

datum 20-04-2021

referentie referentie

© copyright Sirris

MISE AU POINT DE TROIS ALTERNATIVES POUR LES REVÊTEMENTS EN CHROME HEXAVALENT

CONTENU

1	Mise au point de technologies et de matériaux de revêtement alternatifs.....	3
1.1	Revêtements chimiques de nickel-bores	4
1.2	Revêtements électrochimiques	6
1.3	Revêtements par plasma à arc transféré (PTA)	7
1.4	Sources.....	8
1.5	Personne de contact.....	8

Ces dernières années, les alternatives efficaces aux applications de chrome dur ont fait l'objet de recherches acharnées. Le besoin était urgent, car le procédé de dépôt du chrome dur emploie du trioxyde de chrome, toxique et cancérigène et donc soumis à une des réglementations très strictes. Il sera interdit à court terme pour diverses applications. Bien qu'il existe des alternatives, elles ne répondent pas nécessairement aux spécifications souhaitées ou peuvent exiger des modifications importantes des installations de production. Un projet de recherche en cours explore trois pistes pour mettre au point des technologies et des matériaux de revêtement alternatifs.

L'une des technologies les plus soumises à ces réglementations est le chromage dur (chromage hexavalent). Ce traitement de surface permet d'appliquer des revêtements multifonctions à un coût acceptable sur des produits résistant à la fois à l'usure et à la corrosion. Ceci permet de les utiliser dans de nombreuses applications. Toutefois, le processus de dépôt emploie du chrome hexavalent, qui est toxique et carcinogène. Une réglementation stricte a donc été définie dans le cadre du règlement REACH et aboutira à une interdiction, à terme, de l'utilisation de ce processus.

Les secteurs du transport et de la transformation, très actifs dans la région frontalière belgo-française, sont touchés de très près par ces réglementations. Comme les traitements alternatifs actuels ne répondent pas aux spécifications de l'industrie ou ne sont pas compatibles avec certaines applications, les grandes entreprises lancent leur propre procédure d'autorisation afin de continuer à utiliser le CrO₃ de manière sûre pendant plusieurs années. Ce faisant, les entreprises ont davantage de temps pour explorer les meilleures alternatives avant de les mettre en œuvre.

L'objectif du projet Interreg AltCtrlTrans, auquel Sirris participe, est d'offrir à ces entreprises de nouvelles alternatives au chromage hexavalent. Ces alternatives doivent répondre à leurs besoins réels et permettre la récupération (partielle) des anciennes lignes de traitement.

1 MISE AU POINT DE TECHNOLOGIES ET DE MATÉRIAUX DE REVÊTEMENT ALTERNATIFS

AltCtrlTrans étudie trois pistes pour mettre au point des technologies et des matériaux de revêtement alternatifs :

- 1 Mise au point de revêtements de nickel-bore par un procédé chimique (sans courant) et exempt de métaux lourds
- 2 Mise au point de technologies électrochimiques, employant des bains, à base de chrome trivalent aux propriétés améliorées par rapport aux dépôts existants, ou d'autres formulations prometteuses
- 3 Amélioration de la méthode de dépôt par plasma à arc transféré (PTA).

1.1 Revêtements chimiques de nickel-bores

Le dépôt chimique de nickel s'effectue dans un électrolyte, similaire au nickelage électrolytique, dans lequel un agent réducteur chimique est ajouté. Il ne nécessite aucune source de courant extérieure. Les ions de nickel sont réduits par oxydation de l'agent réducteur chimique. Le nickelage chimique permet d'obtenir un revêtement uniforme même sur un substrat complexe, compliqué et en retrait. C'est là un autre avantage important par rapport à la galvanoplastie. Les revêtements obtenus par dépôt chimique de nickel varient en fonction des agents réducteurs utilisés. Les revêtements chimiques de nickel-phosphore sont obtenus par des bains réduits à l'hypophosphite, les revêtements chimiques en nickel-bore par des bains réduits à l'amine-borane ou au borohydrure, et les revêtements en nickel pur par un bain réduit à l'hydrazine.

Parmi les revêtements chimiques de nickel, ceux à base de nickel-phosphore sont les plus populaires. Toutefois, l'intérêt et la demande pour les revêtements de nickel-bore par bains de réduction borohydrique ont considérablement augmenté. Ils se distinguent en effet par d'excellentes propriétés mécaniques, une remarquable résistance à l'usure, une faible friction, un bon pouvoir lubrifiant, une soudabilité améliorée et une conductivité, pour ne citer que quelques avantages. En outre, le dépôt chimique de nickel-bore a une efficacité plus élevée que le dépôt chimique de nickel-phosphore. Le borohydrure possède en effet une efficacité de réduction plus élevée que l'hypophosphite. Outre l'agent réducteur et la source de nickel, les procédés de nickelage chimique contiennent de nombreux composés, tels qu'un agent complexant, un agent stabilisant, un ajusteur de pH, un agent tampon, un agent tensioactif, etc.

