



copyright



**Attribution - Pas d'Utilisation
Commerciale - Pas de Modification
CC BY-NC-ND 3.0 FR**



Vous êtes libres :
**de reproduire, distribuer et
communiquer cette création au
public**

Selon les conditions suivantes :

**Paternité. Vous devez citer le nom de
l'auteur original**

**Pas d'Utilisation Commerciale. Vous
n'avez pas le droit d'utiliser cette
création à des fins commerciales.**

**Pas de Modification. Vous n'avez pas
le droit de modifier, de transformer
ou d'adapter cette création.**

**A chaque réutilisation ou
distribution, vous devez faire
apparaître clairement aux autres les
conditions contractuelles de mise à
disposition de cette création**

**Chacune de ces conditions peut être
levée si vous obtenez l'autorisation
du titulaire des droits**

*Ce qui précède n'affecte en rien vos
droits en tant qu'utilisateur (exceptions
au droit d'auteur : copies réservées à
l'usage privé du copiste, courtes
citations...)*

**Version complète de la licence
(Code Juridique)**

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode>

Actes en ligne du colloque

TRICOAT IV – FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères - Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon 6-7 mai 2015



Cette licence concerne l'intégralité du document et tout extrait,
c'est-à-dire chacune des publications qu'il contient.

*Bibliothèque numérique
de la littérature scientifique*

ARTUR-FC

Archive

*des Travaux Universitaires
et de la Recherche*

Université de Franche-Comté

Publication produite en [Licence Creative Commons](#) par :

**Grimep et Équipe pédagogique
Département chimie – IUT – Besançon
contact : Michel Rebetez ou Francis Touyeras
30 avenue de l'Observatoire
BP 1559
25009 Besançon cedex
<http://chimie.iut-by.univ-fcomte.fr/>**

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface par voie sèche,
voie humide ou revêtement polymère
Traitement de surface pour l'aéronautique



Avec le soutien de :



Exposants



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

L'Université de Franche-Comté (Institut UTINAM et département chimie de l'IUT) organise cette quatrième édition du colloque sur les traitements de surfaces par voie humide, voie sèche ou revêtement polymère dans l'industrie, TRICOAT rassemble depuis 2009 la communauté FINISHAIR, dont la problématique est celle des traitements de surface pour l'aéronautique.

Avec le parrainage de la Société Suisse des Traitements de Surface (SST) et de l'Union des Industries des Technologies de Surfaces (UITS), ce colloque s'inscrit dans le cadre des rencontres Industrie-Université pour répondre aux besoins régionaux, nationaux et transfrontaliers de la profession.

TRICOAT représente la diversité des techniques disponibles sur le marché et concerne tous les applicateurs.

FINISHAIR, consacré aux traitements de surface utilisés dans l'aéronautique apporte un éclairage complémentaire avec des intervenants très spécialisés.

TRICOAT IV – FINISHAIR, placé sous le signe des échanges et de la communication avec les conférenciers, s'adresse à un large public, : professionnels des traitements de surface, donneurs d'ordre, enseignants et chercheurs, étudiants aussi, qui peuvent ainsi prendre conscience des opportunités offertes par tous les secteurs des traitements de surface.

Plus que jamais, les innovations sont les clefs de succès par le biais, soit de l'adaptation de procédés nouveaux transposables à l'échelle industrielle, soit par le lien direct avec la recherche appliquée issue des équipes universitaires, des centres de recherches ou du CNRS.

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

sponsorisé par



Programme des deux journées

Chairman : Michel RUIMI – Ingénieur, Expert Européen (FINISHAIR)

Invité d'honneur : Henri Dubois

Président des Laboratoires Dubois (La Chaux-de-Fonds, Suisse)

Mercredi 6 mai 2015

9H30 - 10H00 Accueil des participants
10H00 - 10H30 Présentations introductives

10H30 - 10H55 conférence 1 :

« États des lieux de la sous-traitance française en traitements de surface »

Denis THERY, Union des Industries des Technologies de Surfaces (UITS), Paris (92) – Délégué Général

10H55 - 11H20 conférence 2 :

« L'évolution de la réglementation Européenne REACH »

Samira ABDESSLAM, CETIM, Pôle performance industrielle durable, Senlis (60) – Ingénieure

11H20 - 11H45 conférence 3 :

« Les traitements de surface chez Radiall »

Émilie LAKHDAR, Société Radiall, Voreppe (38) – Responsable Service Méthodes

Franck EYRAUD, Société Radiall, Voreppe (38) – Responsable Traitements de Surface

11H45 - 12H10 conférence 4 :

« Évolution des techniques d'analyses en traitements de surface »

Mirko KIPFER, Laboratoire Dubois SA, La Chaux-de-Fonds (Suisse) – Ingénieur Chimiste, Responsable du Département Chimie, Cuirs et Polymères

12H10 - 12H35 conférence 5 :

« Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de rupture : de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide »

Alexandre FLEURENTIN, Société Métallo Corner, Paris (75) – Ingénieur Expert Métallurgiste

Michel RUIMI, Finishair, Paris (75) – Ingénieur Expert Traitements de Surface

12H35 - 14H00 Déjeuner sur place

14H00 - 14H25 conférence 6 :

« Protection anticorrosion de pièces mécaniques de véhicules automobiles »

Jean-Michel BORDES, Centre Technique PSA, Belchamp (25) – Ingénieur Spécialiste Corrosion

14H25 - 14H50 conférence 7 :

« Une nouvelle méthode pour maintenir les qualités définies d'un procédé zinc – nickel de haute performance »

Patricia PREIKSCHAT, Surtec International GMBH, Bensheim (Allemagne) – Global Product Management ELP Tech. Coordination

14H50 - 15H15 conférence 8 :

« Les revêtements Zn-Fe substitués potentiels des revêtements Zn-Ni »

Jean-Yves HIHN, UTINAM, UMR 6213, Université de Franche-Comté, Besançon (25) – Professeur, Directeur-Adjoint d'UTINAM

Fanny DELOYE, Ingénieure Société Vallourec, ancienne doctorante du projet IZAC

15H15 - 15H40 conférence 9 :

« Potentialité des revêtements Sn-Zn comme solutions alternatives aux revêtements de cadmium »

Jérôme HALUT, Société Protection des Métaux, Noisy-le-Sec (93) – Président

15H40 - 16H15 Pause-café, visite des stands

16H15 - 16H40 conférence 10 :

« Substitution du chrome VI dans la métallisation des plastiques »

Olivier GUIBORAT, Atotech France, Saint-Ouen-l'Aumône (95) – *Chef produit Plating on Plastics*

16H40 - 17H05 conférence 11 :

« Innovative high corrosion resistant systems for chrome plating on plastics »

Nicolas POMMIER, Coventya SAS, Villeneuve la Garenne (92) – *Directeur Technique France*

17H05 - 17H30 conférence 12 :

« Évolution des nickels chimiques pour applications aéronautiques »

Bruno ROY, Société Enthone France, Marne- la-Vallée (77) – *Technical Manager WRC (Wear Resistance Coating)*

17H30 - 18H00 Visite des stands

19H00 : Soirée au Grand Kursaal avec le groupe Tracks
Cocktail offert par la société Micronics Systems
Puis Repas de Gala



Jeudi 7 mai 2015

9H00 - 9H15 accueil des participants

9H15 - 9H40 conférence 13 :

« Enquête base Europe : tendance de nouveaux revêtements en traitements de surface »

Jean-Marc BELOT, CETIM, Département veille technologique et stratégique, Senlis (60) – *Ingénieur UTC*

9H40 - 10H05 conférence 14 :

« Simulation et amélioration de l'électropolissage »

Leonel FERREIRA, Centre Européen de la Recherche Nucléaire (CERN), Genève (Suisse) – *Ingénieur Chimiste Tech. Support Dept.*

10H05 - 10H30 conférence 15 :

« Potentialité des courants pulsés dans l'industrie de la connectique »

Damien COMTE, FCI Electronics, Besançon (25) – *Global Plating Engineering Manager*

10H30 - 11H20 Pause-café, visite des stands

11H20 - 11H45 conférence 16 :

« Mise en propreté et conditionnement de pièces de turboréacteurs aéronautiques type CFM dans MRO »

Steve DESCHRYJVER, Snecma Service Brussels, Gpe Safran, Zaventem (Belgique) – *Technical Support Manager Surface treatment*

11H45 - 12H10 conférence 17 :

« AFULUB : une solution innovante pour la mise en forme des matériaux »

Fabrice LALLEMAND, UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, Besançon (25) – *Professeur, Vice-Président UFC*

12H10 - 12H35 conférence 18 :

« Amélioration de la déformabilité des revêtements de nickel sulfamate par voie ultrasonore »

Christophe BRISMALEIN, Société Nexans, Lens (62) – *Team Plating Leader*

12H35 - 14H00 Déjeuner sur place

14H00 - 14H25 conférence 19 :

« Protection de surface par peinture de matériaux composites aéronautiques »

Jérôme MANCY, Société Akzonobel Aerospace Coatings, Blagnac (31) – *Global Key Account Manager*

14H25 - 14H50 conférence 20 :

« Approche artistique de la projection thermique pour la réalisation de revêtements : la promesse du cold spray pour l'aéronautique en particulier »

Michel JEANDIN, MINES Paris Tech, Competence Center for spray Processing (C2P), Evry (91) – *Directeur de Recherche*

14H50 - 15H15 conférence 21 :

« L'électrolyse au tampon appliquée au domaine aéronautique »

Nicolas HURALT, Société Dalic, Vitry (35) – *Directeur Commercial*

Serge LALLENEC, SNECMA, Groupe Safran, Villaroche (77) – *Auditeur Qualité Procédés Spéciaux*

15H15 - 15H30 Synthèse du congrès

« Synthèse et conclusions du congrès »

Jean-Yves HIHN, UTINAM, UMR CNRS, Université de Franche-Comté, Besançon (25) – *Professeur, Directeur-Adjoint d'UTINAM*

15H30 - 16H00 Pause-café et retours Gares

CONTACT

Mél. tricoat@univ-fcomte.fr

Tél. +33 (0)381.666.894

Site web : <http://chimie.iut-by.univ-fcomte.fr>

Adresse postale : IUT Département Chimie - TRICOAT, 30 avenue de l'Observatoire, BP 1559, 25009 Besançon

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 1

*États des lieux de la sous-traitance française
en traitements de surface*

Denis THERY

Union des Industries de Technologies de Surface (UITS)
Paris (92)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

ETAT DES LIEUX DE LA SOUS TRAITANCE EN TRAITEMENTS DE SURFACE EN France

Denis Thery Délégué Général de l'UITS

Congrès Tricoat IV – Finishair

Plusieurs défis se présentent au secteur du traitement de surface. Tous les aspects de la profession sont visés, on peut citer : technologiques, réglementaires, marchés, international, formation, compétitivité...

Les aspects technologiques sont de plus en plus prégnants, en effet l'évolution permanente des matériaux qui sont le terrain de jeu des traitements nécessite une veille technologique importante, non seulement pour pouvoir leur conférer et améliorer les performances requises mais aussi pour tenir compte de la fin de vie et la recyclabilité de l'objet traité.

La substitution éventuelle de la voie humide du fait de Reach, hors sols gels et liquides Ioniques, par d'autres process impose un changement complet de technologies pas toujours compatibles avec les exigences des clients.

Les nouvelles technologies comme la fabrication additive ne seront pas sans conséquence pour la profession.

Ceci est renforcé par la diminution constante des savoir-faire chez les donneurs d'ordre et le transfert de compétences chez les façonniers et leurs fournisseurs.

L'ensemble de la profession pour répondre à ce défi devient de plus en plus conseil.

L'aspect réglementaire toujours plus contraignant impose la recherche de solutions multiples en terme d'innovation tant sur les produits que sur les procédés. Malheureusement ce booster d'innovation lié à la réglementation est restrictif en Europe. On ne peut que déplorer l'interprétation et le détournement des réglementations, ex :Reach, par les institutionnels et l'Echa. L'exemple du chrome hexavalent le montre bien, l'aberration consiste à vouloir interdire une substance que l'on ne retrouve pas sur le produit fini, de ce fait les pièces seront traitées aux portes de l'Europe et pourront y circuler sans aucune contrainte. Ceci est complètement contraire aux objectifs initiaux de Reach. Il ne s'agit pas de défendre de façon passéiste l'usage des substances



CMR, mais de mettre en place un système réglementaire efficace d'un point de vue économique. Le système actuel ayant fait ses preuves d'un point de vue sécurité et environnemental comme le montre les statistiques officielles du Barpi.

Par ailleurs le TS français est confronté, ceci est vrai quelles que soient les technologies, à un dumping spécifique par rapport aux pays frontaliers du fait des transpositions des directives. Que ce soit sur les directives de rejet de substances ou sur les directives impactant les procédés alternatifs.

Les contraintes du marché et des pressions économiques imposent à la profession une réactivité et une adaptabilité de plus en plus grande alors que la lisibilité et les volumes se réduisent sur les marchés de capacité. La profession doit jongler avec des équipements aptes à traiter les pics de demande tout en assumant la pression sur les prix. On constate le leitmotiv des donneurs d'ordre sur les surcapacités « onéreuses » dans les marchés tels l'automobile.

A contrario sur les marchés porteurs de spécialités tels l'aéronautique ce leitmotiv porte sur les sous-capacités « théoriques ».

La profession doit se positionner sur ces a-priori, ceci est en cours dans le domaine de l'aéronautique (cf. contrat cadre avec Safran), beaucoup plus difficile avec l'automobile, en cours avec le luxe, le ferroviaire. L'objectif est d'améliorer avec l'ensemble des fournisseurs les aspects logistiques sur la base de données en provenance des DO. La réponse à la demande des marchés doit se faire avec l'ensemble de la filière et non plus profession par profession.

Concernant l'international, le TS étant un métier de proximité, l'export est surtout et principalement du « border business », la profession peut avoir une action européenne sans compétitivité trop exacerbée entre pays. Les problématiques communes sont traitées au sein de l'association européenne le CETS. Le défi est de bien faire comprendre aux autorités européennes le lien indéfectible entre pièce métallique ou autre substrat et leur valorisation via le TS. Nous sommes confrontés au dilemme environnement/développement durable. Le TS représente 50% de la valeur ajoutée opérationnelle de toutes pièces métalliques, et permet l'amélioration de leurs performances et durabilité, en cela le TS est un acteur incontournable du développement durable, même si les procédés doivent être parfaitement contrôlés. Un des objectifs est d'obtenir une harmonisation des réglementations afin d'éviter les distorsions de concurrence réglementaire pour les entreprises frontalières. A



titre d'exemple une entreprise allemande ne serait pas conforme sur le territoire français.

La profession doit évoluer afin de pouvoir se positionner en compétiteur international.

La formation est un problème récurrent pour l'ensemble des secteurs industriels, il est particulièrement sensible dans le TS qui requière plutôt des Bac et Bts plutôt que des ingénieurs du moins chez les façonniers, en général entreprises de faible taille. Il y a peu d'entreprise employant plus de 60 salariés. La défense et le développement des formations existantes est un défi important.

Enfin la compétitivité ; au-delà des combats souvent mentionnés : le coût et la durée du travail, il existe plusieurs leviers sur lesquels la profession doit travailler. Ce sont l'amélioration de la relation client fournisseur, les transpositions des directives européennes et l'analyse de l'offre. Autant dans la voie sèche et les traitements thermiques l'offre est proposée à travers quelques groupes souvent internationaux ayant la capacité de répondre aux différents défis, autant dans la voie humide la restructuration est nécessaire afin de créer des groupes à minima régionaux aptes à répondre à l'ensemble des enjeux.

L'objectif 2020 de l'UITS défini par le conseil d'administration et piloté par son président E.Serruys est de relever ces différents défis que l'on peut résumer sous l'acronyme COSERTEC : conception, service et technologie.



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 2

L'évolution de la réglementation Européenne REACH

Samira ABDESSLAM

**CETIM, Pôle performance industrielle durable
Senlis (60)**

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – 6 & 7 mai 2015

L'EVOLUTION DE LA REGLEMENTATION EUROPEENNE REACH

Samira ABDESSLAM _ Cetim

Depuis l'adoption du règlement Reach en 2006 et sa mise en vigueur en 2007, tous les processus qui le constituent sont enclenchés :

- Plus de 13 000 substances sont enregistrées,
- Plus de 260 substances sont en cours évaluation dans le programme CoRAP (plan d'action continu communautaire)
- Plus de 160 substances sont aujourd'hui visées en que candidates à l'autorisation dont
 - une vingtaine qui sont dans l'annexe XIV et
 - une vingtaine qui sont recommandées pour être introduites dans l'annexe XIV.

Par ailleurs, afin d'apporter une meilleure transparence aux parties intéressées sur les éventuelles substances qui peuvent dans le futur être visées par le processus d'autorisation ou par un autre cadre réglementaire, l'ECHA a mis en place la roadmap SVHC 2020 : « Feuille de route sur les substances extrêmement préoccupantes ». Actuellement, plus de 120 substances sont en cours d'analyse pour un objectif de 440 en 2020.

Même si le processus d'enregistrement s'applique avant tout aux fabricants et importateurs de substances, il est important pour une entreprise utilisatrice de se poser des questions sur les substances et mélanges chimiques qu'elle achète. En effet, si une substance censée être enregistrée en 2010 ou en 2013 ne l'est pas, il est illégal de la produire ou de la vendre au sein de l'UE depuis le 30 novembre 2010 [1].

Il est donc pertinent pour les utilisateurs en aval de s'assurer que les substances considérées stratégiques pour leurs activités soient enregistrées et leurs usages répertoriés.

Concernant le processus d'autorisation, rappelons que la liste candidate identifie des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) en vue de leur inclusion éventuelle à l'annexe XIV du règlement REACH, inclusion qui les soumettra au régime de l'autorisation dont le principe de base est « interdit sauf autorisation octroyée » pour un usage.

[1] Alerte Actualités – ECHA 16/04/2010

Sommaire

Table des matières

LA PRESENTATION	3
Vision court terme : substances visées dans l'annexe XIV	3
Vision moyen terme : substances visées par les autres substances SVHC	6
RAPPEL : QUELLES SONT LES OBLIGATIONS LIÉES AUX SUBSTANCES CANDIDATES A L'AUTORISATION ?	8
Sur quels critères sont choisies les substances pour être candidates à l'autorisation ?	8
POINT DE VIGILANCE : SUBSTANCES CANDIDATES A L'AUTORISATION ?	9
Que faire une fois que les substances sont listées dans l'annexe XIV ?	9
OU TROUVER LES INFORMATIONS SUR LA PRÉSENCE DE CES SUBSTANCES ?	10
GLOSSAIRE ET LISTE DES ABREVIATIONS	11
Glossaire	11

TRICOAT IV - FINISHAIR

Performances

LA PRESENTATION

Parmi tous les processus et listes de substances existantes dans le règlement Reach, nous nous intéresserons aux substances qui sont liées au processus d'autorisation, notamment :

- Aux composés du chrome VI, aux sels de cobalt et bore qui sont listés dans la liste des substances candidates à l'autorisation et inclus dans l'annexe XIV pour les chromes VI
- Aux sels de Nickel qui sont actuellement en cours de RMOA par la France

Le domaine étudié est principalement celui des traitements de surface.

La présentation est synthétisée sous trois visions :

1. Vision court terme : substances visées dans l'annexe XIV
2. Vision moyen terme : substances visées par les autres substances SVHC
3. Rappel sur les obligations liées aux substances candidates à l'autorisation

Vision court terme : substances visées dans l'annexe XIV

Les substances actuellement visées dans l'annexe XIV et utilisées dans le traitement de surface sont les composés du CrVI, plus précisément :

Substances	Registre d'intention	Candidate à l'autorisation	Recommandée à l'autorisation	Soumise à autorisation (ANNEXE XIV)*	Date limite de dépôt du dossier	Date limite d'utilisation sans autorisation
Trioxyde de chrome	Allemagne 30/08/2010	Depuis le 15/12/2010	Le 20/12/2011	17 avril 2013	mars. 2016	Sept. 2017
Potassium (dichromate de)	France 10/02/2010	Depuis 18/06/2010	Le 20/12/2011	17 avril 2013	mars. 2016	Sept. 2017
Sodium (chromate de)	France 10/02/2010	Depuis 18/06/2010	Le 20/12/2011	17 avril 2013	mars. 2016	Sept. 2017
Potassium (chromate de)	France 10/02/2010	Depuis 18/06/2010	Le 20/12/2011	17 avril 2013	mars. 2016	Sept. 2017
Sodium (dichromate de)	France 26/06/2008	Depuis 28/10/2008	Le 20/12/2011	17 avril 2013	mars. 2016	Sept. 2017

Ces substances sont utilisées dans de nombreux bains de traitements de surface. Ceux identifiés comme critiques sont :

- Le chrome dur, la passivation sur cadmium, l'anodisation chromique et le satinage des plastiques (entre autres)

Afin de se préparer aux échéances annoncées, en juillet 2011, Lanxess qui est le déclarant principal du trioxyde de chrome a provoqué une réunion afin de proposer un plan d'action pour se préparer à la réalisation de dossiers d'autorisation. Les objectifs de cette rencontre étaient :

- de définir les termes d'un contrat de consortium, d'identifier quelles sont les utilisations qui sont à défendre,
- les utilisations qui peuvent être traitées en commun (association de plusieurs entreprises), les utilisations qui seront traitées spécifiquement

En 2012, un consortium sous l'acronyme « CTAC » a été officialisé rassemblant 150 membres. Les utilisations retenues pour la réalisation de futurs dossiers d'autorisation du trioxyde de chrome sont regroupées en 7 familles.

