égale à l'énergie de déformation avant rupture soit :

$$\frac{\sigma_r^2}{2E} + G_{\text{IC}}(n/L) + E_{\epsilon 1}^{\text{dislo}} - \frac{\pi l}{4E}(n/L)\sigma_{\text{av}}^2 = \underbrace{\frac{\sigma_{\text{av}}^2}{2E}}_{\substack{\text{é nergie élastique de} \\ \text{déformation avant} \\ \text{fissuration}}}$$

avec σ la contrainte à laquelle est soumis le dépôt avant rupture.

La contrainte avant rupture est donc égale à :

$$\sigma_{\text{av}} = \sqrt{\frac{2\sigma_r^2 + 4G_{\text{IC}}E(n/L) + 4E \times E_{\epsilon 1}^{\text{dislo}}}{2 + \pi(n/L)l}}$$

Bien entendu, cette valeur constitue une borne inférieure puisqu'on néglige la plastification du matériau provoquée par la présence des fissures. Cependant, les résultats présentés sur la figure 91 sont en assez bon accord avec ceux déterminés par élément finis, méthode qui donne des valeurs de contraintes comprises entre 1,5 à 3 GPa à la surface des dépôts [35]. L'étude citée a mis en évidence que, du fait d'une augmentation de la densité des fissures au niveau de l'interface, les contraintes avant fissuration sont nettement supérieures dans cette zone : de l'ordre de 20 GPa [35]. Du reste, comme en témoignent nos résultats (cf. §132b), les contraintes résiduelles sont très élevées au début de la croissance du dépôt (~ 3 GPa).

On peut donc tirer deux conclusions en ce qui concerne le(s) mécanisme(s) qui génère(nt) des contraintes au sein du chrome. D'une part, les déformations doivent être suffisantes pour engendrer des tensions supérieures à quelques giga-pascals. D'autre part, les contraintes créées dépendant de l'épaisseur déposée, les processus qui les génèrent doivent également en dépendre.

Ce sujet est abordé dans le paragraphe suivant qui s'intéresse aux différents modèles susceptibles d'expliquer la création des contraintes en cours de déposition.

température °C	C _c ppm	C _b % massique	contrainte σ _H MPa
30	52 *	0,58	220
40	163 *	1,80	680
50	84 *	0,93	350
60	74 *	0,82	310
75	60 *	0,66	255
bain rapide 60°C	70 **	0,77	290

figure 92 : Calcul de la contrainte σ_H générée par la transformation d'un hydrure de chrome hexagonal de concentration massique C_b

C_b est calculée à partir de la concentration en carbone C_c déterminée par SDL, en faisant l'hypothèse que l'hydrure contient 0,902 % en masse de carbone (composition de l'hydrure : $\text{CrH}_{0,53}\text{C}_{0,04}\text{O}_{0,013}$ [96]).

La densité de l'hydrure est calculée à partir de ses paramètres de maille :
avec $a = 0,2724$ nm et $c = 0,4422$ nm [96], $\rho_b = 6,22$.
Celle du chrome métallique est égale à : $\rho_\alpha = 7,20$ [7].

* concentration massique déterminée par fusion-absorption infrarouge.

** la concentration massique en carbone [C] du dépôt fait dans un bain de type rapide est calculée à partir de l'intensité lumineuse I obtenue en SDL. Cette dernière est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré (cf. § 311b) : $I = K' \times [C]$. Les mesures par fusion-absorption infrarouge de la concentration massique en carbone des dépôts chromés entre 30 et 75°C permettent de calculer la constante K' en faisant la moyenne des rapports I / [C] relatifs à ces dépôts. On trouve $K' = 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$.

343 Genèse des contraintes

Les principaux modèles de genèse de contraintes résiduelles dans les dépôts sont détaillés dans le paragraphe 132a. Parmi ces modèles, les mécanismes basés sur la transformation d'un hydrure et ceux d'origine microstructurale sont les plus couramment invoqués dans la bibliographie sur le chrome électrolytique.

a) Création des contraintes résiduelles due à un hydrure

Bien qu'un hydrure n'ait jamais pu être mis en évidence dans du chrome électrolytique "standard", ce paragraphe confronte les différents résultats de nos travaux avec les mécanismes proposés par le modèle de l'hydrure [26], présenté dans le chapitre bibliographique.

La transformation d'une concentration massique C_β d'hydrure de chrome hexagonal en chrome métallique de structure cubique centrée provoque une variation de volume $\Delta V/V$ de :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{C_\beta(\rho_\beta - \rho_\alpha)}{(1 - C_\beta)\rho_\beta - C_\beta\rho_\alpha}$$

avec C_β la concentration massique d'hydrure, ρ_β et ρ_α les densités de l'hydrure et du chrome de structure cubique centrée.

Cette variation de volume est bloquée par le substrat, induisant des contraintes σ_H , dans un plan du dépôt parallèle à la surface libre, égales à (expression établie en contraintes planes) :

$$\sigma_H = \frac{-E}{2(1-2\nu)} \frac{\Delta V}{V}$$

avec E et ν le module d'Young et le coefficient de Poisson du chrome.

Pour une concentration de 100% en hydrure hexagonal, la variation de volume du chrome serait de 15,6 % [26], soit une contrainte de l'ordre de 25 GPa.

L'hydrure de chrome hexagonal serait en fait le composé $\text{CrH}_{0,53}\text{C}_{0,04}\text{O}_{0,013}$ [50, 96], soit une concentration massique en carbone de 0,902%. A partir de cette donnée et de la connaissance de la concentration massique en carbone C_c des dépôts, il est possible de calculer la concentration massique initiale C_β en hydrure hexagonal. On calcule ensuite les contraintes provoquées par la transformation de cette quantité d'hydrure.

Les résultats sont présentés sur la figure 92. Les contraintes maximales sont de l'ordre de 500 MPa. La concentration en hydrure de nos dépôts ne serait donc pas suffisante pour que sa transformation engendre une fissuration importante du dépôt. **La genèse des contraintes résiduelles par la formation d'un hydrure de chrome ayant la composition $\text{CrH}_{0,53}\text{C}_{0,04}\text{O}_{0,013}$ est donc peu probable.** Si les contraintes résiduelles sont créées par un hydrure, celui-ci a une structure certainement différente.

Pour que le modèle de l'hydrure soit applicable à nos dépôts, il faut que l'intensité des contraintes créées par sa transformation dépende de l'épaisseur déposée et de la température de chromage. D'après ce modèle, la concentration et la structure de l'hydrure évolue avec le pH. C_β décroît lorsque le pH diminue [26]. Les variations de contraintes avec les paramètres de chromage pourraient donc être expliquées par une évolution du pH local du bain. Lorsque

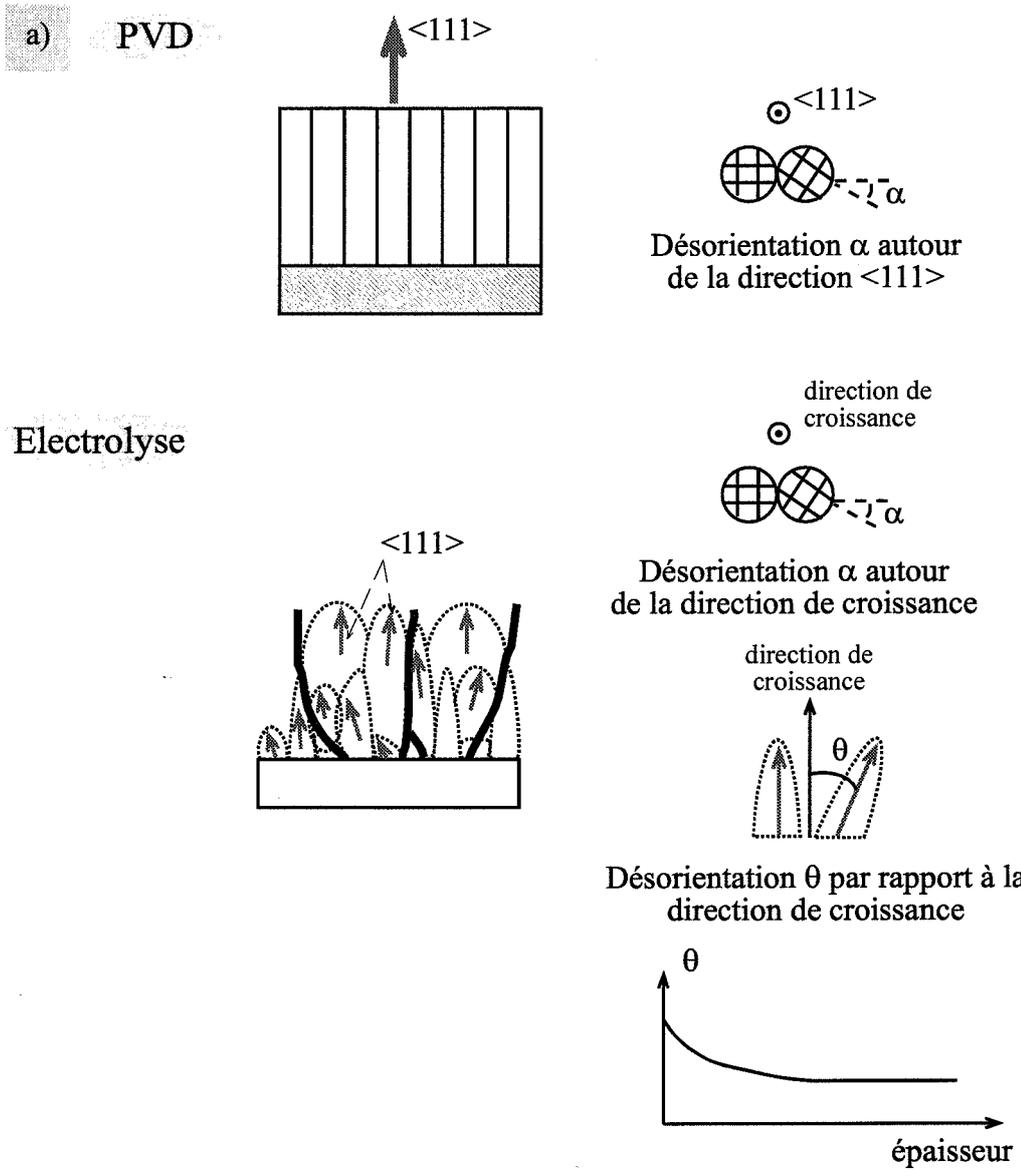


figure 93 : Comparaison entre les structures de dépôts de chrome réalisés par PVD et par électrolyse

- a) Pour les dépôts PVD, entre grains, il existe une désorientation α autour de la direction $\langle 111 \rangle$
 - d'après [69] -
- b) Pour le chrome électrolytique, entre grains, il existe une désorientation α autour de la direction de croissance, et une désorientation θ par rapport à cette direction. Lorsque l'épaisseur augmente, la texture se met en place, l'angle θ diminue et se stabilise lorsque la texture $\{111\}$ est bien marquée.

la température augmente, la dissociation des acides s'accroît et le pH diminue. Ceci peut expliquer la chute des contraintes lorsqu'on dépasse 40°C, mais ne fournit aucun éclaircissement en ce qui concerne les faibles tensions mesurées à 30°C.

A cette température, sur du cuivre, les contraintes sont élevées lorsque l'épaisseur déposée est inférieure à 4 µm. Selon ce modèle, le substrat devrait donc avoir une influence sur la structure de l'hydrure formé via le pH de la solution. Le problème est le même que celui posé lors de l'étude de la microstructure : le cuivre peut-il provoquer des modifications du pH local alors qu'il est recouvert d'une épaisseur de chrome de 4 µm ?

Pour répondre à cette question, il serait indispensable de mesurer les variations du pH en fonction de la température de chromage, du temps de dépôt et du substrat utilisé. Cette étude, couplée à la détermination des contraintes (post dépôt par RX et in situ par la méthode de flexion de lame libre), pourrait permettre de mettre en évidence l'influence du pH sur la genèse des contraintes.

Les différents résultats mis en évidence au cours des deux premiers chapitres ne permettent pas de conclure quant à la validité du modèle de l'hydrure. C'est pourquoi nous analysons, dans le paragraphe suivant, les modèles de genèse des contraintes liés à la microstructure.

b) Création de contrainte due à la microstructure

Selon le scénario de croissance établi dans le chapitre 2, la structure des revêtements évolue fortement lorsque l'épaisseur déposée augmente. Notamment, la taille des DCD, minimale au début du chromage, augmente au cours du chromage et se stabilise ensuite.

Le modèle des joints de grains prévoit que les contraintes induites par la coalescence de cristallites sont inversement proportionnelles à leur taille et proportionnelles à la distance Δ qui sépare les cristallites (cf. §132a). Dans le cas du chrome, Δ est égale à 0,081 nm [62]. D'après ce modèle, les contraintes sont supérieures à 1 GPa lorsque la taille des cristallites est inférieure à 29 nm.

Or, dans le cas des dépôts de chrome réalisés à 30, 40 et 50°C, d'épaisseur moyenne égale à 2 µm, la taille des DCD est comprise entre 25 et 30 nm (70 et 95 nm pour les dépôts chromés à 60 et 75°C respectivement). De plus, on peut supposer que cette taille est supérieure à celle des cristallites qui forment les toutes premières couches recouvrant le substrat (ce qui se produit dès que le dépôt atteint une épaisseur de 0,125 µm). Ceci expliquerait donc pourquoi les contraintes sont très élevées dans les premiers instants de chromage, quelle que soit la température et la nature du substrat.

Ce mécanisme, déjà mis en cause pour les revêtements de chrome réalisés par évaporation [56, 58], est donc tout à fait plausible en ce qui concerne le chrome électrolytique mais uniquement au début du chromage. En effet, lorsque l'épaisseur déposée augmente, les DCD grossissent et leur taille est trop élevée pour que les contraintes générées soient suffisantes pour provoquer une rupture du revêtement (avec $d \sim 100$ nm, $\sigma \sim 300$ MPa).

On doit donc supposer qu'un deuxième mécanisme entre alors en jeu, créant des contraintes de tension dont la valeur dépend de la microstructure. L'étude de cette dernière a montré, d'une part, que les contraintes sont grandes lorsque la texture apparaît, d'autre part, que les contraintes diminuent quand l'axe $\langle 111 \rangle$ des nanograins devient majoritairement parallèle à la direction de croissance et enfin, que les contraintes sont négligeables lorsque les grains de chrome sont équiaxes. L'intensité des contraintes pourrait donc dépendre de la désorientation des grains et donc de la nature des joints de grains.

Un tel processus est signalé dans le cas des dépôts de chrome élaborés par PVD dont la structure, colonnaire, possède une texture de type $\{111\}$ très marquée. Comme le schématise la figure 93, deux colonnes adjacentes présentent une désorientation α autour de la

direction de croissance. Les déformations induites seraient responsables des contraintes de tension générées dans le dépôt [69]. La structure du chrome électrolytique est plus complexe (cf. figure 93). Il existe non seulement une désorientation α autour de la direction de croissance [35] mais également une désorientation θ dans un plan perpendiculaire au substrat. De ces deux angles dépendent les contraintes générées au voisinage des joints de grains [97]. Si on considère le cas d'un joint plan constitué d'un empilement de dislocations-coin, les contraintes générées augmentent avec l'angle θ et peuvent atteindre plusieurs giga-pascals [97].

De manière qualitative, le mécanisme de création des contraintes en fonction de l'épaisseur déposée pourrait être le suivant. Lorsque le substrat est entièrement recouvert de petits cristallites de chrome (< 25 nm), leur coalescence provoque l'apparition de contraintes élevées. Au cours de la croissance des nanograins, l'angle θ décroît (cf. figure 93) et la structure des joints de grains évolue de telle sorte que les contraintes créées diminuent. Lorsque la texture est mise en place (θ constant), la structure des joints de grains est stable, les contraintes engendrées sont constantes. Lorsque la croissance est équiaxe, toutes les orientations θ et α sont possibles et, en moyenne, les contraintes sont nulles.

Malheureusement, ce mécanisme repose sur la genèse de contraintes "microscopiques" d'ordre 2 qu'il est impossible de relier aux contraintes "macroscopiques" d'ordre 1 déterminées par diffraction des rayons X. Ce mécanisme ne pourra être justifié qu'après que l'on ait caractérisé la microstructure au MET afin de préciser la nature des joints et modéliser leurs effets à grande distance, étude fondamentale qui se situe en dehors du champ d'investigation du travail présenté dans ce document.

Un autre mécanisme, le dégazage, pourrait être responsable des contraintes induites dans le chrome électrolytique, comme cela est évoqué pour expliquer les différences de niveau de contraintes entre un dépôt de chrome déposé par courant pulsé (CPU) et un dépôt classique en courant continu (CC) [36]. L'auteur de ce modèle suppose que le paramètre déterminant est la surface de contact entre grains voisins. Lors de la variation de volume induite dans chaque grain par le dégazage du chrome, plus la surface de contact est grande, plus les contraintes sont élevées. Le chrome CPU a structure équiaxe, la surface de contact est donc plus faible que celle d'un dépôt CC colonnaire [36]. Les contraintes du chrome CC sont donc plus importantes.

Ce modèle, très qualitatif, pourrait être appliqué aux dépôts de chrome étudiés lors de nos travaux. Afin de valider cette hypothèse, il serait nécessaire de quantifier, d'une part le dégazage et, d'autre part, la surface libre du chrome et, ensuite, de calculer les contraintes induites par un tel mécanisme.

35 CONCLUSION DU CHAPITRE 3

L'étude des propriétés des dépôts de chrome a montré que les teneurs résiduelles en hydrogène, en oxygène, en soufre et en carbone passent par un maximum à 40°C. Les deux premières impuretés pourraient être présentes sous forme d'hydroxyde. Le carbone et le soufre sont fortement piégés dans le dépôt, un traitement thermique de 2 heures à 700°C n'affecte pas leur teneurs. Ces divers éléments pourraient être piégés dans les défauts cristallins du chrome.

A 60°C, les teneurs en éléments occlus sont identiques entre un dépôt standard et un revêtement effectué dans un bain rapide de type rapide. Ces dépôts ayant des densités linéiques de fissures complètement différentes, aucune conclusion ne peut être tirée quant à l'action réelle de l'hydrogène sur la fragilisation du chrome. La teneur en soufre varie très peu d'un dépôt à l'autre et il est fort peu probable que cet élément joue un rôle majeur sur la rupture du dépôt.

Par contre, l'intensité de la fissuration est liée aux contraintes générées dans le chrome en cours de déposition. Lorsque la limite à la rupture du matériaux est atteinte, le chrome se fissure. Un calcul du taux de restitution de l'énergie montre que les dépôts texturés ont une

ténacité plus grande que les dépôts équiaxes. Une approximation des contraintes présentes avant fissuration conduit à des valeurs de l'ordre de 1 à 2 GPa.

Les contraintes résiduelles sont très élevées au début du chromage puis diminuent lorsque l'épaisseur du revêtement augmente. Elles se stabilisent à un niveau qui dépend de la température de chromage : un maximum est atteint à 50°C. Les dépôts réalisés à partir d'un bain rapide ont également des contraintes résiduelles très élevées. Ces évolutions indiquent que le mécanisme de genèse des contraintes dépend de l'épaisseur déposée et des paramètres de chromage.

Les concentrations en hydrure calculées à partir de la teneur en carbone des dépôts ne semblent pas suffisantes pour induire des contraintes susceptibles de provoquer une intense fissuration du chrome. De plus, ce composé n'est mis en évidence par diffraction des rayons X dans aucun des dépôts réalisés. La genèse des contraintes par la transformation d'un hydrure semble donc peu probable. Pour statuer définitivement sur ce mécanisme, il serait nécessaire d'étudier les variations de pH avec les paramètres de chromage.

La microstructure pourrait également influencer le niveau des contraintes. Au début du chromage, la faible taille des DCD pourrait indiquer que les contraintes sont créées par la coalescence des cristallites.

Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, les contraintes résiduelles se stabilisent lorsque la texture n'évolue plus. L'apparition des contraintes pourraient donc être liée à la désorientation des nanograins par rapport à la direction de croissance macroscopique du dépôt et donc à la structure des joints de grains. Une étude de cette structure (MET) est indispensable pour vérifier cette hypothèse.

Enfin, le dégazage pourrait créer des contraintes de traction dont la valeur dépendrait de la surface de contact entre grains voisins.

La dureté des dépôts de chrome semble être en relation avec la taille des domaines cohérents de diffraction.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons fait évoluer la taille de grains des dépôts en leur faisant subir des traitements thermiques. La présentation des ces résultats est le sujet du quatrième et dernier chapitre.

Chapitre 4

Traitement thermique des dépôts

Les études présentées dans les chapitres précédents ont permis de mettre en évidence que la température de chromage a une grande influence sur l'électrocristallisation du chrome. Selon la température du bain, le chrome se dépose par germination continue ou par croissance colonnaire. Les caractéristiques des dépôts, et notamment la dureté, dépendent de la microstructure. Lorsque le dépôt est équiaxe, la taille des DCD est élevée et la dureté faible. Inversement, quand le dépôt est texturé, les cristallites sont plus petits et la dureté plus grande. Nous avons supposé que ces deux propriétés étaient liées. Le but de ce chapitre est de vérifier cette hypothèse. Pour cela, nous avons effectué des traitements thermiques entre 300 et 700°C des cinq dépôts de chrome élaborés entre 30 et 75°C afin d'en modifier la dureté et la taille des cristallites.

41 INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE DES DEPOTS

Avant d'aborder les résultats de l'étude de la microstructure telle qu'elle apparaît après traitement thermique, il peut être utile de rappeler brièvement les modifications microstructurales qui interviennent au cours de la restauration et de la recristallisation d'un matériau.

Compte tenu des résultats présentés dans le paragraphe 243b, l'énergie de déformation élastique stockée (fonction des microdéformations) est maximale pour un revêtement fait à 40°C et minimale pour un dépôt élaboré à 75°C. Cette énergie sera le moteur des deux transformations qui peuvent se produire pendant le maintien en température : la restauration et la recristallisation. Plus l'énergie stockée est faible, plus la température de recristallisation augmente mais il existe une déformation critique au dessous de laquelle la recristallisation ne peut se produire [98].

De manière générale, au cours de la restauration, le nombre des défauts cristallins (lacunes, dislocation) diminue (annihilation) et ils adoptent une configuration plus stable [98]. Ces modifications ne se traduisent pas par une variation visible de la structure à l'échelle macroscopique. Par contre, elles s'accompagnent d'une diminution des contraintes internes ainsi que d'autres propriétés telles que la résistivité électrique [98]. Pour les métaux à forte énergie de faute d'empilement, il peut se produire une faible diminution de dureté. Si on se réfère à la bibliographie, la restauration du chrome intervient vers 400°C [35, 72].

