

Bilan des résultats du projet Alt CTrl Trans/ Evaluatie van de resultaten van het project Alt CTrl Trans

Introduction Introductie

La recherche d'alternatives efficaces et peu onéreuses au chromage dur (hexavalent) est une préoccupation majeure pour de nombreux secteurs industriels en raison de la toxicité avérée des sels de chrome VI, qui sont largement visés par la directive REACH. Ils sont d'ailleurs interdits depuis 2017 dans de nombreuses applications et les autorisations d'utilisation en cours arrivent à échéance en 2024, sans garantie, à l'heure actuelle, de renouvellement.

De zoektocht naar efficiënte en goedkope alternatieven voor hard (zeswaardig) verchromen is voor veel industriële sectoren een grote zorg vanwege de bewezen toxiciteit van chroom VI-zouten, die grotendeels onder de REACH-richtlijn vallen. Zij zijn sinds 2017 in vele toepassingen verboden en de huidige vergunningen voor het gebruik ervan lopen af in 2024, zonder enige garantie op verlenging.

Cette situation place de nombreuses entreprises, dans les secteurs du transport et de la construction mécanique entre autres, face à des difficultés car les traitements alternatifs actuellement disponible ne satisfont pas forcément aux cahiers des charges des utilisateurs, ne sont pas compatibles avec certaines applications ou certaines géométries de pièces, ou utilisent des procédés très différents du chromage, ce qui ne permet pas aux petites et moyennes entreprises qui pratiquent le chromage dur à l'heure actuelle d'envisager une reconversion de leurs lignes de production.

Deze situatie brengt veel bedrijven, onder meer in de sectoren vervoer en machinebouw, in moeilijkheden omdat de momenteel beschikbare alternatieve behandelingen niet noodzakelijk voldoen aan de specificaties van de gebruikers, niet compatibel zijn met bepaalde toepassingen of bepaalde geometrieën van onderdelen, of processen gebruiken die sterk verschillen van verchroming, waardoor kleine en middelgrote bedrijven die momenteel hardverchroming toepassen niet kunnen overwegen hun productielijnen om te schakelen.

Pour répondre à cette problématique, le projet ALT CTRL TRANS (ALternative au Chrome TRi et hexavaLent pour le secteur du TRANSport et de la TRANSformation) s'est attaché pendant 4 ans d'une part à développer des alternatives au procédé de chromage dur, et d'autre part à accompagner les industriels du secteur, à travers 3 axes d'action (voir figure 1).

Om dit probleem aan te pakken werkt het ALT CTRL TRANS-project (ALternative au Chrome TRi et hexavaLent pour le secteur du TRANSport et de la TRANSformation) al 4 jaar aan de ontwikkeling van alternatieven voor het hardverchromen en aan de ondersteuning van fabrikanten in de sector, via 3 actielijnen (zie figuur 1).

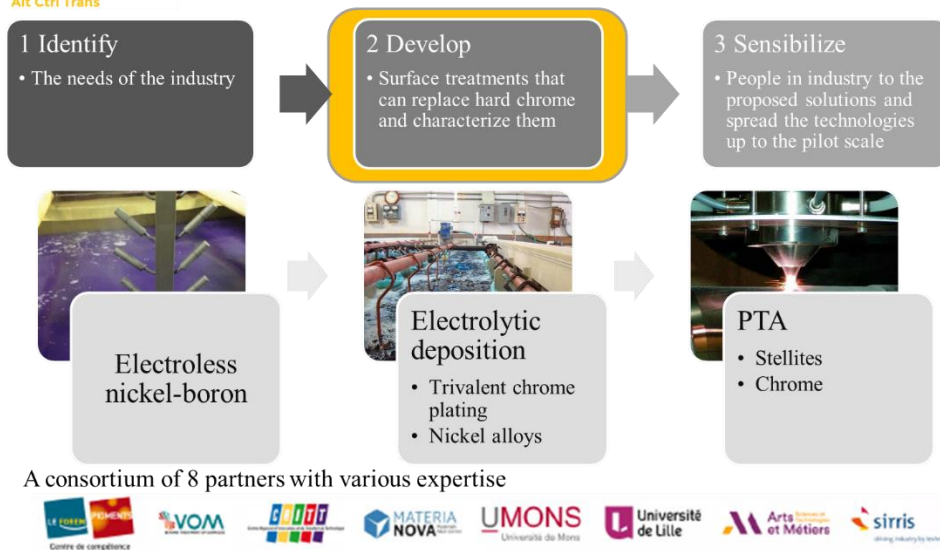


Figure 1: les 3 axes d'action du projet Interreg ALT CTRL TRANS

- Le premier axe, largement tourné vers les besoins des acteurs industriels a permis d'identifier les besoins de ces derniers en termes de propriétés des surfaces traitées, mais également de leur fournir des informations sur les alternatives existantes, sous forme d'un site dédié, disponible à l'adresse suivante : <http://alternative-cr6.promosurf.be>
- De eerste as, die grotendeels gericht is op de behoeften van de industriële actoren, heeft het mogelijk gemaakt hun behoeften op het gebied van de eigenschappen van behandelde oppervlakken vast te stellen, maar ook hun informatie te verstrekken over bestaande alternatieven, in de vorm van een speciale website, beschikbaar op het volgende adres: <http://alternative-cr6.promosurf.be>
- Le second axe, auquel le présent article sera principalement dédié, visait à développer des revêtements alternatifs au chromage dur hexavalent. Trois technologies ont été envisagées pour cela : les dépôts électrolytiques, très similaires à la technologie de chromage, les dépôts chimiques, qui peuvent être réalisés au moyen d'installations similaires, et les dépôts plasma arc transféré. Cette troisième technologie n'étant pas une technologie en voie humide, les résultats s'y rapportant ne sont pas présentés dans cet article.
- De tweede as, waaraan dit artikel voornamelijk gewijd zal zijn, was gericht op de ontwikkeling van alternatieve bekledingen voor zeswaardig hardverchromen. Hiervoor werden drie technologieën overwogen: elektrolytische afzettingen, die sterk lijken op de verchromingstechnologie, chemische afzettingen, die met soortgelijke installaties kunnen worden uitgevoerd, en overgedragen plasma-boogafzettingen. Aangezien deze derde technologie geen natte-procestechnologie is, worden de resultaten in dit artikel niet gepresenteerd.

- Le dernier axe de travail visait à la dissémination des résultats de recherche et au transfert des technologies développées par la réalisation de pièces à l'échelle pilote pour des entreprises désireuses de remplacer leurs traitements actuels.
- De laatste as van het werk was gericht op de verspreiding van onderzoeksresultaten en de overdracht van ontwikkelde technologieën door de realisatie van proefonderdelen voor bedrijven die hun huidige behandelingen willen vervangen.

Ce projet financé par l'Union Européenne dans le cadre du programme Interreg France-Wallonie-Vlaanderen a réuni 8 acteurs issus des 3 régions concernées : deux centres de recherche (Materia Nova, CRITT-MDTS), deux organismes de transfert technologiques (VOM, SIRRIS), 3 laboratoires universitaires (ENSAM de Lille, Université de Lille, UMONS) et un centre de compétences (FOREM PIGMENTS).

Aan dit door de Europese Unie in het kader van het programma Interreg France-Wallonie-Vlaanderen gefinancierde project hebben 8 actoren uit de 3 betrokken regio's deelgenomen: twee onderzoekscentra (Materia Nova, CRITT-MDTS), twee organisaties voor technologieoverdracht (VOM, SIRRIS), drie universitaire laboratoria (ENSAM de Lille, Universiteit van Lille, UMONS) en een kenniscentrum (FOREM PIGMENTS).

Les propriétés visées pour les technologies développées dans le cadre de ce projet étant celles du chromage dur hexavalent, il est intéressant d'en rappeler ici brièvement les principales caractéristiques. Les dépôts de chrome dur hexavalent sont obtenus par électrodéposition à partir de bains contenant de l'acide chromique (CrO_3), à des températures de 40 à 60°C, pour des densités de courant de l'ordre de 50 A/dm². L'efficacité cathodique de ce procédé étant limitée, le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, qui peut engendrer une fragilisation par hydrogène des pièces traitées. Les dépôts obtenus présentent des microfissures. Leur dureté est élevée, de l'ordre de 800 à 1200 HV, et leur résistance à la corrosion est acceptable, malgré la présence des microfissures. Les avantages majeurs de cette technologie, outre la dureté élevée des dépôts, sont une excellente résistance à l'usure et un faible coefficient de friction, la possibilité d'obtenir des dépôts d'épaisseur variable, sur des pièces de toutes tailles, y compris complexes, et la possibilité de réaliser des rechargements et réparations.