- Formulation
- Chromage « dur », Chromage « décor »
- Traitements comportant du chrome VI résiduel
- Traitements sans chrome VI résiduel
- Catalyse
- Réactifs de laboratoire

Les études sur la sécurité chimique, l'état des lieux des substitutions avec leur niveau de maturité et les dossiers socio-économiques ont donc été réalisés pour chaque famille identifiée.

En janvier/février 2015, un deuxième consortium (CTAC Sub) est créé afin de formaliser et de déposer le ou les dossiers d'autorisation. Ce nouveau consortium est composé d'importateurs, formulateurs, distributeurs et est au nombre de 7 qui sont :

- Lanxess
- Elementis
- Atotech
- Bondex
- Chromital
- Aviall
- Enthone

C'est ce 2^{ème} consortium qui va officialiser auprès de l'ECHA le dépôt des demandes d'autorisation pour plusieurs utilisations des composés du CrVI.

Enthone et Atotech ont officiellement communiqué sur leur participation et sur les utilisations pour lesquelles une demande d'autorisation sera déposée par le consortium.

Ci-dessous, les familles d'utilisation pour lesquelles un dossier d'autorisation sera déposé et les durées demandées. Réf. extrait de la lettre d'Entone

Use No.	Use name*	Proposed review periods by applicant
1	Formulation of mixtures	12 years+
2	Functional chrome plating	12 years
3	Functional chrome plating with decorative character	7 years
4	Surface treatment for applications in the aeronautics and aerospace industries, unrelated to Functional chrome plating or Functional plating with decorative character	12 years
5	Surface treatment (except ETP) for applications in various industry sectors namely architectural, automotive, metal manufacturing and finishing, and general engineering	7 years
8	Passivation of tin-plated steel (ETP)	4 years (bridging)

(*Definition of uses according to CTAC Consortium Agreement: <http://www.jonesdayreach.com/SubstancesDocuments/Forms/DispForm.aspx?ID=19>)

Le planning prévisionnel :

- Mai 2015 : soumission du dossier d'autorisation
- Août 2015 : consultation publique
- Novembre 2015 : échanges membres du consortium et différents services de l'ECHA (RAC / SEAC)
- Janvier 2016 : avis de l'ECHA
- Septembre 2017 : décision de la commission Européenne

Vision moyen terme : substances visées par les autres substances SVHC

Plusieurs autres substances sont visées par le règlement comme les bores et les cobalts, d'autres sont dans la ligne de mire, notamment les sels de Nickel.

Concernant les composés du bore, l'ECHA aurait rendu son avis et préconise l'introduction des composés du bore dans l'annexe XIV. La Commission Européenne devrait rendre sa décision fin 2015 après le vote des Etats Membres. Actuellement, le DRAFT de la recommandation préconise les échéances suivantes qui seront négociées :

- Dernier délai de remise du dossier : date d'inclusion dans l'annexe XIV + 24 mois
- Dernier délai d'autorisation : dernier délai de remise du dossier + 18 mois

Substances	Registre d'intention	Candidate à l'autorisation	Recommandée à l'autorisation	Soumise à autorisation (ANNEXE XIV)	Date limite de dépôt du dossier	Date limite d'utilisation sans autorisation
Acide borique	Allemagne 10/02/2010	Depuis le 18/10/2010	OUI 01/12/2014	En attente	/	/
Fluoborate de nickel	NON	NON	NON	/	/	/
Fluoborate de plomb	ECHA 30/08/2012	Depuis 19/12/2012	NON	/	/	/
Borax	Danemark 10/02/2010	Depuis 18/06/2010	OUI 01/12/2014	En attente	/	/

Concernant les composés du cobalt, ils ont été recommandés à l'autorisation en 2011, cependant, après le vote des Etats Membres, la Commission Européenne a décidé de ne pas les inclure dans l'annexe XIV, mais de proposer un autre vecteur de mesure de gestion des risques : la restriction, notamment pour les procédés de traitements de surface. A ce jour, aucune restriction n'est encore préconisée.

Substances	Registre d'intention	Candidate à l'autorisation	Recommandée à l'autorisation	Soumise à autorisation (ANNEXE XIV)	Date limite de dépôt du dossier	Date limite d'utilisation sans autorisation
Dichlorure de cobalt	ECHA 21/02/2011	Depuis le 20/06/2011	Le 20/12/2011	NON	/	/
Sulfate de cobalt	Pays-Bas 02/08/2010	Depuis le 15/12/2010	Le 20/12/2011	NON	/	/
Sulfamate de cobalt	NON	NON	NON	NON	/	/
Fluorure de cobalt	NON	NON	NON	NON	/	/
Nitrate de cobalt	Pays-Bas 02/08/2010	Depuis le 15/12/2010	Le 20/12/2011	NON	/	/

Concernant les composés du Nickel, ils ne sont actuellement pas visés par le règlement, mais la France réalise une RMOA (une analyse sur la meilleure gestion des risques) sur deux substances : sur l'oxyde et le sulfate de nickel.

Historique des évènements :

- 2008-2012: nombreuses pré-consultations sur différents sels par la France
- 2012-2013: l'ANSES est mandatée par le Ministère de l'Environnement pour réaliser une analyse d'options de gestion de risques (RMO) sur l'oxyde et le sulfate de nickel

Dans ce contexte, le Nickel Institute (représentant des fabricants, importateurs des composés du Nickel) s'est proposé de fournir à l'ANSES toute une série de données pour les aider dans cet exercice mais a également fait sa propre « RMO » pour essayer d'anticiper les conclusions de la France. L'ANSES a précisé que les informations transmises par le Nickel Institute ne représentent qu'une source.

- L'Anses a rendu son avis le 17 juillet 2014 relatif à l'analyse de la meilleure option de gestion des risques pour les usages du sulfate et l'oxyde de nickel :
 - La DNEL (doses dérivées sans effet), de $0,05 \text{ mgNi/m}^3$, choisie par le déclarant n'est pas suffisamment protectrice = Inappropriée
 - Une VLEp européenne de nature contraignante paraît une option adaptée pour la gestion du risque identifié pour NiO et NiSO₄
 - La restriction apparaît comme une option possible avec des réserves sur la faisabilité et l'acceptabilité par les comités de l'ECHA
 - L'autorisation est techniquement possible mais cette mesure est peu proportionnelle
- Les solutions proposées par l'ANSES ont été soumises à la consultation publique du 13 août au 31 octobre 2014
- Actuellement, le ministère de l'écologie va susciter une réunion interministérielle et la décision devrait être rendue publique d'ici juin.
 - On s'orienterait vers la VLEp mais on n'a pas encore la garantie que le Ministère s'en tiendra là (ie : qu'il ne proposera pas le nickel comme SVHC)

Par ailleurs, il faut noter que la décision prise par le Ministère de l'Environnement positionnera la France mais cette décision sera discutée par la suite au niveau européen.

RAPPEL : QUELLES SONT LES OBLIGATIONS LIÉES AUX SUBSTANCES CANDIDATES A L'AUTORISATION ?

- **Les substances candidates font l'objet d'une obligation de communication d'informations** par les fournisseurs d'articles, détaillées dans le tableau 1 ci-après. Sont considérés comme fournisseurs d'articles tout producteur, tout importateur, tout distributeur ou tout autre acteur de la chaîne d'approvisionnement qui met un article sur le marché. Pour mémoire, les articles sont les produits finis, pièces, composants, emballages, etc... (vis, machine, tôle, barre, moteur, moule, chariot, fixation..., tout ce qui "a une forme"). Toutes les entreprises de mécanique mettent sur le marché des articles.
- **Les substances candidates ne font pas l'objet d'une interdiction ou d'une restriction** : elles peuvent continuer à être mises sur le marché (en tant que telles, en mélange ou incorporées dans un article). Néanmoins, compte tenu du temps nécessaire pour rendre une substitution opérationnelle, il est important pour les entreprises utilisant une substance candidate (utilisation directe ou présence de la substance dans un article) de s'engager dans une démarche de substitution, pour être prêtes le jour où la substance passera dans le régime de l'autorisation.

Sur quels critères sont choisies les substances pour être candidates à l'autorisation ?

Les substances listées répondent, au moins, à l'un des critères suivants :

- Cancérogènes, mutagènes ou reprotoxiques, catégories 1 et 2 (CMR cat 1,2)
- Persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT)
- Très persistantes et très bioaccumulables (tPtB ou vPvB)
- Suscitant un niveau de préoccupation équivalent (perturbateurs endocriniens, sensibilisants respiratoires, ...)

Dispositions prévues	Conditions	Caractère obligatoire	Référence réglementaire
Le fournisseur de l'article fournit au destinataire de l'article des informations suffisantes dont il dispose pour permettre l'utilisation dudit article en toute sécurité et comprenant, au moins, le nom de la substance.	Si la substance candidate est présente dans l'article à une concentration supérieure à 0,1% masse/masse (par rapport à la masse totale de l'article).	Oui	Art. 33.1
Le fournisseur de l'article fournit au consommateur, gratuitement et sous 45 jours, des informations suffisantes dont il dispose pour permettre l'utilisation dudit article en toute sécurité et comprenant, au moins, le nom de la substance.	Si la substance candidate est présente dans l'article à une concentration supérieure à 0,1% masse/masse (par rapport à la masse totale de l'article).	Non : sur demande du consommateur	Art. 33.2
Le producteur ou l'importateur d'articles notifie une information à l'Agence Européenne des Produits Chimiques.	A partir du 1^{er} juin 2011 , puis dans les 6 mois suivant l'inclusion de la substance dans la liste candidate, et si les trois conditions suivantes sont simultanément réunies: 1. substance présente dans les articles au total à plus d'1t/an 2. substance présente dans l'article à une concentration supérieure à 0,1% masse/masse (par rapport à la masse totale de l'article). 3. la substance n'est pas déjà enregistrée pour cet usage	Oui	Art. 7.2 et 7.6

Tableau 1 : Obligations des fournisseurs d'articles

POINT DE VIGILANCE : SUBSTANCES CANDIDATES A L'AUTORISATION ?

La liste candidate identifie des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) en vue de leur inclusion éventuelle à l'annexe XIV du règlement REACH, inclusion qui les soumettra au régime de l'autorisation. Le principe de base est « interdit sauf autorisation octroyée ».

L'autorisation porte sur les usages des substances. L'autorisation est nominative et n'a qu'une durée limitée.

Il n'est pas possible de savoir a priori dans quel délai telle ou telle substance candidate entrera dans le régime d'autorisation via l'inclusion dans l'annexe XIV du règlement REACH.

Que faire une fois que les substances sont listées dans l'annexe XIV ?

- Pour les fabricants, importateurs

Obligation de déposer un dossier spécifique pour pouvoir continuer à mettre la substance sur le marché.

L'entrée dans le régime de l'autorisation s'articule autour de deux dates :

1. **La date limite de dépôt des dossiers de demande d'autorisation** (connue sous son acronyme anglais LAD pour latest application date).

Chaque fabricant et chaque importateur de la substance concernée doit constituer un dossier, dès le premier gramme fabriqué ou importé.

Cette date varie en moyenne, selon les substances, entre 24 et 30 mois après l'inscription à l'annexe. Le dossier doit démontrer que le risque lié à la substance est valablement maîtrisé, ou que les avantages socio-économiques qu'elle présente l'emporte sur les risques qu'elle entraîne (et qu'il n'existe pas de substitution appropriée). C'est la Commission Européenne qui délivre, ou non, l'autorisation (pour une durée limitée).

2. **La date à laquelle la substance ne peut plus être commercialisée ni utilisée sans autorisation** (« sunset date »).

Cette date intervient en moyenne 18 mois après la LAD.

- Pour les utilisateurs en aval :
 - Chercher à substituer la substance
 - En cas d'impossibilité technique ou économique de substituer, demander aux fournisseurs s'ils vont déposer une demande d'autorisation ; dans l'affirmative, vérifier auprès d'eux que leurs utilisations seront bien prises en compte dans cette demande. Néanmoins, garder à l'esprit qu'aucune certitude n'est possible sur l'issue de la procédure (octroi ou non de l'autorisation par la Commission)

OU TROUVER LES INFORMATIONS SUR LA PRÉSENCE DE CES SUBSTANCES ?

Par rapport aux préparations utilisées par l'entreprise :

- Dans la fiche de données de sécurité : les fournisseurs de préparations contenant une de ces substances > 0,1% en poids ou > 0,2% en volume pour les préparations gazeuses doivent obligatoirement l'indiquer sur les FDS.
- Il est préférable de rechercher ces substances par leur N° CAS ou EINECS plutôt que par leur nom chimique, car certaines FDS identifient les substances par des noms commerciaux différents du nom chimique.

Par rapport aux articles que l'entreprise de mécanique achète et va mettre sur le marché : aucune FDS n'est requise pour les articles ; l'information doit être :

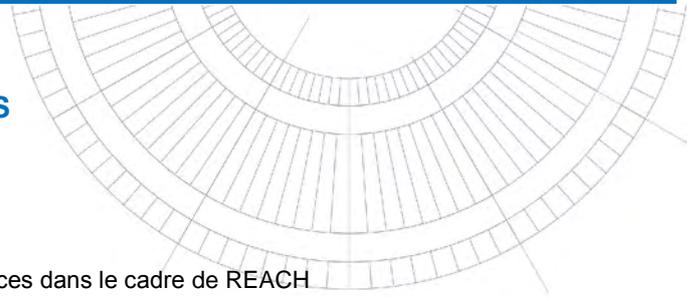
- Transmise spontanément à l'entreprise de mécanique par les fournisseurs d'articles situés dans l'Union Européenne, puisqu'ils sont eux-mêmes redevables de l'obligation d'information. Pour "enclencher" le système, il est tout de même recommandé d'interroger ces fournisseurs, car il est probable que certains n'aient pas connaissance de cette nouvelle obligation.
- Demandée par l'entreprise de mécanique à ses fournisseurs d'articles situés hors de l'Union Européenne. En cas de doute sur la fiabilité de la réponse, le seul recours est l'analyse chimique des matériaux.

Constituer un dossier "traçabilité" regroupant toutes les informations obtenues.

GLOSSAIRE ET LISTE DES ABREVIATIONS

Glossaire

CoRAP	Community Rolling Action Plan Plan triennal d'évaluation des substances dans le cadre de REACH
RMOA	Risk management option analysis



Contact : **Samira ABDESSLAM** - sqr@cetim.fr - 03 44 67 36 82



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 3

Les traitements de surface chez Radiall

Émilie LAKHDAR & Franck EYRAUD

Société Radiall
Voreppe (38)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

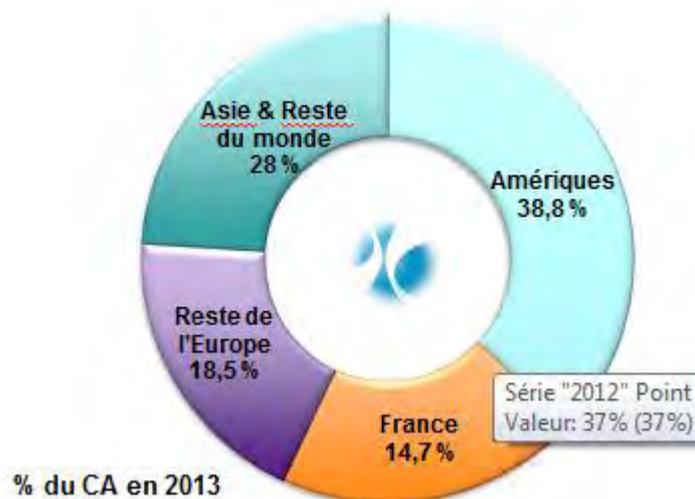
Les traitements de surfaces Centr'Alp Radiall

Emilie SENECHAL & Franck EYRAUD

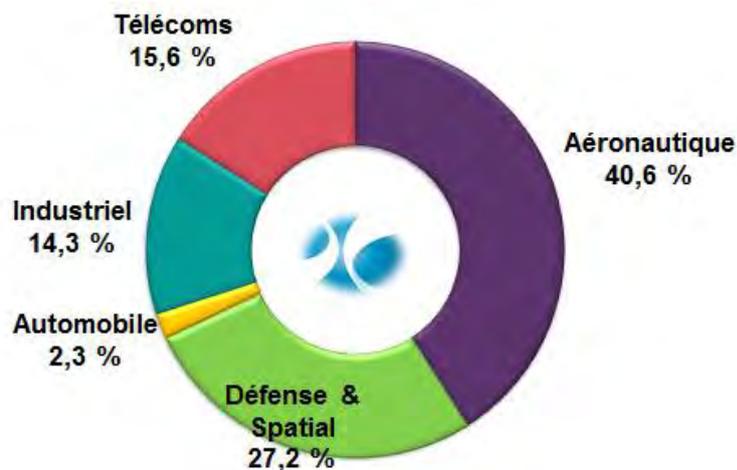
I. Présentation Radiall

Le groupe Radiall fut fondé en 1952, avec un chiffre d'affaire (CA) de 235M€, coté sur Euronext. La R&D représente 7 à 8% du CA. Radiall. Radiall possède 9 usines (Amérique (2), Europe (5), Asie (2)) et emploie 3000 personnes.

Le Groupe Radiall, dont le siège social est à Paris, est présent sur 5 continents, 13 pays et est représenté dans 75 pays à travers le monde.



Nos marchés sont :



Les technologies sont :

- Usinage de précision
- Fraisage
- Galvanoplastie
- Moulage
- Polissage
- Laser, ultrasons, soudure phase vapeur
- Découpe
- Gravure sur silicium
- Film couches épaisses sur AlN
- Tests & Simulation

II. Présentation Traitements de Surface Radiall

- CA 2013 : 6 M€
- Clients = 85% Radiall + 15% exter
- 50 personnes
- Usine située à Voreppe
- Chaînes de production manuelles et automatiques
- Dépôts = Cu, Ni, Or, Ag, Sn, Cr...
- Substrats = Cuivres et alliages, Inox, Zamak, plastiques...



Notre organisation des services :



Notre production :

- Du prototype à la grande série



- Chaîne spatiale
- Chaîne manuelle
- Chaîne de dorure automatique
- Chaîne de dorure sur inox
- Chaînes tonneaux



Radiall réalise des dépôts électrolytiques et chimiques

L'une de nos productions est le nickel noir.

III. Focalisation sur le nickel noir

Pourquoi le nickel noir

Intérêts :

- Remplacement du chrome noir
- Matériau qui absorbe l'infra rouge
- Coloration
- Forte résistance à l'usure comparée à d'autres traitements de surface noirs
- Excellente résistance à la chaleur et à la lumière



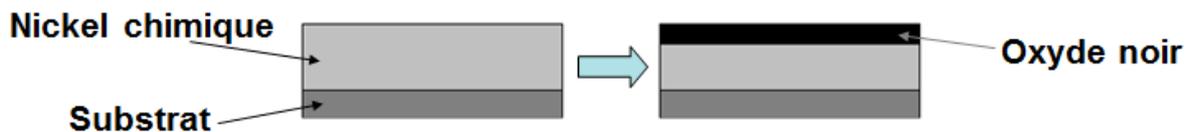
Procédé de nickel chimique noir :

Nickel chimique bas phosphore :

- Vitesse : 16 $\mu\text{m}/\text{h}$
- %P dans le dépôt : 1 - 3 %

Post-traitement de noircissement :

- Couche d'oxyde noir



Ce procédé a été étudié au sein de Radiall

1. Définition de la configuration

But : Détermination de l'épaisseur de nickel minimale

→ garantir l'aspect noir uniforme

→ une performance BS 48H/96H

Echantillonnage :

5 pièces par configuration

Epaisseurs testées : 5 / 8 / 10 μm

- Résultats



Conclusion : Epaisseur $>10 \mu\text{m}$

2. Industrialisation du procédé

Aujourd'hui, ce bain est développé chez Radiall pour un client externe

→ Propriété recommandée : absorption des infra rouges

Pour répondre à ce client, une étude menée sur les paramètres clés :

- Nickel chimique bas phosphore : température, pH, concentration en nickel,
- Noircissement : taux de dilution, température, durée

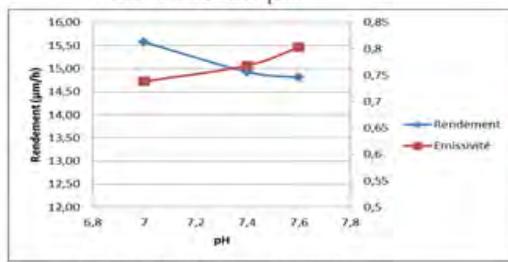
Problèmes rencontrés lors de la mise en production : arrêtes blanches, piqures, analyse des orthophosphites

a) Etude Nickel chimique bas Phosphore

- Essais réalisés sur plaques
- Paramètres étudiés

Test	Goals of the test	Variable parameter	Control
1a	Evaluate influence of pH	pH = 7	- <u>Deposition rate</u> - Emissivity
1b		pH = 7,4	
1c		pH = 7,6	
2a	Evaluate influence of temperature	T = 82 °C	- <u>Deposition rate</u> - Emissivity
2b		T = 86 °C	
3b		T = 88 °C	
3a	Evaluate influence of Nickel	[Ni] = 4,7 g/l	- <u>Deposition rate</u> - Emissivity
3b		[Ni] = 5 g/l	
3c		[Ni] = 5,3 g/l	

- Résultats
 - Influence du pH

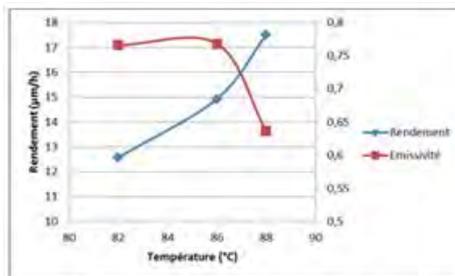


Influence du pH sur le rendement et l'émissivité

Paramètres liés	
Température	86°C
[Ni]	5 g/L

l'intervalle de pH [7 – 7,6] permet d'obtenir :
 émissivité > 0,72
 rendement diminue avec l'augmentation du pH

