

RESUME : du 24 au 27 mai 2004 : Quatrième Conférence Internationale sur le Chromage "Osons le Chrome", à Saint Etienne

Ce colloque a eu lieu, comme les précédents, à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, avec une organisation conjointe par le Cercle d'Etudes des Métaux (CEM), le Syndicat National des Entreprises de Revêtements et de Traitements de Surface (SATS) et l'American Electroplaters and Surface Finishers Society (AESF). Il a profité de l'appui du SITS, de l'Agence Rhône Alpes pour la Maîtrise des Matériaux et d'un certain nombre d'organismes et associations de traitements de surface étrangers : allemand, belge, espagnol, italien, japonais, ainsi que de l'aide de revues telles que Galvano-Organico ou Plating and Surface Finishing.



Ce quatrième colloque sur le chrome s'est ouvert aux revêtements de nickel, qu'ils soient électrolytiques ou chimiques, en hommage au centenaire de la disparition de Jules GARNIER, découvreur du nickel (Garniélite), stéphanois d'origine et ancien élève de l'ENSMSE. Il a rassemblé 160 participants, dont plus de la moitié d'étrangers (88) avec une forte participation des pays européens (Allemagne, Grande Bretagne, Espagne, Italie, Portugal), treize japonais, huit représentants d'Amérique du nord, trois représentants de l'ensemble Brésil Argentine et deux Africains du Sud.

La première journée a été consacrée à l'état du marché et aux problèmes posés par la réglementation. Les revêtements électrolytiques de chrome intéressent de nombreux domaines de l'industrie, comme l'automobile, l'aéronautique, la fabrication du papier, la pharmacie et l'alimentation ; il s'agit d'un marché au niveau européen de 600 millions d'euros fortement marqué par l'évolution des critères de sévérité de la législation européenne (interdiction définitive des éléments Cd et Pb en 2010, décision récente de requalifier le trioxyde de chrome de T en T+ avec interdiction de présence de Cr6 sur les pièces en contact avec le public..) avec des incidences non négligeables sur des marchés comme celui de l'aéronautique. La réglementation est dans l'ensemble un peu moins sévère aux Etats Unis et au Canada, mais elle est susceptible d'évoluer à partir de 2006 (ex : 0,2mg/m³ Cr6 actuellement dans l'air au Canada ramené à 0,06mg/m³ à partir de 2006).

Il existe actuellement un certain nombre de substituts, comme les dépôts chimiques, avec ou sans renforts de particules, les dépôts électrolytiques d'alliages de nickel, l'utilisation du chrome trivalent, la projection à chaud par technique HVOF (projection à haute vélocité) et les dépôts par voie sèche (PVD/CVD multicouches). La technique HVOF en particulier est en train de se développer aux Etats Unis dans le domaine de l'aéronautique avec des dépôts d'alliages de molybdène (Triballoy 400), ou de cermets WC-Co et Cr3C2-Ni-Cr.

La deuxième journée a été consacrée au chromage, au contrôle et à l'amélioration du procédé, ainsi qu'aux procédés de substitution. L'apport de la simulation numérique est déterminant pour contrôler l'homogénéité du dépôt et les temps de déposition, notamment sur des pièces de forme complexe. La tenue des dépôts à la corrosion est fortement améliorée par un pré-traitement de la surface (polissage, dégraissage, décapage) et par un post-traitement (polissage, super finition). L'utilisation de catalyseurs organiques en complément à l'acide sulfurique provoque une amélioration sensible de l'adhésion des couches, de leur structure et de leurs propriétés mécaniques. Des formulations adaptées à basse concentration en acide chromique (200g/l) permettent d'incorporer dans les dépôts de chrome des éléments d'alliage comme le molybdène, ce qui a pour effet d'améliorer sensiblement leurs propriétés mécaniques à chaud et leur tenue à la corrosion. L'adaptation de la technique des courants pulsés a permis d'introduire dans les dépôts des contraintes résiduelles de compression, avec une incidence non négligeable sur l'amélioration des propriétés de tenue à la fatigue et à la corrosion. Il est également possible, par addition d'acide formique dans la solution, de

réaliser des dépôts de chrome amorphes, susceptibles d'atteindre 1800HV après traitement thermique, avec de très bonnes propriétés de tenue au frottement, à l'usure et à la corrosion.

Parmi les techniques de substitution en émergence, il faut signaler la projection à chaud HVOF avec de nombreux exemples dans l'industrie aéronautique et les dépôts PVD multicouches de chrome dopé à l'azote et au carbone avec des applications dans l'industrie mécanique et la plasturgie.