Aangezien de beoogde eigenschappen van de in dit project ontwikkelde technologieën die van zeswaardig hardchrom zijn, is het interessant om hier kort de belangrijkste kenmerken daarvan in herinnering te brengen. Afzettingen van zeswaardig hard chrom worden verkregen door elektrodepositie uit chromozuurbaden (CrO_3) bij temperaturen van 40-60°C, bij stroomdichtheden van ongeveer 50 A/dm². Aangezien de kathodische efficiëntie van dit proces beperkt is, gaat de afzetting gepaard met het vrijkomen van waterstof, hetgeen kan leiden tot waterstofbroosheid van de behandelde delen. De verkregen afzettingen vertonen microscheurtjes. Hun hardheid is hoog, in de orde van 800 tot 1200 HV, en hun corrosieweerstand is aanvaardbaar, ondanks de aanwezigheid van microscheurtjes. De belangrijkste voordelen van deze technologie, naast de hoge hardheid van de afzettingen, zijn

een uitstekende slijtvastheid en een lage wrijvingscoëfficiënt, de mogelijkheid om afzettingen van variabele dikte te verkrijgen, op onderdelen van alle afmetingen, ook complexe, en de mogelijkheid om revisies en reparaties uit te voeren.

Dépôts électrolytiques à base de nickel Nikkel gebaseerde galvanisatie

Parmi les techniques envisagées, les dépôts électrolytiques à base de nickel se rapprochent le plus du chromage dur en termes de mise en œuvre. En Effet, ces dépôts sont mis en œuvre par réduction électrolytique de sels métalliques (de nickel et éventuellement d'autres métaux) par une source d'énergie électrique, en solution aqueuse. Dans le cadre du projet, des alliages de nickel avec plusieurs métaux réfractaires - le chrome, le molybdène et le tungstène - ont été envisagés. Seuls les dépôts de nickel-tungstène traités thermiquement ont permis d'atteindre des propriétés mécaniques proches de celles du chromage dur hexavalent, comme le montre la figure 2, qui présente la dureté des meilleurs revêtements obtenus pour chacun des systèmes.

Van de beschouwde technieken komt elektrolytische afzetting op basis van nikkel qua toepassing het dichtst in de buurt van hardverchroming. Deze afzettingen worden uitgevoerd door elektrolytische reductie van metaalzouten (van nikkel en eventueel andere metalen) door een bron van elektrische energie, in een waterige oplossing. In het kader van het project werden legeringen van nikkel met verschillende vuurvaste metalen - chroom, molybdeen en wolfram - in overweging genomen. Alleen de warmtebehandelde nikkel-wolfram afzettingen bereikten mechanische eigenschappen die dicht bij die van zeswaardig hardverchromen lagen, zoals blijkt uit figuur 2, waarin de hardheid van de beste coatings die voor elk systeem werden verkregen, wordt weergegeven.

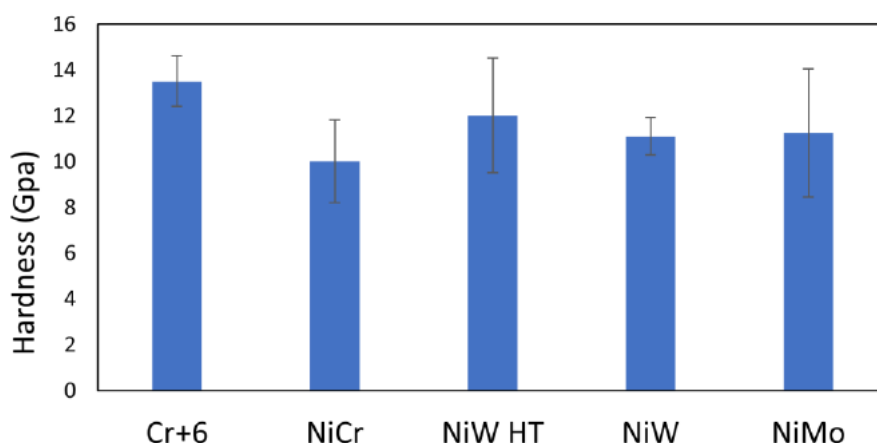


Figure 2: dureté des revêtements électrolytiques étudiés dans le cadre du projet ALT CTRL TRANS

Le tungstène est un élément qui ne peut être réduit seul par voie électrolytique mais qui peut être co-déposé avec d'autres métaux tels que le fer, le nickel ou le cobalt[1] . Les

dépôts de cette étude ont été réalisés dans un bain composé de sulfamate de nickel et de tungstate de sodium comme source d'ions métalliques, ainsi que de citrate de sodium comme complexant, à un pH de 8-8.5 et une température de 60°C. Les dépôts ainsi obtenus présentaient une surface lisse et compacte pour les faibles densités de courant, mais une texture en 'chou-fleur' pour les densités plus élevées, mais aucune fissuration de surface n'est observée, ainsi que le montre la figure 3a. La dureté des revêtements évolue également avec la densité de courant, ainsi que le montre la figure 4 : elle diminue lorsque cette dernière diminue. Toutefois la dureté des revêtements tels que déposés n'atteint pas le niveau requis. Des traitements thermiques ont donc été réalisés pour optimiser la dureté des revêtements. La dureté optimale a été obtenue pour un dépôt réalisé avec une densité de courant de 5 A/dm² traité thermiquement à une température de 500°C. Cette température permet la réorganisation structurale du revêtement mais n'est pas suffisante pour induire une croissance importante de la taille des grains. Ces traitements thermiques n'ont pas affecté l'adhérence ou l'intégrité des dépôts, qui restent libres de toute fissuration.

Wolfram is een element dat niet alleen elektrolytisch kan worden gereduceerd, maar dat samen met andere metalen zoals ijzer, nikkel of kobalt kan worden afgezet[1] . De afzettingen in deze studie werden gemaakt in een bad bestaande uit nikkelsulfamaat en natriumwolframaat als bron van metaalionen, en natriumcitraat als complexvormer, bij een pH van 8-8,5 en een temperatuur van 60°C. De resulterende afzettingen vertoonden een glad en compact oppervlak bij lage stroomdichtheden, maar een "bloemkool"-textuur bij hogere dichtheden, maar er is geen oppervlakescheurvorming waargenomen, zoals getoond in figuur 3a. De hardheid van de coatings verandert ook met de stroomdichtheid, zoals blijkt uit figuur 4: zij neemt af met afnemende stroomdichtheid. De hardheid van de afgezette coatings bereikt echter niet het vereiste niveau. Daarom werden warmtebehandelingen uitgevoerd om de hardheid van de coatings te optimaliseren. De optimale hardheid werd verkregen voor een afzetting gemaakt met een stroomdichtheid van 5 A/dm² die bij een temperatuur van 500°C werd verhit. Deze temperatuur maakt structurele reorganisatie van de coating mogelijk, maar is niet voldoende om significante korrelgroottegroei te induceren. Deze warmtebehandelingen hadden geen invloed op de hechting of integriteit van de afzettingen, die vrij van scheuren blijven.

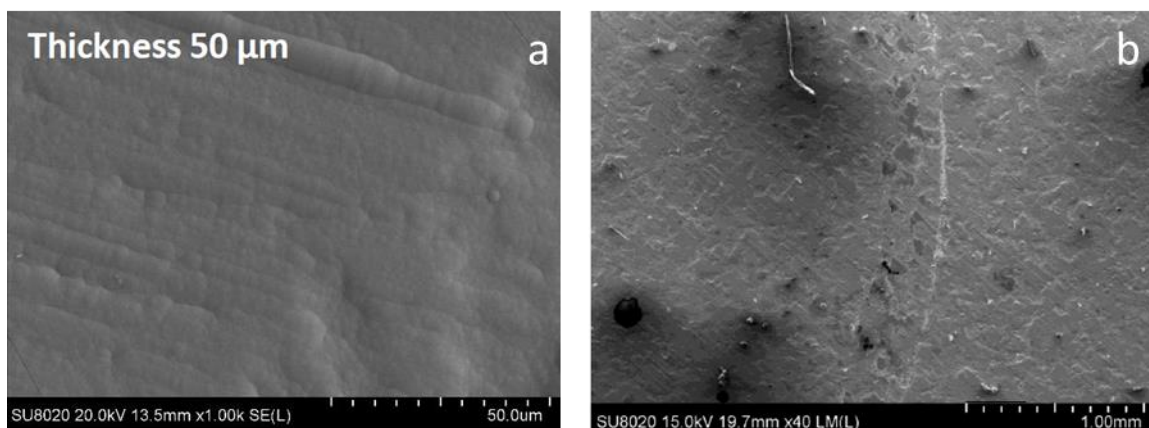


Figure 3: aspect superficiel de revêtements Ni-W déposés à 5 A/dm². a) dépôt brut - b) dépôt traité thermiquement après essai d'usure.