La recristallisation primaire s'effectue en deux étapes. En premier lieu, une zone exempte de défauts cristallins se forme soit par germination, soit par coalescence de joints de faible désorientation soit par migration d'un joint (bulging). Dans un deuxième temps, les germes se développent au sein de la matrice environnante, riche en défauts, par la migration des joints de grains de forte désorientation [99]. Les grains grossissent de manière uniforme, la distribution de la taille de grains est étroite et monomodale [100]. Cette transformation s'accompagne d'une importante évolution des propriétés mécaniques du matériau. Notamment, le grossissement de grains provoque une forte diminution de la dureté. Pour le chrome, la recristallisation interviendrait entre 400 et 600°C [72].

411 Energie élastique

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD) permet de mesurer les variations de flux de chaleur provoquées par les transformations physico-chimiques d'un échantillon. Il est possible, grâce à cette technique de déterminer la température de recristallisation d'un matériau. Malheureusement, les essais réalisés sur le chrome se sont avérés infructueux à cause d'une pollution de nos éprouvettes. Pour préparer les échantillons, le chrome est déposé sur un tube de cuivre qui est dissous ensuite dans de l'acide nitrique. Au cours de cette opération, le substrat ne participant plus à l'équilibre des forces, le dépôt de chrome se déforme et se rompt en morceaux de très faible taille. La surface spécifique augmente et le chrome adsorbe une grande quantité d'eau. Le thermogramme obtenu par ACD présente alors de nombreux pics qui peuvent être attribués non seulement à la désorption de l'eau mais également à l'oxydation du chrome, processus qui masquent les transformations provoquées par la restauration et la recristallisation. Les mesures sont donc inexploitable.

Nous avons donc déterminé les énergies élastiques par diffraction des rayons X par la méthode de la largeur intégrale sur un seul pic de diffraction. Cette méthode nécessite l'emploi d'un échantillon de référence dont la taille de grains est suffisamment large, pour que le profil de diffraction soit uniquement affecté par un élargissement dû au dispositif expérimental (cf. §212). Malheureusement, les largeurs de pics des échantillons traités au

Température de chromage	Energie élastique (J/m ³)			
	brut	300°C	400°C	500°C
30°C	1,20.10 ⁶	0,77.10 ⁶	0,40.10 ⁶	0,21.10 ⁶
40°C	7,43.10 ⁶	3,10.10 ⁶	1,05.10 ⁶	0,15.10 ⁶
50°C	4,63.10 ⁶	2,04.10 ⁶	2,12.10 ⁶	0,11.10 ⁶
60°C	3,37.10 ⁶	1,25.10 ⁶	0,94.10 ⁶	0,35.10 ⁶
75°C	0,85.10 ⁶	0,28.10 ⁶	0,49.10 ⁶	0,25.10 ⁶

figure 94 : Energie élastique emmagasinée à l'état brut de chromage et après traitement thermique de 2 h à 300, 400 et 500°C

Les mesures par RX des microdéformations qui permettent de déterminer les énergies élastiques sont effectuées sur des dépôts de chrome de 75 µm d'épaisseur.

dessus de 500°C deviennent égales à celles de la référence (chrome pur traité 2 heures à 800°C). Cette méthode n'est donc utilisable que pour les échantillons traités entre 300 et 500°C. Il ne nous a pas été possible de mesurer les énergies élastiques des autres échantillons.

Les analyses suivantes ont été menées sur les pics {110} de dépôts de chrome de 75 µm élaborés sur de l'acier, entre 30 et 75°C. Les microdéformations $\langle \varepsilon \rangle$ permettent de calculer les énergies élastiques E_{el} emmagasinées qui subsistent après traitement thermique [53] (cf. §342):

$$E_{el} = \frac{3E}{2(1+2\nu^2)} \langle \varepsilon \rangle^2$$

avec E et ν le module d'Young et le coefficient de Poisson du chrome.

La figure 94 présente les valeurs des énergies élastiques calculées. Comme on le constate, dès 300°C, les énergies diminuent de moitié ($-56 \pm 11 \%$) par rapport à un état brut de chromage.

Lorsqu'on augmente la température de traitement thermique, les énergies stockées continuent de décroître. A 500°C, elles sont toutes du même ordre de grandeur. On notera que le dépôt élaboré à 60°C et traité à 500°C possède l'énergie la plus élevée.

Pour les matériaux dont l'énergie de faute d'empilement est élevée (cas général des métaux de structure cubique centrée), la montée des dislocations est possible. Les processus d'annihilation des défauts sont donc plus rapides que pour les matériaux dont l'énergie de faute d'empilement est faible et la restauration peut intervenir pour des températures relativement basses. Aucune valeur de l'énergie de faute d'empilement du chrome n'a pu être trouvée dans la bibliographie concernant le chrome mais on peut, vu sa structure, supposer qu'elle est élevée. Dans ce cas, **la forte diminution de l'énergie élastique stockée pourrait être associée à la restauration de la structure du chrome.**

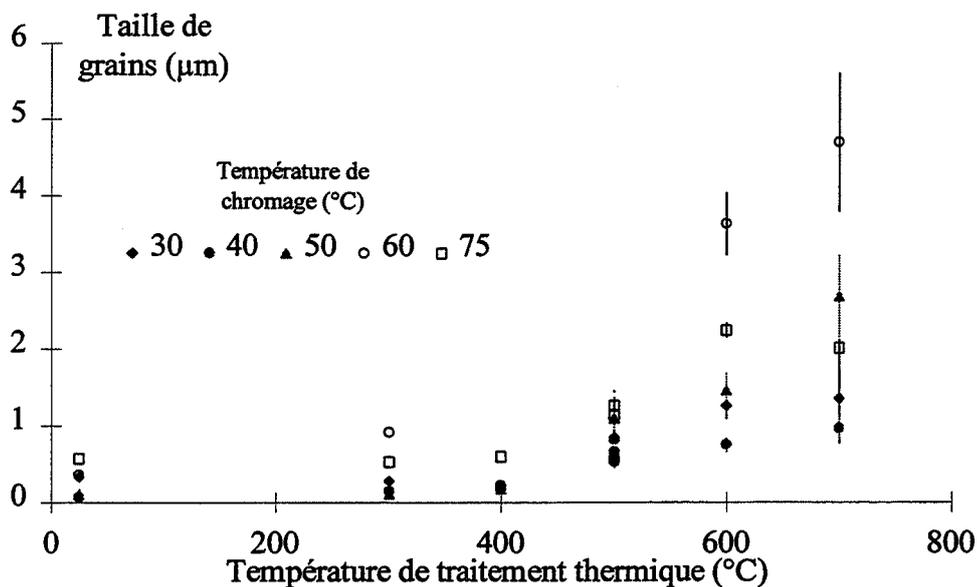
D'autres éléments tels que l'évolution de la taille de grains ou de la dureté tendent à confirmer cette hypothèse.

412 Taille de grains

Les mesures de la taille de grains par diffraction des rayons X n'ont été possibles qu'entre 300 et 500°C. Par contre, à partir de 500°C, les grains deviennent suffisamment gros pour être visibles sur les micrographies faites au MEB. C'est leur largeur que nous avons choisi de mesurer ici afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux fournis par diffraction. La méthode de mesure est identique à celle appliquée pour calculer la fraction linéique de fissures : on compte le nombre n_g de joints de grains qui interceptent une ligne de longueur L. La largeur des grains est alors égale à $L/(n_g-1)$.

La figure 95 présente les résultats de la détermination de la taille des DCD par diffraction des rayons X et de la mesure de la largeur de grains par méthode optique (par commodité, on désignera ces deux propriétés par le même terme : taille de grains). On remarquera que les deux méthodes de mesure donnent un écart moyen relatif inférieur à 4 %, ce qui est très faible, compte tenu du fait que les deux approches sont radicalement différentes. De ce fait, la continuité des deux méthodes est assurée et on pourra interpréter les résultats sur toute la plage de température analysée : de la température ambiante jusqu'à 700°C.

Entre la température ambiante et 400°C, on constate, sur la figure 95, que les tailles de grains de tous les dépôts réalisés entre 30 et 75°C varient très peu.



Température	Taille de grains (µm)				
	30°C	40°C	50°C	60°C	75°C
brut	0,33	0,07	0,11	0,35	0,57
300°C	0,28	0,14	0,11	0,31	0,53
400°C	0,22	0,12	0,17	0,17	0,60
500°C	0,55	0,82	0,88	0,58	1,14
500°C	0,61 ± 0,09*	0,66 ± 0,05	1,10 ± 0,25	0,53 ± 0,08	1,26 ± 0,19
	(+11%)**	(-20%)	(+25%)	(-8%)	(+10%)
600°C	1,25 ± 0,17	0,75 ± 0,10	1,46 ± 0,24	3,63 ± 0,41	2,24 ± 0,09
700°C	1,35 ± 0,58	0,96 ± 0,16	2,68 ± 0,54	4,69 ± 0,91	2,01 ± 0,13

figure 95 : Evolution de la taille de grain avec la température de traitement thermique

 Taille des DCD déterminée par diffraction des rayons X (temps de traitement : 2 h)
 Largeur moyenne des grains déterminée par méthode optique (temps de traitement : 8 h) ***

* Les barres d'erreur correspondent à un intervalle de confiance de 70%.

** Entre parenthèse, sont reportés les écarts relatifs entre les tailles de grains mesurées par méthode optique et par diffraction des rayons X.

*** Comme on le verra par la suite, les évolutions de la microstructure avec la température de traitement thermique sont parfaitement identiques selon que la durée du traitement est de 2, 4 ou 8h. C'est pourquoi, nous avons restreint la détermination par méthode optique de la largeur des grains à des dépôts traités pendant 8 h.

Les transformations microstructurales qui se produisent dans cette gamme de température ne concernent donc pas un grossissement de grains mais une diminution de la densité de défauts comme en atteste les résultats du paragraphe précédent. **Au dessous de 500°C, il y a restauration de la structure du matériau.**

A 500°C, les tailles de grains des dépôts augmentent plus ou moins fortement selon la température à laquelle le revêtement a été élaboré. **La recristallisation du chrome électrolytique intervient donc entre 400 et 500°C** ce qui est conforme aux résultats de la bibliographie. La taille des DCD est multipliée par 7 en moyenne pour le chrome déposé à 40 ou 50°C et par 2 pour les dépôts réalisés à 30, 60 ou 75°C. Cette différence de vitesse de migration des joints de grains pourrait être due au fait que les échantillons n'ont pas tous la même énergie élastique stockée, énergie qui constitue le moteur de la recristallisation. Si on considère la figure 94, on peut voir qu'à 400°C, les énergies des dépôts faits à 40 et 50°C sont les plus élevées.

A 600°C la croissance des grains s'est accentuée, cette fois, ce sont les grains du dépôt effectué à 60°C qui grossissent le plus (taille multipliée par 7 par rapport à la taille mesurée à 500°C). Le grossissement de grains des autres dépôts est plus limité.

A 700°C, la croissance des grains du chrome réalisé à 50°C s'est accentuée. Il en est de même pour le dépôt fait à 60°C pour lequel ce phénomène est encore plus marquée puisque la largeur des grains avoisine 5 µm. En revanche, l'augmentation de taille est limitée pour les dépôts faits à 30, 40 et 75°C.

La différence importante observée pour le chrome déposé à 60°C pourrait être due au fait que l'énergie élastique stockée à 500°C est encore supérieure à celle des autres (cf. §4112a) et l'énergie disponible pour la croissance des grains est donc plus élevée. Cependant, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer les raisons pour lesquelles le dépôt fait à 50°C voit ses grains continuer à grossir également alors que, pour lui, l'énergie stockée est du même ordre de grandeur que les autres. C'est l'observation de la géométrie de croissance sur des coupes micrographiques qui permet de formuler de nouvelles hypothèses quant à ce phénomène.

Le paragraphe suivant présente la microstructure des différents dépôts telle qu'elle apparaît après traitement thermique.

413 Observation au MEB de la structure des dépôts après traitement thermique

Les échantillons étudiés dans ce paragraphe ont subi un traitement thermique entre 300 et 700°C, sous argon, suivi d'un refroidissement à l'air. Les différentes micrographies présentées de la figure 96 à la figure 107 sont faites au microscope électronique à balayage (MEB). Elles correspondent à des coupes, effectuées perpendiculairement à la surface libre, de dépôts de chrome réalisés entre 30 et 75°C. La structure des différents revêtements est révélée par attaque au réactif de Murakami modifié (cf. §212a). Les temps d'attaque sont différents d'un revêtement à l'autre, ils sont tous inférieurs d'environ 25 minutes à ceux des dépôts bruts.

Trois durées de recuit ont été étudiées : 2, 4 et 8 heures. Les microstructures des dépôts sont identiques, quelle que soit la durée du traitement thermique. Les micrographies présentées ci-dessous concerne des dépôts traités pendant 8 heures mais sont parfaitement représentatives des autres durées de traitement thermique. On verra, dans le paragraphe consacré aux variations de la dureté, que les processus de restauration et de recristallisation sont extrêmement rapides.

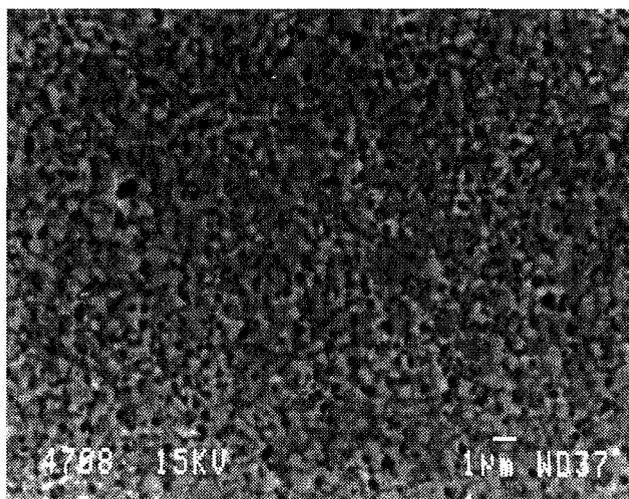


figure 96 : Dépôt de chrome réalisé à 30°C et traité à 500°C pendant 8 h sous argon
substrat : acier

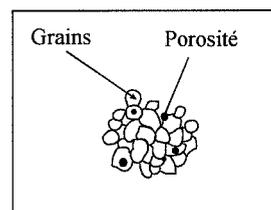
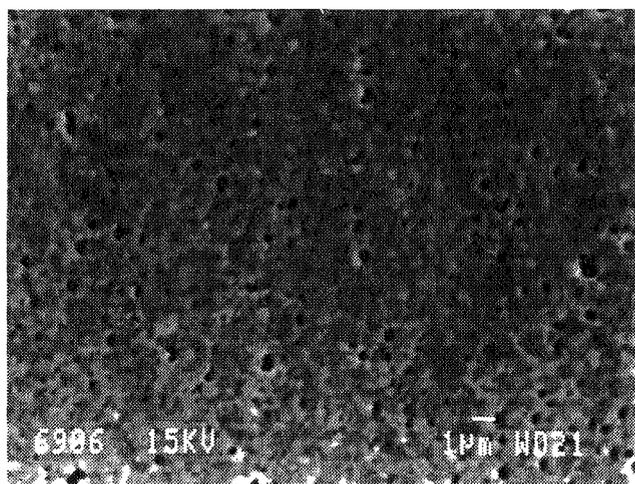


figure 97 : Même dépôt, traité 8h à 700°C sous argon
substrat : acier

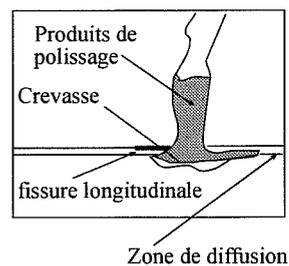
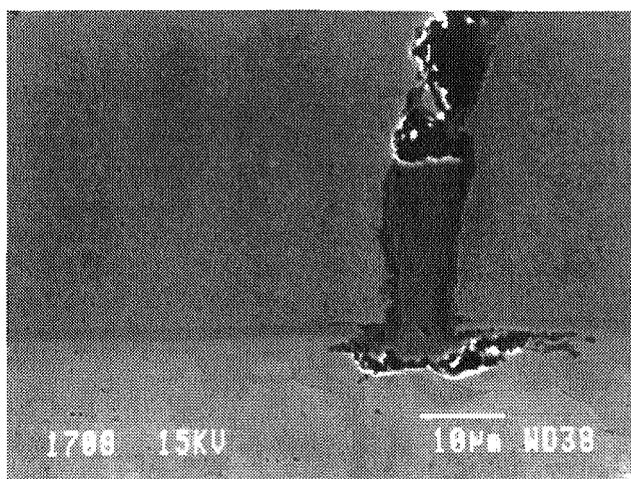


figure 98 : Même dépôt, traité 8h à 700°C sous argon
sans attaque au réactif de Murakami
substrat : acier

a) *Dépôts élaborés à 30 °C*

A 300°C, la température n'est pas suffisante pour provoquer une modification visible du chrome et on retrouve la même structure que celle observée sur les échantillons bruts. A 400°C, les grains équiaxes ne semblent pas évoluer. Les rares fissures présentes sont légèrement plus larges par rapport à celles qui se développent dans les dépôts bruts.

A 500°C (cf. figure 96), on constate une légère évolution de la structure. Les grains sont beaucoup plus apparents qu'à 400°C. Comme l'avaient montré les résultats précédents, **la température de recristallisation de ce dépôt est donc bien comprise entre 400 et 500°C.**

A 600°C, les grains grossissent nettement de façon uniforme dans toute l'épaisseur du revêtement. A 700°C, ce processus est encore plus avancé (cf. figure 97), les grains sont devenus plus sphériques et les fissures plus larges qu'à 500°C.

Il n'a pas été possible d'observer la formation de germes par l'un quelconque des mécanismes présentés dans le premier paragraphe de ce chapitre (cf. §411). Leur taille est sans doute trop faible pour qu'ils soient visibles au MEB.

A 700°C, avant attaque chimique du dépôt, on constate la présence d'un liseré sombre à l'interface chrome/substrat (cf. figure 98). La microanalyse à sélection d'énergie (EDS), met en évidence que cette zone est enrichie en fer, en chrome et en carbone. Lorsque la température de traitement thermique est de 1000°C, cette couche de diffusion atteint 15 µm d'épaisseur et il devient possible d'en mesurer la dureté ; celle-ci est de 1860 HV₅₀. On peut penser que dans cette zone, où le carbone a une concentration plus importante que dans le dépôt, il peut se former des carbures, par exemple de type (CrFe)₂₃C₆ dont la dureté est voisine de 1800 HV [101].

Ces carbures peuvent fragiliser l'interface chrome/substrat et expliquer la présence des fissures longitudinales qui se propagent parallèlement au substrat comme on peut le voir sur la figure 98. Au cours du chauffage et du refroidissement, les déformations différentielles du revêtement et de l'acier induisent un cisaillement de l'interface, sollicitation qui pourrait provoquer une rupture des carbures et donc une décohésion du revêtement. **L'emploi des dépôts de chrome semble donc limité à 700°C**, la détérioration de l'interface provoquant certainement une importante diminution de l'adhérence du revêtement.

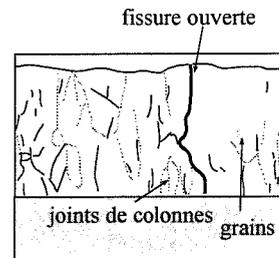
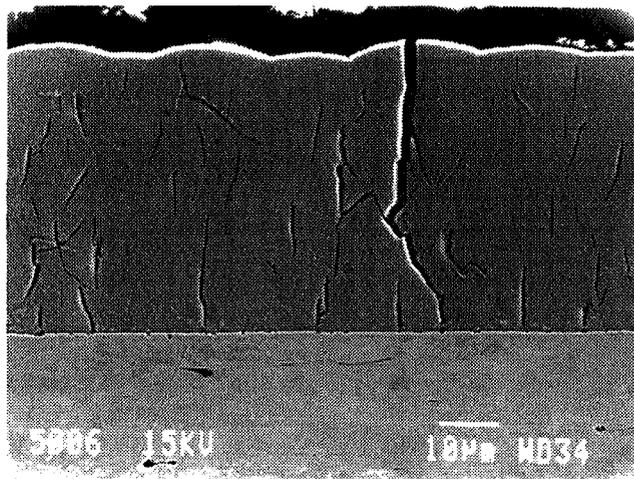
A 700°C, la modification la plus remarquable est la grande dégradation de l'acier : à l'extrémité des fissures, de larges crevasses se forment au cours du traitement (cf. figure 98). A l'intérieur de ces crevasses, on retrouve des débris dont l'analyse par EDS prouve qu'ils sont constitués de carbone, de fer, de silicium, de chrome et d'oxygène. Le silicium provient vraisemblablement du polissage de l'échantillon, mais les autres éléments pourraient indiquer que le substrat s'est corrodé.

On peut penser que cette corrosion cavernueuse est due au couplage galvanique qui se produit entre le chrome et l'acier. Pour cela, la présence d'oxygène est indispensable. Comme le confirmera l'expérience décrite plus loin, l'oxygène provient d'un mauvais contrôle de l'atmosphère du four.

b) *Dépôts élaborés à 40 °C*

Près des arêtes de l'échantillon, l'évolution de la structure équiaxe est la même que celle décrite pour les dépôts chromés à 30°C. Au centre de la surface, la structure colonnaire évolue différemment.

A 300°C, on ne voit pas de différences notables avec la structure d'un dépôt brut. A



**figure 99 : Dépôt de chrome réalisé à 40°C et traité à 400°C pendant 8 h sous argon
substrat : acier**

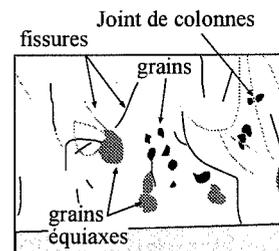
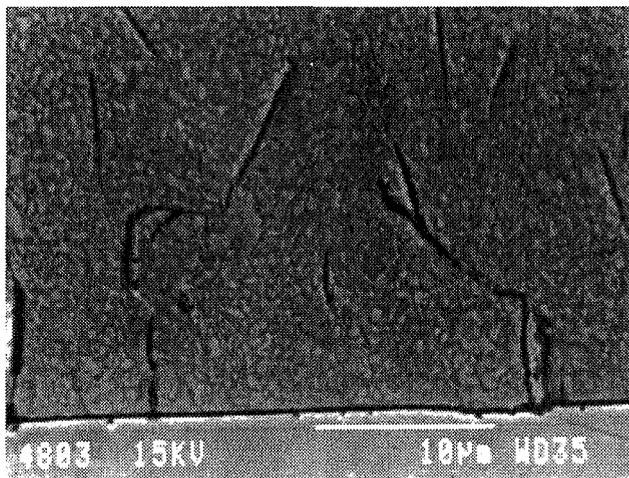


figure 100 : Même dépôt, traité à 500°C pendant 8 h sous argon

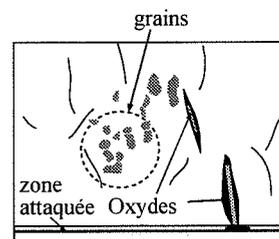


figure 101 : Même dépôt, traité à 700°C pendant 8 h sous argon

400°C, les grains de chrome sont plus marqués. Le changement le plus important concerne les fissures dont certaines coalescent et deviennent traversantes. On remarque, sur la figure 99, que la largeur de l'une de ces fissures augmente depuis l'interface jusqu'à la surface libre. La propagation des fissures est due aux contraintes de traction générées au cours du chauffage par la différence des coefficients de dilatation du chrome et de l'acier (cf. §421a). Les grains de chrome se distinguent plus facilement que ceux d'un dépôt brut. Les joints de colonnes sont, par contre, moins visibles. Les grains équiaxes présents au niveau de l'interface chrome/substrat ne semblent pas modifiés à 400°C.