La troisième journée a été consacrée aux revêtements de nickel obtenus aussi bien par voie électrolytique que par voie chimique. On peut signaler dans le domaine des revêtements électrolytiques l'émergence des dépôts d'alliages de nickel et de tungstène, avec éventuellement cobalt et fer, dont les propriétés sont très proches de celles du dépôt électrolytique de chrome, après traitement thermique aux environs de 500°C. Les dépôts d'alliages Ni-W-Co-Fe sont utilisés au Japon comme revêtements de lingotières dans l'industrie sidérurgique. L'addition d'acide phosphorique et de particules de SiC de 600nm de diamètre moyen à la solution de nickelage permet d'obtenir des alliages NiP susceptibles d'être durcis par traitement thermique avec un renfort de particules d'autant plus efficace contre l'usure que la dureté de la matrice de NiP est plus importante. Il faut également signaler la réalisation de dépôts composites avec du talc qui contribue à une modification significative de leur comportement tribologique, notamment à haute température, avec des applications potentielles dans le domaine aéronautique.

Dans le domaine des revêtements chimiques, on peut signaler le développement de nouveaux procédés susceptibles de satisfaire aux nouvelles directives européennes relatives aux VHU (interdiction du plomb et du cadmium) avec des bains sans stabilisants au plomb. On peut également signaler de nouveaux développements dans les industries mécanique et aéronautique des dépôts de nickel-bore dont les propriétés de dureté, de résistance au frottement et de tenue à la fatigue sont très intéressantes.



La quatrième journée a été consacrée au chromage en chrome trivalent et à la réalisation de mousses de nickel. Les présentations réalisées dans ce domaine ont montré les problèmes posés par l'utilisation du chrome III avec l'obtention de dépôts amorphes, cependant peu résistants à la corrosion, mais dont les propriétés d'adhérence peuvent être améliorées par un traitement thermique ultérieur réalisé au dessus de 350°C et qui augmente fortement leur niveau de dureté (1800 à 2000 HV/100g). Sous l'aspect technologique, il faut signaler l'apport des techniques électrochimiques et notamment des mesures d'impédance pour l'optimisation des bains de déposition en liaison avec la nature des dépôts et le contrôle des vitesses de déposition. Il faut signaler également une communication pertinente sur l'électrodéposition de chrome noir adhérent et sans fissures à partir d'un mélange ionique à la température ambiante et contenant du chrome III. La structure des dépôts est nanocristalline grâce à l'incorporation de LiCl dans le liquide ionique, avec une dureté supérieure à 500 HV et une excellente tenue à la corrosion. Notons également le développement de multicouches par voie électrolytique en faisant varier la densité de courant de déposition avec l'exemple Cr-Co utilisant une solution aqueuse de chrome III et de sulfate de cobalt et des applications potentielles dans la micro-électronique (effet GMR).

Dans le domaine de la réalisation de mousses de nickel, il faut signaler une publication pertinente sur la prévision du comportement mécanique de mousses obtenues à partir de PU (métallisation PVD et électrodéposition, suivie par une pyrométallurgie), à partir d'un modèle analytique simplifié.

Les textes complets des conférences seront édités sous la forme d'un CDRom qui sera disponible auprès du Cercle d'Etudes des Métaux à partir du mois de septembre 2004.



4^{ème} Conférence internationale – Osons le Chrome Mai 2004

4^{ème} Conférence Internationale sur le Chromage : Osons le chrome

Saint-Etienne (France) du 24 au 27 mai 2004

PROGRAMME

Lundi 24 mai, matin :

10h00 – Session d'ouverture : Présidents (ou Représentants) des différents partenaires de la Conférence.

10h45 – Conférences Invitées :

Le Marché du Chromage en Europe : Présent et Futur.

Denis Thery.

Délégué Général du S.A.T.S.- Paris (France)

Matériaux à base de Nickel poreux : Propriétés et applications

Dirk Naumann.

Directeur du Marketing et de la Stratégie. INCO Special Products- Mississauga (Canada)

Lundi 24 mai, après-midi :

Réglementation et environnement

14h – Tendances nouvelles dans la réglementation européenne pour les composés à base de nickel.

Jacques Halut

SATS –Paris -France

14h30- Les nouveaux développements de la réglementation Américaine pour le Nickel et le Chrome

Christian Richter and Kenneth Newby***

The Policy Group, Washington D.C. (USA)

15h00- Réglementation Canadienne environnementale pour le chromage et l'oxydation anodique chromique.

P.J.Paine

Environment Canada, Ottawa, Ontario,(Canada)

Pause

16h00 – Les conditions d'exploitation du chrome hexavalent pour son utilisation future dans le chromage dur.