- Influence de la température

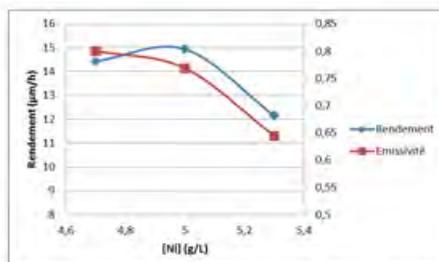


Influence de la température sur le rendement et l'émissivité

Paramètres liés	
pH	7,4
[Ni]	5 g/L

l'intervalle de T [82° C ; 88° C], on observe :
 rendement augmente
 émissivité stable en dessous de 86° C

- Influence de la concentration en nickel



Influence de la concentration en nickel sur le rendement et l'émissivité

Paramètres liés	
pH	7,4
Température	86°C

rendement supérieur à 14 µm/h, concentrations inférieures à 5,1 g/L de nickel
 Emissivité diminue, avec l'augmentation de la concentration

Conclusion

pH	7,0 - 7,6
Température (°C)	85 - 87
[Ni] (g/L)	4,7 - 5,1



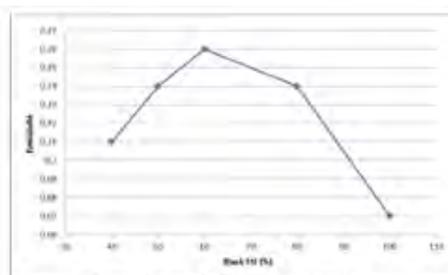
b) Etude Nickel chimique bas Phosphore

- Essais réalisés sur plaques
- Paramètres étudiés

Test	Goals of the test	Variable parameter	Control
6a	Evaluate influence of dilution rate on oxide thickness	40%	- Emissivity
6b		50%	
6c		60%	
6d		100%	
7a	Evaluate influence of temperature on oxide thickness	T = 30 °C	- Emissivity
7b		T = 40 °C	
7c		T = 50 °C	
8a	Evaluate influence of time on oxide thickness	t = 60 sec	- Emissivity
8b		t = 90 sec	
8c		t = 120 sec	
8d		t = 180 sec	
8e		t = 270 sec	

• Résultats

- Influence du taux de dilution



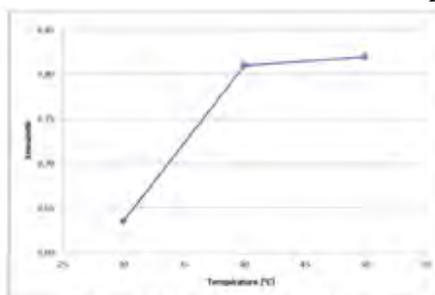
Influence du taux de dilution sur l'émissivité

Paramètres fixés	
Durée	90 sec
Température	40 °C

Taux de dilution permet d'obtenir :
Courbe gaussienne de l'émissivité

Ce taux de dilution sera maintenu par dosage du taux de fer

- Influence de la température



Influence de la température sur l'émissivité

Paramètres fixés	
Durée	90 sec
Taux de dilution	50 %

Avec la T, on observe :
Emissivité augmente

- Influence du temps d'immersion



Limite rouge → pulvérulence

augmentation et comportement asymptotique de l'émissivité avec la durée de traitement
à partir de 120 secondes, l'émissivité forme un palier, ne pouvant attaquer plus profondément le nickel chimique

préférable de travailler avec une durée de noircissement comprise entre 120 et 180 secondes

Conclusion

Taux de dilution (%)	40 - 65%
Température (°C)	40 - 50
Temps (s)	120 - 180

3. Problèmes rencontrés lors de l'industrialisation du procédé

a. Présences d'arrêtes blanches, piqures

Pour résoudre ce phénomène observé sur les pièces clients, un travail sur l'agitation a été réalisé

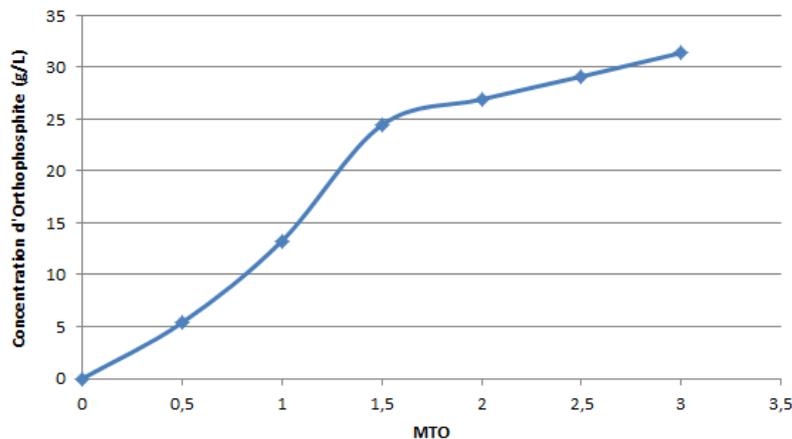
→ sans agitation pas de manque sur les arrêtes mais aspect irisé et génère un phénomène de précipitation du Nickel

Installation d'un agitateur pour limiter sa vitesse de rotation : 500 à 1500 tours/mn

b. Analyse des orthophosphites

En fonction du turn-over du bain, les orthophosphites augmentent

Concentration des Orthophosphites (g/L) en fonction des MTO dans le bain de Nickel Black EN



Pour stabiliser cette montée, un coupage-régénération a été mis en place



4. Conclusion

a. Paramètres nickel

pH	7,0 - 7,6
Température (°C)	85 - 87
[Ni] (g/L)	4,7 - 5,1

b. Paramètres noir

Taux de dilution (%)	40 - 65%
Température (°C)	40 - 50
Temps (s)	120 - 180

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 4

*Évolution des techniques d'analyses
en traitements de surface*

Mirko KIPFER

Laboratoire Dubois SA
La Chaux-de-Fonds (Suisse)

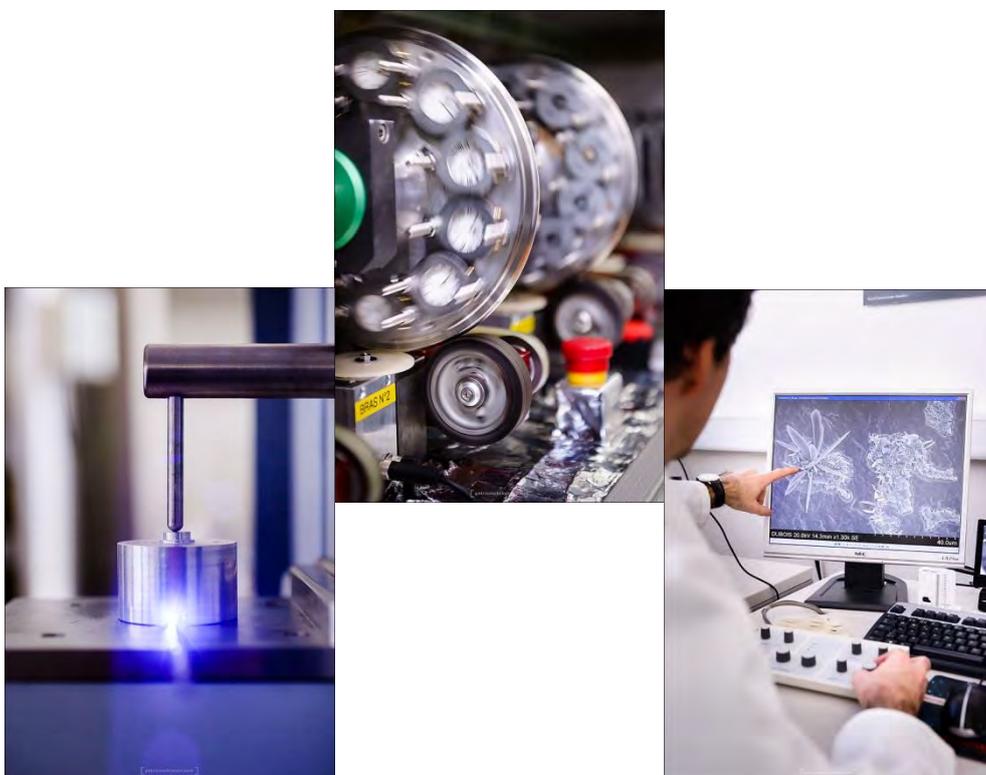
Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Evolution des techniques analytiques en traitements de surface



LABORATOIRE DUBOIS S.A
A.-M.-Piaget 50
CH-2301 LA CHAUX-DE-FONDS
Tél. +41 (0)32 967 80 00
www.laboratoiredubois.ch

MIRKO KIPFER

Responsable départements
Chimie, Cuir & Polymères

Introduction

De ses débuts, en première moitié du 19^e siècle, à nos jours, la galvanoplastie ou plus largement le traitement de surface, n'a cessé d'évoluer.

L'observation, la compréhension et l'apprentissage continuels des phénomènes liés aux traitements de surfaces ont permis son développement. Ils n'ont pu se faire qu'accompagnés d'une évolution parallèle des moyens analytiques. Les conséquences de la maîtrise des surfaces et de leurs interactions avec leur environnement direct sont constamment étudiées, comprises et maîtrisées, avec pourtant, à chaque question qui trouve réponse, de nouvelles énigmes qui se présentent.

Cette marche vers l'avant constitue un défi continuels pour les analystes. Le Laboratoire Dubois œuvre depuis 38 ans au service de la galvanoplastie, du traitement de surface et de la microtechnique en général.

Laboratoire privé, indépendant et accrédité pour un bon nombre de prestations, il réunit sous un même toit des compétences multidisciplinaires. Les contrôles qualitatifs et quantitatifs de revêtements représentent une part significative de ses activités, principalement pour ses départements matériaux et chimie.

Il a suivi l'évolution des différentes technologies et procédés, permettant de mettre au service de ses clients son expérience et un panel de prestations analytiques toujours plus étendu.

Analyse de la matière

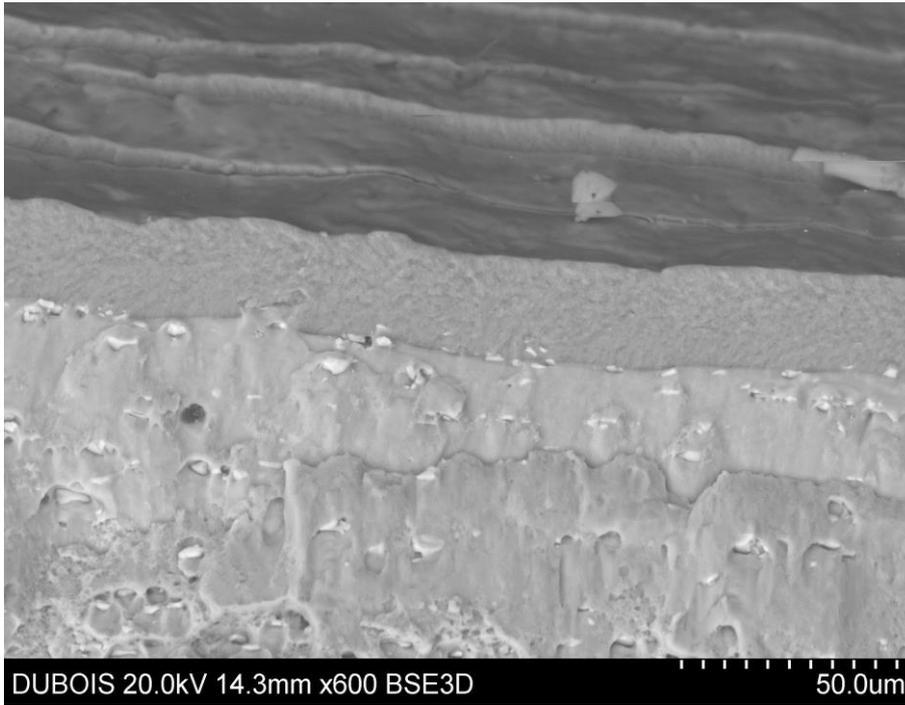
La composition des matériaux joue un rôle fondamental sur le comportement. Que cela soit en termes d'usinabilité, de caractéristiques physiques ou encore de comportement face à des contraintes chimiques, la maîtrise de la composition et par conséquent son contrôle sont fondamentaux.

Dans le cadre des métaux, on est passé de méthodes gravimétriques, volumétriques ou photométriques (souvent lourdes, fastidieuses, souffrant de sensibilités et de spécificités limitées) vers des méthodes instrumentales aux possibilités nettement plus larges.

Actuellement, les techniques analytiques les plus couramment utilisées dans le domaine du contrôle de composition, sont la fluorescence X, les spectrométries d'émission optique par activation plasma, par activation à étincelage ou encore par activation laser. Bien qu'elles apportent toutes des avantages considérables comparativement aux méthodes "traditionnelles", chacune de ces techniques présente toutefois des limites que cela soit du point de vue de sa sensibilité, de sa précision, des éléments détectables ou de sa mise en œuvre (préparation d'échantillon, analyse destructive ou non, accessibilité de la zone à analyser, ...).

La répartition des éléments dans la matière ainsi que la microstructure jouent également un rôle très important. La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX représente dès lors une technique analytique de choix.

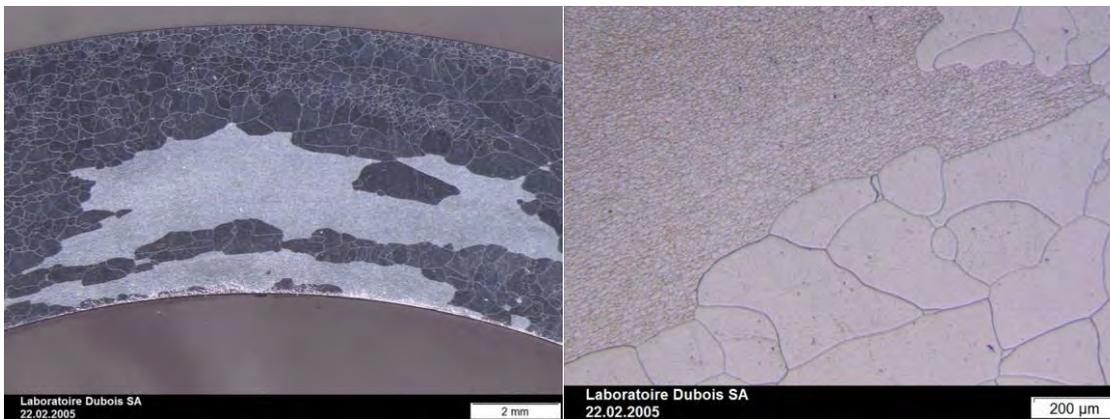
A titre d'exemple nous pouvons mentionner l'effet de la structure de l'aluminium sur sa coloration par anodisation :



Couche
d'anodisation

Alliage
d'aluminium
avec précipités

Aluminium anodisé: inhomogénéité de coloration dans la couche anodisée par la présence de précipités ((FeCrMn)₃SiAl₁₂) générés par le recyclage de la matière



Aluminium extrudé: tache après anodisation due à une variation locale de la taille de grains, suite à une extrusion inadéquate de la matière

Analyse de l'état de surface : morphologie, contamination

La surface représente la frontière entre deux univers, celui de l'objet et celui de l'environnement auquel il est soumis. Elle joue incontestablement un rôle fondamental. Elle est le lieu le plus exposé, souvent le plus sollicité, le lieu des interactions et des échanges. Elle est la partie visible et de préhension des objets.

Sa caractérisation nécessite de définir ses limites. Dans cette partie de l'exposé, nous nous contenterons de la réduire à sa partie susceptible d'être influencée par un agent externe. Cet agent peut être inerte et ne jouer par conséquent aucun rôle particulier sur la structure chimique de la matière ou, au contraire, actif lorsqu'il induit des phénomènes de réactions chimiques avec la surface.

De très nombreuses techniques analytiques sont disponibles. Certaines sont basées sur des caractéristiques spécifiques de la surface (par exemple, couleur, tension de surface) et d'autres sur la recherche de paramètres définis.

Le choix va dépendre des critères requis, desquels découlera le choix de la technique analytique.

L'analyse morphologique des surfaces n'est pas un paramètre couramment demandé mais il peut l'être dans des cas particuliers. Des techniques de mesure de rugosité par AFM, par profilométrie optique ou par microscopie électronique peuvent alors être utilisées.

Contrairement aux matériaux qui ont l'avantage de bénéficier d'une certaine unité de composition –en général du moins à l'échelle macroscopique–, les contaminants peuvent pour leur part être de toute nature: organique, minérale ou métallique. Ils peuvent se présenter uniformément ou ponctuellement. Leur analyse est donc d'autant plus complexe.

On peut procéder à des mesures directement sur les pièces ou par extraction et analyse de l'extrait.

Pour les mesures directement sur pièce, il y a bien entendu l'observation. Les moyens optiques, bien que physiquement limités dans leur résolution, on également beaucoup évolué. L'utilisation de la lumière polarisée, par exemple, est devenue très répandue. La microscopie électronique est également une technique de choix, de plus en plus accessible. Elle permet, selon le type de détection, des observations en contraste topographique ou chimique, ou encore des cartographies élémentaires.

D'autres techniques sont également disponibles. La microscopie infrarouge par exemple permet l'identification de contaminants organiques superficiels, de même que la spectrométrie Raman.

Une technique redoutablement sensible est l'estimation de la tension superficielle d'une surface par la déposition de gouttelettes de liquides choisis (de tension superficielle déterminée) et l'observation de leur étalement.

Les systèmes de mesure d'angles de contact en sont le prolongement actuel.

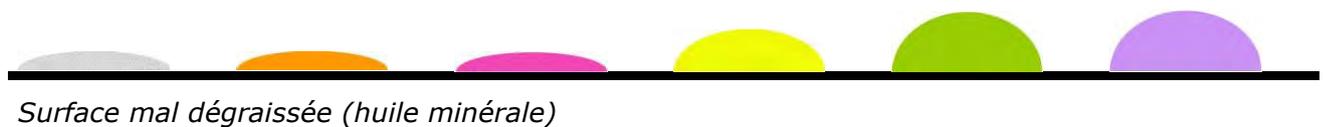
Exemple de système par déposition de goutte (système JPR):

n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6
19 mN/m	22 mN/m	26 mN/m	31 mN/m	35 mN/m	41 mN/m

Rapide

Etalement

Lent



Exemple de mesure d'angle de contact :

Zone propre

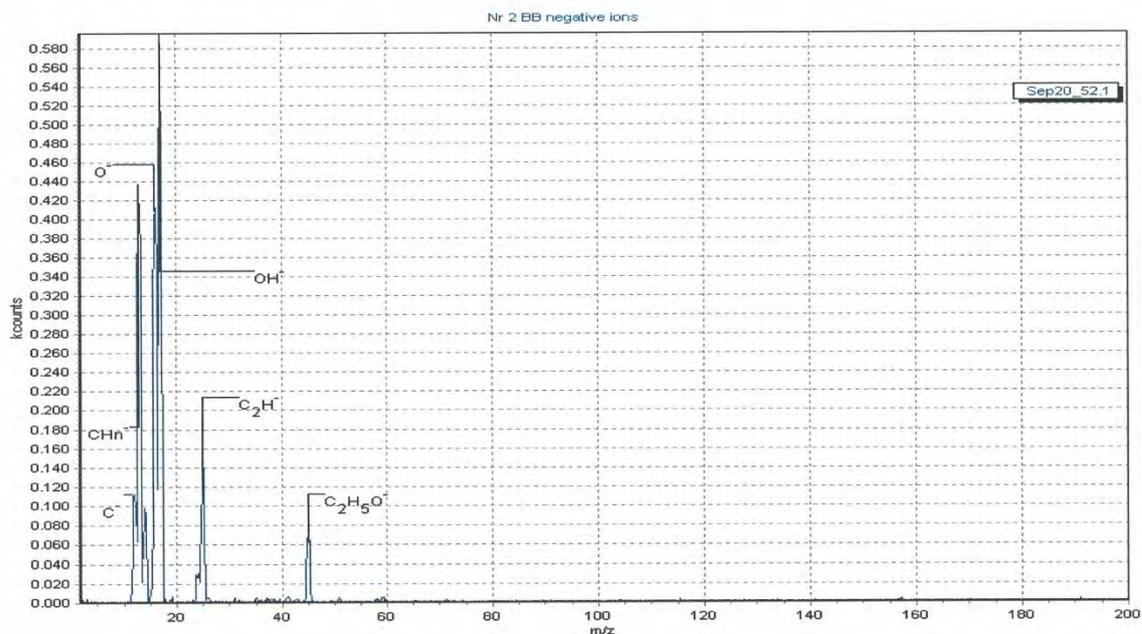
Zone contaminée



En termes de sensibilité, cette technique dépasse largement les possibilités des techniques précédemment citées.

A titre d'exemple, elle a permis de révéler la présence d'une contamination par des hydrocarbures sur une surface en nickel que seule une analyse par SIMS (secondary ion mass spectroscopy) a confirmé :

Figure 6. Metal plate Nr 2. Broad beam negative ion mss spectrum.



A noter que cette dernière technologie (SIMS) permet d'identifier les premiers nanomètres de la surface. A tel point qu'elle détecte sur des pièces stockées dans un sachet en polyéthylène, des polysiloxanes présents comme additif dans le polyéthylène et déposés en surface des pièces par simple contact.

Les techniques par extraction et mesure de paramètres définis ont l'avantage de pouvoir quantifier les résidus présents. Elles permettent donc de qualifier des processus de lavage.