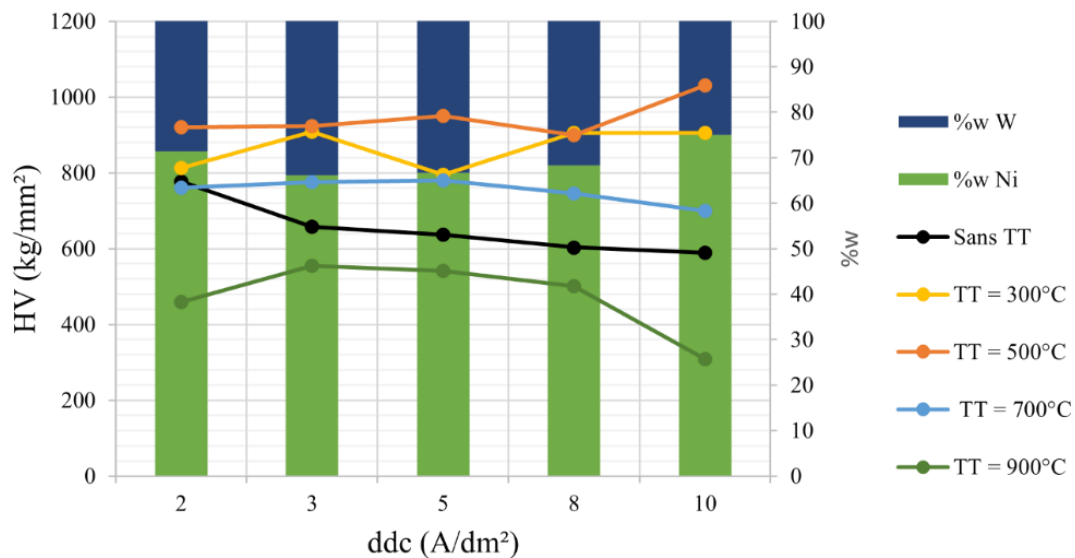


Figure 4: composition et dureté de revêtements nickel-tungstène déposés avec une densité de courant de 2 à 10 A/dm², avec et sans traitements thermiques.

La dureté atteinte pour le dépôt optimisé est de l'ordre de 1000 +/- 50 hv₅₀ contre 600 à 800 avant traitement thermique, sachant que la valeur attendue pour le chromage dur est de l'ordre de 1050 +/- 50 hv₅₀ et que la dureté est la propriété sur laquelle la majorité des utilisateurs insistent le plus. Il est donc possible d'obtenir une dureté équivalente à celle du chromage dur avec ce type de revêtements.

De voor de geoptimaliseerde afzetting bereikte hardheid is van de orde van 1000 +/- 50 hv₅₀ in vergelijking met 600 à 800 vóór de warmtebehandeling, rekening houdend met het feit dat de verwachte waarde voor hardverchroming van de orde van 1050 +/- 50 hv₅₀ is en dat de hardheid de eigenschap is waarop de meeste gebruikers het meest aandringen. Het is dus mogelijk met dit type bekleding een hardheid te verkrijgen die gelijkwaardig is aan die van hardverchroming.

La caractérisation des revêtements optimisés a été poursuivie par des test de résistance à la corrosion, des mesures du module d'Young et des essais d'usure. Les essais d'usure pion-bloc ont été réalisés sous une charge de 2 N, à une vitesse de 10cm/s, sur une distance totale de 1000m. le pion était une bille d'alumine d'un diamètre de 6mm. L'évolution du coefficient de friction au cours du test est présentée à la figure 5, pour le chromage hexavalent et le revêtement nickel-tungstène optimisé. Il n'y a pas de différence majeure, ni en termes de valeur ni en termes d'évolution. La valeur moyenne mesurée du coefficient de friction dans ces conditions (0.36) est même légèrement inférieure à la valeur mesurée sur le chrome dur dans les mêmes conditions (0.41). La résistance à l'usure des revêtements de nickel-tungstène optimisés s'est avérée excellente : la zone usée du revêtement, présentée en figure 3b, ne laisse apparaître que de minimes signes d'usure et il n'a pas été possible de quantifier la perte de matière suite à cet essai.

De karakterisering van de geoptimaliseerde coatings werd voortgezet met corrosiebestendigheidstests, Young's modulus-metingen en slijtagetests. De pion-blok

slijtagetests werden uitgevoerd onder een belasting van 2 N, bij een snelheid van 10 cm/s, over een totale afstand van 1000 m. De pion was een aluminiumoxide kogel met een diameter van 6 mm. De ontwikkeling van de wrijvingscoëfficiënt tijdens de test wordt getoond in figuur 5, voor de zeswaardig verchroomde en de geoptimaliseerde nikkel-wolfraamcoating. Er is geen groot verschil, noch in waarde, noch in evolutie. De gemiddelde gemeten waarde van de wrijvingscoëfficiënt onder deze omstandigheden (0,36) is zelfs iets lager dan de waarde gemeten op hardchroom onder dezelfde omstandigheden (0,41). De slijtvastheid van de geoptimaliseerde nikkel-wolfraam coatings bleek uitstekend te zijn: het versleten gedeelte van de coating, getoond in figuur 3b, vertoont slechts minimale tekenen van slijtage en het was niet mogelijk het materiaalverlies van deze test te kwantificeren.

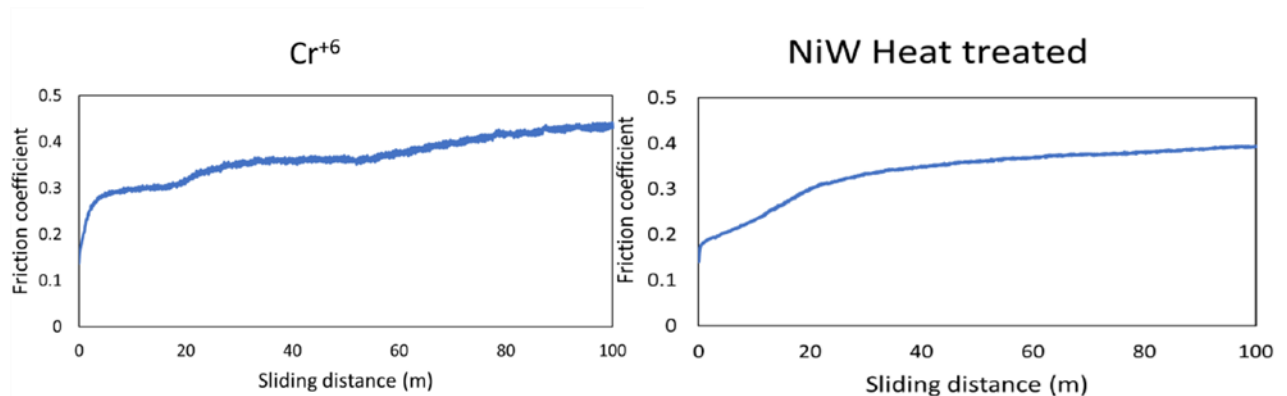


Figure 5: évolution du coefficient de friction en cours d'essai d'usure. gauche: revêtement de chrome dur. droite: revêtement de nickel-tungstène optimisé et traité thermiquement.