Dès **500°C**, d'importants changements de la microstructure se produisent. Les grains ont augmenté de taille. Les joints de colonnes sont encore visibles et on peut remarquer qu'ils séparent des grains ne possédant pas la même orientation par rapport à la normale au substrat (cf. figure 100).

A **600°C**, les grains continuent de grossir et, à **700°C** (cf. figure 101), leur forme est beaucoup plus régulière. Lorsqu'on se rapproche de l'interface chrome/substrat, la taille des grains semble diminuer. Les grains équiaxes ont disparu. Sur cette figure, on voit que la zone interfaciale a été fortement attaquée par le réactif.

Comme c'est le cas pour un échantillon chromé à 30°C et traité dans les mêmes conditions, les lèvres des fissures sont couvertes d'un oxyde de chrome et le substrat est corrodé. Pour s'assurer que ces dégradations sont provoquées par l'oxygène de l'air et non par celui présent dans le chrome, un dépôt fait à 40°C a été traité 2 heures à 700°C sous vide. La figure 102 représente une coupe micrographique de cet échantillon brut de traitement thermique. Les lèvres sont exemptes de toute trace d'oxyde et l'acier n'est pas corrodé. On remarque juste une décohésion de l'interface chrome/substrat, au niveau de la couche de diffusion. **Les oxydations du chrome et du substrat sont donc dues à la présence d'oxygène dans le four pendant le traitement thermique.**

c) *Dépôts élaborés à 50 °C*

A **300°C**, la structure n'évolue pas. Comme précédemment, à **400°C**, les fissures coalescent en s'évasant vers la surface mais la structure ne semble pas affectée par ce traitement thermique.

Comme pour les dépôts précédents, la température de recristallisation est voisine de **500°C**, valeur pour laquelle on assiste à un grand changement de la morphologie des grains. Le dépôt a une structure qui n'est pas homogène (cf. figure 103). La majorité du dépôt est constituée de grains fins (0,5 µm de largeur, 1 µm de longueur) à l'exception de certains dont la croissance est privilégiée (1 à 2 µm de largeur, 3 à 6 µm de longueur). Ces grains ne sont pas uniformément dispersés dans la matrice. Très rares au niveau de l'interface chrome/substrat, leur nombre augmente dans la partie texturée du chrome, lorsqu'on se rapproche de la surface libre du dépôt. Les joints de colonnes sont difficilement visibles.

Ce processus est encore plus marqué à **600°C**. Sur la figure 104, on voit que, près de l'interface chrome/substrat, les grains ont une faible taille. Au dessus de cette zone dont l'épaisseur varie de 3 à 10 µm, de très gros grains se développent. Les fissures, oxydées, sont plus larges qu'à 500°C. A **700°C**, les grains situés près de l'interface chrome/substrat ont également grossi (cf. figure 105). Les fissures, oxydées, sont plus larges qu'à 500°C.

Contrairement aux deux dépôts précédents, la croissance de grains n'est pas uniforme dans toute l'épaisseur du chrome. **Les grains présents dans la partie du revêtement dont la texture est bien marquée croissent plus rapidement que les autres.**

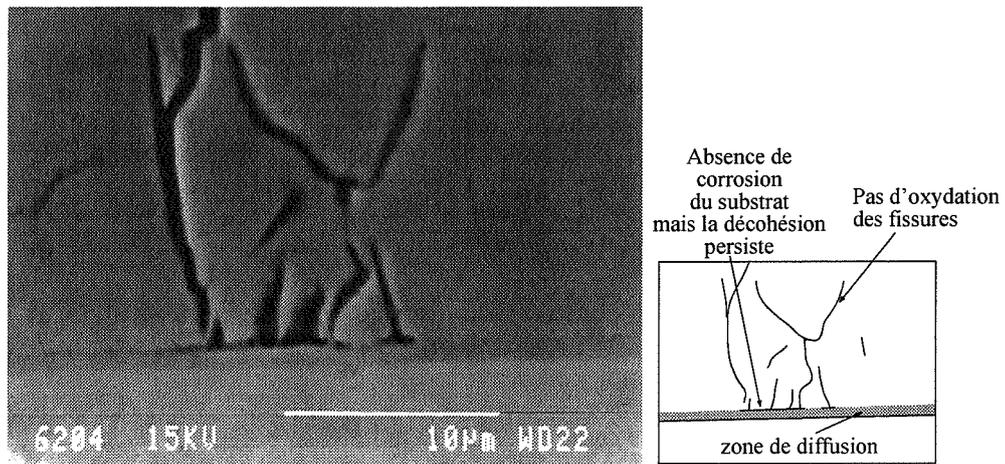


figure 102 : Dépôt de chrome réalisé à 40°C, traité à 700°C pendant 2 h sous vide

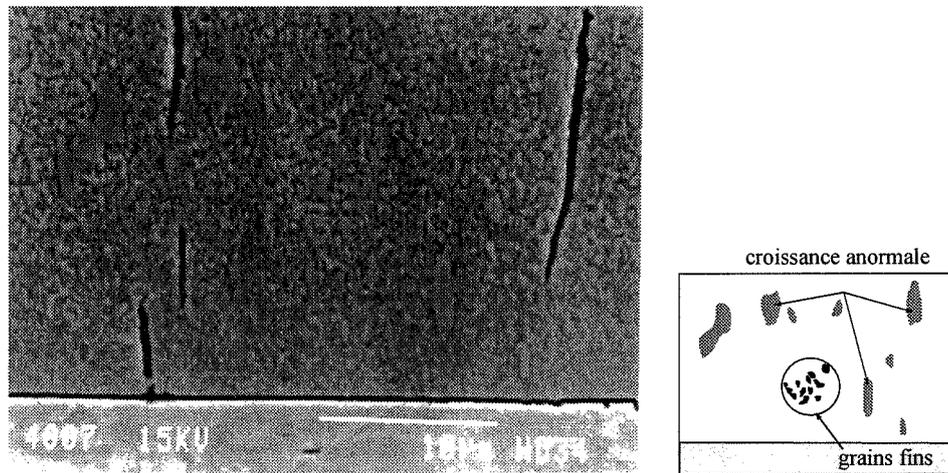


figure 103 : Dépôt de chrome réalisé à 50°C et traité à 500°C pendant 8 h sous argon
substrat : acier

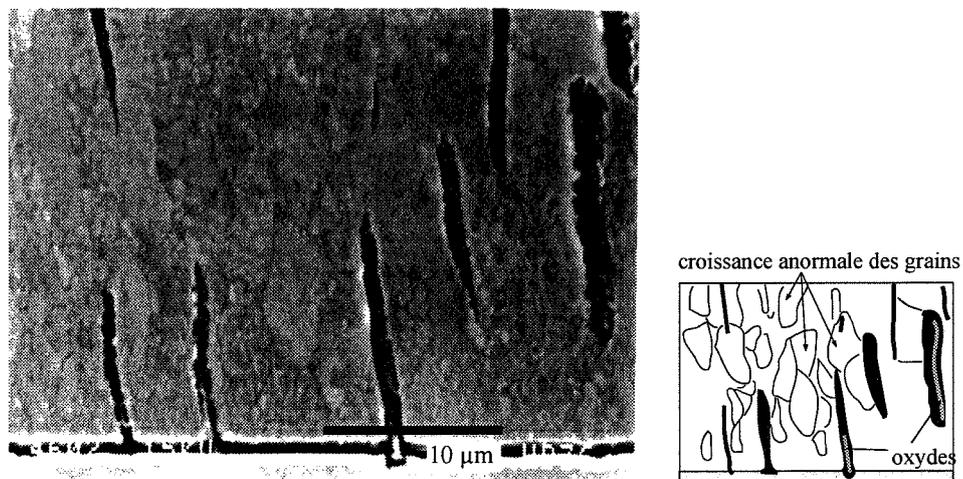


figure 104 : Même dépôt, traité 8h à 600°C sous argon

d) *Dépôts élaborés à 60 °C*

De **300 à 400°C**, les nanograins sont très bien marqués, mais ils ne semblent pas subir de modification suite à ces traitements thermiques. A **500°C**, les grains grossissent et les joints de colonnes ont totalement disparu. Certaines fissures sont traversantes et, comme précédemment, elles s'évasent vers la surface libre du dépôt. Au niveau de l'interface chrome/substrat, à l'extrémité des fissures, on constate la formation de crevasses dans le substrat.

A **600°C**, on assiste à une croissance très importante des grains orientés préférentiellement dans la direction $\langle 111 \rangle$ (cf. figure 106). Les joints de grains sont très marqués. Il subsiste encore, près de l'interface, une zone d'épaisseur variable (5 à 15 μm) constituée de petits grains (cf. figure 106). La température de recristallisation est donc plus élevée que pour les deux dépôts précédents.

A **700°C**, on constate que les très gros grains situés dans la partie supérieure du revêtement se développent non seulement en largeur, mais également vers l'interface chrome/substrat. Une partie des petits grains qui étaient initialement situés dans cette zone a été consommée par la croissance des gros grains. Les quelques grains encore présents dans cette couche, d'épaisseur comprise entre 3 et 5 μm , grossissent également.

Ce processus s'apparente à de la recristallisation secondaire dont la principale caractéristique est la croissance anormale d'un nombre limité de grains. Ce processus peut intervenir avant ou après la recristallisation primaire [100]. Très fréquent dans les films minces [58, 102], il peut être engendré par divers mécanismes [58, 99, 100].

La migration de joints de grains peut être bloquée par la présence de précipités. Si, localement ceux-ci sont moins nombreux (dissolution ou coalescence), le grain concerné peut grossir au dépens des autres [99,100]. Dans le cas du chrome, on a vu que la teneur en impuretés est maximale dans un dépôt chromé à 40°C pour lequel il n'y a pas de recristallisation secondaire. **Ce processus ne peut pas être relié à la présence d'impuretés dans les dépôts.**

En général, au cours du traitement thermique, des sillons d'attaque se forment au niveau des joints de grains, à la surface libre des matériaux [100]. La forme d'équilibre du sillon dépend de l'énergie du joint de grain et de l'énergie superficielle métal/atmosphère. Cette dernière composante peut être affectée par la présence de molécules adsorbées [100]. S'il existe une importante différence entre les énergies superficielles de grains adjacents, celui qui possède l'énergie la plus faible peut grossir au dépens des autres [99, 100, 102]. Afin de mettre en évidence l'influence éventuelle de l'atmosphère, un échantillon chromé à 60°C a été traité à 700°C sous vide. Après attaque chimique, la microstructure est rigoureusement identique à celle qui vient d'être présentée. **L'atmosphère ne semble donc jouer aucun rôle sur le processus de grossissement anormal des grains.**

L'énergie superficielle peut également varier avec l'orientation cristallographique des grains [100]. Mais dans ce cas, la recristallisation secondaire conduit à la croissance de grains ayant une désorientation par rapport au reste du matériau et une texture différente de celle d'origine se développe [99]. Pour les dépôts de chrome, on a vu que la croissance des grains ne provoquait aucune modification de texture. **Ce processus est donc peu probable dans le cas du chrome électrolytique.**

Des différences d'orientation cristallographique entre grains peuvent également entraîner des variations locales de l'énergie de déformation lorsque le matériau présente une anisotropie de ces propriétés mécaniques [102]. De même, lorsqu'un matériau a une texture très marquée, les joints de grains sont faiblement désorientés et leur mobilité est réduite. Si un joint de grain présente une désorientation plus élevée, il migrera plus rapidement [99, 100].

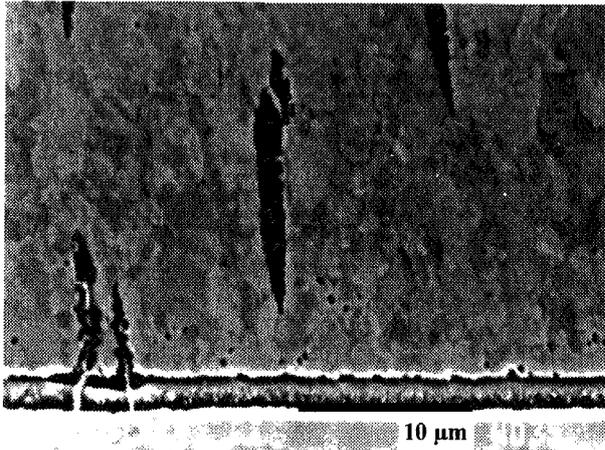


figure 105 : Dépôt de chrome réalisé à 50°C traité 8h à 700°C sous argon
substrat : acier

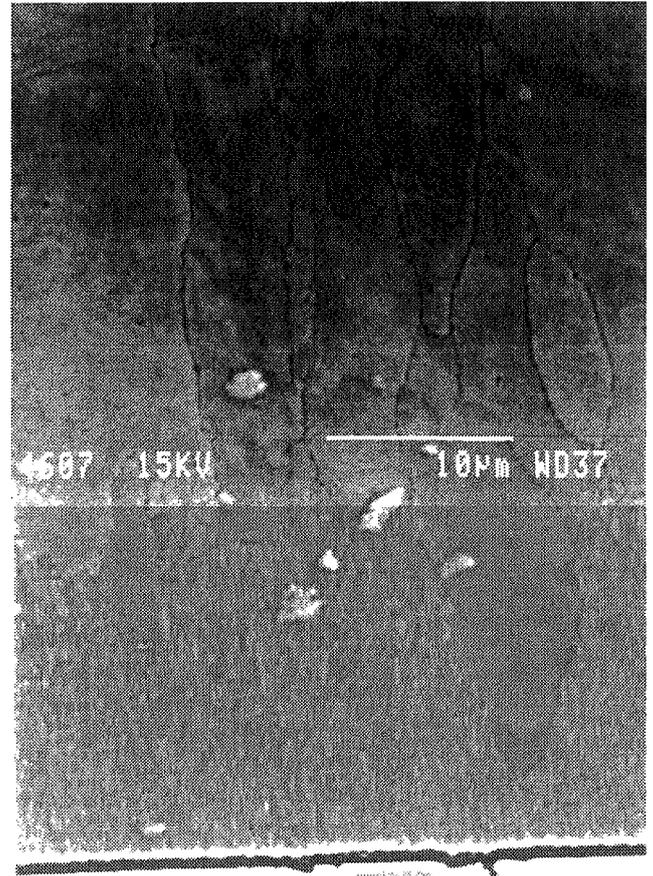
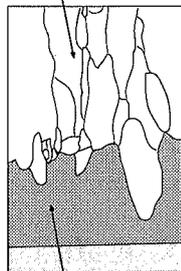
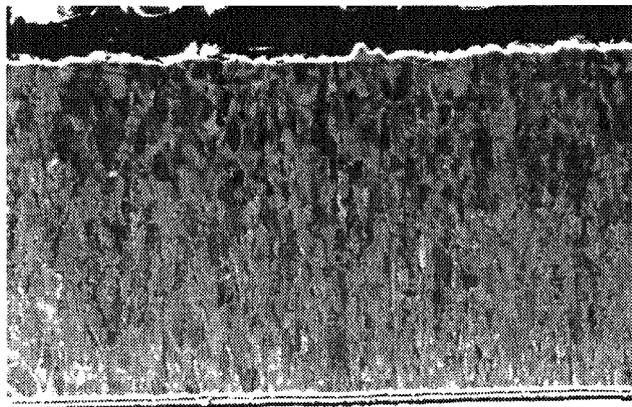


figure 106 : Dépôt de chrome réalisé à 60°C, traité 8h à 600°C sous argon
substrat : acier

Croissance anormale des grains



Zone à petits grains



10 μm

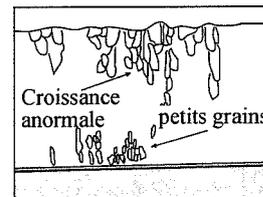


figure 107 : Dépôt de chrome réalisé à 75°C, traité 8h à 700°C sous argon
substrat : acier

Ces deux mécanismes favorisent la croissance secondaire ; ils pourraient être mis en cause dans le cas qui nous concerne puisque la croissance anormale du chrome ne se produit que dans la partie texturée des dépôts.

Etant donné que la recristallisation secondaire ne s'accompagne d'aucune modification de la texture cristallographique, on peut penser que si cette hypothèse est fondée, la croissance anormale est "activée" à cause d'une désorientation autour de la direction $\langle 111 \rangle$ (angle α sur la figure 91) et non d'une désorientation par rapport à cette direction qui conduirait au développement d'une texture de recristallisation différente de celle des dépôts bruts.

e) Dépôts élaborés à 75 °C

Pour ces dépôts, quelle que soit la température de traitement thermique, la structure reste très fibreuse. De 300 à 400°C, la taille des grains ne semble pas évoluer. A 500°C, elle commence à augmenter, à 600 et 700°C (cf. figure 107), les grains situés près de la surface libre grossissent de façon plus importante que ceux situés près de l'interface chrome/substrat. Le grossissement ne semble pas aussi important que pour les revêtements réalisés à des températures de chromage de 50 ou 60°C.

Pour expliquer ces différences, il serait nécessaire d'étudier plus précisément la répartition locale des orientations cristallographiques par des techniques expérimentales appropriées telles que le MET ou la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). En effet, il est possible que pour les revêtements faits à 75°C, les désorientations α soient inférieures à celles des autres dépôts texturés expliquant la faible mobilité des joints de grains et donc que la recristallisation secondaire soit moins prononcée pour ces dépôts.

Cette étude pourrait également apporter de précieux renseignements sur la structure des joints de grains comme cela a été indiqué dans le chapitre précédent (cf. §343b).

414 Premières conclusions

De la température ambiante à 400°C, l'énergie élastique stockée décroît fortement : ce processus est associé à la restauration de la structure du chrome. A ces températures, on ne constate aucune évolution de la morphologie du dépôt sauf en ce qui concerne les fissures qui coalescent et s'évasent vers la surface libre du revêtement.

A 500°C, les dépôts recristallisent. La taille des grains augmente de façon uniforme pour les dépôts élaborés à 30 et 40°C. Par contre, lorsque le chrome est texturé (50 à 75°C), on assiste à une croissance anormale des grains situés dans la partie supérieure du dépôt. La recristallisation secondaire pourrait être due à des différences de désorientation des grains autour de leur direction de croissance.

A 600°C, les fissures sont oxydées et on voit apparaître des crevasses (corrosion caverneuse) à la surface du substrat. Ceci est due à la présence d'oxygène dans le four au cours des traitements thermiques. A cette température, on constate, entre le chrome et l'acier, la présence d'une zone de diffusion qui fragilise l'interface. Des fissures se propagent au sein de la couche de diffusion.

Ces changements de microstructure s'accompagnent d'une évolution des contraintes résiduelles. De même, la dureté des dépôts évolue avec la température de traitement thermique. La présentation de ces deux propriétés est l'objet du prochain paragraphe.

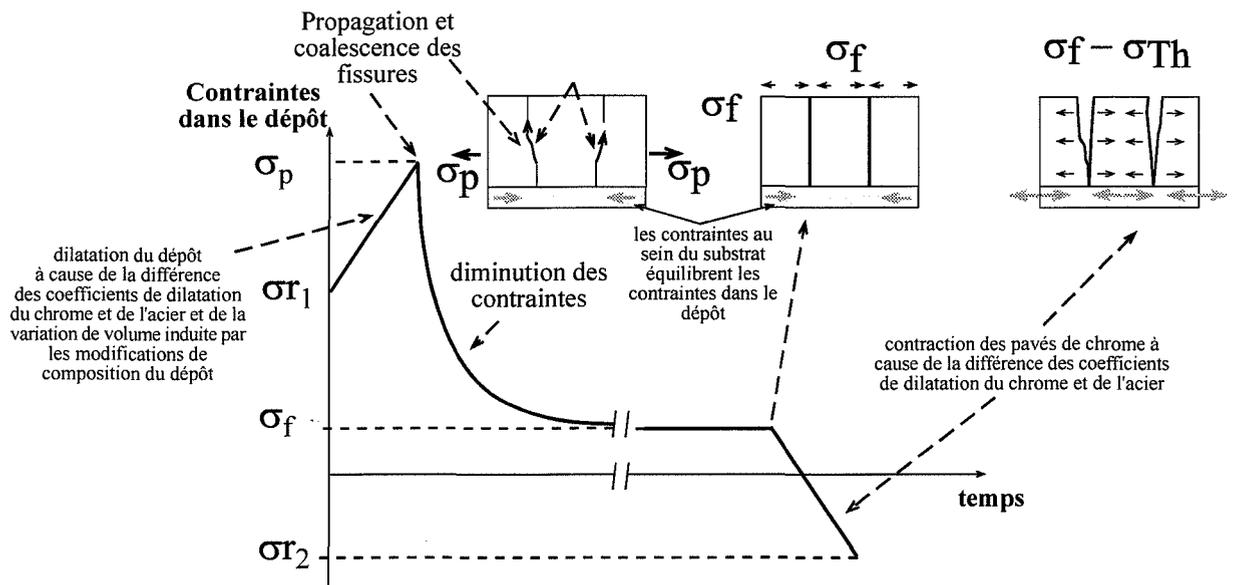


figure 108 : Evolution des contraintes en fonction du temps de traitement thermique

42 INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES DEPOTS

421 Evolution des contraintes résiduelles

Au départ, le niveau des contraintes est égale à σ_{r1} , correspondant aux contraintes résiduelles mesurées par diffraction des rayons X sur les dépôts bruts. Les évolutions des contraintes en fonction du temps de traitement thermique sont schématisées sur la figure 108.

Pendant la montée en température, la différence des coefficients de dilatation de l'acier et du chrome induit une contrainte de traction dans le revêtement et de compression dans le substrat. Dans le chrome, l'état de contrainte est plan puisque le dépôt peut se dilater librement dans la direction perpendiculaire à la surface libre. Dans ce cas, les contraintes sont égales à [56] :

$$\sigma_{Th} = \frac{E(\alpha_{Cr} - \alpha_{ac})(T_0 - T)}{1 - \nu}$$

avec E et ν , le module d'Young et le coefficient de Poisson du chrome, α_{Cr} et α_{ac} les coefficients de dilatation du chrome et de l'acier, T_0 la température ambiante et T la température de traitement thermique.