On distingue, trois familles de contaminants :

- les contaminants solubles en milieu solvants (résidus d'hydrocarbures, phthalates, ...)
- Les contaminants solubles en milieu aqueux (résidus lessiviels, tensio-actifs, ...)
- Les contaminants insolubles (particules métalliques, fibres, ...)

Les méthodes analytiques requises vont dépendre des paramètres choisis, des sensibilités requises et des moyens analytiques disponibles.

Pour les contaminants solubles en milieu solvant, la chromatographie en phase gazeuse est souvent utilisée. Elle permet l'identification "moléculaire" des contaminants, lorsqu'elle est couplée à la spectrométrie de masse ou une quantification des hydrocarbures avec un détecteur à ionisation de flamme.

Historiquement ce type d'analyse était également possible en passant par la pesée du résidu d'évaporation de l'extrait, sans toutefois permettre, ni l'identification des contaminants, ni l'obtention des sensibilités actuellement atteintes.

En ce qui concerne les extraits en milieux aqueux, les techniques disponibles sont très variées. La mesure du COT (carbone organique total) quantifie les résidus organiques solubles dans l'eau. Ce paramètre, bien que facilement sujet à des problèmes de contamination lors de l'extraction, est souvent requis dans le domaine médical. Les éléments métalliques peuvent être mesurés par spectrométrie d'émission optique ou spectrométrie de masse par activation plasma, par spectrométrie d'absorption atomique, par polarographie ou encore, pour certains éléments, par chromatographie ionique. Configuré différemment, cette même technologie permet l'identification et la quantification d'anions.

La spectrométrie UV-Visible est également utilisable pour certains métaux ou pour la mesure des tensio-actifs.

Enfin, les particules insolubles peuvent être quantifiées par pesée, par comptage (dans certains cas avec classification granulométrique et analyse chimique élémentaire) ou par dissolution spécifique et analyse sous forme liquide.

Pour les fibres, la microscopie infrarouge permet généralement de les identifier.

Analyse des moyens de traitement

Cette catégorie comprend tout ce qui va être utilisé afin de modifier la surface d'un objet. Les solutions de nettoyage, de décapage, de rinçage, de passivation et les bains galvaniques en font partie.

L'analyse consiste généralement à suivre l'évolution des éléments actifs et à vérifier l'absence de contaminants inopportuns en quantités excessives.

Les moyens disponibles sont très nombreux et vont varier en fonction des paramètres à déterminer.

La volumétrie qui, dans certains cas, ne nécessite que peu d'équipements, est encore très largement utilisée. Dans le cadre du suivi de solution de décapage du titane (fluo-nitrique), des titrations par le nitrate de thorium permettent de quantifier l'acide fluorhydrique.

Pour le contrôle des bains galvaniques, la spectrométrie d'absorption atomique est largement utilisée, notamment en raison de sa très grande robustesse (peu d'influence de la matrice, peu d'effet mémoire).

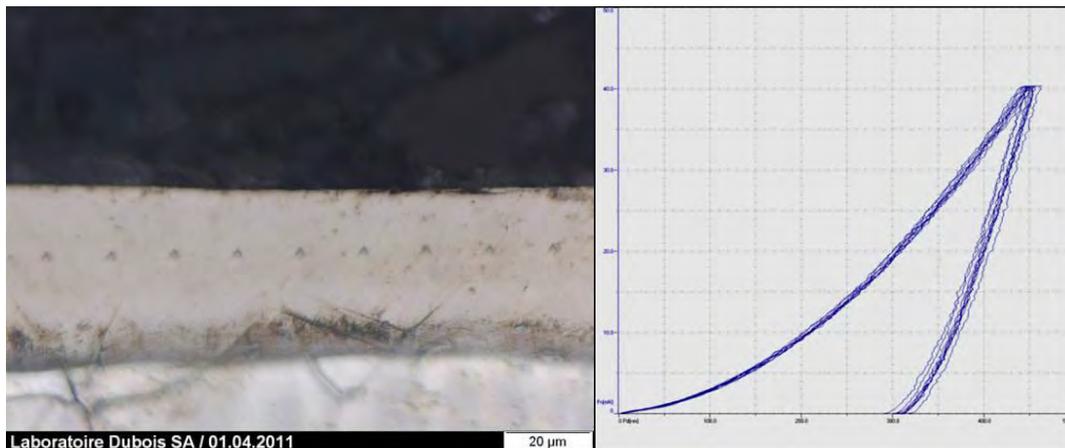
La spectrométrie d'émission optique ou spectrométrie de masse par activation plasma, les techniques chromatographiques liquides ou gazeuses, les mesures de conductivité, de tension superficielle, de pH ou encore la spectrométrie UV-Vis sont autant de techniques analytiques qui peuvent être mises en œuvre.

Le plus souvent les analyses des moyens de traitement s'inscrivent dans un concept routinier de contrôle de production. Ils permettent par conséquent d'établir un protocole de test standard qui, au travers de quelques analyses ciblées, révèle l'état du système.

Analyse de l'objet après traitement

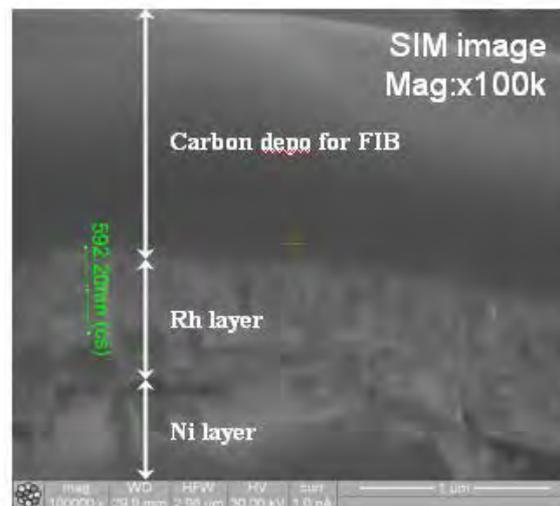
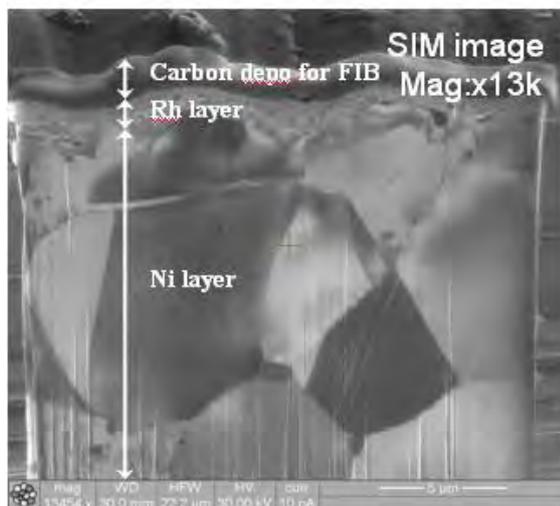
Il existe plusieurs moyens de caractériser un traitement. Des tests de tenue dans des conditions particulières comme, par exemple le brouillard salin, les tests d'arrachement, les essais électrochimiques de corrosion et les scratch-tests.

Une autre approche consiste à analyser spécifiquement la partie traitée/déposée. Ses caractéristiques physiques peuvent donner une information sur sa qualité. A titre d'exemple la nano-indentation permet la détermination de la dureté d'un revêtement fin, à partir d'une charge de 1 mN. Toutefois la méthode nécessite une surface absolument plane. Il est donc souvent préférable de travailler sur une coupe transversale, polie de l'objet.



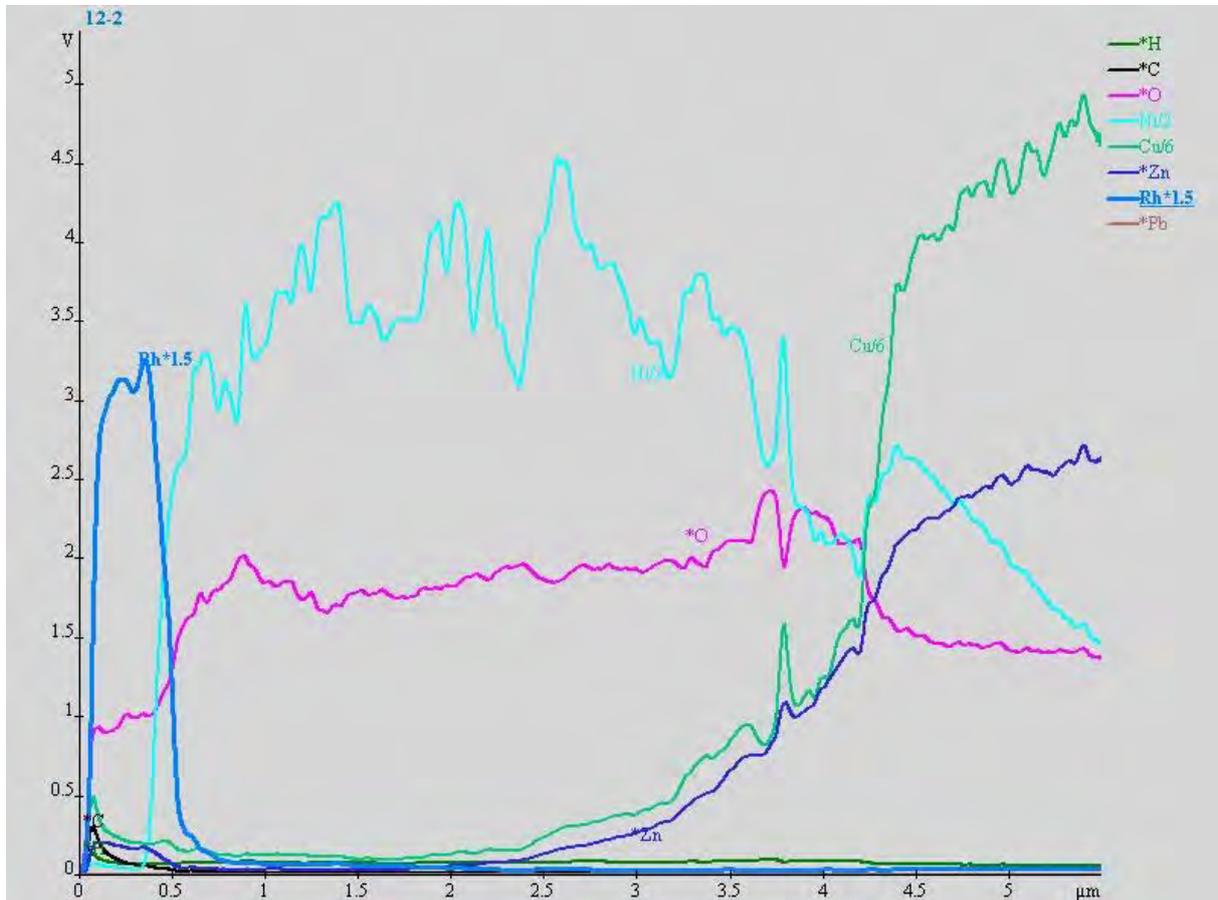
Acier : indentations sous une force maximale de 40 mN dans la couche durcie par procédé Kolsterising®

Les mesures d'épaisseur de couche sont également très fréquentes. Dans certaines conditions, elles peuvent être estimées par fluorescence X, de manière non-destructive. Le plus souvent des méthodes plus "invasives" sont utilisées. L'une des plus répandue consiste à opérer une coupe transversale au travers de la pièce et à observer la structure du dépôt. Cette technique à l'avantage de pouvoir cumuler différentes mesures et observations, avec toutefois certains inconvénients, liés à la préparation de l'échantillon. Parfois l'utilisation d'une découpe par "ion-milling" permet d'éviter certaines difficultés. Des analyses de composition en fonction de la profondeur peuvent être menées par microscopie électronique à balayage et microanalyse EDX.



Vue au microscope électronique d'un échantillon en laiton nickelé et rhodié, traité par "ion milling"

Dans certaines situations, la décharge lumineuse et spectrométrie optique (GDOES) peut s'avérer instructive. Elle permet l'obtention de profils de composition élémentaire, avec une résolution en profondeur de quelques dizaines de nanomètres.



GDOES profil d'intensité en fonction de la profondeur, d'un échantillon en laiton nickelé et rhodié (même échantillon que précédent).

Conclusion

Ainsi qu'on a pu le voir, l'évolution des techniques analytiques et de tests permet une compréhension bien plus précise des phénomènes liés au traitement de surface. Avec l'apparition de l'informatique, la miniaturisation des systèmes de détection et de traitement des résultats, les méthodes instrumentales se sont largement imposées, prenant souvent le dessus sur des techniques traditionnelles que certains qualifieront d'archaïques.

Pourtant, chaque technologie ayant ses propres limites, ses propres contraintes, il convient que l'analyste ne néglige pas les possibilités offertes par ces anciennes techniques. Elles permettent d'aborder, de dégrossir voire de résoudre certains problèmes analytiques sans faire appel aux technologies modernes, souvent bien plus onéreuses et complexes à mettre en œuvre.

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 5

***Fragilisation par l'hydrogène d'aciers
à hautes résistances mécaniques de rupture :
de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide***

Alexandre FLEURENTIN* & Michel RUIMI**

***Société Métallo Corner, Paris (75)**

****Finishair, Paris (75)**

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06



Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

1^{ère} Partie : L'impact des opérations de fabrication hors traitements de surface voie humide.

I. Préambule

Afin d'entrer rapidement dans le vif du sujet, nous savons que la présence d'hydrogène dans le réseau cristallin d'un acier de construction trempé revenu peut fortement diminuer le comportement élasto-plastique du matériau comme le montre les résultats de la figure 1.

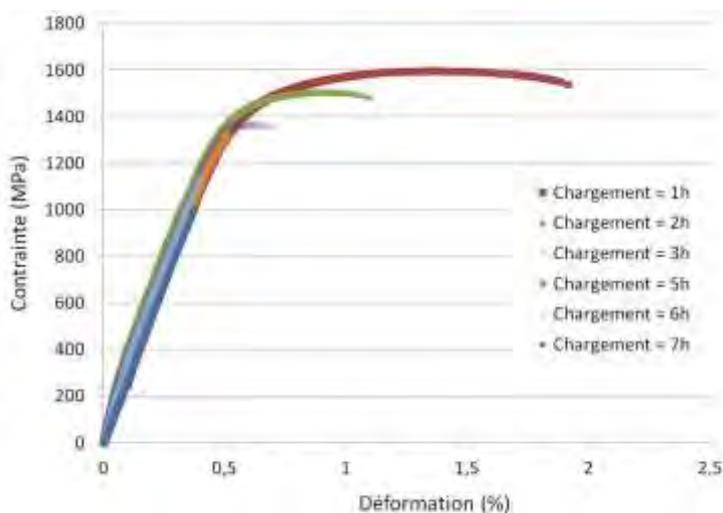


Figure 1 : Mise en évidence de la fragilisation par l'hydrogène par un essai de traction lente réalisé sur une éprouvette entaillée (Rayon fond d'entaille : 0.1mm / Profondeur 0.56 mm / Angle 60°) en 37Cr4 prétraité à 350 HB. [Fleurentin 2012]

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) sur des produits en aciers de construction à hautes caractéristiques est favorisée par 3 items :

- La **concentration d'hydrogène**, qu'elle soit interne (due aux processus de fabrication et de traitement de l'acier) ou environnementale (introduite par le milieu,
- exemple : protection cathodique, milieu H_2S , mécanismes de corrosion générant de l'hydrogène (pique, corrosion caverneuse, ...), stockage sous hydrogène pressurisé),
- La **contrainte appliquée** (qu'il s'agisse de la contrainte appliquée, de la contrainte résiduelle due à des déformations plastiques ou aux traitements thermiques),
- La **susceptibilité d'ordre métallurgique du matériau** à la fragilisation par l'hydrogène.

C'est la bonne maîtrise de ces trois items qui permettra d'éviter l'apparition de fissures différées associées à l'absorption d'hydrogène. Nous allons donc mener, par le biais de cet article, tout un ensemble d'observations sur l'impact des procédés de fabrication sur leur faculté à favoriser ou pas la fragilisation par l'hydrogène en se focalisant sur les 3 items précédemment listés.

Nous nous intéresserons, dans cette 1^{ère} partie, plus particulièrement aux éléments de fixation ou aux ressorts et cela pour plusieurs raisons :

- Ils sont mis en tension durant leur utilisation,





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

- Ils peuvent avoir des résistances mécaniques supérieures à 1000 MPa en fonction de leur classe de résistance (pour les vis) et de leur raideur (pour les ressorts) ,
- Ils sont très souvent revêtus pour lutter contre la corrosion atmosphérique.

Nous allons donc analyser l'ensemble des étapes de « fabrication » : du mode d'obtention sidérurgique aux traitements thermiques et traitements de surface auxquels il faudra associer les étapes de préparation [Ruimi 2015], pour appréhender les procédés dits « sensibles » à la fragilisation par l'hydrogène.

Nous aborderons dans cet article:

- Dans un premier temps, quelques notions associées à cet endommagement irréversible en détaillant le mode de rupture très caractéristique et le comportement de l'H dans un acier trempé.
- Dans un second temps, nous nous focaliserons sur une partie du travail géré par le bureau d'études en charge de la conception qui définit la gamme de fabrication mais également la composition chimique de l'alliage utilisé et la structure métallurgique souhaitée. Nous en profiterons pour faire un point sur l'impact des opérations d'élaboration sidérurgique.
- Dans un dernier temps, nous analyserons une gamme de fabrication type (ressort ou éléments de fixation) afin d'identifier les principaux procédés susceptibles d'aboutir à une rupture différée associée à l'hydrogène.

L'importante partie associée à l'étape des traitements de surface électrochimiques et chimiques (+ étape de préparation) sera développée dans un second article rédigé par mon confrère Michel Ruimi [Ruimi 2015].

II. Retours sur les principales notions de fragilisation pas l'hydrogène dans les aciers à hautes résistances mécaniques

II.1. Une caractérisation à multi-échelles

Dans le cas des aciers de construction trempés revenus et revêtus susceptibles d'être fragilisés par l'hydrogène, la bonne compréhension des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène passent par des différentes caractérisations :

- La caractérisation mécanique associée à l'approche locale de la mécanique à la rupture avec les notions de contraintes hydrostatiques et de plastification en fond d'entaille auxquelles on associera les analyses fractographiques des faciès de rupture après des essais de bridage, de traction lente ou d'essais de flexion par paliers, très utilisés dans ce domaine.
- La caractérisation métallurgique : à partir de la composition chimique de l'acier et de la sélection de la gamme de traitement thermique, la pièce mécanique sera caractérisée par sa structure métallurgique qu'il faudra définir le plus précisément possible (les précipités et leur





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

degré de cohérence, la taille des sous joints de grains, la nature et la densité des dislocations, les inclusions, la teneur en austénite résiduelle, la morphologie et la taille de la martensite).

- La caractérisations physico-chimique, qui prendra en compte la mobilité et les limites de solubilité de l'hydrogène associées à la densité et aux énergies des sites de piégeage. Il est courant de travailler avec des moyens de perméation électrochimique et des spectromètres de désorption thermique.

II.2. Les différents états de l'hydrogène : notion de piégeage et dépiégeage. [Frappart 2010]

La sensibilité à la FPH des aciers est contrôlée par l'aptitude de l'hydrogène à pénétrer et à ségréger dans le matériau en relation avec son état de contrainte-déformation. Lors de la durée de vie d'une pièce en service, il existe continuellement une compétition entre les phénomènes de piégeage et de dépiégeage favorisant dans certains cas, une diffusion privilégiée de l'hydrogène vers le « maillon faible » du matériau.

Pour appréhender les problématiques de rupture différée associés à la FPH, il est donc important de comprendre les mécanismes qui gèrent la mobilité de l'hydrogène en abordant les notions associées à la diffusion, à la solubilité et aux différents sites de piégeage.

Le piégeage d'hydrogène se caractérise par une localisation préférentielle de l'hydrogène dans ou à proximité de certains défauts du réseau cristallin : joints de grains, précipités (semi-cohérent ou incohérent avec le réseau cristallographique de la matrice), dislocations, lacunes et inclusions...). Ces « hétérogénéités de structure » sont appelés « pièges ».

Dans les aciers de construction, l'hydrogène est plus ou moins mobile en fonction de l'endroit où il se trouve. La majeure partie de cet élément après un chargement par voie chimique se trouve, au sein d'une structure martensitique obtenus par trempe, dans les sites interstitiels de la maille (sites octaédrique et tétraédrique du réseau). Il peut également se trouver piégé dans le réseau :

- Soit au niveau des champs élastiques au voisinage des précipités semi-cohérents et au voisinage des dislocations coins (notion de piégeage réversible),
- Soit au cœur des dislocations coin et dans les lacunes (notion de piégeage irréversible)

Les pièges vont avoir comme effet :

- De favoriser des phénomènes de concentration locale qui sont à l'origine des mécanismes de la fragilisation par l'hydrogène,
- De diminuer la diffusivité apparente de l'hydrogène,
- D'augmenter la solubilité apparente de l'hydrogène.

Lors d'un dégazage naturel, l'hydrogène diffusible rassemble ceux des sites interstitiels et ceux piégés réversiblement. Une grande partie de l'hydrogène va désorber mais une partie de l'hydrogène diffusible peut être piégé de façon irréversible lors de sa migration vers la surface de l'acier. A la fin d'un dégazage dit naturel (à l'ambiante), la concentration en hydrogène interstitiel tend vers 0 et la teneur en hydrogène piégé irréversiblement est supérieure à celle obtenue brut de chargement.





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

III. Choix matière et structure métallurgique

Le choix d'un matériau pour une application donnée dépend de nombreux facteurs techniques et économiques : caractéristiques mécaniques, résistance à la fatigue, soudabilité, usinabilité, résistance à l'usure, résistance à la corrosion, coût...

