CHROMAGE DUR

NEPTUNE, acte III du chromage dur

Du projet HCTC à NEPTUNE en passant par CRONOS 2024, des projets d'envergure pilotés par l'IRT M2P visent l'industrialisation du chromage dur à partir du chrome trivalent pour répondre à un champ plus large d'applications. Bilans des projets collaboratifs HCTC et CRONOS 2024 et ambitions technologiques et industrielles avec NEPTUNE.

Le succès du procédé de chromage dur, depuis ses débuts industriels dans les années 1920, est incontestable. Pour rappel, ce procédé consiste à déposer une couche de chrome sur des pièces métalliques à partir d'un électrolyte à base de sels de chrome hexavalent. L'épaisseur de la couche déposée, comprise entre 5 µm et 500 µm, selon les applications visées, permet d'améliorer la durée de vie des pièces revêtues en service (dureté, comportement en frottement, anti-grippage, résistance à la corrosion et à l'usure abrasive des pièces revêtues). L'avènement du règlement européen ReaCh change la donne avec la mise en place d'une réglementation très restrictive sur l'usage des sels de chrome hexavalent, impactant directement le procédé de chromage dur et nécessitant à terme sa substitution. Donneurs d'ordres, formulateurs et applicateurs ont des impératifs : le déploiement d'un procédé de substitution de chromage dur à partir de sels de chrome trivalent, infiniment moins toxiques, avec des propriétés au moins équivalentes à celles issues des électrolytes de chrome hexavalent et une bonne appréhension des investissements nécessaires pour la bascule, en référence à l'échéance et aux exigences de ReaCh. Si des alternatives existent aujourd'hui (projection thermique, Ni chimique durci ou non, traitements thermochimiques, dépôt sous vide...), dont certaines sont mêmes qualifiées par les donneurs d'ordres, celles-ci ne couvrent pas tous les champs d'applications. La multiplicité des solutions de remplacement complexifie la supply chain. C'est dans ce sens que le développement d'une alternative électrolytique à partir de chrome trivalent est primordial. En effet, une telle solution permettrait de répondre au cahier des charges des industriels de façon plus globale, y compris pour les pièces pour lesquelles il n'y a tout simplement pas d'alternative à date, tout en assurant un coût compétitif pour l'ensemble des secteurs d'activités.

Des retours d'expériences prometteurs

Depuis sa création en janvier 2013, l'Institut de recherche technologique, matériaux métallurgie et procédés (IRT M2P) a pris une place prépondérante, avec ses partenaires industriels et académiques, dans le développement de solutions alternatives aux procédés impactés par la réglementation. Un exemple emblématique est le chromage dur, objet de cet article. Au travers des projets HCTC (Hard Chrome by Trivalent Chromium) et CRONOS 2024 (ChROme hard New generatiOn Solutions by 2024), M2P travaille avec ses partenaires à la mise au point du procédé Duratri 240, un électrolyte à base de chrome trivalent de MacDermid Enthone, pour des applications industrielles concernant les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, de la défense et de l'industrie générale. Initié en 2014, le projet HCTC consistait à développer et faire monter en maturité le bain Duratri 240. Il s'agissait aussi de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu afin de définir les conditions d'utilisation optimales permettant de satisfaire les propriétés finales recherchées. À l'issue de ce projet, en 2018, les revêtements répondent à un certain nombre de propriétés recherchées (dureté, adhérence, tenue à l'abrasion...) et le procédé Duratri 240 est commercialisé. Dans la continuité de HCTC, le projet CRONOS 2024 a pris le relais pour l'optimisation du procédé Duratri 240. À la fin de ce projet en 2022, le chromage dur à partir de ce procédé permet de répondre à certains cahiers des charges des industriels du consortium CRONOS 2024, notamment en termes d'épaisseur des dépôts, de dureté, de tenue en fatigue ou de résistance à la corrosion ou à l'usure abrasive pour les composants en aciers bas carbone, faiblement alliés, alliés, aciers inoxydables, ou en alliages d'aluminium, de magnésium, bases nickel et cuivreux. Des démonstrateurs ont été traités pour la plupart des applications, des ateliers pilotes ont été déployés dans la supply chain et le procédé gravit les échelons TRL (Technology Readiness Level) de l'industrie aéronautique.

Les partenaires du projet NEPTUNE.