Pour une température de traitement thermique de 400°C, avec $\alpha_{Cr} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [14] et $\alpha_{ac} = 13,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [103], la contrainte de traction créée est de 675 MPa. A ces contraintes viendront s'ajouter les contraintes induites par la désorption de l'hydrogène, la formation d'oxydes de chrome, la transformation d'un hydrure, etc., modifications qui provoquent une variation globale de volume ΔV . Les contraintes créées sont égales à (cf. &343a) :

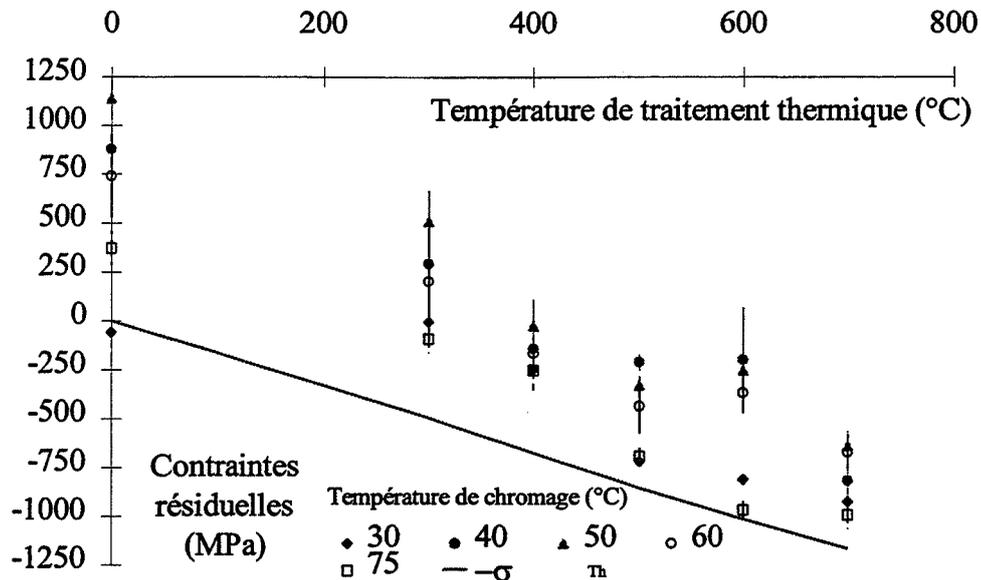
$$\sigma_{\Delta V} = \frac{-E}{2(1-2\nu)} \cdot \frac{\Delta V}{V}$$

avec E et ν , le module d'Young et le coefficient de Poisson du chrome, $\Delta V/V$ la variation de volume relative induite par la désorption de gaz, la formation d'oxydes, etc.

Pour calculer la valeur de cette contrainte, il faut connaître la nature exacte des transformations qui se produisent au chauffage. Pour les dépôts de chrome, les seules teneurs en impuretés qui varient avec la température de traitement thermique sont celles de l'hydrogène et de l'oxygène (cf. &322c). Malheureusement, on ne sait pas sous quel forme l'hydrogène est présent (hydrure, hydroxyde, hydrogène libre, hydrogène gazeux). Il en est de même pour l'oxygène. On ne peut donc pas déterminer la contrainte $\sigma_{\Delta V}$. Compte tenu du fait que les seuls hydrures identifiés ont un volume plus grand que celui du chrome, on peut supposer que si l'hydrogène est présent sous cette forme, sa décomposition provoquera des contraintes de traction. De même, si l'oxygène et l'hydrogène sont présents sous forme gazeuse, leur désorption provoquera une diminution de volume du chrome qui sera bloquée par le substrat. Ceci se traduira par des contraintes de traction dans le dépôt (et de compression dans l'acier).

Comme on l'a vu sur les micrographies des dépôts ayant subis un traitement thermique (cf. figure 99), les contraintes σ_p générées sont suffisantes pour provoquer une rupture du chrome. Celui-ci devient donc un matériau morcelé, constitué de pavés de chrome juxtaposés les uns aux autres, solidaires du substrat par l'intermédiaire de leur base.

On peut supposer qu'une partie des contraintes est relaxée à cause de la propagation des fissures mais également à causes de la restauration et de la recristallisation. Les



température de traitement thermique (°C)	Contraintes résiduelles après traitement thermique (MPa)					
	30°C	40°C	50°C	60°C	75°C	$-\sigma_{Th}$
brut	- 58	877	1140	741	372	0
300	- 8	289	508	200	- 91	- 495
400	- 249	- 143	- 25	- 166	- 252	- 675
500	- 721	- 212	- 329	- 436	- 693	- 855
600	- 813	- 200	- 253	- 370	- 967	- 1015
700	- 927	- 819	- 639	- 674	- 993	- 1170

figure 109 : Evolution des contraintes résiduelles avec la température de traitement thermique
durée du traitement : 4 heures

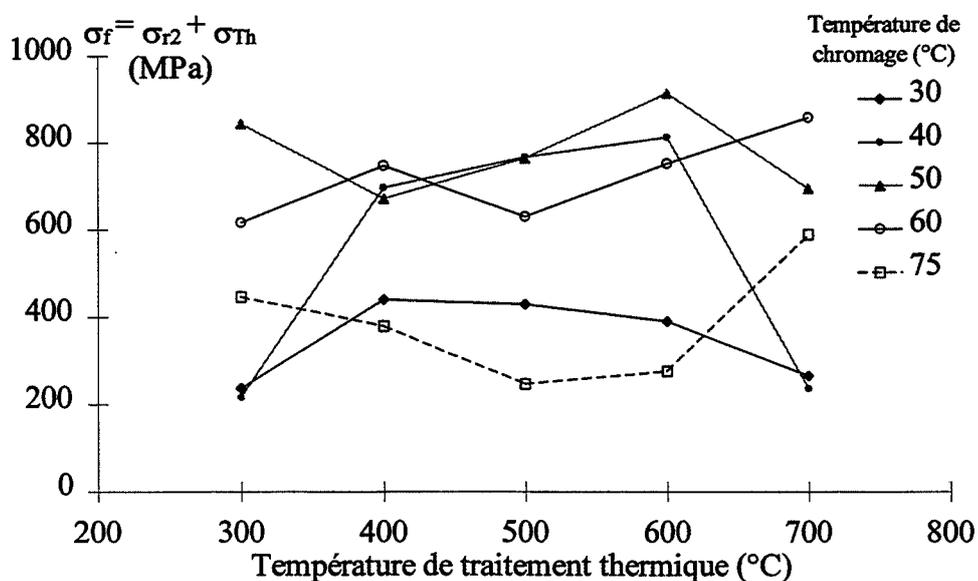


figure 110 : Variation de $(\sigma_f = \sigma_{r2} + \sigma_{Th})$ avec la température de traitement thermique pour un temps de recuit de 8 heures.

contraintes diminuent donc et se stabilisent à un niveau final σ_f avant refroidissement. Précisons que la courbe de la figure 108 qui représente la diminution des contraintes est uniquement schématique et ne présage ni de la cinétique ni du mécanisme de relaxation des contraintes.

Au cours du refroidissement, des contraintes seront générées, leurs valeurs sont opposées à celles créées pendant la montée en température. Elles sont de compression au sein du matériau dont le coefficient de dilatation est le plus faible, c'est-à-dire, le chrome et de traction dans le substrat. Les lèvres des fissures subissent donc une traction ce qui explique leur élargissement vers la surface libre (cf. figure 108). Les contraintes résiduelles après refroidissement sont égales à $\sigma_{r2} = \sigma_f - \sigma_{Th}$.

La diffraction des rayons X nous a permis de déterminer l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la température de traitement thermique. Les mesures sont effectuées sur des dépôts de chrome de 75 μm d'épaisseur élaborés sur des substrats en acier à des températures de chromage comprises entre 30 et 75°C. Cinq températures (300 à 700°C) et 3 durées de traitement (2, 4 et 8 h) ont été étudiées.

La figure 109 rassemble les résultats des mesures faites sur les différents dépôts traités pendant 4 heures. En fait, quelle que soit la durée du traitement, on obtient des courbes similaires à celles présentées sur cette figure. Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les valeurs des contraintes et le temps de recuit.

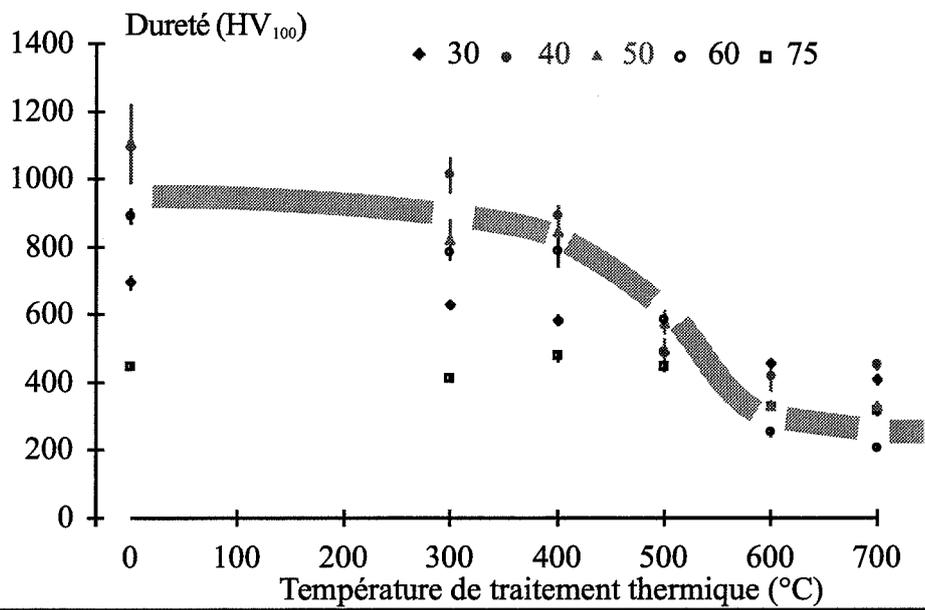
Les contraintes résiduelles diminuent dès que la température de traitement thermique atteint 300°C. Pour une partie des dépôts (30 et 75°C), elles sont de compression. A partir de 400°C, les contraintes deviennent négatives quelle que soit la température de chromage. Comme on l'avait vu dans le paragraphe consacré à l'étude de la microstructure des dépôts (cf. §413), c'est à cette température que les fissures s'élargissent.

Plus la température de traitement thermique augmente, plus les contraintes résiduelles sont négatives. Si on compare leur évolution globale en fonction de la température à celle des contraintes de compression ($-\sigma_{Th}$) générées au cours du refroidissement, on remarque qu'elles sont parallèles. Les contraintes finales σ_{r2} étant égales $\sigma_f - \sigma_{Th}$ et la composante σ_{Th} augmentant avec la température de traitement thermique, il est normal de mesurer des contraintes résiduelles σ_{r2} qui suivent la même évolution.

Comme on vient de le voir, la contrainte $\sigma_f = \sigma_{r2} + \sigma_{Th}$ dépend de la propagation des fissures, de la restauration et de la recristallisation. On peut calculer sa valeur pour chaque température et pour chaque durée de traitement thermique. Un exemple des variations de σ_f pour un temps de recuit de 8 heures est présenté sur la figure 110. Les contraintes atteintes avant refroidissement sont toujours des contraintes de traction. Sauf pour le dépôt élaboré à 30°C, σ_f est inférieure aux contraintes résiduelles des revêtements bruts. Les contraintes σ_f des dépôts faits à 40, 50 et 60°C sont supérieures aux contraintes des revêtements élaborés à 30 et 75°C. Ceci pourrait être dû à la différence des valeurs des taux de relaxation d'énergie mise en évidence dans le paragraphe 342.

A 500°C, σ_f diminue, sauf en ce qui concerne les dépôts faits à 30 et 40°C. Pour des températures supérieures ou inférieures à 500°C, cette contrainte diminue ou augmente selon le dépôt considéré. Malgré qu'on pouvait s'attendre à avoir une corrélation entre σ_f et le temps ou la température de traitement thermique, il s'avère, qu'au vu de nos résultats, une telle corrélation n'a pas pu être mise en évidence. La contribution de la relaxation des contraintes par les phénomènes de restauration ou de recristallisation semble donc mineure par rapport à celle de la fissuration. **On peut donc penser que c'est la fissuration du revêtement en cours de recuit qui est le mécanisme prépondérant de la relaxation des contraintes.**

Les résultats obtenus montrent donc que, quelle que soit la température de chromage, dès 400°C, les contraintes résiduelles des dépôts sont de compression et du même ordre de grandeur (~ -200 MPa). De plus, une grande partie de l'hydrogène piégé dans le chrome a



dureté (HV ₁₀₀)	30	40	50	60	75
brut	695	1095	1115	890	450
300	630	1010	820	780	415
400	585	890	850	790	480
500	490	490	580	585	450
600	460	420	335	250	330
700	410	450	330	210	320

figure 111 : Dureté en fonction de la température de traitement thermique
 Durée du traitement : 2 heures (les écarts types correspondent à un intervalle de confiance de 70%)

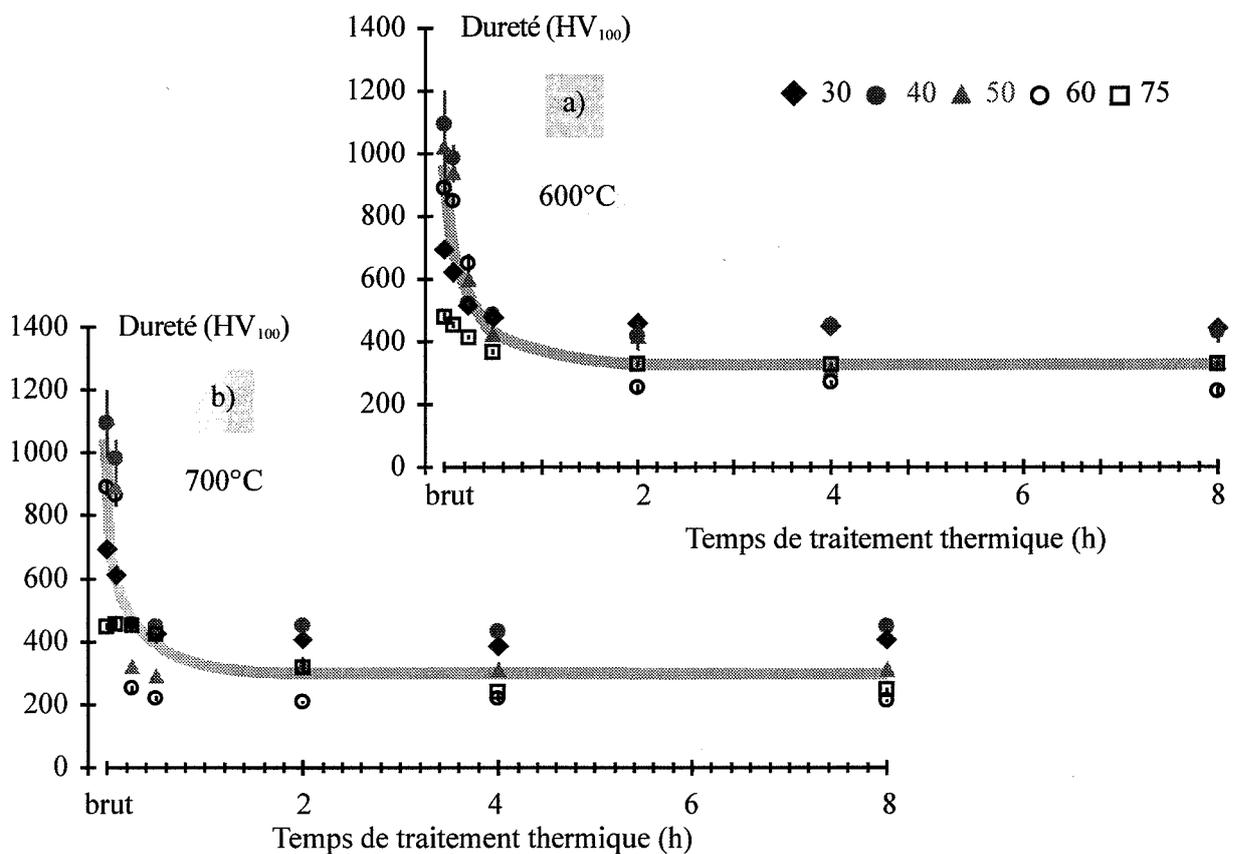


figure 112 : Influence du temps de traitement thermique sur la dureté des dépôts
 a) 600°C b) 700°C

disparu. Ces deux éléments pourraient expliquer que les pièces chromées ont une meilleure résistance mécanique après avoir subi un traitement thermique [14].

Outre la diminution des contraintes résiduelles, les traitements thermiques ont une influence sur la dureté des revêtements de chrome, comme le prouvent les résultats présentés dans le paragraphe suivant.

422 Evolution de la dureté

a) *Influence de la température et du temps de traitement thermique.*

La figure 111 présente les variations de dureté de dépôts de chrome traités 2 heures à différentes températures et élaborés sur de l'acier.

Quelle que soit la température de chromage, la dureté diminue dès 300°C d'environ 15%. La pente des courbes de la figure 111 est faible jusqu'à 400°C. Cette plage de températures correspond au domaine de la restauration.

Cette faible décroissance prouve que le chrome possède une forte énergie de faute d'empilement. En effet, dans ce type de matériau, un adoucissement peut se produire du fait de l'annihilation des défauts cristallins, sans que la taille de grains augmente [99]. Ceci est impossible dans le cas des métaux ayant une faible énergie de faute d'empilement pour lesquels le réarrangement des dislocations est beaucoup plus difficile [99].

L'évolution de la dureté en fonction de la température de chromage reste semblable au cours de la restauration à celle des dépôts bruts. La dureté maximale est atteinte pour les dépôts effectués à 40 ou 50°C, tandis que les revêtements élaborés à 75°C ont une dureté minimale.

A 500°C, la dureté des dépôts réalisés entre 30 et 60°C diminue fortement ; seule celle du revêtement élaboré à 75°C ne décroît que de quelques points. Par contre à 600°C, la chute des duretés concerne chaque revêtement et à 700°C, elles atteignent un palier. **Ces résultats confirment que la température de recristallisation du chrome électrolytique est comprise entre 400 et 500°.**

Les courbes que l'on vient de présenter concernent un temps de traitement thermique de deux heures. Une augmentation de cette durée n'a presque pas d'influence sur les valeurs de dureté et on obtient des évolutions tout à fait similaires pour un traitement de 4 ou 8 heures, quel que soit le dépôt. On constate que les seules différences notables sont à 400 et 500°C.

A 400°C, le traitement d'une durée de 8 heures provoque une diminution de dureté plus importante que dans le cas de traitements à 2 et 4 heures. Ceci signifie que la réorganisation des défauts est plus complète au bout de 8 heures et donc, que la chute de dureté est plus importante. A 500°C, la recristallisation est complète dès 4 heures de traitement, l'augmentation de température facilite le glissement des dislocations-vis qui s'annihilent donc plus aisément.

Au dessus de 500°C, la croissance des grains intervient très rapidement, la dureté chute fortement et atteint une valeur indépendante du temps de traitement thermique.

Pour appréhender la cinétique de ce processus, nous avons effectué des traitements thermiques pendant des temps beaucoup plus courts : 5, 15 et 30 minutes à deux températures différentes, 600 et 700°C. Les résultats sont résumés sur la figure 112. Comme on peut le voir, la diminution de dureté intervient dès 5 minutes de traitement. Au bout de 30 minutes, elle atteint un niveau très proche du palier final. Ces évolutions coïncident parfaitement avec le grossissement des grains du chrome, comme on peut le constater sur la figure 113. Les micrographies présentées correspondent à des coupes de dépôts de chrome réalisés à 60°C et traités sous vide à 700°C pendant 5, 15 et 30 minutes. Comme on l'avait

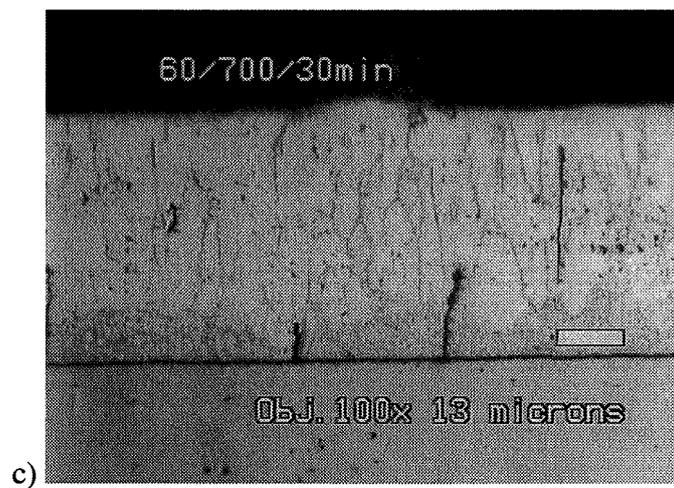
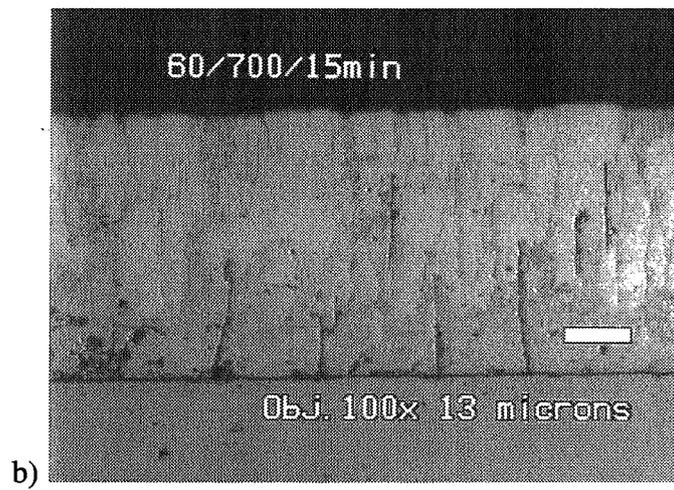
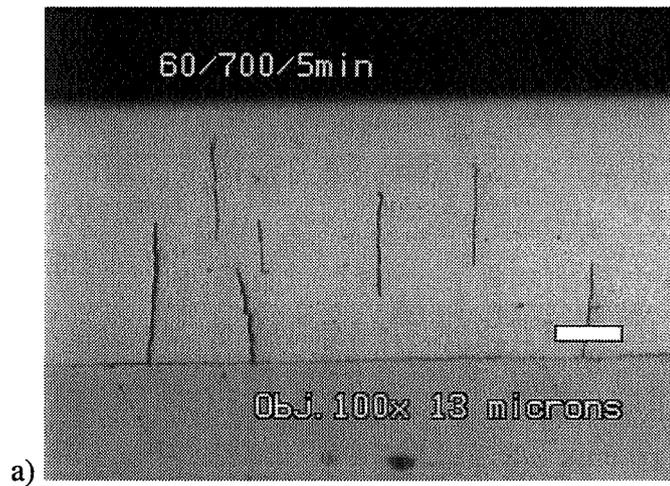


figure 113 : Coupes micrographiques de dépôts de chrome élaborés à 60°C et traités sous vide à 700°C pendant :

a) 5 minutes

b) 15 minutes

c) 30 minutes

précisé au début du paragraphe concernant l'évolution de la microstructure, les mécanismes de recristallisation sont extrêmement rapides. Au bout de 5 minutes, le dépôt n'a presque pas évolué par rapport à un revêtement brut de chromage. Par contre, on constate que la croissance anormale des grains situés près de la surface libre est très bien avancée après 15 minutes de traitement. Entre les gros grains issus de la recristallisation secondaire, on distingue encore la présence de petits grains non encore recristallisés. Ces derniers ont disparu après 30 minutes de traitement et les seuls grains de petites tailles qui subsistent, sont situés près de l'interface chrome/substrat. Toutes ces évolutions de structure et de taille de grains vont de pair avec celle de la dureté.