La résistance à la FPH est rarement le critère premier du choix du matériau. Il s'agit souvent d'une contrainte supplémentaire qui peut être une limitation à l'utilisation de certains matériaux. Ainsi dans beaucoup d'applications où il y a risque de FPH, des limitations de caractéristiques mécaniques sont spécifiées (800 à 1200MPa selon les domaines d'activités).

Il est cependant possible d'agir au niveau de l'acier lui-même, pour améliorer son comportement vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène en travaillant dans un premier temps sur la composition chimique, la propreté inclusionnaire et la pureté du matériau et dans un second temps sur la structure métallurgique.

Nous savons qu'en fonction du choix de l'acier et de sa qualité d'élaboration, les aciers ne sont pas tous égaux face à la FPH. La figure 2 associée aux tracés de courbes de transition ductile / fragile nous permet de mettre en évidence les différents degrés de sensibilité face à la FPH de 3 aciers de construction trempés revenus définis dans le tableau 1.

Tableau 1 : Cycles thermiques et caractéristiques mécaniques et métallurgiques. [Fleurentin 2011]

	Austénitisation	Revenu	HB	Contrainte maximale (MPa) sur vis	Allongement à rupture (mm) sur vis	% phase CC	% Fe ₃ C	% phase CFC
37Cr4 Lot 2	890°C – 20 min	455°C 30 min	375	1225	2.94	~ 95%	~ 5%	0.1%
36NiCrMo16 Lot 10	875°C – 45 min	570°C 1h	425	1490	2.6	~ 95%	~ 5%	0.1%
Base "CrMo" Lot 18	890°C – 20 min	440°C 1h	410	1437	2.86	~ 95%	~ 5%	0.1%





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

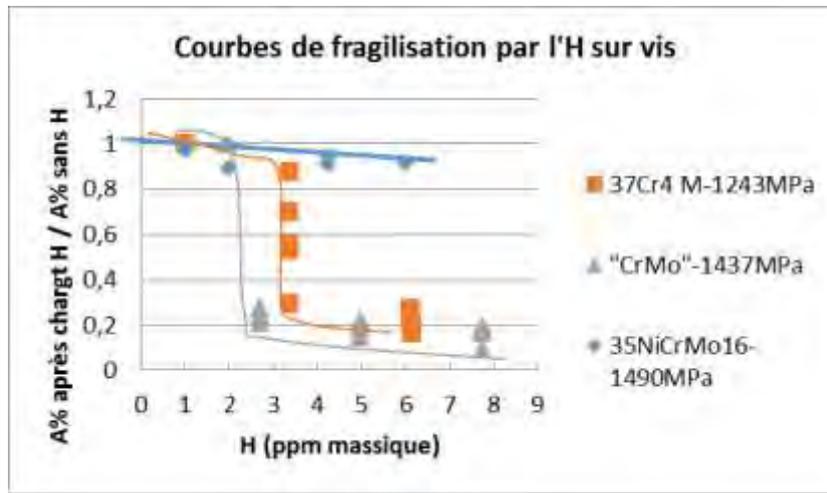


Figure 2 : Courbes de transition ductile / fragile de 3 nuances d'acier en fonction du volume d'hydrogène absorbé. [Fleurentin 2013]

L'impact de la composition chimique et de la résistance mécanique sur la sensibilité d'un acier traité ou écroui face à la FPH est confirmé par les résultats d'essais de bridage mené sur les mêmes nuances d'acier. (Cf. Tableau 2)

Tableau 2 : Résultats des essais de bridage réalisés sur des vis préchargées en hydrogène pendant 5 h dans une solution de NH₄SCN à 50°C. [Fleurentin 2013]

	Elaboration	Rm estimée (MPa) sur vis	Paramètres de revenu (trempe martensitique)	Taille des lots	% de vis cassées
37Cr4	Std	~1310	revenu labo 460°C -1h	30	7
37Cr4	Std	~1540	revenu labo 400°C -1h	30	97
Base « CrMo »	Std	~1400	revenu labo 520°C -1h	29	0
Base « CrMo »	Std	~1540	revenu labo 440°C -1h	29	79
36NiCrMo16	Std	~ 1550	revenu labo 450°C -1h	20	10
E36NiCrMo16	Sous vide	~ 1550	revenu labo 450°C -1h	20	0

Du point de vue de l'aciériste, il faudra être vigilant sur la teneur en éléments ségrégeants aux joints de grains (tel que le phosphore), sur la propreté inclusionnaire et sur la pureté de l'acier (en interstitiel H, N, O, ...).

En effet, la bonne tenue face à la FPH diminue si les joints de grains sont affaiblis par la ségrégation de certains éléments tels que le phosphore et le soufre mais également l'antimoine, l'As, le Sb [Coudreuse 1992]. C'est pour cette raison, que les aciers utilisés dans l'industrie pétrolière en présence d'H₂S sont limités en soufre (<0,001%) et en phosphore (<0,01) [Gal 2004].





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

En ce qui concerne les inclusions non métalliques, elles sont les lieux privilégiés de nucléation de fissures entre autre du fait de leur aptitude à piéger l'hydrogène. Les inclusions non métalliques les plus néfastes sont allongées et aigues. Par ordre de sévérité décroissante, on citera les sulfures de manganèse allongés, les alignements d'oxydes et enfin les oxydes globulaires. D'une façon générale, plus leur taille sera importante et plus la concentration en hydrogène sera grande.

Au niveau de la pureté du matériau, le procédé ESR (fusion sous laitier électroconducteur) permet une nette amélioration des propriétés et une très forte diminution des impuretés. Il est également recommandé dans des conditions d'utilisation sévère, d'élaborer l'acier sous vide (procédés VIM et/ou VAR). L'objectif est d'éviter la présence dans l'acier de gaz dissout ou occlus (oxygène, azote et surtout hydrogène). Le facteur de réduction de l'hydrogène peut atteindre 100 à 1000. On s'aperçoit avec les résultats du tableau 2 sur le 36NiCrMo16 que l'élaboration sous vide a permis d'éviter l'apparition de rupture par FPH.

Les aciers utilisés aujourd'hui en environnement H₂S humide présentent une excellente propreté inclusionnaire obtenue grâce ce type d'élaboration. Ces aciers possèdent des teneurs en soufre très basses (0,002 %, voire 0,001 % pour les produits laminés) et subissent une désoxydation poussée (O₂<0,02 %). Un traitement au calcium est parfois utilisé pour globuliser les inclusions.

Concernant la sensibilité des structures métallurgiques, M. Coudreuse propose un premier classement des structures par ordre croissant de leur résistance à la FPH : [Coudreuse 1992]

Martensite < Bainite < F/P (structure en bande) < Bainite revenu < martensite revenu

Compte tenu de notre expérience dans le domaine, ce classement est fortement soumis à controverse principalement au niveau de l'intérêt des structures bainitiques, de plus il ne prend pas en compte l'impact de l'écroissage et de la présence de la phase austénitique.

En effet, l'augmentation de la quantité d'austénite résiduelle permet d'améliorer la susceptibilité à la FPH. Cette phase offre en effet un double intérêt :

- Une augmentation de la solubilité locale de l'hydrogène et un faible coefficient de diffusion de l'interstitiel dans ce constituant : ces informations sont caractéristiques de pièges irréversibles.
- Une accommodation mécanique améliorée grâce à au réseau cubique face centrée de l'austénite.

L'approche d'Arcelormittal et de Lisi Automotive pour lutter contre la fragilisation par hydrogène et par conséquent la décohésion des joints de grains est également intéressante car elle s'appuie sur la formation et la répartition des sites de piégeage :

- En créant des précipités finement répartis dans la matrice (à base Nb, Mo, V, Ti).
- En augmentant la longueur des joints de grains (en réduisant leur taille), pour limiter la décohésion des grains à iso éléments ségrégeants.
- En réduisant les teneurs en éléments ségrégeants (S et P < 100 ppm) aux joints de grains qui favorisent leur décohésion et qui sont peut-être des pièges à hydrogène.





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

- En modifiant par traitement thermique (lors du revenu) la forme des carbures qui précipitent aux joints de grains, en les globulisants.
- En utilisant le bore métal, qui limiterait la quantité d'hydrogène aux joints de grains, avec évidemment l'ajout d'éléments plus nitrurigènes pour conserver le bore dans la matrice.

Il faut cependant veiller que les pièges créés pour limiter la sensibilité à la FPH permettent en parallèle au matériau de garder une certaine ténacité. La nuance 38CrMoNiB5-3 a été élaborée en ce sens.

IV. Impact des opérations de fabrication sur la FPH

IV.1. Vision globale de la gamme de fabrication

Sur les lignes de production, les aciers sont amenés à subir un ensemble d'opérations de mise en forme, de traitements thermiques et de surface afin de conférer au produit des propriétés physico-chimiques et mécaniques spécifiques. La norme NF EN ISO 4042 stipule que l'hydrogène peut être notamment introduit lors des procédures de dégraissage, de décapage, de phosphatation ou de dépôt électrolytique. On peut également ajouter à cette liste les opérations d'austénitisation ou de cémentation. L'étude de Resiak and all. [Resiak 2008] montre l'importance de certains procédés de fabrication sur l'introduction d'hydrogène dans un acier destiné à la fabrication de vis (Cf. tableau 3).

Il s'agit des phases suivantes :

- L'austénitisation suivi d'une trempe (3,48 ppm),
- La phosphatation Mn (1,61 ppm)
- Le décapage (0,87 ppm).

Tableau 3 : Evolution de la teneur en hydrogène total dans l'acier au cours des différentes étapes du process de frappe à froid (déterminées par fusion d'éprouvettes à l'aide d'un appareil LECO RH 420) [Resiak 2008]

Etapes	Teneur en hydrogène (ppm)
Brut de laminage	0,27
Décapage HCl	0,59
Phosphatation Zn	Non précisé
Savonnage	Non précisé
Tréfilage ébauche	0,68
Recuit	0,33
Décapage HCl	0,87
Phosphatation Zn	0,79
Savonnage	0,77
Tréfilage final	Non précisé
Brut de frappe	1,18
(Déphosphatation)	Non renseigné
Austénitisation + Trempe	3,48
Revenu	0,84
Roulage	0,79



	Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide
	Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Métallo Corner)

Lavage	0,77
Phosphatation Mn	1,61

IV.2. Zoom sur la phosphatation et les opérations associées

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le processus de phosphatation Mn réalisé en milieu acide permet à une certaine quantité d'hydrogène de s'introduire dans l'acier. Afin d'éviter tout phénomène de rupture différée lié à la fragilisation par l'hydrogène, il est recommandé, pour des pièces mécaniques de frottement à haute résistance mécanique, de procéder à un étuvage à 100°C pendant 8 heures [Guégen 2005].

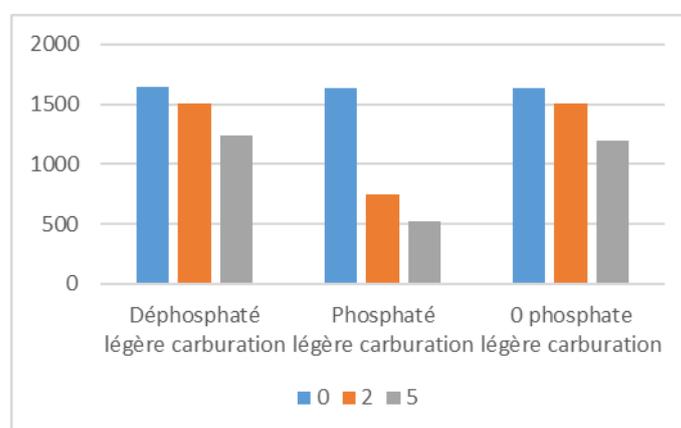
Il ne s'agit pas du seul écueil que l'on puisse rencontrer avec cette opération ; en effet il est également possible de fragiliser l'acier si le phosphore diffuse dans la matrice lors de l'opération d'austénitisation en l'absence d'opération de déphosphatation (ou mal conduite).

Dans cette situation, le phosphore peut avoir deux effets néfastes :

- Il peut ségréger au niveau des anciens joints de grains austénitiques et de ce fait fragiliser la matrice,
- En tant qu'élément ferritisant, il peut également former au sein de la matrice martensitique des grains de « ferrite delta » au niveau des anciens joints de grains austénitiques (Cf. Figure 3).



Figure 3 : Etat trempé revenu sans déphosphatation. [Fleurentin 2011]



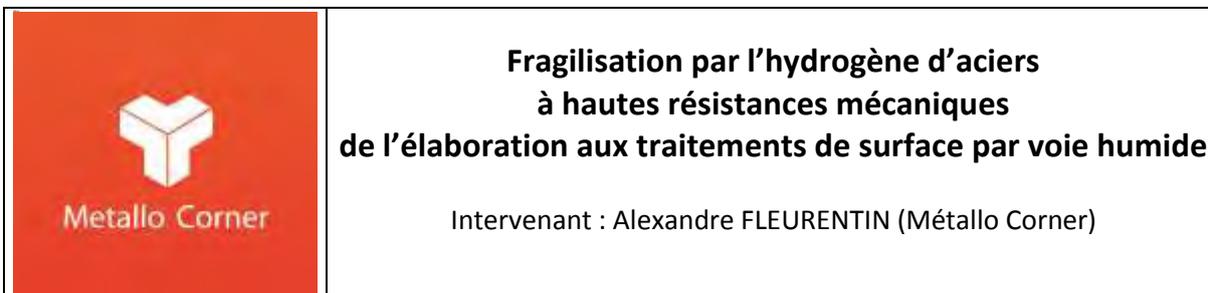


Figure 4 : Evolution de la résistance mécanique d'une vis en 37Cr4 trempée revenue en fonction du nombre d'heure de chargement par voie chimique et de la gamme de fabrication. [Fleurentin 2012]

Déphosphaté : phosphaté et déphosphaté à la soude
Phosphaté : phosphaté sans opération de déphosphatation
0 phosphate : pas de phosphatation

Tableau 4 : Evolution de l'allongement à la rupture d'une vis en 37Cr4 trempée revenue en fonction du temps de chargement par voie chimique. [Fleurentin 2012]

	Déphosphaté	Phosphaté	0 phosphate
Sans chargement	~2,1%	~2,1%	~2,3%
Chargt chimique 2h	~1%	~0,5%	~1%
Chargt chimique 5h	Comport ^t élastique	Comport ^t élastique	Comport ^t élastique

Au niveau de la perte du comportement élasto-plastique, le tableau 4 et la figure 4 nous montrent que la présence de phosphore contribue à réduire le comportement élasto-plastique d'une vis trempée revenue, au même titre que l'absorption d'hydrogène.

IV.3. Zoom sur les traitements thermiques de durcissement

a) Austénitisation sous atmosphère protectrice (azote / méthanol).

Dans le cas des vis et des ressorts, il est possible de trouver dans la gamme de fabrication les étapes suivantes : une austénitisation sous atmosphère protectrice suivie d'une trempe à huile et d'un revenu.

L'atmosphère protectrice est très souvent obtenue en utilisant par le craquage d'hydrocarbures afin de travailler avec des potentiels carbone égal à la teneur en carbone de l'acier traité. Ce type de traitement peut comporter plusieurs risques :

- La sur-carburation, qui fragilise la matrice, dans le cas d'une mauvaise maîtrise du potentiel carbone, compte tenu que la sensibilité d'un acier à la FPH est directement proportionnelle à la résistance mécanique de l'alliage,
- La genèse de contraintes résiduelles de traction après trempe,
- L'absorption d'hydrogène (3,48 ppm dans l'étude de M. Reziak) qui réduit fortement le comportement élasto-plastique du produit.

Si les contraintes résiduelles de traction sont suffisamment importantes, il est possible de favoriser après trempe une fissuration différée associée à une augmentation de la résistance mécanique et à une absorption d'hydrogène en surface. Ce phénomène peut être très vite assimilé à une tapure différée.

C'est pour cette raison, que l'on voit inscrit dans de nombreuses spécifications que le revenu doit être réalisé au maximum 4h après l'opération de trempe et cela quel que soit l'acier traité et le traitement réalisé.





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

Cet intervalle de temps est à rapprocher de la perte de ductilité du matériau en fonction du temps de dégazage naturel. En effet, comme le montre la figure 5, on s'aperçoit que le comportement élasto-plastique du matériau peut diminuer rapidement entre 3 et 24h pour un 37Cr4 trempé.

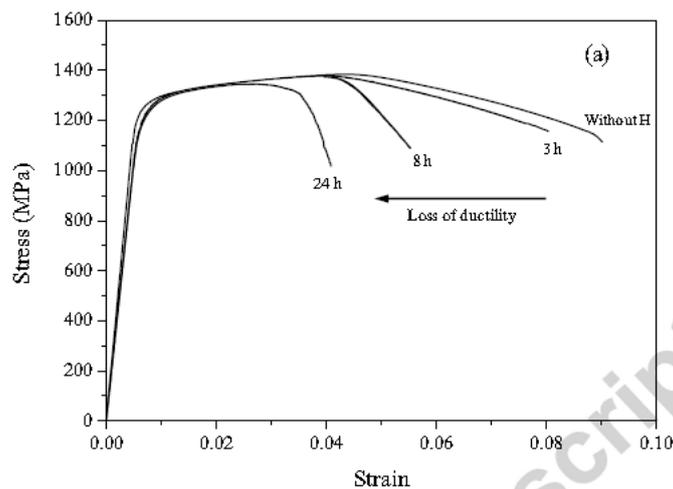


Figure 5 : Evolution du comportement élasto-plastique d'une éprouvette en 37Cr4 au cours d'un dégazage naturel. [Oudriss 2014]

Il sera intéressant, dans les études à venir, de mettre en évidence l'impact de la composition chimique et de la structure métallurgique sur la vitesse de désorption à l'ambiante de l'hydrogène, afin de valider la pertinence des 4 h maxi entre la trempe et le revenu.

b) Cémentation et carbonituration

On peut également aborder le cas des traitements thermochimiques par le biais de la cémentation réalisée sur les vis auto-taraudeuses, par exemple.

Avec ce type de traitement caractérisé par des potentiels carbone supérieurs à 0,7%, la faible ténacité des pièces cémentées peut encore être fortement abaissée par une fragilisation due à l'hydrogène. Lors d'une cémentation gazeuse classique, l'atmosphère du four peut contenir environ 30% d'hydrogène.

Si l'on se réfère à l'étude de S. Ahonen [Ahonen 2007], il y a peu de différences en termes d'hydrogène adsorbé (3 à 5 ppm) entre les différents procédés de cémentation atmosphériques (gaz endothermique, azote/méthanol, CO-H₂ (Carboquick), craquage in-situ). On s'aperçoit que la quantité d'hydrogène mesurée dans le cas de cémentation est du même ordre de grandeur que celle obtenue sur des pièces austénitisées (voir précédent chapitre). Deux interprétations peuvent être avancées :

- La quantité d'hydrogène absorbé n'est pas fonction du potentiel carbone et du temps de traitement (Austénitisation ~1h / Cémentation ~5h).
- On atteint très vite la limite de solubilité de l'acier traité avec ce type d'atmosphère carburante.





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

Il est également important de prendre en compte que l'ensemble de l'hydrogène absorbé ne se retrouve pas systématiquement dans la matrice, en effet une partie peut être stockée dans la couche d'oxyde (calamine) formée au cours du traitement atmosphérique.

En ce qui concerne les technologies de cémentation basse pression, leur utilisation permet de réduire par un facteur compris entre 3 et 10 la teneur en hydrogène absorbé : $[H] < 1 \text{ ppm}$. [Ahonen 2007]. Cette teneur assez basse peut être expliquée par le fait d'un dégazage naturel du fait de la pression de travail et par l'absence de calamine.

c) Effet du revenu

Après toute opération de trempe, il est classique d'effectuer un revenu pour relaxer les contraintes résiduelles et adoucir la martensite. On s'aperçoit que ce type de traitement permet également un dégazage de l'hydrogène absorbé au cours de l'austénitisation.

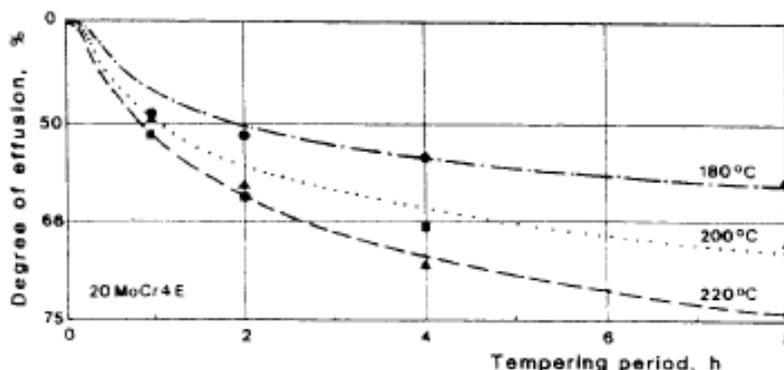


Figure 6 : Courbe logarithmique du degré de déshydrogénation durant un revenu sous air. [Streng 1989]

Comme on pouvait s'y attendre (Cf. figure 6), l'augmentation de la température de revenu permet d'augmenter le taux de déshydrogénation. Cependant, on s'aperçoit qu'après 2 h de traitement (temps classique pour un revenu), il reste encore 40 à 50% d'hydrogène. Par conséquent, il sera intéressant de choisir des nuances d'acier qui permettront de pratiquer des revenus à des températures au-delà de 400/450°C après des opérations d'austénitisation trempe. Cet objectif de température de revenu permet une déshydrogénation maximisée et d'éviter les problématiques associés à la fragilisation au revenu et de revenu.