Le procédé de revêtement par dépôt chimique de nickel-bore est connu pour améliorer les propriétés de surface de nombreux substrats depuis 1954, date à laquelle le premier revêtement chimique de nickel-bore a été produit, et depuis 1989, date du début de la production de masse de revêtements chimiques de nickel-bore. Les substrats revêtus par dépôt chimique de nickel-bore peuvent être de l'acier inoxydable, des aciers au carbone, du fer, de l'aluminium et des alliages d'aluminium, du magnésium et des alliages de magnésium, du titane et des alliages de titane, des verres, du plastique, de la céramique et de la poudre métallique. La raison pour laquelle les revêtements chimiques de nickel-bore bénéficient d'une attention particulière vient de leurs propriétés exceptionnelles qui dépendent de manière significative de la chimie du dépôt, en particulier de la teneur en bore, qui varie dans le bain de dépôt. Les principales propriétés du revêtement chimique de nickel-bore sont une excellente dureté et une remarquable résistance à l'usure, proches de celles du revêtement de chrome dur, voire supérieures. En outre, les propriétés susmentionnées peuvent être nettement améliorées après un post-traitement approprié, comme un traitement thermique. Par conséquent, les revêtements chimiques de nickel-bore ont un potentiel notable pour remplacer le revêtement de chrome dur. De plus, les revêtements chimiques de nickel-bore ont un faible coefficient de frottement, une morphologie unique qui évoque la forme d'un

chou-fleur ou d'une colonne, qui peut réduire le contact jusqu'à 70% et permettre la rétention des lubrifiants ; en outre, avec l'action lubrifiante du bore, ils peuvent répondre aux normes établies par le revêtement de chrome dur. L'un des problèmes du procédé de revêtement chimique de nickel-bore est qu'il emploie un stabilisateur à base de plomb, utilisé comme stabilisateur standard depuis près de 30 ans. Le recours au plomb n'est pas sans préoccupations environnementales et sanitaires, tout comme le chrome hexavalent.

Dans le cadre du projet AltCtrlTrans, les études visent à produire le revêtement chimique de nickel-bore dans un bain écologique qui ne contient pas de composé à base de plomb ou de tout autre composé toxique comme stabilisateur.

La stabilité du bain peut être contrôlée par l'optimisation de la concentration des composés qu'il contient. Toutefois, les composés les plus importants sont l'agent stabilisateur, l'agent complexant et l'agent réducteur, par ordre d'importance envers la stabilité du bain. Pour éliminer le plomb dans le processus de dépôt chimique de nickel-bore, une étude unique a été réalisée par les chercheurs du laboratoire Métallurgie de l'université de Mons. Le revêtement chimique de nickel-bore (ENB) a été produit dans un bain sans stabilisateur. En outre, la stabilité du bain a pu être obtenue grâce à l'optimisation de la concentration de l'agent complexant. Cependant, la vitesse de placage et la qualité du revêtement obtenues par le bain sans stabilisant ne répondaient pas aux exigences. L'élaboration du bain sans stabilisateur a été accélérée au cours du projet AltCtrlTrans.

Les résultats des revêtements provenant du bain sans stabilisateur sont comparés aux résultats des revêtements (ENB-Pb) issus du bain stabilisé au plomb. Ces résultats sont présentés ci-dessous. On observe clairement une amélioration notable du processus de revêtement chimique de nickel-bore dans le bain sans stabilisant. Cependant, les nouveaux revêtements mis au point dans le cadre du projet AltCtrlTrans ont des propriétés proches ou supérieures aux revêtement ENB-Pb issus du bain stabilisé au plomb. Par exemple, la résistance à la corrosion du nouveau revêtement est supérieure à celle du revêtement conventionnel issu du bain stabilisé au plomb. Alors que la zone corrodée du dépôt chimique de nickel-bore conventionnel est de 20%, le nouveau revêtement ne présente pas de corrosion.

Properties	Before AltCtrlTrans	Ongoing work AltCtrlTrans	ENB-Pb (reference)
Plating rate ($\mu\text{m}/\text{h}$)	10	14	22
Surface (Vickers) hardness (hv_{50})	713	933	896
Cross-section (Knoop) hardness (hk_{20})	704	886	892
Hardness (Nanoindentation) (GPa)		≈ 12	≈ 12
Elastic Modulus (GPa)		210	190
Critical load (N)	20	22.7	24
Friction coefficient	0.48	0.47	0.45

1.2 Revêtements électrochimiques

L'électrodéposition est une méthode qui utilise le courant électrique pour réduire les ions métalliques d'un électrolyte en métaux, qui forment un revêtement métallique sur un substrat. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie pour des applications techniques et décoratives. L'électrolyse peut être contrôlée par la régulation du courant ou de la tension.