De plus, comme nous l'avions signalé lors de l'étude présentée dans le paragraphe 41, les revêtements traités pendant 2, 4 ou 8 heures ont des structures tout à fait semblables. On retrouve le même comportement en ce qui concerne les duretés : à partir de 2 heures, celles-ci ne varient plus lorsqu'on augmente le temps de traitement. Sur la figure 112, on voit qu'à 30 et 40°C les duretés sont légèrement supérieures aux autres. Or, pour ces dépôts, il n'y a pas de recristallisation secondaire et leur tailles de grains sont inférieures à celle des autres revêtements (cf. figure 95).

Tous ces éléments suggèrent donc qu'il existe une relation directe entre la structure et la dureté des dépôts.

b) Relation de Hall et Petch et énergies d'activation

Dans certain cas, la dureté HV d'un matériau est reliée à sa taille de grains D par une loi de type Hall et Petch :

$$HV = H_0 + k D^{-n}$$

avec n le coefficient de durcissement, k (appelé pente de Hall et Petch) et H_0 sont des constantes qui dépendent du matériau.

Le coefficient n est compris entre 1 et 1/4, il dépend de la nature du mécanisme de durcissement. Les joints de grains constituent des barrières qui s'opposent au glissement des dislocations. Au voisinage d'un joint, il y aura donc des empilements de dislocations et il sera nécessaire d'augmenter la contrainte exercée afin que la dislocation de tête puisse soit traverser le joint, soit provoquer la création d'une nouvelle source de dislocations dans le grain adjacent [104]. Ces mécanismes conduisent à une valeur théorique du coefficient de durcissement égale à 1/2 [104]. Expérimentalement, cette valeur dépend de la structure cristalline du matériau : n est proche de 1/3 pour les métaux cubiques à faces centrées ou hexagonaux compacts et de 1/2 pour les structures cubiques centrées [104].

Le chrome correspondant à ce dernier cas, nous avons choisi de représenter, sur la figure 114, les variations de la dureté en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille de grains (mesurées par diffraction des rayons X et par méthode optique). On trouve une relation linéaire entre ces deux caractéristiques :

$HV = 165 + 268,4 D^{-0,5}$ <p><i>coefficient de corrélation : 86 %</i></p>

avec HV la dureté Vickers du chrome mesurée sous 100 grammes et D la taille de grain (μm)

Le durcissement du chrome électrolytique est donc dû aux interactions entre les dislocations et les joints de grains.

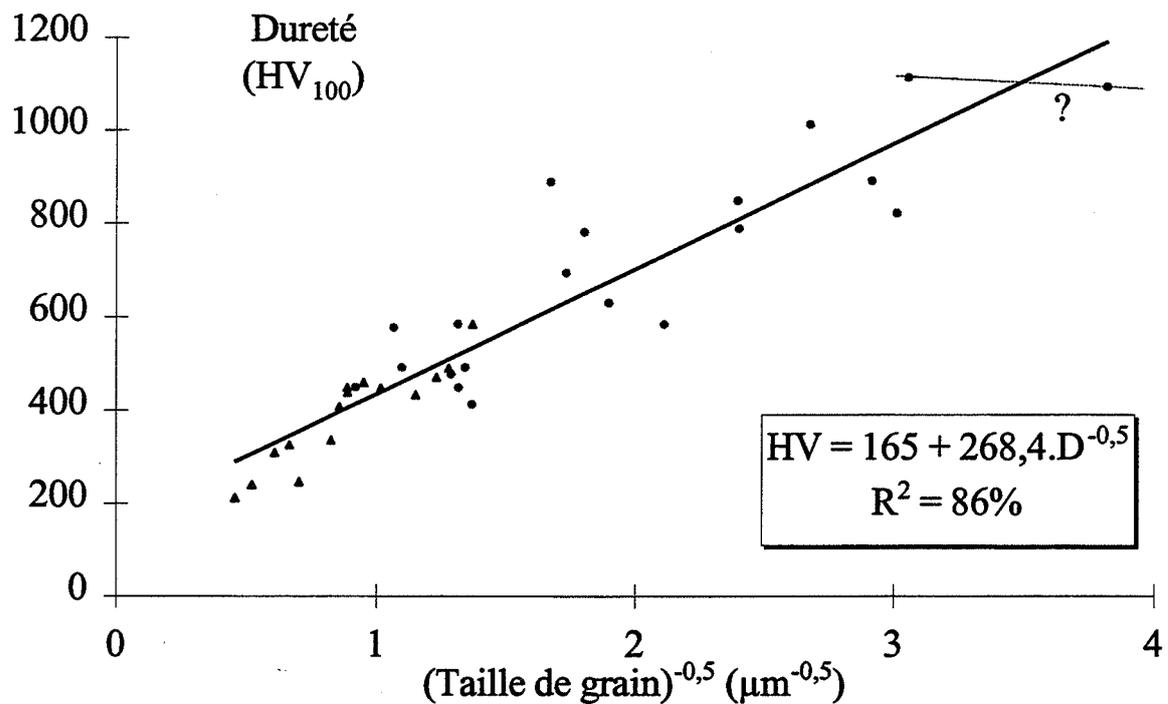


figure 114 : Relation entre la dureté et la taille de grains du chrome électrolytique
 ▲ : mesure par méthode optique ● : mesure par diffraction des rayons X
 Les deux points correspondant aux tailles de grains les plus faibles (40 et 50°C brut) pourraient indiquer qu'il existe une relation de Hall et Petch inversée lorsque la taille de grain est très faible.

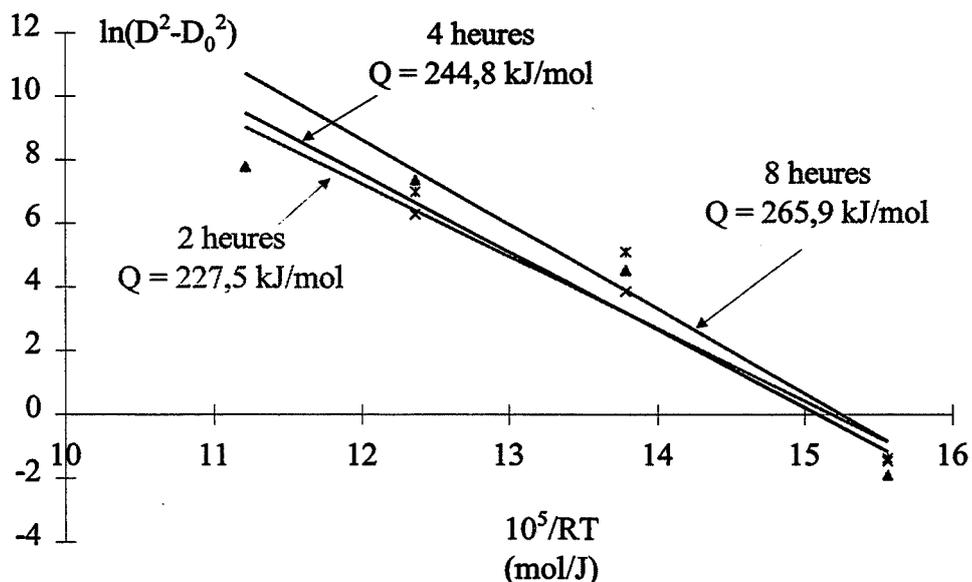


figure 115 : Relation $\ln(D-D_0^2)=f(1/RT)$ pour un dépôt élaboré à 60°C
 La pente des droites obtenues permet de calculer les énergies d'activation Q.

Une relation très proche de la nôtre ($HV = 125 + 255,8 D^{-0.5}$) avait été établie par une étude similaire [72, 73]. La valeur de l'ordonnée à l'origine est différente mais les dépôts analysés n'ont pas été faits avec la même densité de courant. Cette dernière était plus faible (20 A/dm^2) expliquant la translation vers des valeurs inférieures (cf. courbes d'iso-duretés de la figure 27).

Dans les matériaux dont la taille de grains est très faible ($< 50 \text{ nm}$), il est possible d'obtenir une pente négative, c'est-à-dire qu'il y a adoucissement lorsque la taille de grains diminue. Les mécanismes qui conduisent à ce type de comportement sont encore mal cernés [105].

On peut remarquer, sur la figure 114, que les deux points qui correspondent aux tailles de grains les plus faibles (40 et 50°C bruts) peuvent laisser supposer que ce phénomène se produit pour les dépôts de chrome. Cependant, cette tendance ne concernant que deux points, on se contentera juste de souligner qu'une relation de Hall et Petch inverse pourrait exister en ce qui concerne le chrome électrolytique. Il serait cependant très difficile de vérifier cette hypothèse car pour cela, il faudrait réaliser des dépôts dont la taille de grains est très faible (atteindre des niveaux de dureté supérieurs à 1500 HV) ce qui ne semble pas réalisable par des techniques standards de chromage. Cela ne pourra être accompli que lorsqu'on aura compris et maîtrisé les paramètres qui influencent la cristallisation des dépôts de chrome (inhibiteurs, surtension de cristallisation).

La croissance des grains est un processus thermiquement activé dont il est possible de calculer l'énergie d'activation à partir des données qui viennent d'être exposées. En effet, l'évolution de la taille de grain en fonction du temps et de la température de traitement thermique est donnée par [58, 99, 105] :

$$D^2 - D_0^2 = A \cdot t \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

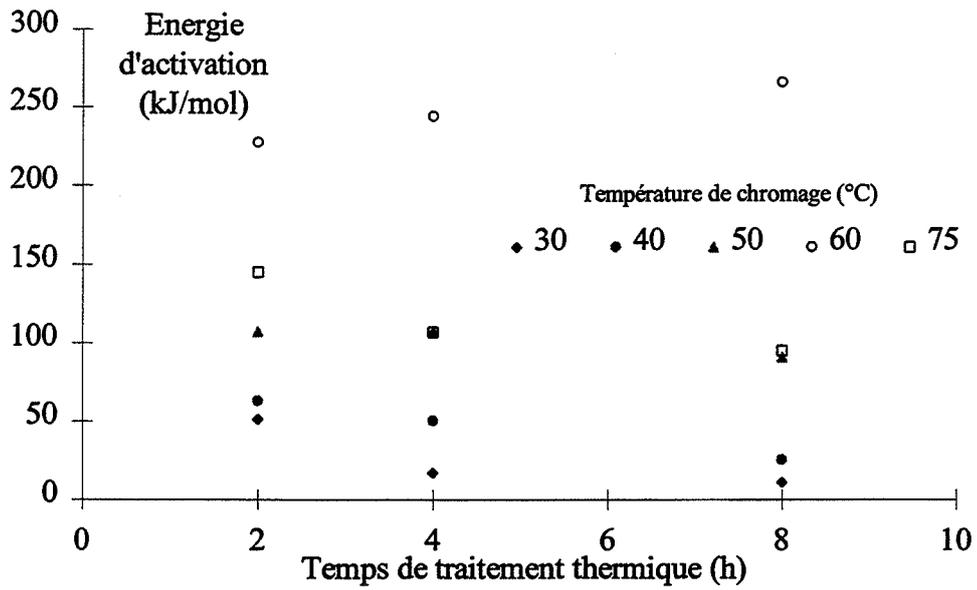
avec D la taille de grain à l'instant t , D_0 la taille de grain initiale (à $t = 0$), A une constante, R la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J/mol.K}$), T la température absolue de traitement thermique (K) et Q l'énergie d'activation du mécanisme qui provoque le grossissement des grains (J/mol).

Ainsi, en traçant le logarithme de $D^2 - D_0^2$ en fonction $1/RT$, il est possible de déterminer l'énergie d'activation Q .

Nous avons effectué ces calculs pour des temps de traitements thermiques de 2, 4 et 8 heures. D_0 correspond à la taille de grains des dépôts bruts de chromage. D est calculé à partir des duretés mesurées après traitement thermique grâce à la relation de Hall et Petch qui vient d'être établie. Nous avons effectué un traitement supplémentaire de 2 heures à 800°C afin de rajouter un point aux faisceaux de courbes dont un exemple est présenté sur la figure 115. Les pentes des droites ainsi obtenues sont tracées en fonction du temps de traitement sur la figure 116 pour différents dépôts. On trouvera également les moyennes de ces pentes sur le tableau de cette figure. Les résultats sont en assez bon accord avec ceux trouvés par l'étude précitée [72, 73] qui rapporte des énergies d'activation comprises entre 70 et 250 kJ/mol .

L'évolution des énergies d'activation avec la température de chromage met à nouveau en évidence qu'il existe deux mécanismes différents de recristallisation.

Lorsque les dépôts sont texturés (température de chromage $\geq 50^\circ\text{C}$), l'énergie d'activation de la recristallisation secondaire est élevée, elle varie de 100 à 250 kJ/mol . Ces valeurs sont comparables à l'énergie d'activation de l'autodiffusion en volume du chrome Q_{av} . Cette dernière est de 305 kJ/mol pour un chrome très pur ($99,994\%$) et de 220 kJ/mol pour un chrome d'une pureté plus faible ($99,9\%$) [7]. La croissance anormale pourrait donc être régit par la diffusion en volume du chrome.



Moyennes des Energies d'activation (kJ/mol)	30°C	40°C	50°C	60°C	75°C
	26	46	102	246	116
écart type	22	19	19	19	26

figure 116 : Energie d'activation en fonction du temps de traitement thermique
Le tableau présente les moyennes des énergies d'activation obtenues pour les trois temps de traitement thermique (2, 4 et 8 heures).

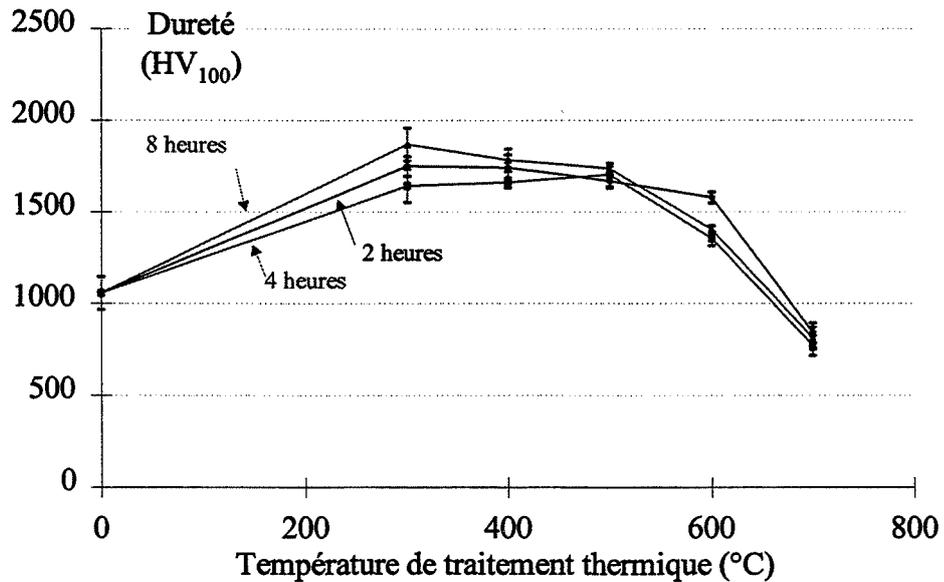


figure 117 : Variation de la dureté d'un dépôt réalisé par électrolyse d'une solution de chrome trivalent en fonction de la température de traitement thermique.

Pour les dépôts peu ou pas texturés (30 et 40°C), les énergies d'activation de la recristallisation sont beaucoup plus faibles ($Q \sim 0,2$ à $0,5 Q_{av}$). Plusieurs facteurs peuvent provoquer une diminution de l'énergie de recristallisation : une faible taille de grains, une densité de dislocations élevée, de fortes désorientations des joints de grains, etc. [100]. La diminution de l'énergie d'activation par rapport à celle des dépôts texturés pourrait être indiquée que les mécanismes qui régissent la recristallisation primaire sont différents de ceux régissant la recristallisation secondaire.

Une étude plus approfondie de la structure du chrome pourrait permettre de préciser la nature des mécanismes qui régissent la croissance des grains et d'expliquer les différences que l'on a mis en évidence, tant au niveau de la morphologie de croissance qu'en ce qui concerne les énergies d'activation, entre des dépôts équiaxes ou mixtes et des revêtement texturés. A ce titre, une étude par MET et par EBSD des dépôts traités thermiquement se justifierait amplement.

Nos résultats ont donc mis en évidence que la diminution de dureté était faible lorsque les mécanismes prépondérants sont ceux de la restauration. Par contre au cours de la recristallisation, lorsque la taille de grain augmente, la chute de dureté est particulièrement marquée. Nous avons établi qu'il existe une relation de type Hall et Petch entre ces deux propriétés.

- Remarques concernant la variation de dureté d'un dépôt de chrome trivalent

Tous les dépôts de chrome n'ont pas un durcissement associé entièrement à la présence de joints de grains. Une étude, financée par l'American Electroplaters and Surface Finishers Society [106] et portant sur les variations de dureté de dépôts de chrome issu de la réduction de chrome trivalent en solution aqueuse, a montré que les mécanismes de durcissement particuliers à ce dépôt pouvaient conduire à des duretés proches de 2000 HV. Les traitements thermiques effectués au cours de cette étude sont les mêmes que ceux présentés dans ce document.

La figure 117 présente les variations de dureté de ce type de dépôt. Ceux-ci durcissent lorsqu'on augmente la température de traitement thermique. Comme pour les dépôts standards, c'est à partir de 500°C que l'on observe une décroissance de cette caractéristique mais les duretés sont nettement supérieures.

Deux points peuvent expliquer le comportement particulier de ces revêtements :

- Ces dépôts sont amorphes lorsqu'ils sont bruts de chromage. Une augmentation de la température provoque leur cristallisation. On pourrait avoir dans ce cas, un fractionnement du dépôt amorphe en grains de très faible taille. On aurait donc, conformément à ce qui vient d'être établi, un durcissement par effet de joints de grains, ce qui expliquerait l'augmentation de dureté qui se produit dès 300°C.
- Ces dépôts contiennent des teneurs en carbone beaucoup plus élevées que les revêtements standards. Lorsqu'on atteint 300°C, des pics de diffraction caractéristiques de la présence de carbures de chrome de type Cr_7C_3 apparaissent. Ces carbures pourraient également provoquer un durcissement par deux mécanismes distincts. D'une part, ils pourraient avoir pour effet d'épingler les dislocations (durcissement par précipités) et donc de bloquer les glissements responsables de l'adoucissement. D'autre part, ils pourraient bloquer les joints de grains et donc limiter leur migration. Le grossissement de grains serait donc plus faible, expliquant que la chute de dureté à partir de 600°C est bien moindre que celle des dépôts standards.

Une synergie entre deux mécanismes pourrait donc être à la base du durcissement de ces dépôts. Ces divers éléments nécessitent encore des vérifications expérimentales. Les

Température de recristallisation

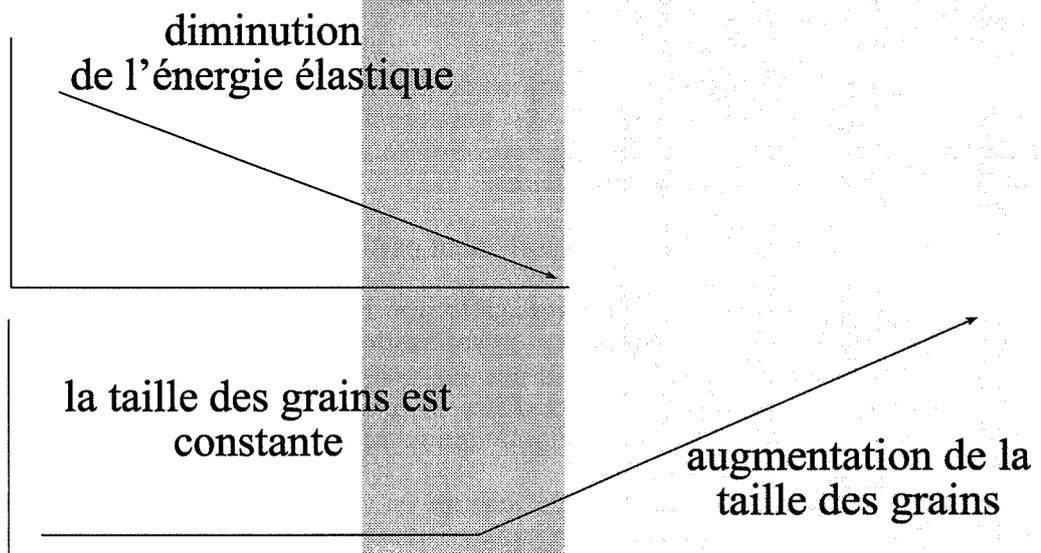
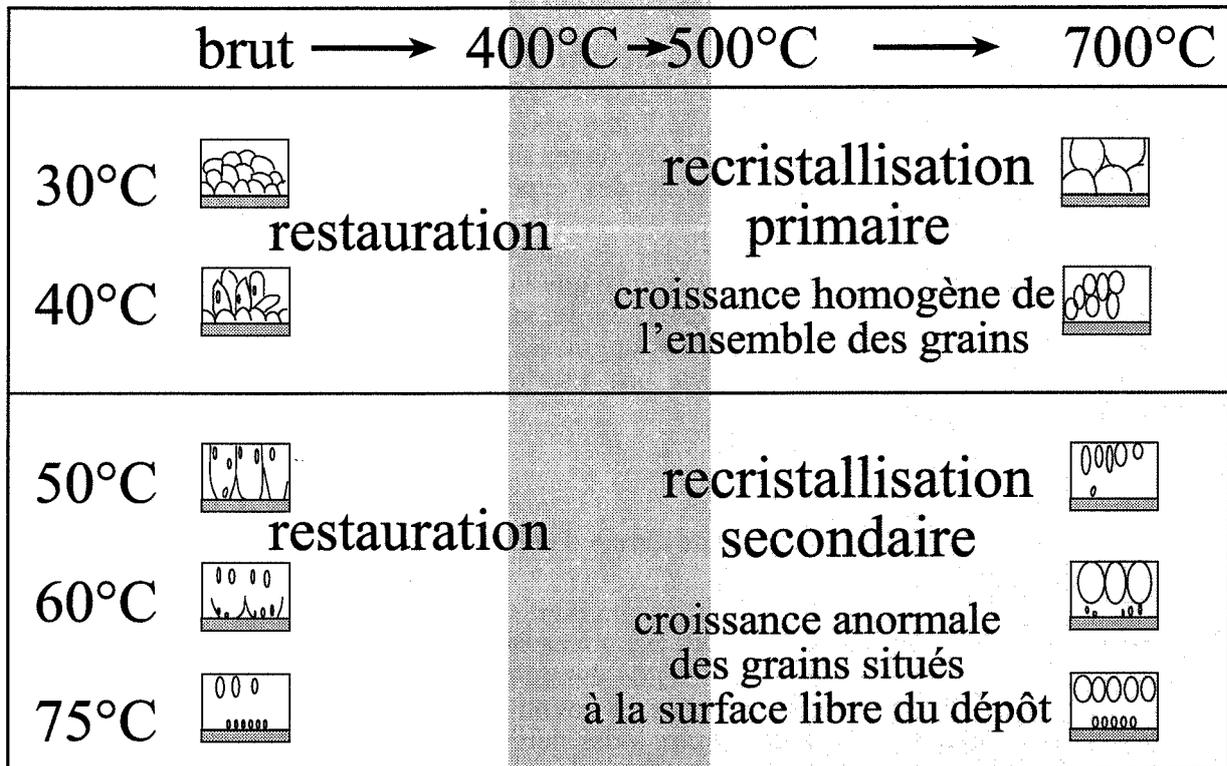


figure 118 : Schéma des deux principaux modes de recristallisation des dépôts de chrome électrolytique

études effectuées au cours de cette thèse ont permis de mettre au point une méthodologie qui pourrait être appliquée à ces dépôts. Il serait ainsi possible de cerner rapidement les principaux mécanismes qui engendrent leurs propriétés.