Des essais de polarisation potentiodynamique ont été réalisés pour évaluer la résistance à la corrosion et le dépôt Ni-W réalisé avec une densité de courant de 5 A/dm² et traité thermiquement à 500°C, bien qu'il ne présente pas les meilleures valeurs de courant de corrosion (elles sont obtenues après un traitement à très haute température, voir figure 6), présente des valeurs très proches de celles-ci. Ces essais ont été confirmés par des essais en brouillard salin lors desquels la résistance des revêtements de nickel-tungstène a largement dépassé celle du chromage dur hexavalent. Il constitue donc un excellent compromis entre résistance mécanique et tenue à la corrosion

Er werden potentiodynamische polarisatietests uitgevoerd om de corrosiebestendigheid te beoordelen en de Ni-W afzetting gemaakt met een stroomdichtheid van 5 A/dm² en een warmtebehandeling bij 500°C, vertoonde weliswaar niet de beste corrosiestroomwaarden (deze worden verkregen na een behandeling bij zeer hoge temperatuur, zie figuur 6), maar wel waarden die zeer dicht bij deze waarden lagen. Deze tests werden bevestigd door zoutsproeitests waarbij de sterkte van de nikkel-wolfraam coatings die van de zeswaardige hardchroombeplating ver overtrof. Het is derhalve een uitstekend compromis tussen mechanische sterkte en corrosiebestendigheid.

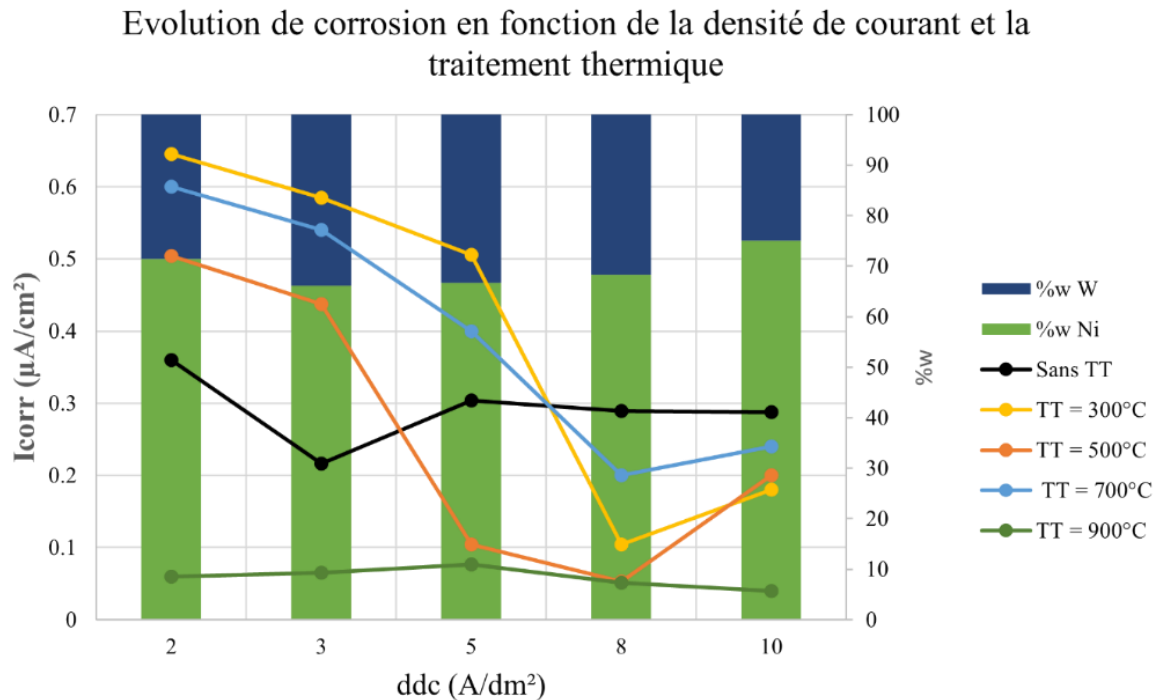


Figure 6 composition et courant de corrosion de revêtements nickel-tungstène déposés avec une densité de courant de 2 à 10 A/dm², avec et sans traitements thermiques.

Revêtements chimiques de nickel-bore Chemische coatings van nikkel-boor

Les dépôts chimiques de nickel-bore sont obtenus, comme les dépôts électrolytiques de nickel ou de chrome, par réduction de sels métalliques en phase aqueuse. Toutefois, à la différence des technologies électrolytiques, ces revêtements utilisent un réactif chimique (le borohydrure de sodium dans le cas qui nous préoccupe), plutôt qu'une source externe de courant électrique, pour réduire ces sels. Les revêtements de nickel-bore chimique sont très peu utilisés industriellement en Europe car, jusqu'à une époque très récente, les bains permettant de les produire contenaient de faibles quantités de sels de métaux lourds toxiques (plomb, thallium, ...) dont la présence permet de stabiliser la vitesse de réaction et de garantir le bon fonctionnement du procédé. Des recherches récentes ont permis le développement de plusieurs solutions de dépôt exemptes ces sels de métaux lourds [2–5] Les travaux menés dans le cadre du projet ALT CTRL TRANS s'appuient sur une de ces compositions, qui ne contient aucun stabilisant.

Chemische nikkel-boron coatings worden, net als elektrolytische nikkel- of chroomcoatings, verkregen door reductie van metaalzouten in de waterfase. In tegenstelling tot elektrolytische technologieën wordt bij elektroless nikkel-boron coatings echter gebruik gemaakt van een chemisch reagens (in dit geval natriumborohydride) en niet van een externe bron van

elektrische stroom om de zouten te reduceren. Elektroless nikkel-boron coatings worden in Europa niet op grote schaal industrieel gebruikt omdat, tot voor kort, de baden die voor de productie ervan worden gebruikt kleine hoeveelheden toxische zouten van zware metalen bevatten (lood, thallium, enz.), waarvan de aanwezigheid de reactiesnelheid stabiliseert en de goede werking van het proces waarborgt. Recent onderzoek heeft geleid tot de ontwikkeling van verschillende depositieoplossingen die vrij zijn van deze zware metaalzouten [2-5]. De werkzaamheden in het kader van het ALT CTRL TRANS-project zijn gebaseerd op een van deze samenstellingen, die geen stabilisator bevat.

Le bain de dépôt sur lequel le projet est basé ne contient que des sels de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 24 g/L), un agent complexant destiné à augmenter la solubilité de ces sels dans l'eau ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (éthylène diamine), 120 ml/L), un ajusteur de pH (NaOH), et un agent réducteur (NaBH_4 , 0.4 g/L). Ce bain permet d'obtenir une vitesse de dépôt de $15\mu\text{m/h}$, similaire à la vitesse des bains standards, mais les dépôts formés sont de composition légèrement différente : la teneur en bore de ces dépôts est de 4% en masse, contre 5.5 à 6 % pour les dépôts traditionnels issus de bains contenant du plomb[6].

Het depositiebad waarop het project is gebaseerd bevat uitsluitend nikkelzouten ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 24 g/L), een complexvormer om de oplosbaarheid van deze zouten in water te verhogen ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (ethyleendiamine), 120 ml/L), een pH-regelaar (NaOH) en een reductiemiddel (NaBH_4 , 0,4 g/L). Met dit bad kan een afzettingssnelheid van $15\mu\text{m/u}$ worden verkregen, vergelijkbaar met de snelheid van standaardbaden, maar de gevormde afzettingen hebben een iets andere samenstelling: het boorgehalte van deze afzettingen is 4% in massa, vergeleken met 5,5 tot 6% voor traditionele afzettingen uit baden die lood bevatten[6].

Les dépôts formés dans les bains exempts de métaux lourds toxiques présentent une surface lisse, contrairement aux revêtements nickel-bore usuels, qui présentent une morphologie en chou-fleur (voir figure 7a). De plus, ils ne présentent pas la morphologie colonnaire habituellement observée en coupe sur ce genre de dépôts (figure 7b), ce qui est propice à la résistance à la corrosion.

De afzettingen gevormd in de baden zonder giftige zware metalen hebben een glad oppervlak, in tegenstelling tot de gebruikelijke nikkel-boron afzettingen, die een bloemkoolachtige morfologie hebben (zie figuur 7a). Bovendien vertonen zij niet de zuilvormige morfologie die gewoonlijk in dwarsdoorsnede van dergelijke afzettingen wordt waargenomen (figuur 7b), hetgeen bevorderlijk is voor de corrosiebestendigheid.