Alan Gardner

Mac Dermid - Birmingham - UK

Atotech – Murray Hill - N.J. (USA)

16h30 – Techniques de diminution du risque environnemental associé au chromage

Kenji TERADA

Kayaba Industry Co., LTD - Kani-City Gifu (Japan)

Mardi 25 mai, matin :

Le chromage : Modèles et contrôles

9h00- Détection de métaux lourds par électrodes spécifiques utilisant des ligands sélectifs.

Rita Katakya

University of Durham – Durham (U.K.)

9h30 – Modèles de simulation par ordinateur pour l'amélioration des dépôts de chrome électrolytique

Bart Van den Bossche, Calin Dan, Gert Nelissen, Johan Deconinck

Vrije Universteit Brussel - ETEC – Bruxelles (Belgique)

10h00 - Corrosion des dépôts électrolytiques de chrome dur

Allen R. Jones

Atotech - Rock Hill- SC - (USA)

Pause

11h00- Equilibres réactionnels dans les dépôts de chrome dur.

Jürgen Unruh

LGA- Nürnberg – (Germany)

11h30 - Nucléation des dépôts non conventionnels de chrome dur

Craig V. Bishop, Allen Jones, Chris Ringholtz

Atotech - Rock Hill- SC (USA)

12h00 – Optimisation par CAD des dépôts de chromage dur pour des pièces de formes complexes

Gert Nelissen, Leslie Bortels, Marius Purcar, Johan Deconinck

Vrije Universteit Brussel - ETEC – Bruxelles (Belgique)

Mardi 25 mai, après-midi :

Amélioration des propriétés des dépôts de chrome

14h00 – Relation entre “onde de polarisation” et “propriétés structurales et fonctionnelles de revêtements de chrome.

L. Hallez, M. Wéry, M. Assoul, H.F. Ayedi, J. Pagetti

Université de Franche-Comté – Besançon (France)

Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques – Besançon (France)

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax – Sfax (Tunisie)

14h30- Amélioration des propriétés des dépôts de chrome par utilisation des alliages

Andreas Muehle

Enthone GmbH – Langenfeld - Germany

15h00 – Amélioration de la résistance à la corrosion des pièces chromées par des dépôts non microfissurés.

Yuichi KOBAYASHI, Jun-ichi NAGASAWA*, Kazuo WATANABE**,*

*Kiichi NAKAMURA**, Toshihiko SASAKI** and Yukio HIROSE****

* Tokico Ltd.- Kawasaki –(Japan)

** Atotech Japan - Yokohama – (Japan)

*** Kanazawa University - Kanazawa – (Japan)

15h30 – Applications industrielles de dépôts de chrome dur amorphe, obtenus par des bains de chrome hexavalent contenant de l'acide formique

*Yasuhiko NONAKA**, *Tohmei MIYASAKA**, *Ichiro MIYASAKA** and *Shigeo HOSHINO***

*Otec Co., LTD – Osaka (Japan)

** Musashi Institute of Technology - Tokyo (Japan)

Pause

Les revêtements de substitution du chromage par voie sèche

16h30– Groupe HCAT – Substitution du chromage dur dans le domaine de l'armement (US Department of Defense) et l'industrie aéronautique.

Keith Legg* and Bruce Sartwell**,

* Rowan Technology Group, Libertyville, IL, USA

** Naval Research Laboratory, Washington DC, USA

17h00 - Remplacement du chrome dur : Etude Tribologique des Revêtements Elaborés par Projection Thermique à la Flamme de Type HVOF

T. Sahraoui, N.E. Fenineche, G. Montavon, C. Coddet

UTBM – Site de Sevenans – Belfort (France)

17h30 – Synthèse de revêtements Cr-C et Cr-Ni, se substituant aux dépôts de chrome dur, par pulvérisation cathodique magnétron

D. Mercs, C. Coddet

UTBM – Site de Montbéliard – Belfort (France)

18h00 - Exemples industriels de solutions par projection thermique, plasma et HVOF

*Jean-Paul DUHAMEL**, *Nicolas CHAMPIN***, *Cris WOODFORD****

* Flame Spray Technologies – L'Isle D'abeau (France)

** Flame Spray

*** Plasma & Thermal Coating

Mercredi 26 mai, matin :

Nickelage électrolytique : alliages, composites

9h00 – Dépôts électrolytiques d'alliages Ni-W et caractérisation de leurs propriétés.

J. Gómez, I. García, J. A. Díez, H. Grande.

CIDETEC - Centre for Electrochemical Technologies – San Sebastian (Spain)

9h30 – Système de maintenance perfectionné pour les bains de nickel électrolytiques

Brigitte HERVIEUX

Atotech France – St Ouen L'Aumône – (France)

10h00 – Déposition d'alliages Ni-W-Fe à partir de bains au sulfamate contenant de l'acide tartrique.