D'un point de vue technologique, les premiers résultats obtenus semblent être tout à fait encourageant quant aux perspectives d'emploi de ce nouveau type de chromage. Notamment le durcissement de ces dépôts pourrait être mis à profit dans des applications où une résistance à l'usure à température élevée est indispensable telle que pour les outils de coupe par exemple.

43 CONCLUSION DU CHAPITRE 4

L'étude de la structure après traitement thermique a mis en évidence qu'entre la température ambiante et 500°C, les énergies stockées au sein des dépôts diminuaient fortement, phénomène caractéristique d'un processus de restauration.

La recristallisation du chrome électrolytique débute entre 400 et 500°C. Deux processus de croissance des grains existent selon la température de chromage ; ils sont schématisés sur la figure 118. Lorsque les dépôts sont équiaxes ou mixtes, la croissance des grains est homogène dans toute l'épaisseur du revêtement. Lorsque le chrome est texturé, un phénomène de recristallisation secondaire se produit. Il se traduit par une croissance exagérée des grains situés à la surface libre du dépôt.

Enfin, il est possible d'agir sur le niveau des contraintes résiduelles en traitant thermiquement les dépôts. A partir de 400°C, elles deviennent négatives du fait des contraintes de compression induites par la différence des coefficients de dilatation du chrome et de l'acier au cours du refroidissement des échantillons. Ce même processus est à l'origine de la propagation et de la coalescence des fissures qui se produisent lors de la montée en température.

Il a été clairement montré que la chute de dureté est liée au grossissement des grains. L'hypothèse formulée dans le deuxième chapitre est donc parfaitement fondée : le durcissement est dû à la présence des joints de grains. Une relation de type Hall et Petch a pu être établie.

Ces informations ainsi que celles recueillies dans les chapitre précédents font l'objet d'une synthèse finale dans la conclusion générale.

CONCLUSION GENERALE

La réalisation de dépôts de chrome par voie électrolytique est techniquement bien maîtrisée depuis qu'il a été prouvé que l'ajout d'un catalyseur était indispensable pour obtenir, de façon reproductible, des dépôts de chrome adhérents, présentant de bonnes caractéristiques mécaniques et chimiques. Les études réalisées sur ce type de revêtement ont porté essentiellement sur l'électrochimie des bains et sur l'influence des paramètres de chromage sur les propriétés des dépôts. Les études électrochimiques ont permis de mieux comprendre le rôle du catalyseur sur la réduction du chrome hexavalent et plusieurs modèles ont été élaborés à ce sujet. Grâce aux recherches effectuées sur les paramètres de l'électrolyse, on a pu établir, par exemple, des courbes d'iso-dureté en fonction des deux paramètres principaux que sont la densité de courant cathodique et la température du bain.

A l'inverse, fort peu d'études ont été faites sur la microstructure des dépôts, celle-ci reste donc encore mal connue. De même, les mécanismes qui génèrent les caractéristiques (dureté, contraintes résiduelles, etc...) du chrome électrolytique sont mal cernés. Le projet de recherche qui a été établi a pour but, à terme, de lever les indéterminations concernant ces deux points essentiels pour la compréhension et l'amélioration des dépôts. Les études développées dans les chapitres précédents constituent la première étape de ce projet.

L'idée majeure était de faire varier la température de chromage afin d'observer les évolutions concomitantes de la microstructure et des propriétés macroscopiques des dépôts. Cette étude a donc été scindée en deux parties : d'une part, l'étude de la croissance et de la microstructure du chrome, d'autre part, la détermination de la composition chimique, de la dureté et des contraintes résiduelles des revêtements.

Pour l'essentiel, le chrome est déposé à partir d'une solution aqueuse de chrome hexavalent composée de 250 g/l d'acide chromique et de 2,5 g/l d'acide sulfurique. Les revêtements sont réalisés entre 30 et 75°C, à densité de courant cathodique constante égale à 40 A/dm², sur un acier de nuance XC48 et sur du cuivre. Nous avons fait varier les épaisseurs entre 0,125 et 75 µm afin d'étudier les différents stades de croissance du chrome.

Croissance et microstructure des dépôts

Dans les premiers instants de chromage, quels que soient le substrat ou la température du bain, le chrome se dépose à la surface de la pièce sous la forme d'un film continu extrêmement mince. Ce dépôt présente une texture de type {111} faiblement marquée. Il est constitué de germes très fins (~ 25 nm). Lorsqu'on augmente le temps de dépôt, la croissance du chrome dépend essentiellement de deux facteurs : la température d'élaboration et la densité de courant. Selon ces paramètres, il existe deux régimes d'électrocristallisation totalement différents.

Le premier régime est une germination continue du chrome. Il s'établit lorsque la température de chromage est inférieure à 40°C. Le chrome se dépose sous la forme de petits germes de chrome dont la taille reste constante (~ 300 nm) lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. Ils s'agglomèrent, forment des grains sphériques qui coalescent et recouvrent toute

la surface de la première couche. La structure qui se développe est alors équiaxe et n'a aucune texture privilégiée. On constate que, dans les zones à forte densité de courant (joint de grains du substrat, rayures, arêtes de l'échantillon), la germination est privilégiée.

Le second régime est prépondérant lorsque la température de chromage est supérieure à 40°C. Il est caractérisé par la croissance des premiers germes formés à la surface du substrat qui se développent sous la forme de nanograins allongés. Ces grains sont regroupés au sein de colonnes dont les joints sont des interfaces entre grains ayant des directions de croissance différentes. Lorsque l'épaisseur augmente, on assiste à une sélection des nanograins dont la direction de croissance cristallographique $\langle 111 \rangle$ est perpendiculaire à la normale au plan du substrat. La taille de ces grains augmente au dépens des autres. A partir d'une épaisseur critique, le dépôt acquiert donc une texture de type $\{111\}$; simultanément, les joints de colonnes s'estompent. A 50°C, les nanograins ont une taille plus grande (~ 110 nm) et ils sont en grande majorité orientés parallèlement à la direction de croissance du dépôt, la texture est mieux marquée. A 60 et 75°C, les nanograins sont peu désorientés les uns par rapport aux autres et la texture $\{111\}$ est fortement marquée. Les tailles des cristallites de ces dépôts sont de 355 et 575 nm respectivement.

A 40°C, la croissance des dépôts est mixte : les deux régimes coexistent. Ceci conduit à la formation d'un dépôt constitué à la fois de grains équiaxes et de colonnes. Les nanograins sont très petits (~ 70 nm) et fortement désorientés les uns par rapport aux autres et, en conséquence, la texture n'est que faiblement marquée.

En ce qui concerne le substrat, son influence n'a pu être mise en évidence qu'à 30°C. Il semble que le cuivre favorise la croissance de la première couche texturée qui, sur ce matériau, peut atteindre 6 µm d'épaisseur avant de laisser place à la croissance par germination continue du chrome.

Les changements du mode d'électrocristallisation avec la température de chromage, la densité de courant ou la nature du substrat peuvent être attribués soit à une modification de l'action d'inhibiteurs de croissance (dont la nature n'est pas identifiée), soit à une variation de la surtension de cristallisation du chrome.

Pour éclaircir ce point, il est nécessaire d'entreprendre une étude électrochimique (ampérométrie, chronopotentiométrie) approfondie des bains de chromage. Cette étude menée sur des électrolytes contenant différents catalyseurs et sur différents substrats pourrait permettre de mieux cerner les facteurs dont dépend l'électrocristallisation du chrome.

Composition chimique des dépôts

Les dépôts contiennent quatre impuretés : de l'hydrogène, de l'oxygène, du carbone et du soufre. Leurs teneurs varient avec la température de chromage, elles sont maximales dans les dépôts élaborés à 40°C.

Le soufre est présent sous forme de trace, sa concentration massique n'excède pas 20 ppm. Au cours de la préparation de surface des éprouvettes en acier, les échantillons subissent une attaque anodique qui provoque une pollution du bain en carbone. Ceci pourrait expliquer que l'on retrouve cet élément sous la forme d'impureté dans les dépôts.

L'hydrogène et l'oxygène pourraient être présents sous la forme d'un hydroxyde. Les autres éléments ne sont pas liés entre eux. L'hydrogène et l'oxygène désorbent rapidement (dès 300°C) tandis que le carbone et le soufre ne voient pas leurs teneurs modifiées par traitement thermique.

Les dépôts dont les teneurs en impuretés sont les plus grandes sont également ceux dont les microdéformations (fonctions de la densité de dislocation) sont les plus élevées. L'hydrogène pouvant être piégé par ce type de défaut, on peut se demander si sa teneur ne peut pas être directement reliée à la présence de ces défauts. Auquel cas, la structure très

perturbé des dépôts chromés à 40°C, pourrait expliquer que leur teneur en hydrogène est la plus élevée.

Pour vérifier cette hypothèse il est indispensable de déterminer la densité des défauts cristallins par microscopie électronique à transmission afin de corrélérer cette donnée avec la teneur en impureté du chrome. Il serait également intéressant d'étudier l'influence de la préparation de surface du substrat sur la nature et la teneur des impuretés (notamment le carbone).

Fissuration des dépôts

Les fissures dans les dépôts dont la structure est équiaxe sont peu nombreuses mais elles traversent toute l'épaisseur du revêtement, en serpentant entre les grains équiaxes.

Quand les dépôts de chrome ont une structure colonnaire, les fissures sont courtes et très nombreuses. Elles sont en grande majorité parallèles à la direction de croissance des nanograins. Ceci pourrait indiquer que la rupture du matériau se produit par clivage des plans {110} expliquant pourquoi, dans les dépôts texturés, les fissures ont une orientation préférentielle.

Lorsque la structure du dépôt est mixte (40°C), la fraction linéique de fissures est maximale. Si on augmente la densité de courant cathodique de 40 à 80 A/dm² on favorise la croissance par germination continue du chrome et on provoque une modification de la microstructure. On observe dans ces dépôts multicouches (couche équiaxe / couche colonnaire) que les fissures qui se développent dans la structure colonnaire ne se propagent pas au sein de la structure équiaxe. Ceci prouve que la fissuration dépend bien du mode de croissance.

On peut penser que l'élaboration de revêtement multicouches pourrait permettre de contrôler la fissuration des dépôts. On ouvre donc des perspectives quant à l'amélioration de la tenue à la corrosion des couches de chrome. Des études doivent être entreprises afin de déterminer les paramètres exacts de ce type de chromage. Cette recherche pourrait également permettre de préciser l'influence de la densité de courant sur la microstructure du chrome et donc d'expliquer l'équivalence qui existe entre ce paramètre et la température de chromage.

Aucune corrélation n'a pu être établie entre l'intensité de la fissuration et la teneur en éléments dits fragilisants (H et S). Notamment, les teneurs en impuretés d'un dépôt réalisé en bain de type rapide sont très proches de celles d'un revêtement fait en bain standard dans les mêmes conditions (40 A/dm², 60°C), alors que les fractions linéiques de fissures sont totalement différentes.

Si la morphologie des fissures dépend de la structure du chrome, l'intensité de la fissuration est en relation directe avec l'intensité des contraintes générées dans le chrome en cours de dépôt.

Contraintes résiduelles

Dans les premiers instants de chromage, lorsque le dépôt est constitué de grains de faibles dimensions, les contraintes résiduelles sont très élevées (~ 2500 MPa).

Quand on augmente l'épaisseur déposée, le chrome se fissure et les contraintes diminuent. A partir d'une épaisseur critique, qui correspond à la stabilisation de la structure, les contraintes atteignent un palier dont le niveau dépend du régime de croissance. Lorsque le dépôt est équiaxe, les tensions sont relaxées en totalité par la rupture du chrome, les contraintes résiduelles sont donc négligeables dans ce type de revêtement. Dans des dépôts effectués à 40 et 50°C en bain standard ou à 60°C en bain de type rapide, les contraintes résiduelles sont très élevées (~ 1000 MPa). Lorsque la texture est très bien marquée (60 et

75°C en bain standard), les contraintes résiduelles sont plus faibles mais restent néanmoins positives

Des contraintes résiduelles élevées et des fractions linéiques de fissures importantes témoignent du fait que les tensions générées dans le dépôt avant rupture sont extrêmement élevées. Un calcul prenant en compte la longueur et la fraction linéique de fissures, les contraintes résiduelles et l'énergie élastique stockée dans le matériau conduit à des valeurs de contraintes maximales de l'ordre de 2 GPa avant rupture.

Les contraintes créées par la transformation d'un hydrure de chrome peuvent atteindre, voire dépasser, ces valeurs. Le fait que les dépôts les plus contraints soient ceux qui contiennent le plus d'hydrogène pourrait pencher en faveur de ce modèle. Malheureusement, aucun hydrure n'a pu être mis en évidence dans les dépôts élaborés au cours de cette étude. On ne peut donc rien conclure en ce qui concerne la validité de ce mécanisme de création de contraintes.

Au début du chromage, les contraintes pourraient être générées par la coalescence de cristallites, comme cela est le cas dans des dépôts de chrome élaborés par évaporation. Par contre, au-delà d'une certaine épaisseur déposée, ce modèle n'est plus applicable. Les désorientations entre grains pourraient alors être à l'origine de l'apparition des contraintes résiduelles par des mécanismes qu'il reste encore à éclaircir.

Pour cela, une étude de la microstructure par microscopie électronique en transmission de lames minces réalisées perpendiculairement à la surface du dépôt pourrait permettre de déterminer les désorientations entre grains. Il serait alors possible de déterminer la structure des joints de grains et donc de modéliser leur influence sur les contraintes.

Dureté

Les dépôts bruts de chromage dont la taille de grains est la plus grande (30 et 75°C) ont des duretés faibles. Pour vérifier que ces deux caractéristiques sont liées, des traitements thermiques ont été effectués. On a ainsi pu montrer que le durcissement des dépôts de chrome est dû à la présence des joints de grains. Une relation de type Hall et Petch a pu être établie entre la dureté Vickers (mesurée sous une charge de 100g) et la taille de grains D du chrome (exprimée en microns):

$$HV = 165 + 268,4 D^{-0,5}$$

Les traitements thermiques qui ont été effectués ont mis en évidence que la structure du chrome se restaurait entre 300 et 400°C. La température de recristallisation du chrome électrolytique est comprise entre 400 et 500°C.

La structure du revêtement brut de chromage a une grande influence sur la recristallisation. Lorsque le dépôt est équiaxe ou mixte, la croissance de grain est normale. Par contre, quand le dépôt est texturé, on assiste à un développement anormal des grains situés à la surface libre qui croissent au dépens des autres grains.

La recristallisation secondaire peut être induite par une variation locale des énergies de déformations ou par la migration des joints des grains dont l'orientation est différente de celle de la matrice. Ces deux processus, qui reposent sur l'existence de désorientations entre grains pourraient être responsables de la croissance anormale.

Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait étudier les orientations cristallographiques des grains recristallisés. A cette fin, une étude par microscopie électronique en transmission similaire à celle proposée plus haut, ou une étude par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) pourrait permettre de préciser la répartition de ces orientations et donc de mieux appréhender les mécanismes de recristallisation du chrome électrolytique.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence qu'un grand nombre des propriétés macroscopiques pouvaient être corrélées à la microstructure. Deux voies de recherche restent à explorer :

- l'étude des mécanismes électrochimiques qui conduisent à la modification de la cristallisation du chrome,*
- l'étude des mécanismes physiques qui permettent de relier les variations de structure aux contraintes résiduelles, d'une part, et aux différents processus de recristallisation, d'autre part.*

Ces recherches pourraient être menées sur du chrome standard, sur des formulations particulières de bains (type rapide) mais également sur des dépôts issus de la réduction de chrome trivalent. Ces derniers, de par leur propriétés, pourraient être amenés à remplacer les revêtements classiques.

Annexes

ANNEXE 1

Chronopotentiométrie

A1-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

La solution de chromage utilisé a une composition standard : $[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/l}$.

Les mesures chronopotentiométriques sont effectuées à densité de courant imposée égale à 40 A/dm^2 pour quatre températures : **30, 40, 50 et 60°C**.

Les mesures du potentiel ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat / galvanostat PGP201 de la société Radiometer Copenhagen. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) - électrode coudée Tacussel XR150 - dont l'extrémité est placée à 2 mm de la surface de l'échantillon. L'électrode auxiliaire est un fil de platine
- électrode Tacussel XM100.

L'électrode de travail est un disque (coupe transversale d'un cylindre) d'acier de nuance **XC48**, enrobée et polie. Des premiers essais ont montré que le potentiel augmentait fortement pendant les premières secondes de chromage et qu'il se stabilisait ensuite. Cette augmentation surchargeant l'appareil de mesure, il a été impossible d'en effectuer un enregistrement. Afin de s'affranchir de ces problèmes, les mesures sont effectuées après avoir déposé du chrome à la surface de l'échantillon pendant une minute.

A1-2 RESULTATS

Les potentiels mesurés ont été corrigés de la dérive du potentiel de l'ECS engendrée par l'augmentation de la température. Les valeurs du tableau suivant ont été calculées grâce à l'expression numérique reliant la valeur du potentiel de l'ECS par rapport à l'ENH en fonction de la température [A1-1] :

$$E = 0,2412 - 6,61 \times 10^{-4}(t - 25) - 1,75 \times 10^{-6}(t - 25)^2 - 9,0 \times 10^{-10}(t - 25)^3$$

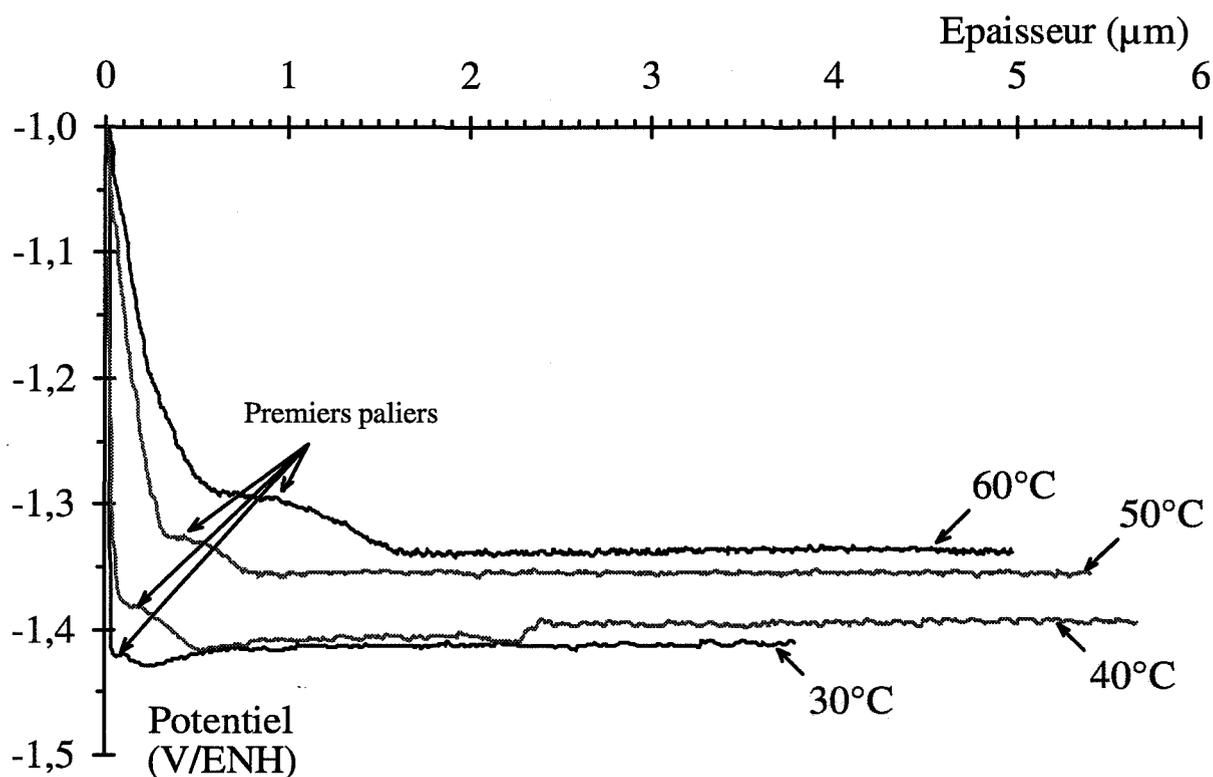
avec E le potentiel de l'ECS par rapport à l'ENH (V) et t la température de la solution (°C).

Température (°C)	E (V / ENH)
25	0,2412
30	0,2379
40	0,2309
50	0,2236
60	0,2159

figure A1-1 : Evolution du potentiel de l'ECS par rapport à l'ENH en fonction de la température

Les données sont représentées en fonction de l'épaisseur déposée, calculée à partir des vitesses de déposition (cf. figure 35). L'épaisseur maximale est de l'ordre de 5 μm .