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

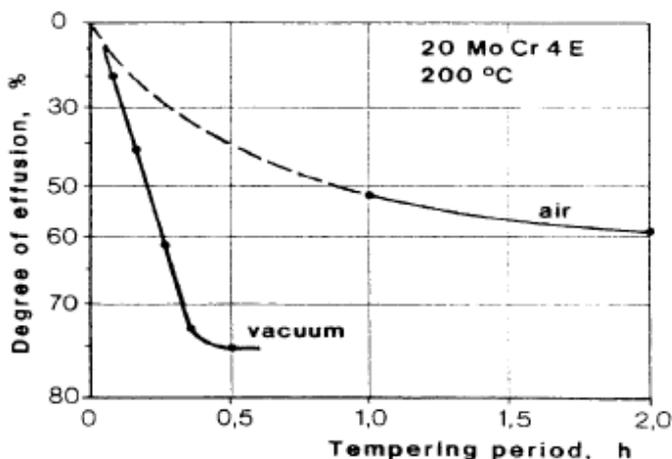


Figure 7 : Déshydrogénation durant un revenu effectué sur vide ou sous air. [Streng 1989]
Pour le cas des aciers de cémentation, il est rare que la température de revenu ne dépasse les 220°C, par conséquent pour augmenter le taux de déshydrogénation, il est recommandé de pratiquer un traitement sous vide pour atteindre 75% en moins d'une heure. (Cf. Figure 7)

IV.4. Zoom sur les opérations de précontraintes

Les textures résultant d'érouissage suivis ou non de traitements thermiques jouent un rôle dans la sensibilité de la FPH. Il existe en effet une anisotropie de la sensibilité à la FPH. Un érouissage homogène associé à des contraintes résiduelles de compression que l'on peut rencontrer dans les aciers de précontraintes pour bétons, permet :

- D'augmenter la limite d'élasticité,
- De diminuer la ductilité,
- De réduire la nocivité de l'hydrogène en créant des pièges qui limitent sa mobilité.

En revanche un érouissage hétérogène, résultant d'une opération d'usinage (alternances de zones érouies et de zone en tension) ou d'une mise en flexion (type cintrage), est généralement néfaste car à côté des zones érouies apparaissent des zones où les contraintes de tension peuvent avoisiner la contrainte d'écoulement du matériau.

Le grenailage peut être utile en créant des contraintes de compression superficielles et aidera à décroître les contraintes de tension effectives en surface, lors du service en présence d'hydrogène.

On observe également que la distribution de l'hydrogène après grenailage peut fortement évoluer compte tenu des champs de contraintes induits et des dislocations créées (Cf. tableau 5)

Tableau 5 : Impact du grenailage sur les états de l'hydrogène.

	H interstitiel	H piégé réversiblement	H piégé irréversiblement
Trempé + chargement chimique	~ 70%	~ 20%	~ 10%





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

Trempe + chargement chimique + grenaillage	~ 35%	~ 15%	~ 50%
--	-------	-------	-------

V. Conclusion

On s'aperçoit qu'en plus des opérations classiques d'hydrogénation associées aux traitements de surface par voie chimique et électrolytique qui seront abordées dans un prochain article, il est indispensable d'être vigilant sur d'autres opérations de la gamme qui peuvent avoir un triple effet sur l'alliage :

- Le fragiliser (ségrégation d'impureté type phosphore, formation d'inclusion d'inclusions, précipitation de carbures, ...),
- L'hydrogéner (au cours par exemple d'une phosphatation, ou lors d'austénitisation en milieu potentiellement carburant),
- La création de contraintes de traction (après trempe dans la masse, après un écrouissage hétérogène).

Il sera donc important d'apporter une attention toute particulière sur les procédés de fabrication suivants afin de limiter la sensibilité de l'acier traité à la FPH :

- Le choix du mode d'élaboration sidérurgique (sous air, sous vide, double refusions,...) et de la composition chimique de l'alliage,
- La ligne phosphatation et l'opération de déphosphatation,
- Le choix des atmosphères de travail lors d'une austénitisation ou d'une cémentation
- Les paramètres de revenu (température, temps, pression de travail),
- Le choix et l'emplacement dans la gamme d'opérations de précontrainte et de mise en forme (exemple : filage avant ou après traitement thermique).

Nous n'avons volontairement pas abordé les opérations de soudage qui peuvent également entraîner des ruptures différées associées à l'absorption d'hydrogène, la création de champs de contrainte et l'augmentation de Rm. Ce sujet étant relativement vaste, il pourra faire l'objet d'une prochaine présentation.





Metallo Corner

Fragilisation par l'hydrogène d'aciers à hautes résistances mécaniques de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Ahonen 2007] Sami Ahonen, « Fragilisation à l'hydrogène au cours d'un cycle de Cémentation sous vide basse pression en comparaison avec un procédé classique de cémentation », Séminaire Bodycote, Stenungsund, 22.5.2007.
- [Coudreuse 1992] « Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte », L. COUDREUSE dans « Corrosions sous contrainte : phénoménologie et mécanismes ». D. DESJARDINS, R. OLTRA. Les éditions de la Physique, 1992, pp.397-424.
- [Fleurentin 2011] A Fleurentin, J. Favergeon « Caractérisation par traction lente de l'hydrogène, du phosphore et du carbone et de leur effet sur l'endommagement (1e partie) », Traitements & Matériaux N°410, Mai 2011.
- [Fleurentin 2012] A Fleurentin, J. Favergeon « Effets cumulés du phosphore et du carbone sur la fragilisation par hydrogène d'éprouvettes de traction lente », Traitements & Matériaux N°414, Février 2012.
- [Fleurentin 2013] A Fleurentin, J. Favergeon « Les aciers de construction sont-ils tous égaux face à la fragilisation par l'hydrogène ? » Traitements & Matériaux N°413, septembre 2013.
- [Frappart 2010] S. Frappart, J. Creus, X. Feugas « une réflexion sur les divers méthodologies développées afin de caractériser la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène dans les alliages métalliques et leurs conséquences sur leurs fragilisations », Congrès A3TS Nov 2010, Paris.
- [Guégen 2005] Guégen T, Phosphatation, Techniques de l'ingénieur, (2005)
- [Oudriss 2014] A. Oudriss, A. Fleurentin, G. Courlit, E. Conforto, C. Berziou, C. Rébéré, S. Cohendoz, J. Creus, X. Feugas, « Consequence of the diffusive hydrogen contents on tensile properties of martensitic steel during the desorption at room temperature », Materials Science and Engineering A, 2014.
- [Resiak 2005] B. Resiak, B. Starck, P. Perrin, M. Confente, R. Cathiard « Influence des traitements de surface sur les risques de rupture différée en frappe à froid à hautes caractéristiques mécanique. » – 33^{ème} congrès de l'A3TS à Reims en 2005.
- [Resiak 2008] B. Resiak, M. Confente, R. Cathiard, B. Starck, Wire Journal International, (2008), 76-79





Metallo Corner

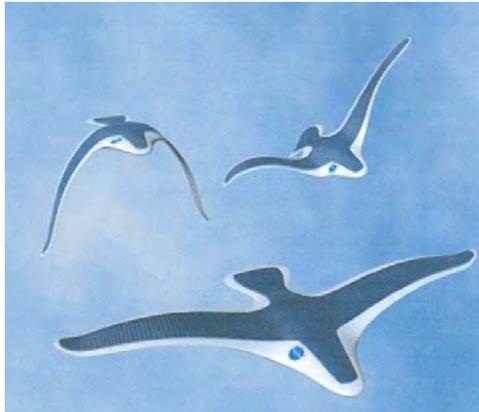
**Fragilisation par l'hydrogène d'aciers
à hautes résistances mécaniques
de l'élaboration aux traitements de surface par voie humide**

Intervenant : Alexandre FLEURENTIN (Metallo Corner)

- [Ruimi 2015] M. Ruimi, « traitements de surface par voie humide des aciers à hautes résistances mécaniques de rupture », Tricoat 4 – Finishair, mai 2015.
- [Streng 1989] H. Streng, C. Razim, J. Grosch, « Diffusion de l'hydrogène durant une cémentation et un revenu », Traitements Thermique N°226, 1989.



TRICOAT 4 – FINISHAIR – Besançon 06 et 07 Mai 2015



**TRAITEMENTS DE SURFACE PAR VOIE
HUMIDE DES ACIERS A HAUTES
RESISTANCES MECANIQUES DE RUPTURE**

Intervenant :

**Michel RUIMI
Ingénieur Expert Européen
Traitements de surface aéronautiques**

TRAITEMENTS DE SURFACE PAR VOIE HUMIDE DES ACIERS A HAUTES RESISTANCES MECANIQUES DE RUPTURE

Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène, initiés en milieu aqueux, lors des traitements chimiques et / ou électrolytiques, bien que connus, suscitent toujours un vif intérêt pour les matériaux employés en constructions mécaniques dans les domaines aéronautique, spatial et autres secteurs industriels. On rappelle, que l'occlusion d'hydrogène dans les matériaux métalliques, même en très faibles quantités, a pour effet d'affecter leurs caractéristiques mécaniques, susceptibles dans les cas extrêmes et de façon imprévisible, d'entraîner des ruptures différées, voire spontanées (plus rares) de pièces.

Depuis de nombreuses années, le seuil de sensibilité des aciers s'établissait à la Rm 1.400 MPa. Force est de constater aujourd'hui que certaines classes d'aciers courants à Rm de 1.050 MPa sont aussi sensibles aux risques de fragilisation par l'hydrogène.

L'expérience acquise au cours de notre carrière, nous permet d'affirmer qu'il n'existe pas de lois générales sur les mécanismes réels de fragilisation par l'hydrogène et trop souvent controversés.

En effet, nous pensons que chaque cas est un cas particulier, et qu'il reste toujours circonstancié. De ce fait, chaque type de pièce en fonction de sa composition, de ses caractéristiques mécaniques, devra faire l'objet d'une étude expérimentale préalable à partir des gammes opératoires figées. Le but, étant d'effectuer des traitements de surface sécurisants et non fragilisant par l'hydrogène.

1. Les mécanismes de pénétration de l'hydrogène dans les aciers à hautes résistances mécaniques de rupture [1] – [2]

Dans la littérature technique, les théories détaillées sur les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène sont abondantes. En effet, on dénombre pas moins de 1.400 articles traitant du sujet. A notre avis, pour comprendre les problèmes posés par la fragilisation par l'hydrogène, 6 d'entre elles semblent pertinentes et surtout très convaincantes. Pour mémoire, citons les théories avancées par les auteurs suivants : Bastien, Azou, Zappf, Kazinczy, Plusquellec, confirmé par Fidelle et Broudeur du C.E.A., Petch & Stables et l'école américaine TROIANO. L'hydrogénation peut apparaître au cours d'un décapage chimique, d'une électrolyse et de tout traitement électrolytique en phase cathodique ou à la suite d'une réaction de corrosion.

1.1. Au cours d'un décapage chimique

Il est connu qu'en milieu acide, l'acier est attaqué et réagit avec la production d'hydrogène selon la réaction chimique suivante :



Dans cette réaction chimique, la formation d'hydrogène atomique [H] est faible. Seul semble intervenir la recombinaison d'hydrogène gazeux pour donner de l'hydrogène moléculaire [H₂].

Remarques :

On rappelle que tous les sites actifs de fer ont une grande capacité d'adsorption vis-à-vis de l'atome [H] et une faible énergie d'activation. Conséquences directes plus, plus il y aura de sites actifs de fer, plus faible sera la pénétration d'hydrogène dans l'acier. Il est clair que l'hydrogène adsorbé, entrainera une plus grande différence, de ce fait, le risque de fragilisation sera plus important.

Il a été démontré qu'avec certains bains de décapage chimique fortement basiques en fonction de certaines classes de matériaux, sans doute en raison de leur grand pouvoir d'adsorption, le nombre de sites actifs de fer diminue. En clair, on peut avancer, que les bains Les décapages fortement basiques, peuvent dans certains cas être plus sensibles que les bains de décapage acides [3] – [4].

1.2. Au cours d'une électrolyse

En milieu aqueux, lors d'une électrolyse, on sait que la décharge des cations à la cathode s'effectue selon le processus d'oxydo-réduction suivant :

[Ox + ne⁻ → Red] avec toujours l'accompagnement d'ions [H⁺], les protons qui vont se transformer en hydrogène atomique [H] selon la réaction :



Ensuite 2 atomes d'hydrogène [H + H] se combineront pour former une molécule d'hydrogène gazeuse [H₂] qui peut se dégager à la cathode.

Remarques :

Cette dernière réaction démontre sans appel qu'aucun bain électrolytique ne peut prétendre à donner un rendement cathodique de 100 %, on a toujours le duo revêtement + hydrogène.

Selon les milieux acides ou basiques, lors des revêtements électrolytiques, on peut observer à la cathode des sources protoniques différentes ainsi :

En solution acide, l'hydrogène est sous forme ionique [H⁺], la réaction chimique est la suivante :



En solution basique, l'hydrogène est sous forme atomique [H], résultant de la réaction secondaire de ce type d'électrolyte.

En ce qui concerne la combinaison atomique (2 H ads → H₂↗), on admet que l'atome d'hydrogène adsorbé laissé par la réduction cathodique, se combine pour former des molécules d'hydrogène.

1.3. Au cours d'une réaction de corrosion

On sait que la vapeur d'eau contenue dans l'air se décompose au contact de l'acier par action catalytique, en donnant naissance à de l'hydrogène et l'eau sous forme liquide attaque l'acier (fer) en produisant les réactions chimiques suivantes :

① Formation d'hydroxyde ferreux Fe(OH)₂ et d'hydrogène soit :



② Ensuite l'hydroxyde ferreux est à son tour attaqué par l'oxygène de l'air en hydroxyde ferrique Fe(OH) qui donne de la rouille sous forme de Fe₂O₃ soit :



2. Impacts de la présence d'hydrogène occlus dans les aciers à hautes résistances mécaniques de rupture

Comme nous l'avons déjà souligné, la présence d'hydrogène, même en faible quantité dans les matériaux entraîne d'importantes conséquences sur leurs comportements.

Les altérations observées sont fonction de nombreux facteurs aussi variés les uns que les autres, qu'ils soient d'origines métallurgiques et ou chimiques ou les deux à la fois, en n'oubliant pas l'hydrogène adsorbé.

Il est admis que quel que soit le phénomène de fragilisation par l'hydrogène, la présence d'hydrogène altère considérablement les caractéristiques mécaniques du matériau avec possibilité dans des cas extrêmes de produire des contraintes internes, entraînant la rupture du matériau même en l'absence d'actions de forces extérieures.

Ce phénomène est appelé « **rupture différée** ». L'ensemble des phénomènes peut être divisé en deux classes bien distinctes selon que l'on a affaire soit à une fragilisation à caractère « **réversible** », soit à une fragilisation à caractère « **irréversible** ». [3]

2.1. Notions de réversibilité et d'irréversibilité

Comme nous venons de l'évoquer, au niveau des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène, même si la quantité d'hydrogène occlus est faible, on peut avoir selon les cas, deux processus de fragilisation à savoir :

① La fragilisation dite « **réversible** », qui disparaît lorsqu'on applique rapidement un traitement thermique (opération de dégazage) en ne modifiant pas l'état structural du matériau. Les caractéristiques du matériau sont restaurées.

② La fragilisation dite « **irréversible** » malgré un traitement de dégazage imposé, il subsiste toujours de l'hydrogène dans le matériau. L'hydrogène piégé va agir sur les caractéristiques du matériau notamment sur la ductilité comme exemple.

Remarques :

Une fragilisation à caractère « **irréversible** » se manifeste par la formation de criques sub-microscopiques et de micros et macros fissures dans le matériau. Ces dernières initieront le phénomène *de rupture lors d'une déformation ultérieure, bien en dessous de la valeur de la résistance mécanique de rupture initiale du matériau* [5]

2.2. Rupture différée [6] – [7]

Sous certaines circonstances bien définies, comme par exemple un environnement agressif ou en présence d'hydrogène, les pièces mécaniques placées sous contraintes, peuvent après un certain



temps d'incubation, être l'objet de phénomènes de rupture différée plus rarement spontanée (temps imprévisible). Pour expliquer un tel comportement, deux causes principales sont évoquées : La corrosion sous contrainte et la rupture différée due à l'hydrogène.

Dans certains cas particuliers, il n'est pas exclu que ces deux phénomènes puissent intervenir simultanément. Il est vrai qu'il est difficile de différencier de façon précise l'origine de l'un ou l'autre phénomène. Sur le plan pratique, la distinction est possible grâce aux examens microfractographiques. Globalement, on retient lors d'une rupture différée, 3 étapes distinctes à savoir :

① Incubation → ② Développement d'une crique lente → ③ Rupture rapide

3. Moyens de réduire et ou de supprimer les risques de fragilisation par l'hydrogène dans les aciers à hautes résistances mécaniques de rupture ayant subi un traitement de surface par voie humide [8]

Avant d'aborder les traitements de surface, il nous a semblé opportun de rappeler quelques règles fondamentales concernant les matériaux proprement dit.

3.1. Matériau

La susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène des aciers à hautes résistances mécaniques de rupture, dépend non seulement de la composition chimique du matériau, mais aussi de la présence d'impuretés, de la concentration en hydrogène, et des contraintes appliquées (Limite élastique et triaxialité des contraintes).

Parmi les autres contraintes, on note l'hérédité métallurgique, le taux d'écouissage, le niveau de rugosité, la structure cristallographique, la structure macrographique, la texture, la grosseur des grains, les imperfections cristallines (existence de vide dans le cristal), les zones perturbées du réseau (dislocations, lacunes, joints de grains), les effets d'entailles,

Dans tous les cas, plus la résistance à la rupture du matériau est élevée, plus grande sera la susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène.

3.2. Traitements de surface

Pour réaliser un traitement de surface sur un acier à hautes résistances mécaniques de rupture, il est primordial d'être vigilant sur les risques probables d'occlusion d'hydrogène qui peuvent prendre naissance aux différentes étapes d'une gamme préparatoire comme : les dégraissages et les décapages électrolytiques en phase cathodique, les décapages en milieu acide et ou basique, les démétallisations, les dépeinturages, les revêtements électrolytiques proprement dits.

Comme on le constate, le gros problème au cours de la réalisation d'une gamme complète d'opérations de traitements de surface par voie humide, est l'effet de cumul des risques d'hydrogénation.

3.3. Règles pratiques au niveau des gammes opératoires

Au niveau des séquences opératoires, pour minimiser les risques de fragilisation par l'hydrogène, on rappelle quelques règles de bonnes pratiques à savoir :



- Les dégraissages électrolytiques et les décapages électrolytiques doivent être réalisés **uniquement en phase anodique**.
- Les décapages chimiques acides ou basiques peuvent être remplacés par des décapages mécaniques (par exemple un sablage sec au corindon et ou un sablage humide),
- Pour les bains d'électrolyse, il y a lieu de tenir compte de leur formulation, du milieu, du pH, de la filtration en continu pour éliminer les impuretés solides et **surtout l'absence impérative d'agents brillanters organiques et métalliques**.
- Sur les conditions d'électrolyse, on veillera au respect de : la densité de courant cathodique, la tension aux bornes du générateur, au rendement cathodique le plus élevé possible pour réduire au minimum le dégagement d'hydrogène et son adsorption dans le matériau.

3.4. **Propriétés et choix des revêtements**

Outre la faible perméabilité intrinsèque du matériau choisi, il est nécessaire d'appréhender les qualités requises par les revêtements électrolytiques.

Ces derniers ne doivent pas :

- Altérer les caractéristiques du substrat,
- Être sensibles à la mise en solution de l'hydrogène,
- Présenter des porosités ou des fissures.

Cependant, il est bien évident que les revêtements doivent :

- Être adhérents et capables de se déformer en même temps que le substrat,
- L'hydrogène adsorbé ne doit pas provoquer une fragilisation « **irréversible** » du matériau, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir l'éliminer par un dégazage à la température inférieure à celle du revenu de l'acier (§ 3.3).

3.5. **Dégazage (déshydrogénation)**

Pour éliminer l'hydrogène adsorbé, au cours des diverses séquences de traitements de surface, le dégazage doit être réalisé rapidement après la fin du traitement (dans les 4 heures qui le suivent la sortie du dernier bain utilisé). Au-delà de ce timing, il y a un risque de piégeage progressif de l'hydrogène au sein du matériau. Nous sommes en présence d'une fragilisation « **irréversible** », même en effectuant un dégazage à plus haute température et sous une durée prolongée.

L'hydrogène « prisonnier » ne peut plus s'évacuer.

L'efficacité d'un dégazage dépend des 3 facteurs principaux à savoir :

- La nature du matériau, son niveau de résistance mécanique et sa sensibilité aux phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Plus un acier est résistant, plus sa sensibilité est importante. Parmi les aciers les plus sensibles, on peut citer : les aciers faiblement alliés, martensitiques, traités à 1.800 – 2.000 MPa (exemple 35NCD 16, 300 M, ...).
- La température de dégazage, qui sera choisie, doit être inférieure à la température du revenu pour ne pas altérer les caractéristiques mécaniques du matériau. Selon le matériau à traiter, la température de dégazage peut varier entre 140 à 200 °C.

- La durée de dégazage sera également dépendante du niveau de résistance à la rupture du matériau. Cette durée peut varier de 3 à 23 heures.
A titre d'exemples, l'acier MARAGING 250 (Z2NKD18) revêtu de zinc électrolytique traité à 1.400 MPa, le dégazage sera de 12 heures à 200 °C ± 5 °C. A 1.800 MPa, le dégazage sera de 23 heures à 200 °C ± 5 °C.

Remarque :

Après démétallisation d'un revêtement ou après un dépeinturage y compris en milieu alcalin, il est obligatoire de pratiquer un dégazage de 3 heures à 200 °C ± 5 °C.