Yukio SUGAWA and Makoto ARAKI

Koka Chrome Industrial Co., LTD – Tokyo (Japan)

Pause

11h00– Influence de particules sub-microniques de SiC sur la résistance à l'usure unidirectionnelle de dépôts de Ni-P

I.R. Aslanyan^{1,3}, J.-P. Bonino², J.-P. Celis³, M. De Bonte³

⁽¹⁾ Russian Academy of Sciences, Institute for Metals Superplasticity Problems- Ufa –(Russia)

⁽²⁾Université Pierre Sabatier, Toulouse, (France)

⁽¹⁾Katholieke Universiteit Leuven, Leuven (Belgium)

11h30 – Dépôts électrolytiques de Cobalt nano-cristallins : un substitut au chrome dur

F. Gonzalez, J. McCrea, G. Palumbo and U. Erb

Integran Technologies – Toronto -CANADA

12h00 – Dépôts composites contenant du talc.

J.-P. Bonino⁽¹⁾, S. Vaillant⁽¹⁾, F. Martin⁽¹⁾, P. Bacchin⁽¹⁾, J. Alexis⁽²⁾

⁽¹⁾ Université Paul Sabatier- Toulouse (France)

⁽²⁾ LGP, Ecole Nationale d'Ingénieur de Tarbes – Tarbes (France)

Mercredi 26 mai, après-midi :

Le nickelage chimique

14h30 - Nickel Chimique : Quelles performances ? Quelles évolutions ?

Franck Robin

Mac Dermid France- Lyon (France)

15h00 - Augmentation de la durée de vie du nickel chimique et amélioration des propriétés des dépôts par des agents chimiques.

Helmut Horsthemke

Enthone GmbH – Langenfeld - Germany

Pause

16h00 – L'élimination du Plomb et du Cadmium dans le Nickelage Chimique Brillant

Matthew Sisti et Robert Durschlag

Consultant Coventya – Oriskany – N.Y. (USA)

16h30 - Nouveaux procédés de nickel chimique à l'hypophosphite en réponse à la directive européenne relative aux VHU

Agnès Rousseau, George Shahin

Atotech - Rock Hill- SC, USA

17h00 – Amélioration de la tenue à la corrosion de dépôts de chrome dur (CrVI) par des dépôts multicouches.

J. Torres, P. Benaben

Ecole Nationale Supérieure des Mines – Saint-Etienne(France)

Jeudi 27 mai, matin :

Le chromage en chrome trivalent

8h30 – Développement d'un nouveau bain de chromage en chrome trivalent. Utilisation des méthodes potentiostatique pour contrôler les phénomènes de déposition.

J. Gómez, B. de Benito, J. A. Díez, I. García, B. Gastón, H. Grande.

CIDETEC - Centre for Electrochemical Technologies – San Sebastian (Spain)

9h00 - Traitements électrochimiques sans immersion.

Jean-Pierre Chaix

Société DALIC – Vitré (France)

9h30 – Electrodeposition de chrome à partir d'un bain de sels fondus à température ambiante.

Andrew P. Abbott, David L. Davies and Raymond K. Rasheed
University of Leicester- Leicester (UK)

Pause

10h30 – Dépôt électrolytique de chrome à partir de chrome trivalent en utilisant l'hydroxyde de chrome comme source pour le chrome.

Yuji NAKAYAMA, Ryokichi SHIMPO and Shigeo HOSHINO

Musashi Institute of Technology- Tokyo (Japan)

11h00 – Ce qui semble freiner l'utilisation de chrome trivalent pour le chromage dur.

Kenneth Newby

Atotech – Murray Hill - N.J. (USA)

11h30 – Déposition d'alliages de chrome à partir de sels trivalent.

F. Sanvito, M. Bestetti, L. Magagnin, P.L. Cavallotti

Politecnico di Milano – Milano (Italia)

12h00 – Quelques développements récents pour le chromage à partir de chrome trivalent : multicouches, chromage dur.

A. Ollagnier, P. Benaben

Ecole Nationale Supérieure des Mines – Saint-Etienne (France)

Jeudi 27 mai, après-midi :

Applications des mousses à base de Nickel

14h00 - Préparation et propriétés des mousses de Nickel résistantes à la corrosion et aux hautes températures, réalisées par métallurgie des poudres.

Alexander Böhm, Gunnard Walther*, Dirk Naumann**, Michel Croset****

*Fraunhofer Institute –IFAM – Dresden (Germany)

**INCO Special Products- Mississauga, (Canada)

***Technologies Conseils; Palaiseau, (France)

14h30 –

15h00 -

16h00 - Conclusions and End of Colloquium

Fin de la Conférence