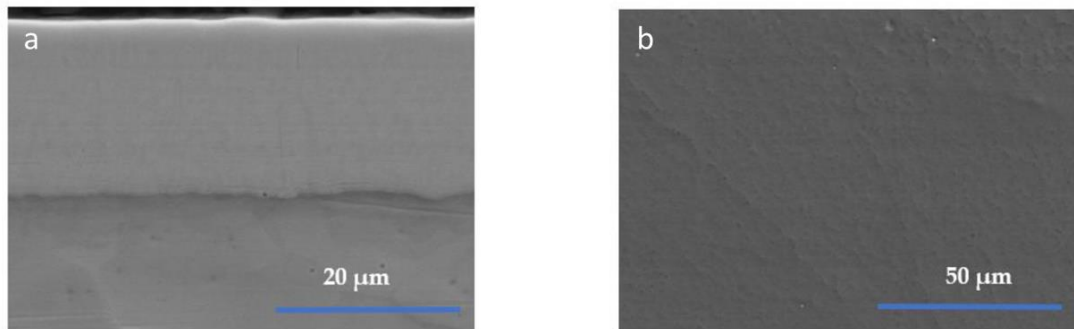


Figure 7: observation en microscopie électronique à balayage de revêtements chimique de nickel-bore exempts de métaux lourds toxiques. a) vue en coupe. b) vue en surface.

Ces dépôts présentent, à l'état brut, une dureté de l'ordre de 930 hv_{50} qui, bien qu'elle soit très proche de la dureté des revêtements de chrome dur hexavalent, n'atteint pas tout à fait cette valeur. Toutefois, comme tous les revêtements de nickel-bore chimique, il est possible d'en améliorer la dureté grâce à des traitements thermiques. L'influence de ces traitements est présentée en figure 8. La température de 300°C, immédiatement supérieure à la température de cristallisation de ces revêtements (284°C) [7], permet de maximiser cette dureté, en particulier pour une durée de traitement de 4h. La dureté résultante est de l'ordre de 1280 hv_{50} soit supérieure à la dureté des revêtements de chrome dur hexavalent.

Deze afzettingen hebben een ruwe hardheid van ongeveer 930 hv_{50} , die weliswaar zeer dicht bij de hardheid van zeswaardig hardchroomlagen ligt, maar deze waarde niet helemaal bereikt. Zoals bij alle elektroless nikkel-borium coatings is het echter mogelijk de hardheid te verbeteren door warmtebehandeling. De invloed van deze behandelingen wordt getoond in figuur 8. De temperatuur van 300°C, onmiddellijk boven de kristallisatietemperatuur van deze coatings (284°C) [7], maximaliseert deze hardheid, met name bij een behandelingstijd van 4 uur. De resulterende hardheid is van de orde van 1280 hv_{50} , hetgeen hoger is dan de hardheid van zeswaardig hardchroom coatings.

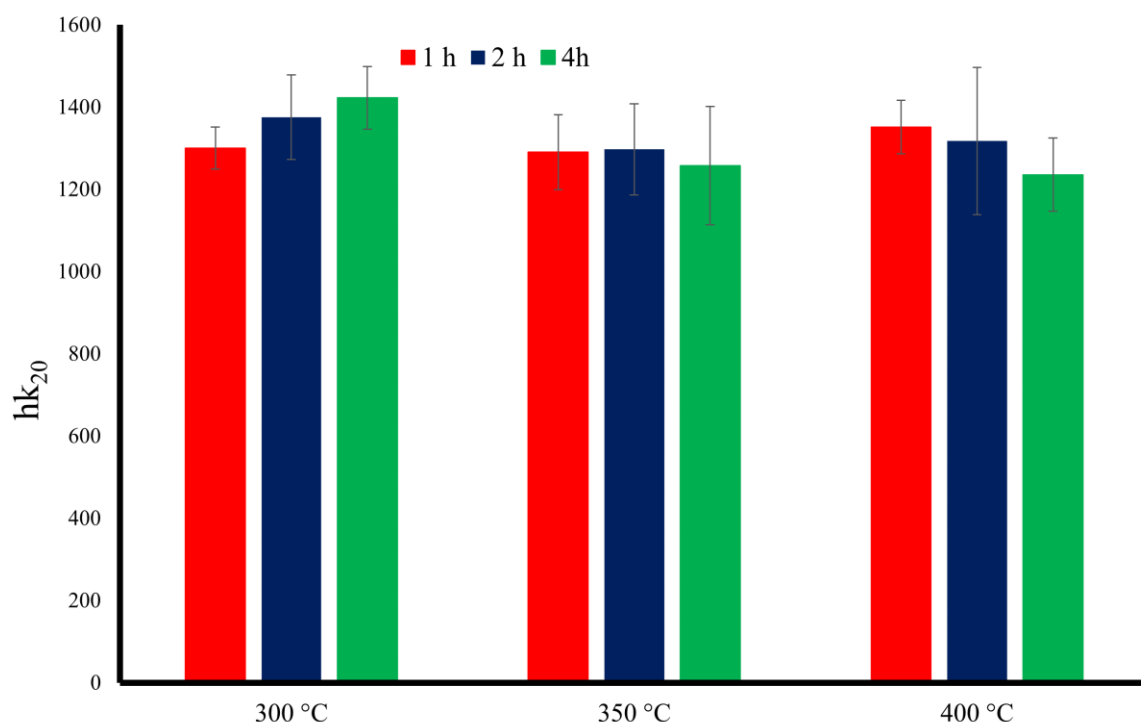


Figure 8: influence des températures et durées de traitement thermique sur la dureté de revêtements de nickel-bore à % en masse de bore.

Comme dans le cas des revêtements de nickel-tungstène, les revêtements optimisés ont été entièrement caractérisés. Leur coefficient de friction est de l'ordre de 0.52, soit plus élevé que celui des dépôts de chrome dur hexavalent. Par contre, ils présentent une bien meilleure résistance à la corrosion, bien que celle-ci soit affectée par le traitement thermique : les dépôts non traités ne présentent aucun signes de corrosion après une exposition de 10 jours en brouillard salin neutre, tandis que les dépôts traités présentent des traces de corrosion sur environs 10% de la surface de l'échantillon, ce qui est toutefois nettement moindre que ce qui est observé sur les dépôts de chrome dur.

Evenals bij de nikkel-wolfraam afzettingen zijn de geoptimaliseerde afzettingen volledig gekarakteriseerd. Hun wrijvingscoëfficiënt is van de orde van 0,52, hetgeen hoger is dan die van de harde afzettingen van zeswaardig chroom. De onbehandelde afzettingen vertonen geen tekenen van corrosie na 10 dagen blootstelling aan een neutrale zoutnevel, terwijl de behandelde afzettingen sporen van corrosie vertonen op ongeveer 10% van het monsteroppervlak, hetgeen echter veel minder is dan bij de harde chroomafzettingen.

Les revêtements de nickel-bore développés dans le cadre de cette étude fournissent donc également une alternative intéressante aux revêtements de chrome dur hexavalents.

De in deze studie ontwikkelde nikkel-boron coatings vormen daarom ook een interessant alternatief voor zeswaardig hardchromium coatings.

Conclusions Conclusies

Les deux technologies en voie humide mises en œuvre dans le cadre du projet ALT CTRL TRANS en vue du remplacement du chromage dur présentent des caractéristiques assez différentes en termes de mise en œuvre, qui sont décrites dans le tableau 1, mais peuvent toutes deux être implémentées dans des installations similaires au chromage dur, ce qui permet d'envisager un retrofit d'installations existante.

De twee in het ALT CTRL TRANS-project toegepaste natte technologieën voor de vervanging van hardverchroming hebben zeer verschillende uitvoeringskenmerken, die worden beschreven in tabel 1, maar beide kunnen worden toegepast in installaties die vergelijkbaar zijn met die voor hardverchroming, waardoor de aanpassing van bestaande installaties kan worden overwogen.