4. Méthodes d'essais d'évaluation de la fragilisation par l'hydrogène dans les aciers à hautes résistances mécaniques de rupture ayant subi un traitement de surface par voie humide [9] – [10]

Pour évaluer la fragilisation par l'hydrogène, il existe plusieurs types d'essais normalisés. La plupart d'entre eux sont basés sur des essais mécaniques et sont destructifs. Pour ces derniers, on note que pour chaque type d'essai, l'utilisation d'éprouvettes représentatives autant que possible des pièces est obligatoire. Qu'elle que soit la méthode retenue, chaque lot d'éprouvette (même fournisseur, même lot d'acier, même traitement thermique, même campagne d'usinage), doit être testée avant traitement pour servir de référence.

Parmi les méthodes d'essai d'évaluation, on note les essais mécaniques suivants :

- Le pliage lent,
- La traction statique,
- La flexion statique,
- La traction lente,
-

D'autres méthodes d'évaluation non mécaniques sont possibles à savoir :

- La jauge électronique de Lawrence,
- L'analyse quantitative d'hydrogène (Cathérométrie différentielle).

5. Conclusions

La compréhension des effets fragilisants par l'hydrogène, reste complexe dans son ensemble. Pratiquement, dans tous les cas de figure, au niveau laboratoire, on s'appuiera sur l'exploitation d'expertise par microfractographie afin d'examiner le faciès des ruptures et si possible de déterminer l'origine de la fragilisation ayant pris naissance dans le matériau.

Il est bien évident, et nous attirons l'attention des lecteurs, que le choix d'une méthode d'évaluation de la fragilisation par l'hydrogène, doit être établi en toute rigueur et avec une grande prudence quant à l'interprétation que l'on peut en faire.

On choisira autant que possible, la méthode d'essai la plus sensible au problème posé et la plus reproductible possible. Dans les cas douteux, on pourra être amené à corréliser deux types d'essais.



Il est important de souligner que les traitements de surface des aciers à hautes résistances mécaniques de rupture, constituent un véritable problème pour les industriels. L'assurance qualité dans ce domaine est primordiale, pour pouvoir maîtriser cet item.

La fragilisation par l'hydrogène demeure imprévisible, d'autant qu'au cours d'un cycle de fabrication, il est quasiment impossible de discerner si une pièce est fragilisée ou non par l'hydrogène.

Dans le cas où une pièce serait fragilisée, celle-ci se manifesterait par une rupture prématurée et ou brutale.

Néanmoins, pour les utilisateurs potentiels, agissant en connaissance de cause au cours de la fabrication, la fragilisation par l'hydrogène ne doit pas être considérée comme une « **fatalité** ».

Ces phénomènes peuvent être parfaitement rendus inoffensifs par l'utilisation de gammes opératoires adaptées à chacune des pièces à traitées. Le contrôle par des éprouvettes témoins doit être mises en œuvre judicieusement et doit être représentatives des pièces traitées.

Enfin, l'hydrogène confère un aspect nocif et dangereux pour les pièces en service qui doivent dans tous les cas présenter une fiabilité sans faille.

En constructions aéronautiques, l'application des traitements de surface par voie humide sur des aciers à hautes résistances mécaniques de rupture, fait partie des « **procédés spéciaux** » à paramètres figés.

Ainsi, une seule dérive paramétrique aussi minime soit elle, le non respect des gammes opératoires, aura de lourdes conséquences sur la sécurité des vols, sur les arrêts moteurs, et voire un « crash avion ». [8]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Pierre LORCERY**
« Etudes de l'influence de la densité de courant cathodique sur l'hydrogénation fragilisante d'un acier à hautes résistances, cadmié en milieu alcalin »
Thèse d'Ingénieur **C.N.A.M.** – Paris – Mars 1965
- [2] **Jean Pierre FIDELLE, R. BROUDEUR et H. AUCHERE**
« Expérience montrant le rôle des dislocations dans le transport de l'hydrogène »
Extrait de « l'hydrogène dans les métaux » Tome 1
Edition sciences et industries – Mai 1972
- [3] **Pierre AZOU**
« Origines pratiques de la mise en solution de l'hydrogène dans les aciers à hautes résistances au cours de traitements de surface »
Revue de la machine outil française N° 214 et N° 215 (Novembre et Décembre 1965)
- [4] **Louis LACOURCELLE**
« Le décapage chimique »
Traité de galvanoplastie – GALVA Concil Editions - 1996
- [5] **Robert MARTINOU**
« Contribution à la mise au point de gammes de traitements électrolytiques non fragilisants sur un acier à haute résistance »
Thèse d'Ingénieur **C.N.A.M.** Paris – Juin 1966
- [6] **Jacques GALLAND**
« Corrosion sous tension et fragilisation par l'hydrogène en relation avec la rupture différée »
Revue mécanique – Janvier 1965
- [7] **Jean Pierre FIDELLE**
« Protection des aciers 35NCD16 et MARAGING 250 contre l'action de l'hydrogène »
Revue métallurgie – Volume 10 – Juillet 1966
- [8] **Michel RUIMI**
« Fragilisation par l'hydrogène des aciers à hautes résistances mécaniques de rupture utilisés en constructions aéronautiques »
Congrès Aeroexpo – Marrakech - 2008
- [9] **Claude BOURRIGEAUD et Michel RUIMI**
« Points de vue sur la fragilisation par l'hydrogène des aciers à hautes résistances mécaniques de rupture »

- [10] **Michel RUIMI**
« Choix de revêtements électrolytiques à l'usage des bureaux d'études »
Cours dispensés à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de Limoges (E.N.S.I.L.)
2012

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 6

*Protection anticorrosion de pièces mécaniques
de véhicules automobiles*

Jean-Michel BORDES

Centre Technique PSA
Belchamp (25)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

« Protection anticorrosion de pièces mécaniques de véhicules automobiles »

Jean-Michel BORDES / Alain COULAUD

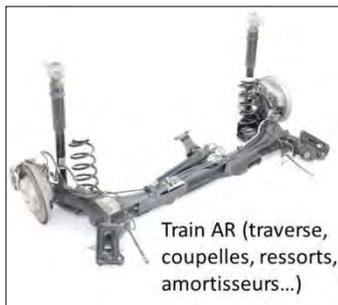
Contact : jeanmichel.bordes@mpsa.com

Centre Technique PSA, Belchamp (25) – Ingénieur Spécialiste Corrosion

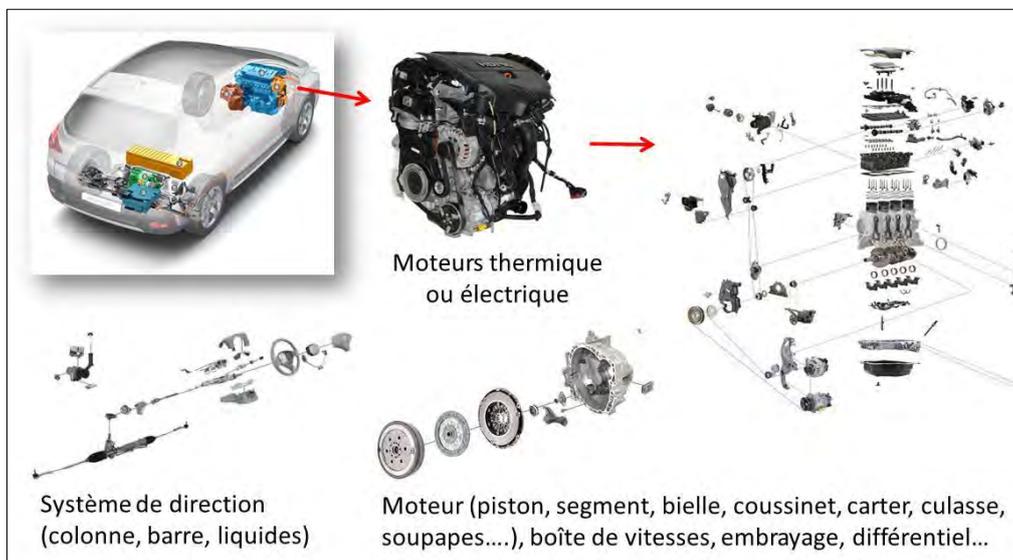
I. INTRODUCTION

Chez les Constructeurs Automobiles, on désigne par pièces mécaniques :

- Les organes qui assurent la liaison entre la route et la carrosserie (Liaison Au Sol) : Trains avant (AV) et arrière (AR), pneu, roues, organes de freinage, système de direction, suspensions, etc ...

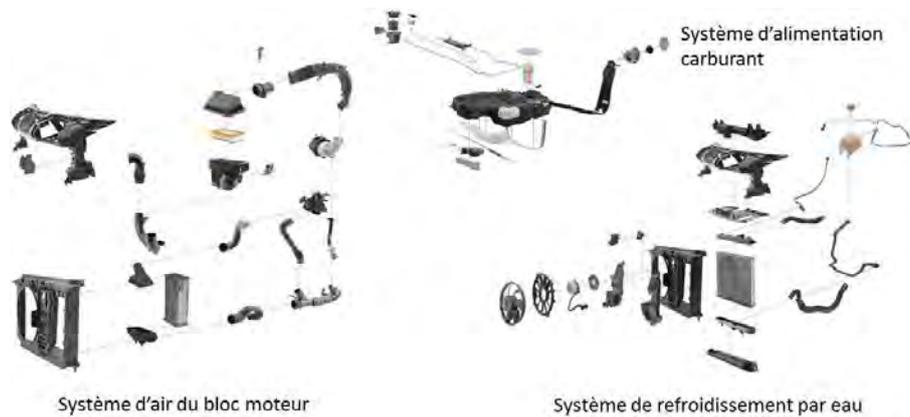


- Les organes qui assurent la traction ou la propulsion du véhicule : moteur thermique ou électrique, boîtes de vitesses, différentiel, transmission.

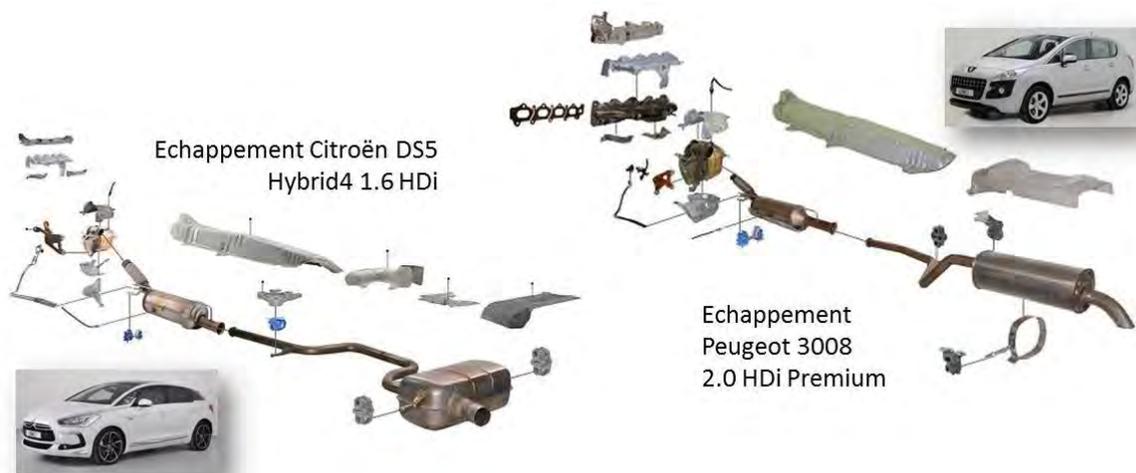


- Les Organes d'adaptation du Groupe Moto Propulseur, ainsi que les fixations des organes mécaniques sur la structure du véhicule : alimentation en carburant et en air, refroidissement et lubrification





- Les Organes d'adaptation du Groupe Moto Propulseur, ainsi que les fixations des organes mécaniques sur la structure du véhicule : Echappement (écrans thermiques, catalyseur, FAP, silencieux, canules, collecteur, capteurs de pression/température etc...)



Bon nombre des pièces constitutives de ces organes mécaniques sont métalliques et doivent donc être protégées contre la corrosion.

II. LES CRITERES DE CHOIX D'UN REVETEMENT ANTICORROSION

Le choix d'un revêtement anticorrosion repose sur de multiples critères :

a. La matière de la pièce à protéger

D'abord les métaux et alliages ne se corrodent pas tous de la même façon, ni à la même vitesse. Les métaux ferreux nécessitent toujours une protection anticorrosion pour retarder l'apparition d'une oxydation rouge généralisée qui se développe rapidement (consommation de 100 à 200µm/an pour l'acier en bord de mer). Les alliages d'aluminium se corrodent beaucoup plus lentement, bien que certains d'entre eux soient sensibles à la corrosion par piqûre et / ou à la corrosion inter-granulaire. Ensuite, les préparations de surface et les revêtements anticorrosion sont la plupart du temps spécifiques à chaque famille de matériaux métalliques



b. La géométrie et la massivité de la pièce

Les pièces de petites dimensions (pièces de fixation par exemple) seront revêtues, sauf exception, par des procédés en « vrac » (synonymes de faible coût) comme le zingage électrolytique au tonneau, ou le zingage lamellaire au panier dip/spin. Par contre, les pièces lourdes ou de grandes dimensions (> 150 mm environ) ne pourront être revêtues que par des procédés dits « à l'attache » (peinture, zingage en bain mort ...).

c. L'implantation de la pièce sur le véhicule

L'agression corrosive varie énormément en fonction de l'implantation. Elle est très faible pour les pièces implantées dans l'habitacle; elle est maximale pour les pièces implantées dans le passage de roue et sous le véhicule. Le spécialiste corrosion doit savoir adapter les protections aux différents niveaux d'agression rencontrés sur un véhicule.

d. Visibilité de la pièce par le client et exigences de Style

Les pièces visibles par le client doivent répondre à des exigences spécifiques comme par exemple une absence de corrosion cosmétique au bout de x années de roulage en clientèle. La direction du Style d'un constructeur exige le plus souvent des aspects particuliers (teintes conformes à un étalon, aspect mat, satiné, ou brillant). Pièces concernées : roues aluminium, enjoliveurs de roues, cabochons de roues, monogrammes, poignées de porte, canules d'échappement etc...).

e. Prise en compte du risque de corrosion galvanique avec les pièces antagonistes

Une pile de corrosion galvanique apparaît lorsque la différence de potentiel électrochimique entre deux matériaux ou leur revêtement dépasse environ 300 mVolts. Il faut connaître la nature et le revêtement éventuel des pièces antagonistes pour éviter tout couplage galvanique avec la pièce considérée et son revêtement. Un couplage galvanique peut entraîner une consommation accélérée d'un revêtement anticorrosion. Ne pas oublier que les caoutchoucs chargés de noir de carbone peuvent occasionner des couplages galvaniques importants avec les alliages d'aluminium, les aciers et les revêtements à base de zinc ou d'aluminium.

Canalisation retour basse pression de Direction
Assistée en Aluminium au contact d'un Bobineau en
caoutchouc chargé de carbone
6 mois sur véhicule !



f. Prise en compte de toutes sortes d'agressions

Aggressions mécaniques : Les pièces et leur revêtement subissent toutes sortes d'agressions mécaniques telles que chocs/frottements en cours de fabrication et pendant le transport, agressions diverses pendant le montage et en après-vente, gravillonnage et sablage pendant l'utilisation du véhicule. Les solutions sont multiples : augmenter les épaisseurs de revêtement, appliquer des produits anti-gravillonnage, protéger les pièces par des écrans plastiques, etc ...





Protecteurs
plastiques qui
protègent la
traverse et ses bras

Agressions thermiques : L'amplitude thermique va de l'ambiante (- 40 °C en hiver) à environ 100°C en sous capot moteur. Certaines pièces (à proximité du turbo, de la ligne d'échappement, des pots catalytiques, des disques de frein...) sont soumises à des amplitudes encore plus importantes.

Agressions chimiques : Certaines pièces mécaniques sont ou peuvent être exposées à des fluides automobiles agressifs: liquide de frein synthétique, carburant pétrolier et biocarburant, liquide de batterie, produits de nettoyage commercialisés en après-vente ou dans le commerce. La plupart des revêtements et finitions organiques sont fortement dégradés par les liquides de frein. Les revêtements à base de zinc sont fortement attaqués par les produits de nettoyage de jantes (très acides ou très alcalins).

Exposition à la lumière (UV) : Les UV provoquent une dégradation (blanchiment, poussierage) des liants époxy utilisés dans la plupart des peintures anticorrosion (cataphorèse, peintures poudre) et dans certaines finitions après zingage.

Risque de fragilisation par l'hydrogène : Concerne les pièces en acier à haute ou très hautes caractéristiques mécaniques. Ce type de pièce ne doit pas subir de préparation de surface en milieu acide (décapage acide, voire phosphatation), ni être protégé par un revêtement électro-déposé (zingage, chromage, nickel électrolytique..) Ce type de préparation de surface et ces revêtements peuvent néanmoins être réalisés sur certaines classes d'acier, à condition de dégazer les pièces.

Respect du coefficient de frottement exigé : Concerne les pièces filetées. Le respect des exigences de coefficient de frottement impose d'utiliser des revêtements auto-lubrifiés (zingage lamellaire) ou d'appliquer des finitions lubrifiées sur le revêtement anticorrosion.

Climat et politique des Etats concernant le salage des routes en hiver : L'agression corrosive subie par les véhicules est fonction de la quantité et de la nature des produits de déverglçage / déneigement répandus sur les routes. L'Europe du Nord et l'Amérique du Nord sont les régions les plus sévères au monde. Certains constructeurs adaptent la protection anticorrosion en fonction des pays de commercialisation de leurs véhicules.

Coût : C'est un critère très important pour les Constructeurs Automobiles. Il permet de faire un choix lorsque plusieurs solutions techniques sont possibles. Par exemple, ce critère a écarté pour le moment les revêtements anticorrosion par voie sèche, au bénéfice des revêtements par voie humide.

Divers :

- ***Résistance des revêtements au fluage sous tension*** (assemblages mécaniques) : Un revêtement qui flue sous tension entraîne une perte de la tension d'assemblage, d'où un risque de desserrage ou de fuite. Solution: privilégier les revêtements de dureté élevée (Zinc nickel électrolytique) ou limiter les épaisseurs des revêtements organiques.
- ***Résistivité / conductivité électrique*** : Critère à prendre en compte pour éviter les couplages galvaniques entre pièces antagonistes et leur revêtement.

g. Prise en compte de nombreuses réglementations



Règlementations spécifiques à l'Automobile à respecter et faire respecter pour le périmètre des revêtements anticorrosion :

- Directive VHU 2000/53/CE : interdiction du Pb, Cd, Hg, Chrome VI sur les pièces automobiles. Exigences de valorisation / recyclage données par la directive 2005/64/CE.
- Directive REACH 1907/2006/CE : liste des substances interdites d'utilisation sauf autorisations de l'ECHA.
- Directive COV n°1999/13/CE : réduction des émissions de COV dues à l'utilisation de solvants organiques des activités et installations industrielles. La Directive 2001/81/CE fixe des plafonds d'émissions nationaux pour certains polluants atmosphériques
- Législations concernant les effluents gazeux, les effluents liquides et la consommation d'eau des installations de Traitements de Surfaces.
- Règlementations non européennes (notamment CHINE, JAPON,)

III. REVETEMENTS ANTICORROSION DES PIÈCES MÉCANIQUES

A partir de leur retour d'expérience et des critères de choix précédents, les spécialistes et/ou experts corrosion des Constructeurs Automobiles définissent quel(s) revêtement(s) appliquer sur quelles pièces. Le retour d'expérience est basé selon les Constructeurs :

- Sur le comportement des revêtements sur site de corrosion naturelle (bord de mer par exemple)
- Sur le comportement des revêtements sur des véhicules roulant dans des conditions extrêmes sur pistes (gravillonnage, boue, passages en gué salé, macération en étuve chaude et humide...), ou sur routes en hiver dans le Nord de l'Europe
- Sur les incidents techniques rencontrés chez les applicateurs, lors du montage du véhicule, en clientèle
- Sur les missions corrosion en clientèle (examen par les experts, de véhicules de clients après x années de roulage dans des pays où l'agression corrosive est élevée)
- Sur les enquêtes qualité etc ...

→ Il est important de noter que les essais de corrosion en laboratoire ne rendent pas bien compte du comportement des revêtements anticorrosion en clientèle. Ces essais servent essentiellement à vérifier la conformité d'un revêtement spécifié vis-à-vis d'une spécification.

Cette conférence se propose donc de présenter les principales familles de revêtements anticorrosion utilisées sur les pièces mécaniques par les différents Constructeurs Automobiles européens.





Quelques exemples de revêtements anticorrosion (train avant)



Quelques « anciennes » qui allient à merveille corrosion et beauté intemporelle !



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 7

*Une nouvelle méthode pour maintenir les qualités définies
d'un procédé zinc – nickel de haute performance*

Corinna WEIGELT

Surtec International GMBH
Bensheim (Allemagne)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Structure Analysis and Layer Formation Processes of Trivalent Chromium Containing Passivations

Jennifer Honselmann, Peter Volk, Eric Mankel, Patricia Preikschat, Karen Goh

Background

Over the last two years, research efforts on chromium(VI)-free corrosion protection passivation was increased considerably due to, among other reasons, the inclusion of carcinogenic and mutagenic Cr(VI) into Annex XIV of the REACH Directive [1]. After September 17 2017, the so-called “Sunset Date”, use of Cr(VI)-containing passivations will be subjected to a special authorisation, without which this class of passivation is no longer legally allowed to be applied. As a consequence, chromate-free alternatives are now available on the market. One such alternative is a REACH-compliant chromium(III)-based passivation process and it is a sufficient replacement for all applications including bare corrosion. Its implementation within the highly regulated aerospace industry will require good usability features and fundamental understanding of the layer structures of chromium(III)-based passivation layers.