La première difficulté du dépôt électrolytique consiste à obtenir des revêtements à partir de solutions aqueuses possédant la composition chimique requise. À cette fin, une voltampérométrie cyclique sera réalisée en vue de comprendre le mécanisme d'électrodéposition. Cette étude sera réalisée en système unitaire et en système binaire. La composition du bain sera optimisée, notamment la proportion entre source métallique et agents complexants. Dans le processus de galvanoplastie, l'épaisseur de la couche de revêtement est considérablement affectée par la solution de placage, le courant et le temps de placage, ainsi que par la distance entre la pièce et l'anode. Ce travail se concentre principalement sur les facteurs qui affectent de manière significative l'épaisseur et la distribution du dépôt de solution sur la surface de la cathode. Les facteurs retenus sont la température de placage, la distance entre la cathode et l'anode, le courant de placage, l'agitation et la composition chimique.

Le projet étudie la mise au point de nouveaux matériaux métalliques qui sont des alliages amorphes. Cet état de verre métallique combine un arrangement bas des atomes avec une grande homogénéité de leur distribution. L'absence de régions structurellement ordonnées et l'absence de joints de grains entraînent généralement une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion et une

ténacité accrue par rapport aux alliages polycristallins typiques. Les matériaux contenant des quantités importantes de W ou de Mo constituent des cas particuliers des alliages amorphes. Une étude de cas dans ce projet s'intéresse à la mise au point d'alliages binaires avec l'ajout de W (FeW, NiW) dans le revêtement, qui améliore le comportement de résistance à la corrosion par amorphisation de la structure.

La deuxième approche est le placage multicouche nickel-chrome. Il pourrait s'agir d'une solution au dépôt de chrome provenant de solutions trivalentes, qui révèle certains défauts sous la forme d'un réseau de microfissures. En déposant une couche d'alliage à faible teneur en Cr-NiCr entre deux couches à forte teneur en Cr-NiCr, on obtient une structure multicouche d'une grande dureté. En outre, grâce à la couche ductile à faible teneur en Cr, la contrainte interne est réduite. Il en résulterait également un revêtement moins fragile et donc de meilleures propriétés de corrosion.

1.3 Revêtements par plasma à arc transféré (PTA)

Le revêtement par plasma à arc transféré (PTA) est un procédé de soudage automatisé compatible avec les installations industrielles actuelles. Il comprend un bras robotisé permettant une fabrication rapide, fiable et répétable. L'objet soutenu par ce bras est en mouvement sous la torche à plasma fixe. Le métal d'apport, sous forme de poudre, est fondu par le plasma et déposé sur la pièce à revêtir. Ce procédé peut s'utiliser pour les dépôts d'alliage : base cobalt, base nickel, base chrome, base fer et mélanges tungstène-carbure. Les matériaux à recharger sont généralement des aciers faiblement alliés, des aciers alliés, des aciers inoxydables et des alliages de cuivre. La pièce est revêtue d'une épaisseur de 1,5 à 4,5 mm en une seule passe, ou davantage en plusieurs passes. Le dépôt créé présente des caractéristiques optimales : liaison métallurgique entre le dépôt et le substrat, zone affectée thermiquement (Z.A.T.) limitée, haute qualité du dépôt (homogénéité, absence de porosité et faible taux de dilution). Les matériaux de recharge sont conçus pour résister aux chocs violents tout en supportant des températures comprises entre 800 et 900 °C. Ils présentent également une dureté et une ténacité exceptionnelles et sont généralement très résistants à la corrosion. Le PTA permet donc le revêtement d'un grand nombre d'outils. Il s'emploie dans les domaines de la construction navale, de l'industrie ferroviaire et automobile, de l'industrie nucléaire, de la fabrication de verre et de moules et de l'industrie plastique.

Les études menées au sein du CRITT-MDTS (Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie - Matériaux, Dépôts et Traitements de surface) se concentrent sur le dépôt de poudre de chrome pure. En effet, il n'existe actuellement aucun revêtement de chrome pur. Obtenue par broyage, cette poudre présente une forme angulaire. Il est plus difficile de mettre en œuvre les revêtements. Il a toutefois été possible d'obtenir des revêtements lisses et fondus qui sont en cours de caractérisation.

Cet article a été préparé en collaboration avec les partenaires de recherche du projet AltCtrlTrans. Vous trouverez plus d'informations sur ce projet Interreg [la page du projet](#).

1.4 Sources

- https://europa.eu/youreurope/business/product-requirements/chemicals/registering-chemicals-reach/index_nl.htm
- Riedel 1991
- Delaunois, Vitry, en Bonin 2019
- Shakoor et al. 2016
- Veronique Vitry 2009
- Luiza Bonin 2018
- V. Vitry and Bonin 2017
- Baskaran, Sankara Narayanan, en Stephen 2009
- Anık, Körpe, en Baksan 2009
- Qian et al. 2019

Avec le soutien du Fonds européen de développement régional.



1.5 Personne de contact

PATRICK COSEMANS, SIRRIS

SENIOR ENGINEER CIRCULAR ECONOMY, COATINGS AND RENEWABLE MATERIALS

patrick.cosemans@sirris.be

+32 498 91 94 63