A1-1 A.J. BARD et L.R. FAULKNER, "Electrochimie : principes, méthodes et applications", édité par Masson, Paris, 1983, p. 785



Température (°C)	E (V/ENH) pour e = 0 μm	E (V/ENH) (premier palier)	E (V/ENH) pour e = 3 μm
30	-1,2469	-1,4209	-1,4129
40	-1,1049	-1,3819	-1,3969
50	-0,9996	-1,3286	-1,3546
60	-0,9699	-1,2939	-1,3379

figure A1-2 : Evolution du potentiel de la cathode en fonction de l'épaisseur déposée et de la température du bain.

Dès les premiers instants de chromage, le potentiel diminue fortement puis atteint un premier palier. A 30°C, le potentiel diminue puis augmente à nouveau pour atteindre un palier final. A 40°C, le potentiel diminue puis augmente en deux étapes et se stabilise. A 50 et 60°C le potentiel diminue puis devient constant.

Quelle que soit l'épaisseur du dépôt, la valeur du potentiel augmente avec la température de chromage. On remarquera que les potentiels semblent se regrouper en deux familles : 30 et 40°C d'une part et 50 et 60°C, d'autre part. On pourrait donc penser que ces différences se traduisent par une modification de la croissance des dépôts mais on ne s'avancera pas plus quant à l'interprétation de ces résultats.

Cette étude préliminaire ouvre d'importantes perspectives de recherche concernant l'étude électrochimique de la cristallisation des dépôts de chrome (cf. remarque §25).

ANNEXE 2

Détermination des contraintes résiduelles par la mesure du rayon de courbure d'une bande mince

L'une des méthodes qui permettent de déterminer les contraintes résiduelles d'un revêtement électrolytique consiste à effectuer un dépôt sur l'une des surfaces d'une bande de métal, l'autre surface étant protégée (par un cache ou un revêtement isolant). Cette lame doit être d'une épaisseur suffisamment faible afin que la relaxation des contraintes résiduelles induise une courbure de l'ensemble substrat / dépôt. La mesure de cette courbure permet, moyennant quelques hypothèses, de déterminer les contraintes résiduelles présentes au sein du dépôt avant déformation. Sur ce principe sont basées de nombreuses méthodes de détermination des contraintes résiduelles dont la plus connue reste celle dite du "contractomètre à spirales" [92]. Lors de notre étude, deux autres méthodes - de mise en œuvre plus aisée - ont été employées :

Méthode I : La première méthode consiste à effectuer un dépôt sur une lame fixée afin d'empêcher toute déformation. Lorsqu'on libère la lame, celle-ci se déforme sous l'action des contraintes résiduelles.

Méthode II : Dans cette méthode, la lame peut se déformer au fur et à mesure du dépôt.

La détermination des contraintes résiduelles à partir de la mesure d'un rayon de courbure a été effectuée pour différentes méthodes par [92]. Les calculs présentés ci-après sont basés sur ces travaux. On considérera dans la suite du texte que les matériaux sont isotropes et homogènes et qu'ils ne subissent aucune déformation plastique. On supposera également que les contraintes résiduelles agissent uniquement dans le sens longitudinal, ce faisant, on négligera la courbure de la lame dans le sens transverse.

A2-1 DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES PAR LA METHODE I

Soient une lame de longueur L , de largeur b et d'épaisseur t , constituée d'un matériau de module d'Young E_{sub} sur lequel on dépose un revêtement de module d'Young E_{dep} d'épaisseur d soumis à des contraintes résiduelles S constantes sur toute la surface du dépôt (isotropie et homogénéité) (figure A2-1).

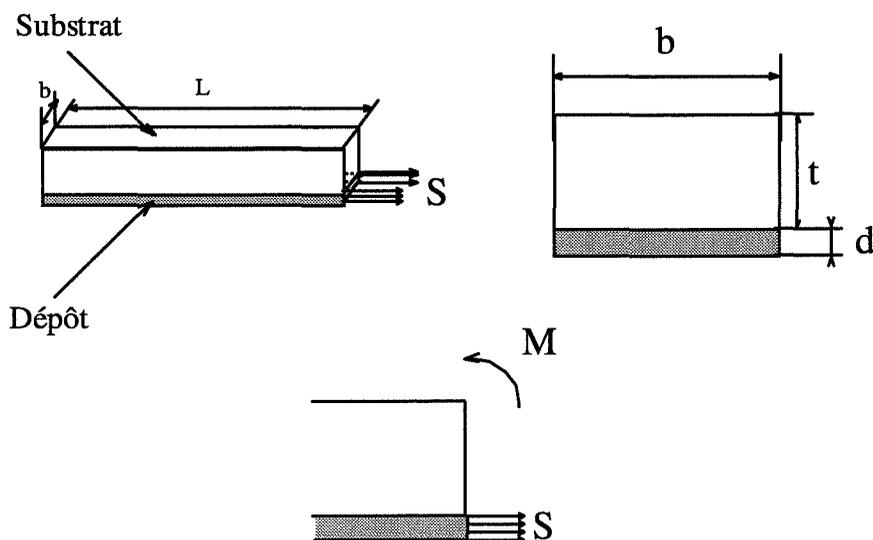


figure A2-1 : Représentation schématique du problème d'une lame mince revêtue.

Lorsqu'on libère la lame, la relaxation des contraintes résiduelles induit un moment de flexion M et donc un rayon de courbure r à la lame. Afin de se placer dans un cas simple de résistance des matériaux [A2-2], on remplace ce bilame par une poutre en T de module d'Young E_{sub} en considérant que la section correspondant au dépôt à une largeur égale à Rb (figure A2-2) avec :

$$R = \frac{E_{dep}}{E_{sub}}$$

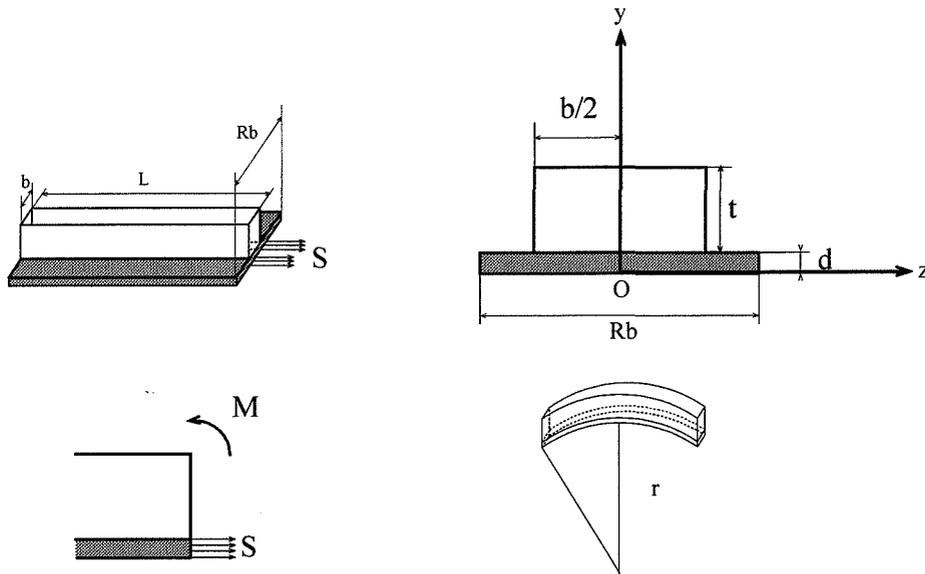


figure A2-2 : Lame équivalente à la précédente lorsque les deux modules d'Young sont égaux,

la largeur du dépôt est égale à Rb avec

$$R = \frac{E_{dep}}{E_{sub}}$$

Le moment de flexion est alors relié au rayon de courbure r par la relation classique :

$$M = \frac{EI}{r} \quad e1$$

où I est le second moment de la section égal à $I = \int_A y^2 dy$ et E est le module d'Young de la poutre en T c'est-à-dire E_{sub} .

Dans le cas d'une poutre en T, la section A est composé de deux sections et l'intégrale précédente est égale à la somme de deux intégrales dont les bornes d'intégration dépendent du centroïde de la surface A dont les coordonnées par rapport au repère Oyz (défini sur la figure A2-2) sont $(\bar{Y}, 0)$.

$$I = \int_{-Rb/2}^{Rb/2} \int_{-\bar{Y}}^{d-\bar{Y}} y^2 dy dz + \int_{-b/2}^{b/2} \int_{d-\bar{Y}}^{t+d-\bar{Y}} y^2 dy dz$$

$$\text{avec } \bar{Y} = \frac{t^2 + 2td + Rd^2}{2(t + Rd)}$$

L'intégration effectuée, le second moment de la section A est égale à :

$$I = \frac{b}{12(t + Rd)} \left[R(t + d)^4 - (R - 1)(t^4 - Rd^4) \right]$$

D'autre part, avant courbure, la lame est en équilibre sous l'action du moment M qu'on lui impose (en la fixant) et du moment créé par les contraintes du dépôt, c'est-à-dire :

$$M + \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-\bar{y}}^{d-\bar{y}} Sydydz = 0$$

d'où :

$$M = S \left(\frac{bdt}{t + Rd} \right) \left(\frac{t + d}{2} \right) \quad e2$$

L'expression des contraintes en fonction du rayon de courbure est obtenue en égalant les équations e1 et e2 :

Méthode I	$S = \frac{E_{\text{sub}} \left[R(t + d)^4 - (R - 1)(t^4 - Rd^4) \right]}{6r dt (t + d)}$	e3.
------------------	--	------------

A2-2 DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES PAR LA METHODE II

La différence avec le cas précédent réside dans le fait qu'au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente, les contraintes résiduelles sont relaxées. Si on considère un dépôt d'épaisseur x, chaque incrément infinitésimal d'épaisseur dx provoque une variation du rayon de courbure $d(1/r)$ et une variation dm du moment, toutes deux liées par la relation :

$$dm = E_{\text{sub}} I d \left(\frac{1}{r} \right) \quad e4$$

le second moment de la section I étant égale à (on néglige dx par rapport à x) :

$$I = \frac{b \left[R(t + x)^4 - (R - 1)(t^4 - Rx^4) \right]}{12(t + Rx)}$$

D'autre part, comme précédemment, l'équilibre de la lame avant flexion (induite par l'incrément dx) s'écrit (toujours en négligeant dx par rapport à x) :

$$dm + \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-\bar{y}}^{x+dx-\bar{y}} Sydydz \approx dm + \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-\bar{y}}^{x-\bar{y}} Sydydz = 0$$

soit :

$$dm = Sb \left(\frac{t^2 + 2tx + Rx^2}{2(t + Rx)} \right) dx \quad e5$$

Ainsi, en égalant e4 et e5, on obtient l'équation suivante :

$$S \int_0^d \frac{Rx^2 + 2tx + t^2}{R(t+x)^4 - (t^4 - Rx^4)(R-1)} dx = \frac{E_{\text{sub}}}{6r}$$

La méthode décrite dans [A2-1] consiste à négliger le terme Rx^4 car l'épaisseur des dépôts étudiés était bien inférieure à l'épaisseur du substrat. En négligeant ce terme, l'intégration conduit à l'expression suivante de la contrainte :

$$S_b = \frac{\left(\frac{E_{\text{sub}} t}{6r} \right)}{\left(\frac{1+H^2}{2H} \right) \text{arcth} \left(\frac{H-Q}{1-HQ} \right) + \left(\frac{1-H^2}{2H} \right) \text{arctg} \left(\frac{H-Q}{1+HQ} \right) - H^2 \text{arcth} \left(\frac{H^2-Q^2}{1-H^2Q^2} \right)} \quad \text{e6}$$

$$\text{avec } H^4 = \frac{E_{\text{dep}} - E_{\text{sub}}}{E_{\text{dep}}} \text{ et } Q = \frac{Ht}{t+d}$$

Les auteurs proposent deux expressions simplifiées de S :

$$S' = \frac{E_{\text{dep}} t(t+d)}{6rd} - \frac{(E_{\text{dep}} - E_{\text{sub}}) t^3}{6rd(t+d)} \quad \text{e7}$$

(obtenue en substituant les fonctions trigonométriques par leur développements limités)

et

$$S'' = \frac{E_{\text{sub}} t(t + R^{3/4}d)}{6rd} \quad \text{e8}$$

valables pour de faibles épaisseurs de dépôts par rapport à l'épaisseur du substrat. Ce point sera détaillé plus loin (cf. § A2-24).

L'épaisseur des dépôts étudiés au cours de ce travail varie entre $t/100$ et $3t/4$, il s'avère donc nécessaire de mener l'intégration sans négliger le terme Rx^4 . Le calcul s'effectue en plusieurs étapes :

- 1) recherche des racines du dénominateurs
- 2) décomposition de la fraction en somme de fractions élémentaires
- 3) intégration proprement dite de ces différentes fractions.

Posons :

$$N_0(x) = Rx^2 + 2tx + t^2 \text{ et } D_0(x) = R(t+x)^4 - (t^4 - Rx^4)(R-1)$$

En effectuant le changement de variable suivant : $z = \frac{x+t}{t}$ l'intégrale à calculer devient la suivante :

$$I(x) = \int_0^d \frac{N_0(x)}{D_0(x)} dx = I(z) = \frac{1}{t} \int_1^u \frac{N(z)}{D(z)} dz$$

avec $u = \frac{t+d}{t}$, $N(z) = z^2 - 2pz + p$ et $D(z) = z^4 + Rp(z-1)^4 - p$ ou encore

$$D(z) = (R-1) \left(\frac{z^4}{p} - 4z^3 + 6z^2 - 4z + p \right)$$

A2-21 Recherche des racines de D(z)

Pour simplifier le problème, la recherche des racines réelles de D(z) s'effectue graphiquement (figure A3).

$$E_{\text{sub}} = 110 \text{ Gpa} \quad E_{\text{dep}} = 279 \text{ Gpa} \quad R = 2,536 \quad p = 0,6057$$

$$\Rightarrow D(z) = z^4 + 1,5363(z-1)^4 - 0,6057$$

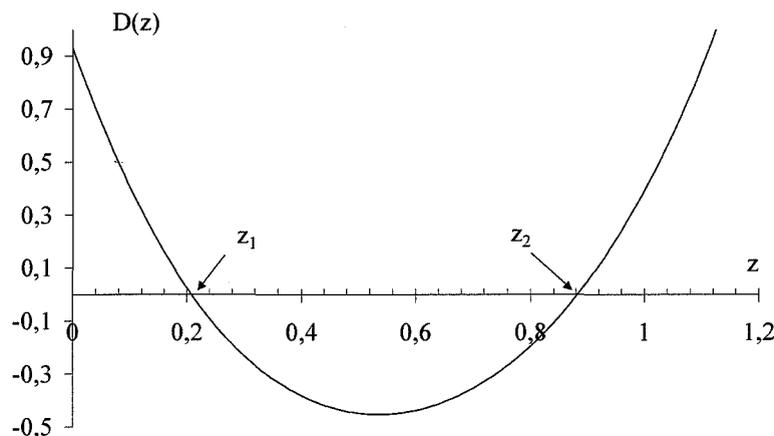


figure A2-3 : Recherche graphique des racines réelles de D(z)

Les deux racines réelles de D(z) sont :

$$z_1 = 0,208222 \text{ et } z_2 = 0,882086$$

et donc

$$D(z) = (R-1)(z-z_1)(z-z_2) \times F(z)$$

En divisant D(z) par $(z-z_1)(z-z_2)$, on obtient l'expression de F(z) :

$$F(z) = \frac{z^2}{p} + \left(\frac{z_2}{p} + a \right) z + \left(\frac{z_2}{p} + a \right) z_2 + b$$

$$\text{avec } a = \frac{z_1}{p} - 4 \text{ et } b = \left(\frac{z_1}{p} - 4 \right) z_1 + 6$$

Il est plus pratique d'exprimer $F(z)$ sous la forme suivante :

$$F(z) = \frac{1}{p} (z^2 + ez + f)$$

avec $e = z_2 + ap$ et $f = (z_2 + ap)z_2 + bp$

$D(z)$ est alors égal à :

$$D(z) = R(z - z_1)(z - z_2)(z^2 + ez + f)$$

A2-22 décomposition de la fraction $\frac{N(z)}{D(z)}$ en somme de fractions élémentaires

On recherche les constantes A, B, C et D telles que

$$\frac{N(z)}{D(z)} = \frac{1}{R} \left(\frac{A}{z - z_1} + \frac{B}{z - z_2} + \frac{Cz + D}{z^2 + ez + f} \right)$$

En mettant ces trois fractions sur le même dénominateur, le système à résoudre, exprimé sous forme matricielle est le suivant :

$$\begin{bmatrix} e + z_1 & e + z_2 & 1 \\ f - z_1 z_2 - ez_2 & f - z_1 z_2 - ez_1 & -(z_1 + z_2) \\ fz_2 & fz_1 & -z_1 z_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -2p \\ -p \end{bmatrix}$$

$$C = -(A + B)$$

En utilisant la méthode de Cramer les solutions sont les suivantes :

$$A = \frac{\det(M_1)}{\det(M)}, \quad B = \frac{\det(M_2)}{\det(M)}, \quad D = \frac{\det(M_3)}{\det(M)}, \quad C = -(A + B)$$

avec

$$\det(M) = fz_1(z_1^2 + ez_1 + f) - fz_2(z_2^2 + ez_2 + f) + z_1 z_2 (z_1 - z_2)(e^2 - f + z_1 z_2 + e(z_1 + z_2))$$

$$\det(M_1) = (z_2^2 + ez_2 + f)(z_1^2 - 2pz_1 + p)$$

$$\det(M_2) = -(z_1^2 + ez_1 + f)(z_2^2 - 2pz_2 + p)$$

$$\det(M_3) = (z_1 - z_2) \{ f(f - z_1 z_2) + 2pf(e + z_1 + z_2) - p(f - z_1 z_2 - e^2 - e(z_1 + z_2)) \}$$

$$I(z) \text{ est donc la somme de trois intégrales : } I(z) = \frac{1}{Rt} (I_1(z) + I_2(z) + I_3(z))$$

$$\text{avec : } I_1(z) = \int_1^u \frac{A}{z - z_1} dz, \quad I_2(z) = \int_1^u \frac{B}{z - z_2} dz, \quad I_3(z) = \int_1^u \frac{Cz + D}{z^2 + ez + f} dz$$

A2-23 Intégration des différentes fractions élémentaires

L'intégration des 3 fractions I_1 , I_2 , et I_3 donne :

$$I_1(z) = [A \ln|z - z_1|]_1^u$$

$$I_2(z) = [B \ln|z - z_2|]_1^u$$

$$I_3(z) = \left[\frac{C}{2} \ln|z^2 + ez + f| - \frac{2D - eC}{\sqrt{e^2 - 4f}} \operatorname{arcth} \left(\frac{2z + e}{\sqrt{e^2 - 4f}} \right) \right]_1^u$$

La contrainte S est donc égale à

Méthode II

$$S''' = \frac{E_{\text{sub}}}{6rI}$$

avec

$$I = \left(\frac{1}{Rt} \right) \left\{ A \ln \left| \frac{u - z_1}{1 - z_1} \right| + B \ln \left| \frac{u - z_2}{1 - z_2} \right| + \frac{C}{2} \ln \left| \frac{u^2 + eu + f}{1 + e + f} \right| + \dots \right. \\ \left. \dots \left(\frac{2D - eC}{\sqrt{e^2 - 4f}} \right) \left(\operatorname{arcth} \left(\frac{2 + e}{\sqrt{e^2 - 4f}} \right) - \operatorname{arcth} \left(\frac{2u + e}{\sqrt{e^2 - 4f}} \right) \right) \right\}$$

e9

A2-24 Comparaison des différentes expressions de la contrainte S

La figure A2-4 présente les résultats de calcul de contraintes obtenus avec les expressions e6, e8, e9 et e10.

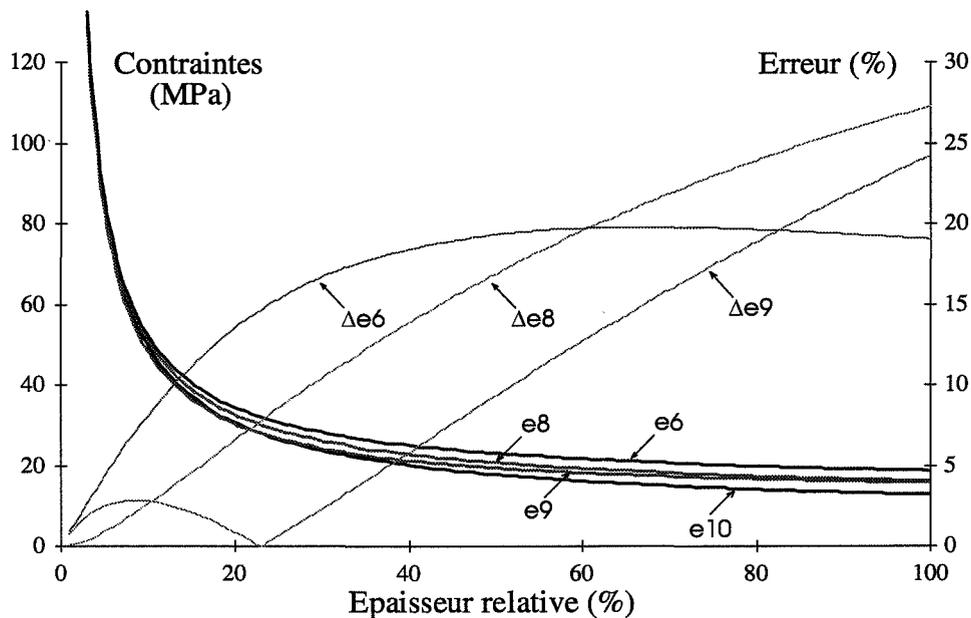


figure A2-4 : Comparaison des différentes expressions de la contrainte calculs effectués avec $t = 0,1$ mm, $r = 500$ mm, $E_{\text{sub}} = 110$ GPa et $E_d = 279$ GPa

On constate que c'est l'expression e9 (expression numérique) qui s'approche le mieux de la valeur exacte. Les expressions e6, e8 et e9 diffèrent de plus de 10% par rapport au calcul effectué avec e10, lorsque l'épaisseur relative de dépôt est supérieure à 13, 29 et 52% respectivement.

A2-25 Calcul du rayon de courbure "r" d'une lame

Soit une lame de rayon de courbure r, on peut calculer r à partir des mesures de la flèche h, de la corde L et de la distance Z (figure A5).