Tableau 1: comparaison des caractéristiques techniques des deux technologies étudiées

Technique	Revêtements chimique (NiB)	Galvanoplastie (alliages Ni-W)
Avantages	Ne nécessite pas d'alimentation électrique	Procédé similaire au chromage dur hexavalent
	Possibilité de revêtir des substrats non conducteurs	Moins onéreux que les revêtements chimiques
	Revêtement uniforme, même sur des substrats complexes	Mise en œuvre simple

Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis des avancées importantes, d'une part dans le développement de technologies de revêtements de nickel-bore sans plomb et de revêtements de nickel-tungstène et dans l'étude des traitements thermiques appliqués à ces revêtements, mais également, en ce qui concerne la technologie PTA, dans l'étude de revêtements de chrome métallique par cette technologie, ce qui permet de ne pas modifier la nature chimique de la surface des pièces par rapport au chromage dur hexavalent. Les propriétés principales des dépôts développés sont comparées à celles du chromage dur dans le

tableau 2. Les revêtements de nickel-bore et les revêtements de nickel-tungstène traités thermiquement présentent des duretés qui atteignent le niveau recherché et tous les revêtements développés présentent de meilleures valeurs de potentiel de corrosion. Ils constituent donc des alternatives crédibles au chromage, pour autant qu'une industrialisation de ces dépôts soit réalisée, puisqu'ils ne sont actuellement disponibles qu'à l'échelle laboratoire et pilote.

De in dit project uitgevoerde werkzaamheden hebben geleid tot aanzienlijke vooruitgang bij de ontwikkeling van loodvrije nikkel-borium- en nikkel-wolfraambekledingstechnologieën en bij de bestudering van de op deze bekledingen toegepaste warmtebehandelingen, maar ook, in het geval van de PTA-technologie, bij de bestudering van chroommetaalbekledingen met behulp van deze technologie, waarbij de chemische aard van het oppervlak van de onderdelen ongewijzigd blijft in vergelijking met zeswaardig hardverchromen. De belangrijkste eigenschappen van de ontwikkelde afzettingen worden in tabel 2 vergeleken met die van hardverchroming. De nikkel-boron coatings en de warmtebehandelde nikkel-wolfraam coatings hebben hardheden die het gewenste niveau bereiken en alle ontwikkelde coatings hebben betere waarden voor het corrosiepotentieel. Het zijn derhalve geloofwaardige alternatieven voor verchroming, mits een industrialisatie van deze coatings wordt gerealiseerd, aangezien zij momenteel alleen op laboratorium- en proefschaal beschikbaar zijn.

Tableau 2: comparaison des propriétés des revêtements développés et des revêtements de chrome dur hexavalent.

Propriétés Revêtement	Epaisseur (μm)	Rugosité moyenne (μm)	Structure	Dureté en surface (HV_{50})	Module d'Young (GPa)	Potentiel de corrosion (mV)
Chrome dur	50	1.2	amorphe	1050	242 $\pm$ 13	-600
Nickel-bore (sans traitement thermique)	15	0.28	amorphe	933 $\pm$ 62	201 $\pm$ 10	-385
Nickel-bore (avec traitement thermique)	15	0.28	Cristallin	1277 $\pm$ 181	277 $\pm$ 44	-312
Nickel tungstène	50		Nanocristallin	600 to 800	210 $\pm$ 35	-245

(sans traitement thermique)						
Nickel tungstène (avec traitement thermique)	50		Nanocristallin	1000	213 ± 38	

Références Referenties

- [1] N. Eliaz, E. Gileadi, Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals, *Modern Aspects of Electrochemistry*. (2008) 191–301. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4.
- [2] L. Bonin, Replacement of lead stabilizer in electroless NiB baths: New composition of green baths with properties characterization., *UMONS*, 2018.
- [3] L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois, The tin stabilization effect on the microstructure, corrosion and wear resistance of electroless NiB coatings, *Surf Coat Technol.* 357 (2019) 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.011>.
- [4] L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois, Replacement of Lead stabilizer in electroless Nickel-Boron baths: Synthesis and characterization of coatings from bismuth stabilized bath, *Sustainable Materials and Technologies*. 23 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00130>.
- [5] L. Bonin, C.C.C. Castro, V. Vitry, A.-L.L. Hantson, F. Delaunois, Optimization of electroless NiB deposition without stabilizer, based on surface roughness and plating rate., *J Alloys Compd.* 767 (2018) 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.330>.
- [6] M. Yunacti, A. Mégret, M.H. Staia, A. Montagne, V. Vitry, Characterization of Electroless Nickel–Boron Deposit from Optimized Stabilizer-Free Bath, *Coatings* 2021, Vol. 11, Page 576. 11 (2021) 576. <https://doi.org/10.3390/COATINGS11050576>.
- [7] V. Vitry, M. Yunacti, A. Mégret, H.A. Khalid, M.H. Staia, A. Montagne, Selection of New Heat Treatment Conditions for Novel Electroless Nickel-Boron Deposits and Characterization of Heat-Treated Coatings, *Coatings* 2023, Vol. 13, Page 1. 13 (2022) 1. <https://doi.org/10.3390/COATINGS13010001>.

Dépôt de chrome pur par PTA Afzetting van zuiver chroom door PTA

Utilisée dans de nombreuses applications, la technique du chromage dur permet de réaliser, à des coûts raisonnables, des revêtements qui résistent à l'usure et à la corrosion. La technologie Plasma à Arc Transféré (PTA) permet également de reconstituer une pièce usée, ou de conférer localement, à des pièces neuves, une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion que celle du corps de la pièce. C'est une technique de rechargement par projection thermique issue des procédés de soudage. En comparaison aux technologies de soudage

GMAW, MIG, TIG utilisant des fils fourrés, la technologie PTA utilise des matériaux 30 à 50% moins cher pour le même ratio puissance/ taux de soudage. Le revêtement à l'arc transféré par plasma offre également une meilleure efficacité et des coûts inférieurs à ceux d'autres techniques de revêtement à haute énergie telles que le revêtement au laser et au faisceau d'électrons.

Hardverchromen, dat in vele toepassingen wordt gebruikt, is een kosteneffectieve manier om coatings te produceren die bestand zijn tegen slijtage en corrosie. Transferred Arc Plasma (TAP) technologie kan ook worden gebruikt om een versleten onderdeel te herstellen of om nieuwe onderdelen een betere weerstand tegen slijtage en corrosie te geven dan het lichaam van het onderdeel. Het is een van lasprocessen afgeleide thermische sproeitechniek. In vergelijking met GMAW-, MIG- en TIG-lastechologieën waarbij gevulde draden worden gebruikt, maakt de PTA-technologie gebruik van materialen die 30-50% goedkoper zijn voor dezelfde verhouding vermogen/las. Plasma transfer arc coating biedt ook een beter rendement en lagere kosten dan andere hoge energie coating technieken zoals laser en elektronenbundel coating.

Suivant les applications et les propriétés recherchées, les matériaux existants déposés par PTA sont une alternative au chromage dur. En effet, les dépôts de stellite sont bien connus au CRITT Matériaux Innovation. Ce sont des alliages à base cobalt, présentant une dureté et une ténacité exceptionnelle et sont généralement très résistants à la corrosion. Ils sont utilisés notamment pour revêtir les soupapes de moteur automobile en acier. (1)

Remplacer le chrome électrolytique par un dépôt de chrome pur par PTA est apparu comme solution.

Afhankelijk van de toepassingen en de vereiste eigenschappen zijn de bestaande materialen die door PTA worden afgezet een alternatief voor hardverchroming. Bij CRITT Matériaux Innovation zijn stellietafzettingen inderdaad goed bekend. Dit zijn legeringen op basis van kobalt met een uitzonderlijke hardheid en taaiheid en over het algemeen zeer goed bestand tegen corrosie. Ze worden met name gebruikt om stalen kleppen van automotoren te coaten. (1)

De vervanging van elektrolytisch chroom door depositie van zuiver chroom door PTA is een oplossing gebleken.

D'autres techniques, notamment le plasma spray, le laser 3D coating et le cold spray permettent le dépôt de poudre de chrome. En effet, dans l'industrie du nucléaire, des gaines de combustibles en Zircaloy sont recouvertes par ces techniques d'un matériau antioxydant, le chrome. (2) (3) (4). Il n'apparaît pas d'études ou d'applications claires dans la littérature combinant le procédé PTA et le matériau chrome. Le côté innovant apparaît alors avec la combinaison des deux.

Met andere technieken, zoals plasmaspray, 3D-lasercoating en koudspray, kan chroompoeder worden afgezet. In de nucleaire industrie wordt de brandstofbekleding van Zircaloy met behulp van deze technieken gecoat met een antioxidant, namelijk chroom. (2) (3) (4). In de literatuur zijn geen duidelijke studies of toepassingen te vinden waarin het PTA-proces en het chroommateriaal worden gecombineerd. De innovatieve kant van de combinatie van de twee is dus duidelijk.