NEPTUNE vers une large application du Cr3+

Concernant les applications industrielles les plus sévères fonctionnant à haute température (> 250 °C), une nouvelle formulation d'un bain de chrome trivalent a dû être développée. Comme cela a été présenté par IneoSurf, M2P et l'institut Utinam au congrès de l'A3TS 2023 à Mulhouse, les études académiques ont mis en évidence l'influence de la composition de l'électrolyte Duratri 240 sur certaines propriétés des dépôts en comparaison avec les dépôts à base de CrVI de référence. En effet, l'utilisation de composés organiques dans les électrolytes au chrome trivalent est indispensable pour assurer la complexation des ions Cr3+ en solution, et donc permettre leur réduction en chrome métallique. Ceci conduit inévitablement à l'incorporation d'éléments légers (dont le carbone) dans les dépôts, qui modifient leur comportement en température avec une augmentation considérable de la dureté, une modification de la microstructure, ainsi qu'une fragilité prononcée. Pour ces raisons, le procédé IneoChrome, breveté par IneoSurf et l'IRT M2P, a été développé dans le cadre de CRONOS 2024 pour la formulation d'un bain de chrome trivalent exempt de composés organiques. De l'échelle du bécher de 4 L à la cuve pilote de 65 L, le transfert vers les installations pilotes de M2P est en cours. Afin d'accélérer son industrialisation, les développements sont poursuivis dans le cadre du projet NEPTUNE (NEw hard chrome Plating Technologies withoUt hexavaleNt chromium sourcE) qui a démarré en mai dernier pour une durée de quatre ans, et réunissant 32 partenaires, pour un budget supérieur à 4500 k€. Ce programme vise le déploiement du procédé Duratri 240 pour les applications spécifiques compatibles à l'échelle industrielle grâce à la mobilisation des partenaires. La poursuite des développements autour du procédé IneoChrome permettra quant à elle d'adresser les applications les plus exigeantes (> 250 °C notamment) et/ou interdisant l'application d'une sous-couche de nickel. Des taches communes concernent les études et la compréhension plus poussées des relations entre mise en œuvre des procédés et propriétés des revêtements en termes de comportement et propriétés (corrosion, tribologie, mécanique, fragilisation à l'hydrogène...).

Interview

IRT M2P

La montée en maturité technologique des procédés avance à grands pas. Lucas Baissac, chef de projet R&D Traitements de surface à l'IRT M2P, revient sur la portée industrielle du projet NEPTUNE.

Galvano Organo : La profession est unanime sur les enjeux de la substitution du CrVI pour le chromage dur. Pouvez-vous résumer la feuille de route des projets en cours ?

Lucas Baissac : Suite aux différents travaux menés, le chromage dur à partir du chrome trivalent est en passe de couvrir un large panel d'applications avec les trois projets, cités ci-dessus, pilotés par l'IRT M2P. L'enjeu est non seulement de maintenir la filière chromage dur en France et en Europe, mais également de garantir la pérennité de certains sites industriels dont le chromage est leur cœur de métier. Le déploiement du procédé commercial Duratri 240 en environnement industriel représentatif, et la poursuite des développements autour du procédé IneoChrome développé par IneoSurf, l'institut Utinam et l'IRT M2P, sont prévus, jusqu'au TRL6 respectivement en 2024 et 2027. Pour ce faire, la mise en place d'un atelier de chromage centralisé chez l'un des chromeurs du projet sera au cœur du projet Neptune. Des travaux transverses de R&D, mais surtout de montée en maturité seront réalisés en parallèle des travaux de support et de compréhension, indispensables à la maitrise industrielle du procédé.

GO : En tant que chef de projet de Neptune, quelles sont les attentes des partenaires industriels ?

Lucas Baissac : L'ambition est claire : disposer d'un procédé de chromage dur trivalent qui devienne un standard comme l'est le chromage dur hexavalent. Les méthodologies d'évaluation des performances des revêtements et des procédés ont fait leurs preuves lors de HCTC et CRONOS 2024. Les pistes pour aller vers l'industrialisation se dessinent maintenant de manière claire. Forts de cette expérience et de ce savoir-faire des partenaires industriels et académiques, la mobilisation est très forte pour les chromeurs et les donneurs d'ordres pour basculer vers le procédé Cr3+. Si au début du projet Neptune, le nombre des partenaires industriels était 25, aujourd'hui, ils sont une trentaine. La substitution du CrVI dans les procédés de TS représente un enjeu environnemental, économique et sociétal majeur. Avec la possibilité de réaliser une rectification des revêtements déposés, le projet CRONOS 2024 a permis également la mise au point de gammes de traitement de chromage Duratri 240 pour les aciers bas carbone, faiblement allés, alliés, les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, de magnésium, cuivreux et alliages base nickel.

GO : Neptune dépasse très largement les attentes...

Lucas Baissac : Concernant les propriétés des dépôts obtenus, il est possible de citer la dureté, comprise entre 800 et 1100 HV, l'épaisseur du dépôt, de 5 à 500 µm, la résistance à l'usure abrasive, la résistance aux chocs, un bon comportement en frottement, lubrifié ou non, et, plus marginalement la tenue à la corrosion sous certaines conditions ; ces caractérisations ont pu être menées pour un grand nombre de nuances de matériaux afin de répondre aux attentes des différents membres des consortia HCTC et CRONOS 2024. Et pour la première fois, des dépôts issus du procédé de chromage trivalent inorganique IneoChrome présentent des caractéristiques similaires à ceux des procédés de chromage hexavalent en termes de morphologie, composition (éléments légers), propriétés et comportement thermomécanique. Ce sont autant de signaux qui renforcent la confiance du consortium dans ce procédé pour couvrir les applications les plus exigeantes. Par exemple, même avec un dépôt optimisable, des performances équivalentes aux dépôts de chrome hexavalent de référence ont été démontrées lors d'essais de corrosion réalisés dans le domaine du nucléaire, et ce, sans application d'une sous-couche de Ni. Certains dépôts de chrome hexavalent ont même montré des résultats inférieurs aux dépôts issus d'IneoChrome. Voahirana Rakotoson