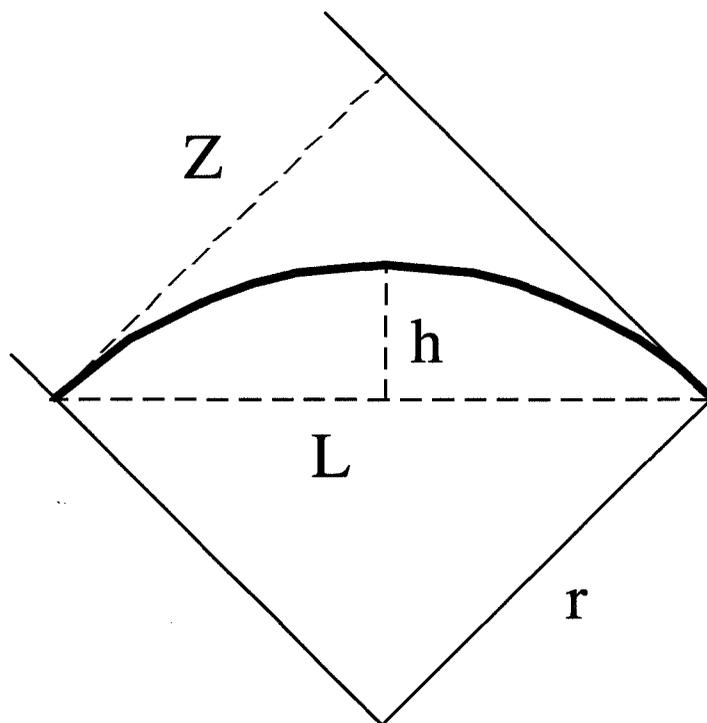


figure A2-5 : définition des grandeurs utilisées pour le calcul de r

$$r = \frac{h}{2} + \frac{L^2}{8h} \quad \text{ou} \quad r = \frac{L^2}{2Z}$$

Références bibliographiques

-
- 1 J.C. GUILLAIS, "Le marché, les techniques concurrentes, l'avenir", Recueil du 2^{ème} Congrès International sur le Chromage dur, Saint Etienne, 22-24 avril 1998, p 21-47
 - 2 M. CYMBOLISTE, "La dureté du chrome électrolytique", Compte Rendu de l'Académie des Sciences, 1937, p 1069-1071
 - 3 J. AMIEL, "Nouveau traité de chimie minérale", Dirigé par P. Pascal, Masson éditeurs, Paris, 1959, p 33-40
 - 4 A. H. SULLY, "Metallurgy of the rarer metals - 1 : Chromium", Dirigé par H. M. Finnieston, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1954
 - 5 J. TALBOT, "Les éléments chimiques et les hommes", SIRPE éditeur, Paris, 1995
 - 6 G. J. SARGENT, "Electrolytic chromium", Transactions of the American Electrochemical Society, 37, 1920, p 479 - 497
 - 7 J. BIGOT, "Monographies sur les métaux de haute pureté", dirigé par G. CHAUDRON, Masson, Paris, 1977, p 525-547
 - 8 M. MORINAGA, T. NAMBU, J. FUKUMORI, M. KATO, T. SAKAKI, Y. MATSUMOTO, Y. TORISAKA et M. HORIHATA, "Effect of surface imperfections on the ductility of pure chromium", Journal of Materials Science, 30, 1995, p 1105-1110
 - 9 Metals Reference Book, Volume 3, dirigé par J. Smithells, édité par Butterworths, Londres, 1967, p 708
 - 10 Fiche JCPDS-ICDD n° 06-694, 1994
 - 11 T.P. MOFFAT et R.M. LATANISION, "An electrochemical and X-Ray photoelectron spectroscopy study of the passive state of chromium", Journal of the Electrochemical Society, 139, 1992, p 1869-1879
 - 12 J.P. HOARE, "An electrochemical mystery story : a scientific approach to chromium plating", Plating and Surface Finishing, septembre 1989, p 46-52
 - 13 P. BENABEN, "Chromage", Techniques de l'Ingénieur, M1615
 - 14 L. LACOURCELLE, "Traité de galvanotechnique", édité par Galva-Conseils Editions, Paris, 1996
 - 15 P. MORISSET, "Chromage dur et décoratif", édité par le CETIM, 1982
 - 16 P. BENABEN, "Thick, hard electrodeposits from a trivalent chromium bath", Plating and Surface Finishing, novembre 1989, p 60-63
 - 17 J.P. HOARE, "A voltametric study of the reduction of chromic acid on bright platinum", Journal of the Electrochemical Society, 130, 1983, p 1475-1479

-
- 18 J. SARRAZIN et M. VERDAGUER., "L'oxydoréduction : concepts et expériences", édition Marketing, Paris, 1991
 - 19 C.M.A. BRETT et A.M. OLIVIEIRA-BRETT., "Electrochemistry: principles, methods and applications", Oxford University Press, Oxford, 1993
 - 20 J. O'M. BOCKRIS et D.M. DRAZIC, "Electrochemical science", Taylor & Francis Ltd, Londres, 1972
 - 21 J. LIN-CAI et D. PLETCHER, "The electrochemical study of a chromium plating bath I Reactions leading to solution-free species", Journal of Applied Electrochemistry, 13, 1983, p 235-243
 - 22 J. LIN-CAI et D. PLETCHER, "The electrochemical study of a chromium plating bath II. Chromium metal and surface film formation", Journal of Applied Electrochemistry, 13, 1983, p 245-252
 - 23 N.V. MANDISH, "Chemistry and theory of chromium deposition: Part I - chemistry", Plating and Surface Finishing, mai 1997, p 108-115
 - 24 N.V. MANDISH, "Chemistry and theory of chromium deposition: Part II - theory of deposition", Plating and Surface Finishing, juin 1997, p 97-101
 - 25 J. LI FANG, N. JUN WU et Z. WEN WANG., "XPS and AES studies on the activation effect of halides on chromium electrodeposition in chromic acid bath", Intefinish 92, p 313-319
 - 26 F. OGBURN et A. BRENNER, "Experiments in chromium electrodeposition with radioactive chromium", Journal of the Electrochemical Society, 12, 1949, p 347-352
 - 27 C.A. SNAVELY, "A theory for the mechanism of Cr plating; a theory for the physical characteristics of Cr plate", Transaction of the Electrochemical Society, 92, 1947, p 537-577
 - 28 R.Y. TSAI et S.T. WU, "Phase stability of chromium plating from chromic acid electrolyte containing formic acid", Journal of the Electrochemical Society, 137, 1990, p 3057-3060
 - 29 R. WINAND, "Electrocrystallisation - theory and applications", Hydrometallurgy, 29, 1992, p 567-598
 - 30 H. FISHER, "The nucleation dependent growth layer - a structure element in electrocrystallization", Plating, novembre 1969, p 1229-1233
 - 31 N. A. PANGAROV, "The crystal orientation of electrodeposited metals", Electrochimica Acta, 7, 1962, pp 139-146
 - 32 M. FLEISHMANN et H.R. THIRSK, "Metal deposition and electrocrystallisation", Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering vol 3, Paul Delahay, édition Interscience Publishers, New-York, 1963, p 123-210
 - 33 T.C. FRANKLIN, "Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes", Plating and Surface Finishing, avril 1994, p 62-67

-
- 34 M.H. JONES et M.G. KENEZ, "Initial stages of chromium deposition", AES Research Project N°14, 51, 1964, p 23-29
- 35 M.S. DJOUAMBI, "Caractérisation et propriétés comparées des dépôts de chrome élaborés en courant continu ou périodiquement inversé", Thèse de l'UTC, N° d'ordre 1996-04, Compiègne, 1996
- 36 V. CASSAGNE, "Etude de la croissance de revêtements de chrome électrolytiques, conséquences sur la structure et l'état mécanique", Thèse de l'ENSAM, N° d'ordre 1996-23, Paris, 1996
- 37 D.J. WILLIS et C. HAMMOND, "Structure of chromium deposits from plating solutions containing trivalent and hexavalent chromium", *Materials Science and Technology*, 2, 1986, p 630-636
- 38 C.A. SNAVELY et C.L. FAUST, "Studies on the structure of hard chromium", *Journal of the Electrochemical Society*, mars 1950, p 99-108
- 39 J. PINA, A. DIAS, M. FRANCOIS et J.L. LEBRUN, "Residual stress determination in chromium electroplating", *International Conference on Residual Stresses IV*, Baltimore, USA, édité par SEM, 1994, p 742-751
- 40 W. HUME-ROTHERY et M.R.J. WYLLIE, "The structure of electrodeposited chromium", *Proceedings of The Royal Society*, 181 A, 1943, p 331-344
- 41 H. FRY, "A study of cracking in chromium deposits", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 32, 1955, p 107-127
- 42 A.R. JONES, "Microcracks in hard chromium deposits", 12ème congrès mondial des traitements de surface, AFTS, Tome 2, 1988, p 539-557
- 43 C.P. BRITAIN, B.A. SMITH et G.C. SMITH, "A preliminary investigation of the formation of cracks in hard chromium electrodeposits and the evolution of hydrogen during deposition", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 33, 1956, p 289-300
- 44 A. BRENNER, P. BURKHEAD et C. JENNINGS, "Physical properties of electrodeposited chromium", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 40, 1948, p 31-59
- 45 L. COUDREUSE, "Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte", *Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanismes*, édité par D. Desjardins et R. Oltra, Les éditions de physique, Bombannes, 1990, p 397-424
- 46 J. CHENE et A.M. BRASS, "Interaction hydrogène métal en relation avec le processus de CSC", *Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanismes*, édité par D. Desjardins et R. Oltra, Les éditions de physique, Bombannes, 1990, p 159-210
- 47 F. MORTIER et J.J. SABATIER, "Le chromage dur des aciers à haute résistance : fragilisation par l'hydrogène", *CETIM-informations*, N°58, 1978, p 44-53

-
- 48 D.R. GABE, "The role of hydrogen in metal electrodeposition processes", *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 1997, p 908-915
- 49 A. MAHIOUT, A. PELTOLA, S.P. HANNULA et J.P. HIRVONEN, "Characterization of hard chromium-carbon coatings prepared from chromic-formic acid solutions", *Proceedings of the 12th Scandinavian Corrosion Congress & Eurocorr '92*, 1992, p 411-415
- 50 S. HOSHINO, H.A. LAITINEN et G.B. HOFLUND, "The Electrodeposition and properties of amorphous chromium prepared from chromic acid solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, 133, 1986, p 681-685
- 51 R.Y. TSAI et S.T. WU, "Influence of pulse plating on the crystal structure and orientation of chromium", *Journal of the Electrochemical Society*, 133, p 2623-2626
- 52 N.M. MARTYAK, J.E. McCASKIE, B. VOOS et W. PLIETH, "Microcracks in chromium electrodeposits", *Journal of Materials Science*, 36, 1997, p 6069-6073
- 53 I.C. NOYAN et J.B. COHEN, "Residual stress, measurement by diffraction and interpretation", dirigé par B. Ilshner et N.J Grant, édité par Springer-Verlag, New York, 1987
- 54 L. CASTEX, J.L. LEBRUN, G. MAEDER et J.M. SPRAUEL, "Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X", ENSAM Publications Scientifiques et Techniques, Paris, 1981
- 55 N. JI, "Application de l'analyse des profils de raies de diffraction X pour caractériser l'état microstructural et mécanique des matériaux métalliques", Thèse de doctorat, N° d'ordre 89-11, ENSAM, Paris, 1989
- 56 R. WEIL, "The origin of stress in electrodeposits: review of the literature dealing with stress in electrodeposited metals, part I", *Plating*, décembre 1970, p 1231-1237
- 57 M.F. DOERNER et W.D. NIX, "Stresses and deformation processes in thin films on substrates", *CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 14, 1988, p 225-268
- 58 R. WEIL, "The origin of stress in electrodeposits: review of the literature dealing with stress in electrodeposited metals, part III", *Plating*, février 1971, p 137-146
- 59 C.V. THOMPSON et R. CAREL, "Stress and grain growth in thin films", *Journal of Physics of Solids*, 44, N°5, 1996, p 657-673
- 60 A.R. DESPIC, "Electrochemistry and some aspects of materials science", in *Electrochemistry*, edited by J. O'M Bockris, édition Butterworths, Londres, 1973, p 115-180
- 61 R.W. HOFFMAN, "Stresses in thin films: the relevance of grain boundaries and impurities", *Thin Solid Films*, 34, 1976, p 185-190
- 62 J.B. KUSHNER, "Stress in electrodeposited metals: 115 years later", *Plating*, décembre 1973, p 1246-1251

-
- 63 F. CZERWINSKI, "Grain size - internal stress relationship in iron-nickel alloy electrodeposits", *Journal of the Electrochemical Society*, 143, N° 10, 1996, p 3327-3332
- 64 A. BRENNER et S. SENDEROFF, "A spiral contractometer for measuring stress in electrodeposits", U.S. Department of Commerce - National Bureau of Standards, 42, février 1949, p 89-104
- 65 J.K. DENNIS, "The effect of the underlying metal on the internal stress and formation of microcracks in electrodeposited chromium", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 43, 1965, p 84-96
- 66 J.P. MORNIROLI, "Données cristallographiques des principaux métaux et métalloïdes", *Techniques de l'Ingénieur, Formulaire M 63*
- 67 W.H. CLEGHORN et J.M. WEST, "Stress in very thin chromium electrodeposits", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 44, 1966, p 105-110
- 68 T.E. SUCH et M. PARTINGTON, "The relation between cracking and internal stress in microcracked chromium deposits", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 42, 1965, p 68-76
- 69 J.E. STARECK, E.J. SEYB et A.C. TULUMELLO, "Stress in chromium deposits", *Plating*, octobre 1954, p 1171-1182
- 70 R.M. FISHER, J.Z. DUAN et A.G. FOX, "Structures and stresses in nanograin thin metal films", *Materials Science and Engineering A*, 117, 1989, p 3-9
- 71 D.R. GABE et J.M. WEST, "Internal stress and cracking in electrodeposited chromium", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 40, 1963, p 197-202
- 72 S. PAUTROT et Ph. MAZOT, "Mesure par méthode dynamique du module d'Young du dépôt de chrome sur un acier allié", *La Revue de Métallurgie-CIT*, décembre 1993, p 1665-1672
- 73 C.P. BRITAIN et G.C. SMITH, "The influence of annealing on the structure and hardness of electrodeposited chromium", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 31, 1954, p 146-152
- 74 C.P. BRITAIN et G.C. SMITH, "The structure and hardness of electrodeposited chromium", *Journal of the Institute of Metals*, 89, 1960-61, p 407-416
- 75 J.P. TROTIGNON, J. VERDU, M. PIPERAUD et A. DOBRACZYNSKI, "Précis de matières plastiques, structures - propriétés, mise en oeuvre et normalisation", dirigée par R. Quatremer et J.P. Trotignon, AFNOR, Nathan édition.
- 76 G. BACQUAIS, "Pratique et conduite des bains d'électrolyse, défauts - pannes et remèdes, première partie : métaux et alliages communs", *Librairie de Traitement de Surface, Levallois*, 1984
- 77 A.R. JONES, "Eliminating substrate defects", *Plating and Surface Finishing*, octobre 1994, p. 14-17

-
- 78 A. PORTEVIN et P. BASTIEN, "Réactifs d'attaque métallographique", éd. Dunod, Paris, 1937, p. 72
- 79 R.Y. FILLIT, H. BRUYAS et F. PATAY, European patent N° 0161992, 1987
- 80 C. MAURICE, "Texture de compression plane à chaud d'alliages d'aluminium, expériences et simulations", Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et INPG, N° d'ordre 119TD, 1994.
- 81 R. PENELLE, "Physique et mécanique de la mise en forme", dirigé par F. Moussy et P. Franciosi, Presse du CNRS, Paris, chapitre V, p. 156
- 82 C. MAURICE, "Texture analyse et mécanismes", Colloque Evolutions microstructurales au cours des traitements thermomécaniques", SF2M - CEMEF, Sophia Antipolis, novembre 1993
- 83 A. GUINIER, "Théorie et technique de la radiocristallographie", Dunod, Paris, 1964, chapitre XII, p. 462-489
- 84 TH. H. DE KEIJSER, J.I. LANGFORD, E.J. MITTEMEIJER et B.P. VOGELS, "Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-Ray diffraction line broadening", Journal of Applied Crystallography, 15, 1982, p. 308-314
- 85 J.I. LANGFORD, "The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition", National Institute of Standards and Technology Special Publication 846, Proceedings of the International Conference: Accuracy in Powder Diffraction II, Gaithersburg, MD, 26-29 mai 1992, p. 110-126
- 86 J.I. LANGFORD, "A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using voigt function", Journal of Applied Crystallography, 11, 1978, p. 10-14
- 87 V.M. KOZLOV et L.P. BICELLI, "Formation of structural defects during metal electrocrystallisation", Journal of Crystal Growth, 165, 1996, p. 421-428
- 88 G. WOUTERS, M. BRATOEVA, J.-P. CELIS et J.R. ROOS, "Electrocrystallization of tin in presence of organic additives in view of the synthesis of NiP/Sn multilayers", Electrochimica acta, 40, N°10, 1995, p. 1434-1453
- 89 J.C. CHARBONNIER, H. HOCQUAUX et D. LOISON, "Spectrométrie à décharge lumineuse", Techniques de l'ingénieur, P2715
- 90 H. HOCQUAUX, "Applications de la spectrométrie à décharge lumineuse", Techniques de l'ingénieur, M1675
- 91 H. HOCQUAUX, R. MEILLAND, G. BOUTIN et J.L. DERRIEN, "Analyse de surface par spectrométrie à décharge lumineuse : quantification des profils", Rapport interne RI 94 608, IRSID, Unieux, avril 1994.
- 92 R. LABENS, "Introduction à la mécanique de la rupture", Editions Pluralis, 1980

-
- 93 O. JORGENSEN, A. HORSEWELL, B.F. SORENSEN et P. LEISNER, "The cracking and spalling of multilayered chromium coatings", *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, 1995, p 3991-4000
- 94 A. BRENNER et S. SENDEROFF, "Calculation of stress in electrodeposits from the curvature of a plated strip", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1949, p. 105-123
- 95 A. TURNBULL, R.B. HUTCHINGS et D.H. FERRISS, "Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals", *Materials Science and Engineering*, A238, 1997, p. 317-328
- 96 R.Y. TSAI et S.T. WU, " β -chromium plating from a chromic acid electrolyte containing formic acid", *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 1990, p. 638-644
- 97 J.P. HIRTH et J. LOTHE, "Theory of dislocations", édité par Krieger Publishing Company, Malabar, USA, chapitre 19, p 697
- 98 J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT, *Métallurgie générale*, édition Masson, Paris, 1984, chapitre 9, p 214
- 99 F. HAESSNER et al., *Recrystallization of metallic materials*, édité par F. Haessner, édition Dr. Riederer Verlag GmbH, Stuttgart, 1978
- 100 P. COTTERILL et P.R. MOULD, *Recrystallization and grain growth in metals*, édité par Surrey University Press, Londres, 1976
- 101 K.H. HABIG, "Wear behaviour of surface coatings on steels", *Tribology International*, 22, avril 1989, p. 65-73
- 102 C.V. THOMPSON, "Grain growth in polycrystalline thin films of semiconductors", *Interface Science*, 6, 1998, p.85-93
- 103 J. MULLER, *Formulaire technique de mécanique générale*, édité par Imprimerie F. Paillart, Abbeville, 1977, p 486
- 104 T. CHRISTMAN, "Grain boundary strengthening exponent in conventionnal and ultrafine microstructures", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 28, 1993, p. 1495-1500
- 105 M. FURUKAWA, Z. HORITA, M. NEMOTO, R.Z. VALIEV et T.G. LANGDON, "Microhardness measurements and the Hall-Petch relationship in an Al-Mg alloy with submicrometer grain size", *Acta materialia*, 44, 1996, p. 4619-4629
- 106 F. DURUT et P. BENABEN, "Characterization of trivalent chromium deposits structure after hardening thermal treatment", Final report on the Summer Research Project, étude financée par l'AESF, décembre 1996, en cours de publication dans *Plating and Surface Finishing*.

**Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Etienne**

**Institut National Polytechnique
de Grenoble**

N° d'ordre : 203TD

Année : 1999

Nom : Frédéric DURUT

Titre de la thèse : Recherche des mécanismes microstructuraux qui régissent les propriétés macroscopiques de dépôts de chrome : influence des paramètres d'élaboration

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Mots clés : chromage, microstructure, électrocristallisation, texture composition chimique, dureté, fissuration, contraintes résiduelles, traitements thermiques MEB, SDL, flexion, rayons X, fusion absorption infra rouge

Résumé

Des revêtements sont effectués à partir d'un bain de chrome hexavalent standard (250 g/l CrO_3 , 2,5 g/l H_2SO_4) à densité de courant constante (40 A/dm^2), la température de chromage variant entre 25 et 75°C. Les dépôts de chrome sont caractérisés d'un point de vue microstructural (croissance des dépôts, microstructure, texture, taille des domaines cohérents de diffraction), morphologique (aspect, fissuration) et mécanique (dureté, contraintes résiduelles).

L'étude de la croissance des dépôts a mis en évidence que différentes structures se développent en fonction de la température de chromage. Au-dessous de 40°C, le chrome se dépose par germination continue, la structure est équiaxe non texturée. Au-dessus de 40°C, des nanograins se développent par croissance de germes. C'est le régime de germination puis croissance, la structure est colonnaire, le chrome a une texture de type $\{111\}$. A 40°C, la structure des dépôts est mixte.

Quatre impuretés sont présentes dans le chrome : l'hydrogène, l'oxygène, le carbone et le soufre. L'hydrogène et l'oxygène semblent être faiblement liés. Les teneurs en impuretés sont maximales dans un dépôt réalisé à 40°C, revêtement pour lequel la densité de dislocations est maximale. Ces défauts pouvant piéger l'hydrogène, la concentration en cet élément pourrait être liée à la quantité de défauts cristallins (eux-mêmes liés à la désorientation entre grains).

Le changement de structure s'accompagne d'une grande évolution des propriétés macroscopiques des dépôts.

Lorsque la structure est équiaxe les contraintes résiduelles sont négligeables. Lorsque la texture $\{111\}$ est faiblement marquée, les contraintes sont très élevées. Plus la texture est marquée plus les contraintes résiduelles diminuent. Au cours de la croissance du dépôt, les contraintes (très importantes dans les premiers instants de chromage) sont relaxées par fissuration. Il ne semble pas exister de lien entre la présence d'impuretés (notamment l'hydrogène) et la densité de fissures. Plusieurs modèles (décomposition d'un hydrure de chrome, dégazage, coalescence des cristallites, désorientations entre grains) peuvent expliquer la création de contraintes de traction dans le chrome électrolytique, aucun n'est cependant entièrement satisfaisant.

La structure influence la recristallisation du chrome (température de recristallisation comprise entre 400 et 500°C). La croissance des grains s'effectue de façon homogène lorsque la structure est équiaxe ou mixte. Par contre, lorsque la structure est colonnaire, il y a croissance anormale des grains situés en surface (recristallisation secondaire induite par des différences d'orientation entre grains voisins). La dureté est reliée à la taille de grains du chrome par une loi de type Hall et Petch.