Cette solution de remplacement s'est concrétisée lors de la rencontre avec la société DCX Chrome lors de l'événement de lancement du projet du 26 novembre 2019. Fortement intéressée par le projet, celle-ci nous a fourni gracieusement de la poudre de chrome pour tester la faisabilité. Les premiers essais de revêtement n'ont pas pu aboutir car la poudre étant obtenue par broyage, les particules non sphériques ont endommagé le matériel du PTA. Après discussion avec l'entreprise, cette dernière a modifié la poudre pour la rendre plus arrondie. Ainsi, des premiers dépôts de chrome ont été créés (sur un substrat à faible taux de carbone pour éviter les fissurations), après de nombreux essais pour trouver les bons paramètres. Ils ont été comparés au dépôt de stellite, référence « process » et au dépôt de chrome électrolytique, référence « produit ».

Deze alternatieve oplossing kwam tot stand toen we DCX Chrome ontmoetten tijdens het lanceringsfeest van het project op 26 november 2019. Het bedrijf was zeer geïnteresseerd in het project en stelde ons vriendelijk chroompoeder ter beschikking om de haalbaarheid te testen. Eerste coatingtests waren niet succesvol omdat het poeder was verkregen door malen en de niet-sferische deeltjes het PTA-materiaal beschadigden. Na overleg met het bedrijf werd het poeder aangepast om het ronder te maken. Zo ontstonden de eerste chroomafzettingen (op een substraat met laag koolstofgehalte om scheurvorming te voorkomen), na vele proeven om de juiste parameters te vinden. Deze werden vergeleken

met de stellietafzetting, de "proces"-referentie, en de elektrolytische chroomafzetting, de "product"-referentie.

Les dépôts de chrome A et B obtenus par PTA sont lisses et fondus (tableau 3). Ils sont plus épais et moins homogènes (chrome A : 3 à 3.6 mm ; chrome B : 3.6 à 4.4 mm) que le dépôt de stellite (1.6 à 2.2 mm) (tableau 4). Le chrome dur n'est pas obtenu par cette technique mais par dépôt électrolytique, il présente donc une épaisseur bien en-deçà (0.13 à 0.15 mm) (tableau 4). L'examen micrographique permet de visualiser la microstructure des dépôts. Les dépôts par PTA (stellite et chromes) présentent une microstructure dendritique alors que le chrome dur possède une structure micro-fissurée. Les duretés moyennes des dépôts ont été mesurées. Les dépôts de chrome sont plus durs (chrome A : 392 HV ; chrome B : 325 HV) que le dépôt de stellite (308 HV) mais moins dur que le chrome dur (1108 HV). Les facteurs influençant la dureté sont la microstructure, le taux de porosité et le taux de dilution.

De door PTA verkregen afzettingen van chroom A en B zijn glad en versmolten (tabel 3). Zij zijn dikker en minder homogeen (chroom A: 3 tot 3,6 mm; chroom B: 3,6 tot 4,4 mm) dan de stellietafzetting (1,6 tot 2,2 mm) (tabel 4). Hard chroom wordt niet met deze techniek maar door galvanisatie verkregen en is daarom veel dunner (0,13 tot 0,15 mm) (tabel 4). Micrografisch onderzoek maakt het mogelijk de microstructuur van de afzettingen zichtbaar te maken. De PTA-afzettingen (stelliet en chroom) hebben een dendritische microstructuur, terwijl het harde chroom een microgebarsten structuur heeft. De gemiddelde hardheden van de afzettingen werden gemeten. De chroomafzettingen zijn harder (chroom A: 392 HV; chroom B: 325 HV) dan de stellietafzetting (308 HV), maar minder hard dan het harde chroom (1108 HV). De factoren die de hardheid beïnvloeden zijn de microstructuur, de porositeitsgraad en de verdunningsgraad.

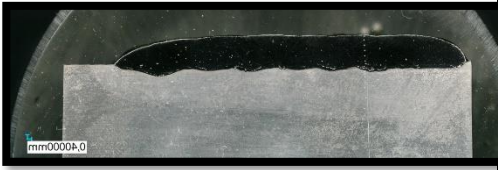
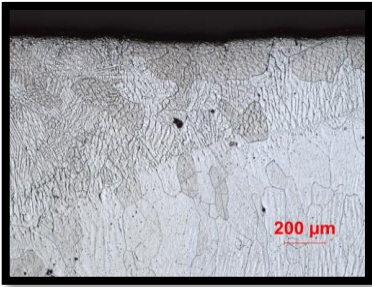
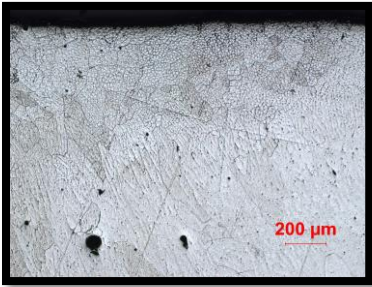
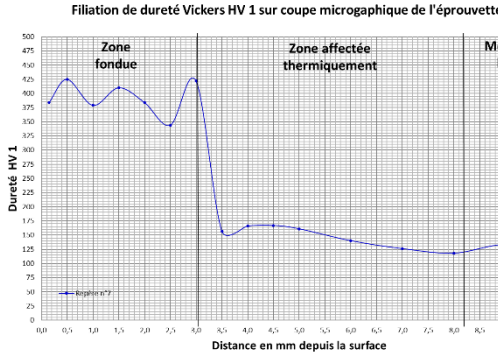
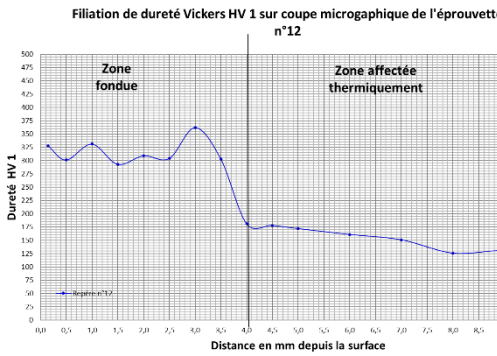
	Chrome A	Chrome B
Dépôts		
Coupes micrographiques		
Epaisseur dépôt (mm)	3-3,6	3,6-4,4
Microstructure		
Filiation de dureté (HV 1)	Filiation de dureté Vickers HV 1 sur coupe micrographique de l'éprouvette 	Filiation de dureté Vickers HV 1 sur coupe micrographique de l'éprouvette n°12 
Dureté du dépôt en moyenne (HV)	392	325

Tableau 3 : Caractérisation du chrome A (à gauche) et du chrome B (à droite), du haut vers le bas : photos, coupes micrographiques, épaisseur du dépôt, microstructure, filiation de dureté du dépôt et dureté moyenne.

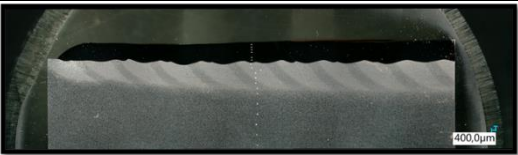
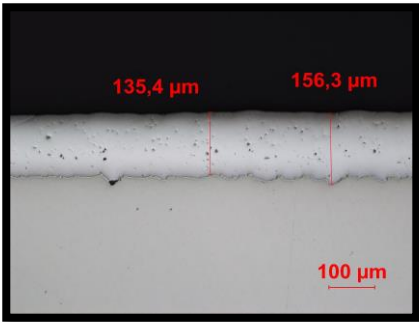
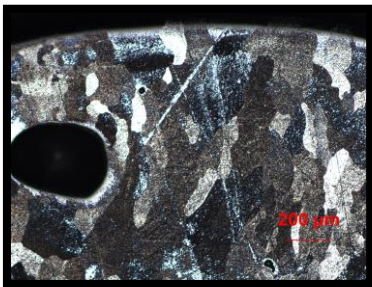
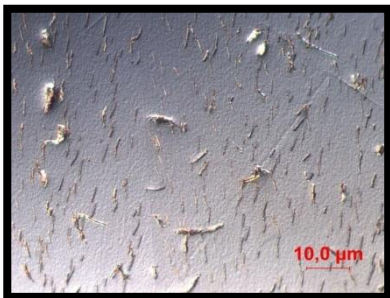
	Stellite	Chrome dur
Dépôts		
Coupes micrographiques		
Epaisseur dépôt (mm)	1,6-2,2	0,13-0,15
Microstructure		
Dureté du dépôt en moyenne (HV)	308	1108

Tableau 4 : Caractérisation de la stellite (à gauche) et du chrome dur (à droite), du haut vers le bas : photos, coupes micrographiques, épaisseur du dépôt, microstructure et dureté moyenne du dépôt.

Afin d'améliorer la dureté des premiers dépôts de chrome A et B, présentant une taille de « 7 cordons », La taille choisie pour les futurs revêtements de chrome fut celle de notre référence process (stellite), c'est-à-dire un carré de 48x48 mm, soit 12 cordons. Parmi la trentaine de revêtement de chrome créé en taille « 12 cordons », 4 dépôts ont fait l'objet de caractérisations (échantillons 1 ; 5 ; 7 et 20). Ils présentent tous un taux de fer très élevé, supérieur à ceux des dépôts de chrome « 7 cordons » (figure 9). Ce qui expliquerait les duretés plus faibles. Le meilleur dépôt « 12 cordons » créé en termes de dureté est l'échantillon 1,

avec une dureté de 310 HV. Il est également l'échantillon qui présente la meilleure résistance à l'usure (figure 10). Adapter les paramètres à chaque taille d'échantillon est donc essentiel.

Om de hardheid van de eerste chroomafzettingen A en B, met een grootte van "7 bolletjes", te verbeteren, werd voor de toekomstige chroomafzettingen de grootte van onze procesreferentie (stelliet) gekozen, d.w.z. een vierkant van 48x48 mm, d.w.z. 12 bolletjes. Van de ongeveer dertig chroomcoatings die in de "12-strengs" maat zijn gemaakt, zijn 4 afzettingen gekarakteriseerd (monsters 1, 5, 7 en 20). Zij hebben alle een zeer hoog ijzergehalte, hoger dan dat van de "7-strengs" chroomafzettingen (figuur 9). Dit zou de lagere hardheden verklaren. De beste "12-strengs" afzetting qua hardheid is monster 1, met een hardheid van 310 HV. Het is ook het monster met de beste slijtvastheid (figuur 10). Het aanpassen van de parameters aan elke monstergrootte is dus essentieel.

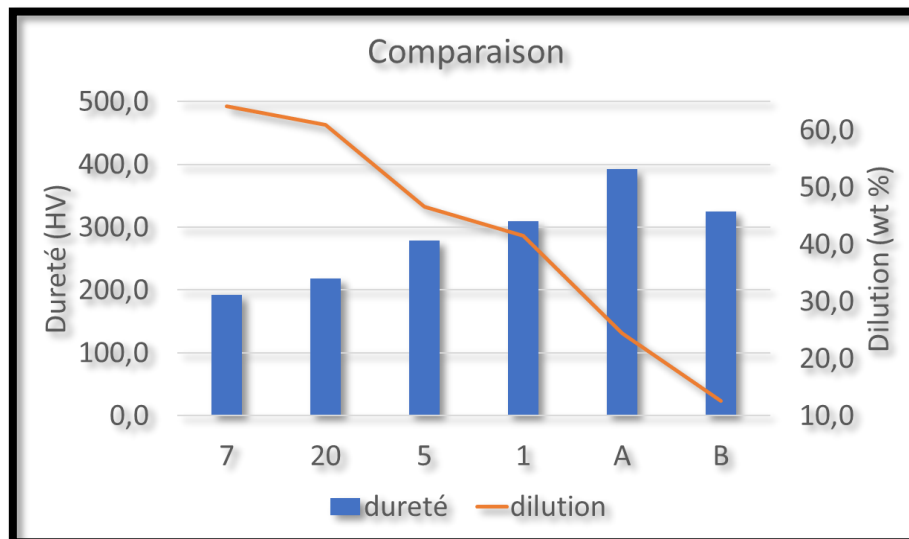


Figure 9 : Comparaison de la dureté et du taux de dilution des échantillons de chrome.

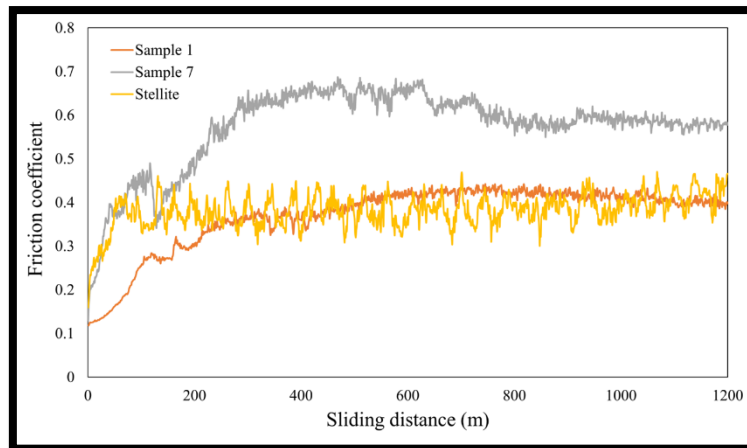


Figure 10 : Coefficient de Frottement (COF) des échantillons 1, 7 et stellite.

Pour conclure, sur la totalité des dépôts de chrome, le meilleur échantillon produit reste le chrome A (taille « 7 cordons »), présentant une dureté de 392 HV (figure 9), supérieure à celle de la stellite (308 HV). Des essais en tribocorrosion sont en cours sur cet échantillon afin de déterminer sa résistance à l'usure et à la corrosion.

Concluderend kan worden gesteld dat van alle chroomafzettingen het best geproduceerde monster chroom A was ("7-string" formaat), met een hardheid van 392 HV (figuur 9), hoger dan die van stelliet (308 HV). Op dit monster worden tribocorrosietests uitgevoerd om de slijtage- en corrosiebestendigheid ervan te bepalen.

La technologie Plasma à Arc Transféré (PTA) est donc une solution de remplacement au chromage dur. En effet, le projet ALT CTRL TRANS a prouvé la faisabilité de créer des revêtements à base de poudre de chrome pur par PTA avec de bonnes propriétés mécaniques. Les perspectives sont d'accroître la dureté des dépôts existants, tout en préservant la qualité du dépôt, afin de se rapprocher au mieux de la dureté du chrome dur. Les pistes d'améliorations sont les suivantes : la qualité de la poudre (géométrie, pureté, granulométrie), les paramètres de la technologie PTA (intensité, vitesse, débit de poudre), et les post traitements (maintien au chaud de la pièce avec de la vermiculite).

Plasma Transfer Arc (PTA) technologie is daarom een alternatief voor hardverchromen. Het ALT CTRL TRANS-project heeft inderdaad bewezen dat het haalbaar is om door middel van PTA zuivere chroompoederlagen met goede mechanische eigenschappen te maken. De vooruitzichten zijn om de hardheid van bestaande afzettingen te verhogen, met behoud van de kwaliteit van de afzetting, om de hardheid van hardchroom zo dicht mogelijk te benaderen.

De mogelijkheden voor verbetering zijn: de kwaliteit van het poeder (geometrie, zuiverheid, granulometrie), de parameters van de PTA-technologie (intensiteit, snelheid, poederstroom) en de nabehandelingen (het warm houden van het onderdeel met vermiculiet).

Références

1. *Optimization of process parameters for deposition of Stellite on X45CrSi93 steel by plasma transferred arc technique.* **R. Ravi Bharath, R. Ramanathan, B. Sundararajan, P. Bala Srinivasan.** 2008, Materials & Design, pp. 1725-1731.
2. *Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating.* **Hyun-Gil Kim, Il-Hyun Kim, Yang-Il Jung, Dong-Jun Park, Jeong-Yong Park, Yang-Hyun Koo.** 2015, Journal of Nuclear Materials, pp. 531-539.
3. *Oxidation properties and microstructure of a chromium coating on zircaloy-4 fuel cladding material applied by atmospheric plasma spraying.* **Qing Li, Yu Wang, Peinan Du, Peng Song, Ruiqian Zhang, Zhenhua Li, Jiansheng Lu.** 2022, Journal of Nuclear Materials.
4. *Mechanical and chemical properties of PVD and cold spray Cr-coatings on Zircaloy-4.* **Rajnikant V. Umretiya, Barret Elward, Donghwi Lee, Mark Anderson, Raul B. Rebak, Jessika V. Rojas.** 2020, Journal of Nuclear Materials.