Introduction

Using an aluminium alloy which contains copper (EN-AW 2024) as a basis for research, SurTec was able to determine layer formation mechanism of SurTec 650, a Cr(III)-based passivation. Determination of surface topography, layer composition, as well as measurement of free corrosion potential during coating process were used to conclude the time-dependent reaction process on the alloy. Surface topography was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM). Incident X-rays result in the emission of secondary electrons which have different intensities depending on surface texture, thus providing a topographical contrast. In combination with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), a locally resolved element contrast can be easily established. To determine layer composition, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used. The extremely surface-sensitive XPS measurement detects photoelectrons originating from only a few angstroms thick due to their short mean free path. Elemental analysis, their respective oxidative states and consequently the compounds by which these elements are present can be determined with reference to a displacement of the elements' bond energies. To monitor the time it takes for the film to be formed, tests were carried out at different immersion times ranging from 1 - 300 seconds. Measurement intervals were kept very small, particularly at the lower immersion times in order to obtain a higher temporal resolution of surface reactions.

Results were compared against the free corrosion potential, which was measured in situ during the passivation process using Luggin capillary. Therefore, a model for the layer formation mechanism was ultimately defined.

The base material: EN-AW 2024

EN AW-2024 is produced by precipitation hardening. In spite of its low density, it possesses the strengths that are required for construction materials [2]. This combination makes the alloy a frequently used material in aerospace. However, one major disadvantage is the susceptibility of the alloy to corrode. Due to the large potential difference between aluminium and copper, intergranular corrosion can potentially take place at the interface of the copper-rich precipitates. In Figure 1, surface inhomogeneity is obvious. Areas with brownish color represent copper deposits.



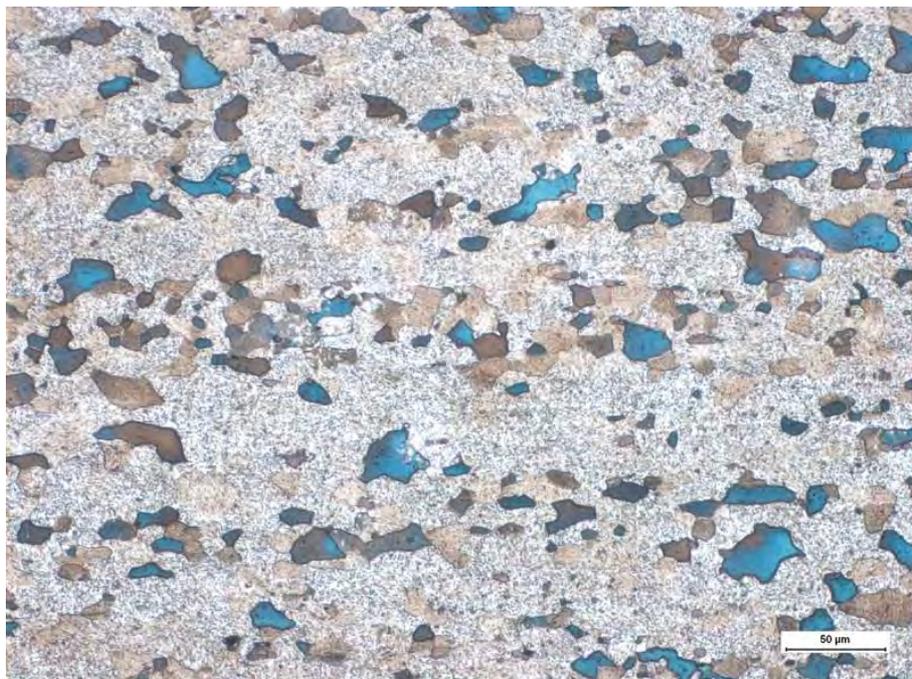


Figure 1: Aluminium Alloy EN-AW 2024, cross section, colour etch (KROLL)

Passivation: SurTec® 650

SurTec® 650 is a high performance passivation, based on chromium(3+) and zirconium (4+) ions and fluorides [3, 4, 5]. On aluminium, inorganic conversion coatings are produced which have a very good bare corrosion protection, yet are still suitable for subsequent coating. Figure 2 shows the corrosion protection effect of passivation on cast aluminium.



Figure 2: Aluminium cast after 168 h corrosion test EN ISO 9227, left: without passivation, right: treated with the passivation SurTec 650

SEM /EDX Analysis: Topography

Figure 3 shows SEM images of a panel before passivation. The panel was first pre-treated in alkaline degreaser, then alkaline etched, followed by acid desmut before it was passivated. SEM showed evidence of pits after etching while EDX detected exposed copper grains (darker areas represent elemental copper). Etching pits and copper grains have diameters of 20-50 μm and 6-30 μm respectively. After only 1-2 seconds in SurTec 650, the copper grains were no longer visible. Light gray structures were seen instead (see Fig. 4). EDX detected zirconium, chromium and oxygen on these sites.

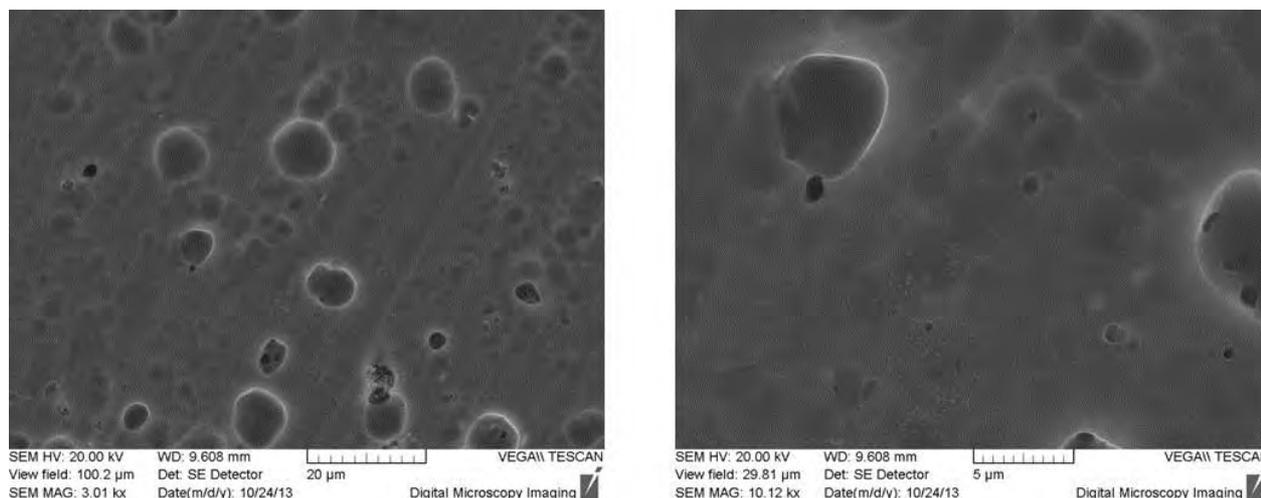


Figure 3: SEM photography, surface state before passivation, view field 100 μm (left) and 30 μm (right)

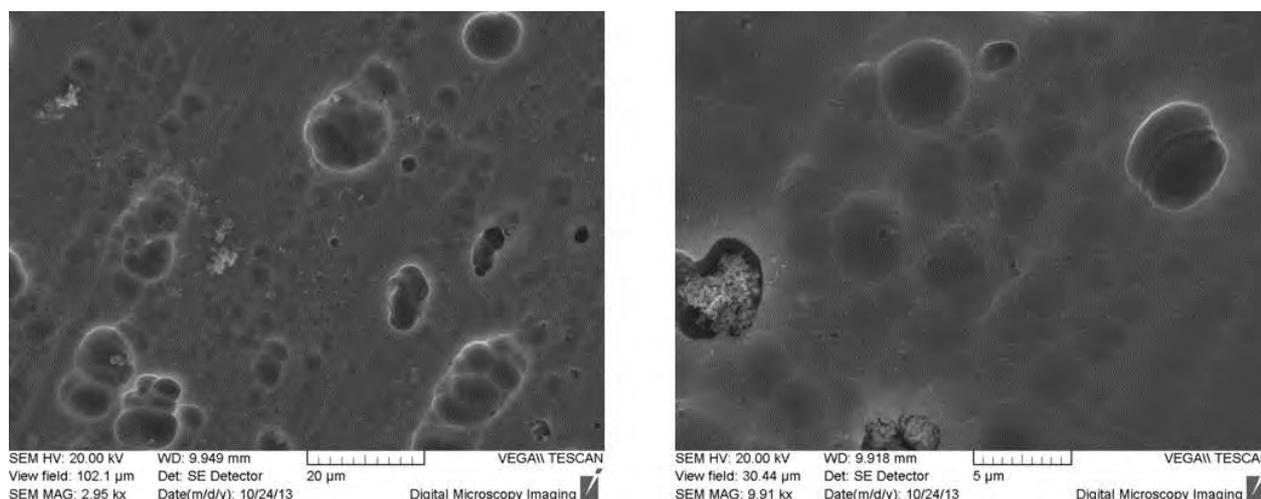


Figure 4: SEM photography, surface after 2 s immersion time, view field 100 μm (left) and 30 μm (right)

In addition to spot analysis by EDX, areas surrounding a copper grain were examined by EDX mapping. The images are shown in Figure 5. Secondary electron image shows the area of the newly developed, light gray structure. Elemental distribution images show the intensity of the characteristic X-ray radiation in relation to its respective position. Based on the elemental distribution images of aluminium and copper, it can be said that initial growth of passivation layer is around a copper grain. The element distribution of chromium, zirconium and oxygen showed an increased intensity in this area. Chromium, zirconium and oxygen are preferentially deposited, so layer growth is faster here. After 20 seconds immersion, similar structures were also observed in other areas. Vivid bright particles with a diameter of about 0.1 μm showed only zirconium and oxygen in the EDX spectra. In addition, micro-cracks can be seen in some places (see Fig. 6).

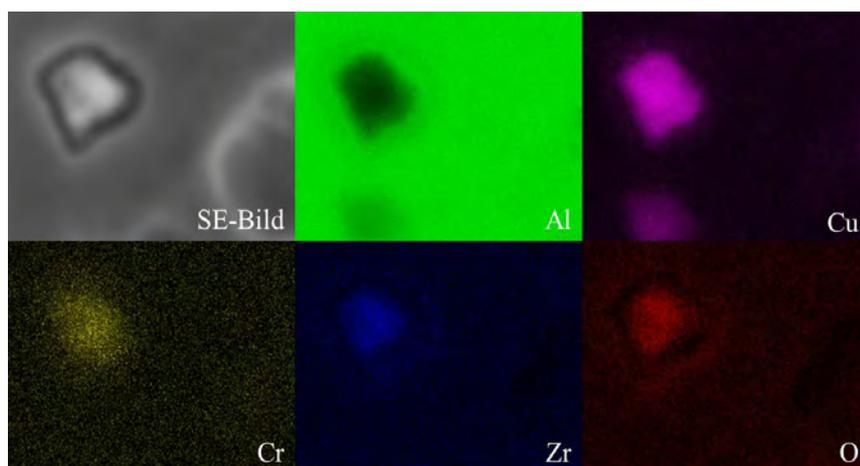
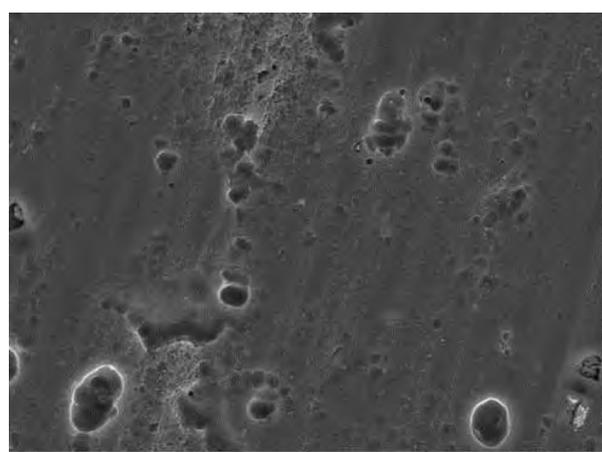
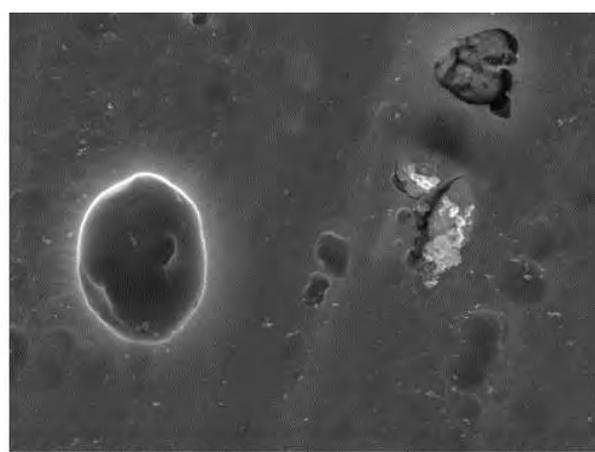


Fig. 5: EDX mapping, surface state after 2 s immersion time. Secondary electron and element dispersion picture of aluminium, copper, chromium, zirconium and oxygen.

During the course of coating, particulate structures are increasingly produced and localised small cracks are formed. From 180 seconds onwards, the film began to crack superficially. Figure 7 shows the surface after 300 seconds of contact time.

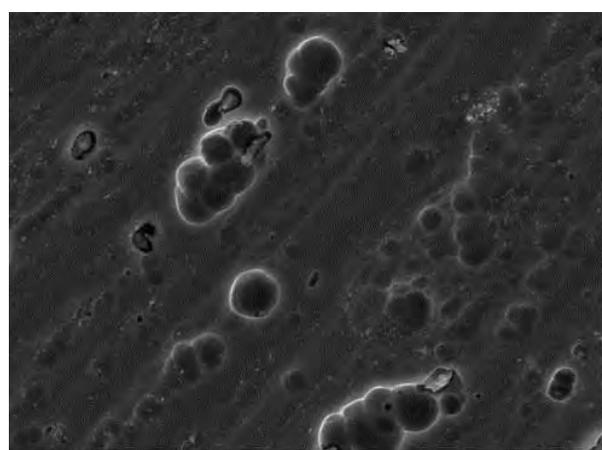


SEM HV: 20.00 kV WD: 15.19 mm
View field: 100.6 µm Det: SE Detector
SEM MAG: 3.00 kx Date(m/d/y): 12/13/13



SEM HV: 20.00 kV WD: 15.19 mm
View field: 29.80 µm Det: SE Detector
SEM MAG: 10.12 kx Date(m/d/y): 12/13/13

Figure 6: SEM photography, surface after 20 s immersion time, view field 100 µm (left) and 30 µm (right)



SEM HV: 20.00 kV WD: 15.33 mm
View field: 104.5 µm Det: SE Detector
SEM MAG: 2.89 kx Date(m/d/y): 12/13/13



SEM HV: 20.00 kV WD: 15.30 mm
View field: 30.11 µm Det: SE Detector
SEM MAG: 10.02 kx Date(m/d/y): 12/13/13

Figure 7: SEM photography, surface after 300 s immersion time, view field 100 µm (left) and 30 µm (right)



XPS Analysis: Composition

The surface's chemical composition and the deposited elements' oxidation levels according to various immersion times in SurTec 650 were measured by XPS. Figure 8 shows the XPS spectra of aluminium as a function of immersion time. It is obvious that the emission decreases with increasing immersion time. This is understandable since aluminium substrate is increasingly covered by the growing passivation layer. Evaluation of the detailed spectra gives information on the compounds in which aluminium is present. Figure 9 shows a detailed spectra for the immersion times 0.1-2, 20 and 300 seconds. In the non-passivated state, aluminium close to the surface is present as metal⁰, as oxide and as fluoride, whereas aluminium fluoride comes from the desmutting pretreatment step.

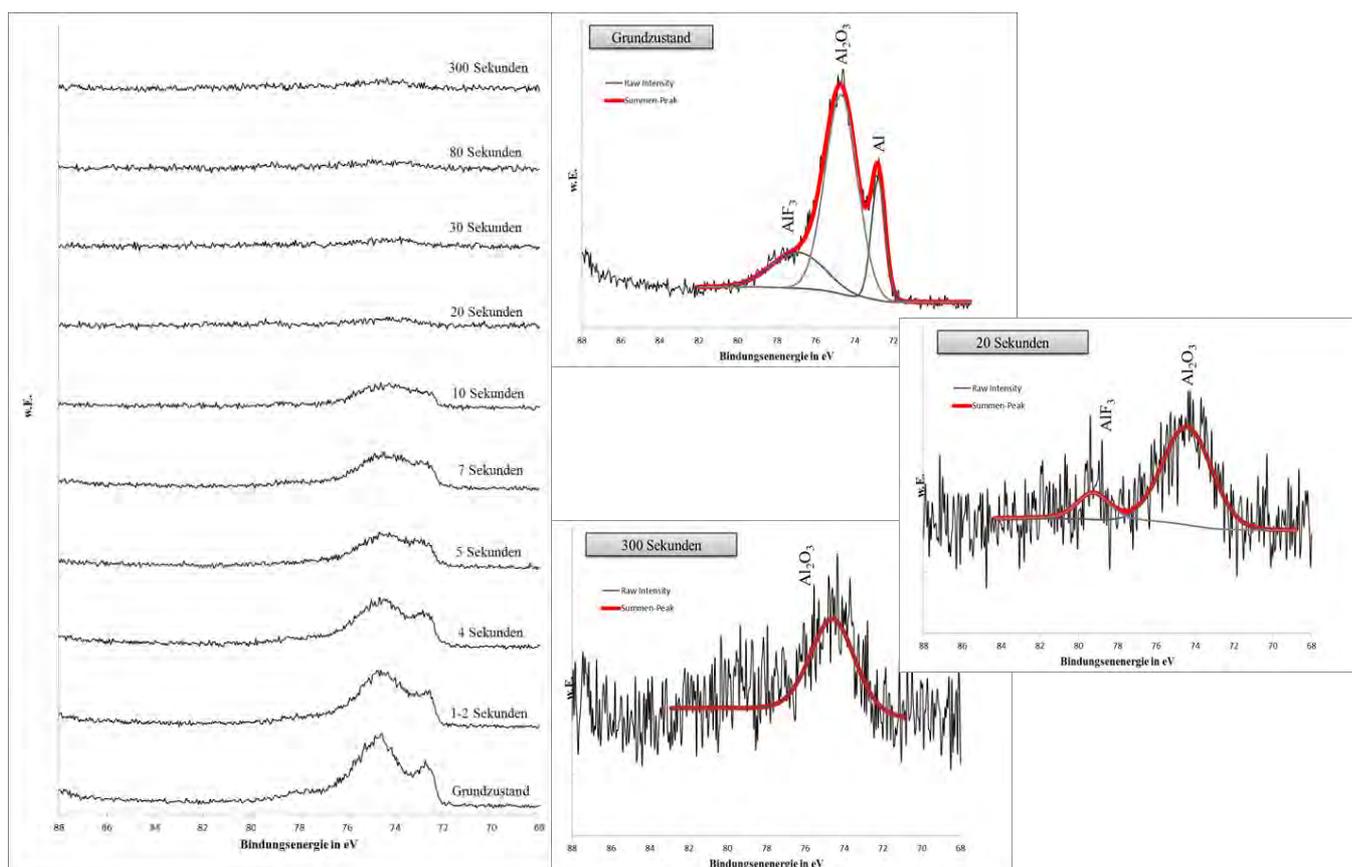


Figure 8: XP spectra of aluminium, immersion time 0-300 s

Figure 9: XP detailed spectra for aluminium, immersion time 0, 20 and 300 s

After an immersion time of just 20 seconds, only aluminium oxide and fluoride emission lines are found. Metallic aluminium is no longer detected. So it can be safely assumed that the surface is completely covered. At 300 seconds, only aluminium oxide is detected, proving that it is incorporated into the passivation layer. In the passivation reaction, zirconium is a layer-forming adsorbate element. The intensity of the emission line rises with increasing immersion time (see Fig. 10). Spectra with reference to the detail (see Fig. 11) show clearly that zirconium is present over the entire duration of the coating process as zirconium(4+) oxide.

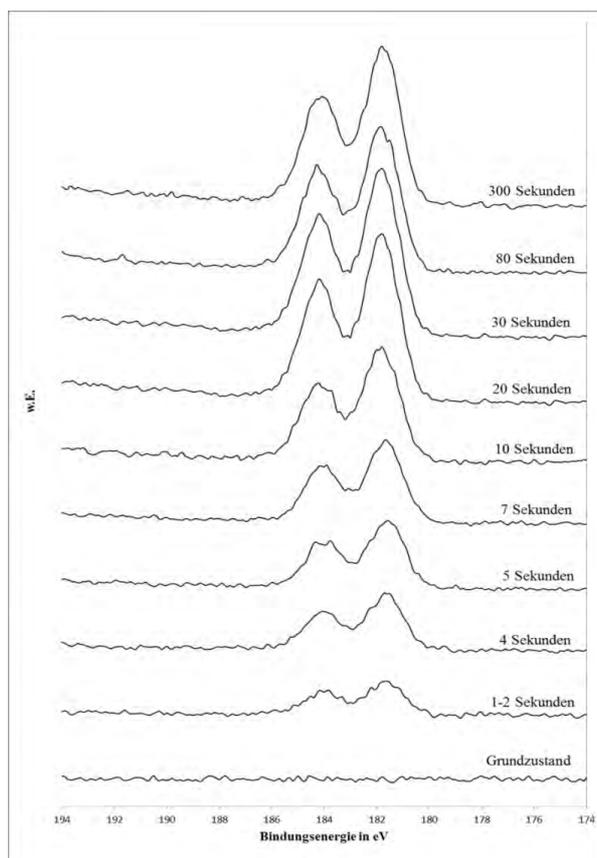


Figure 10: XP spectra of zirconium, immersion time 0-300 s

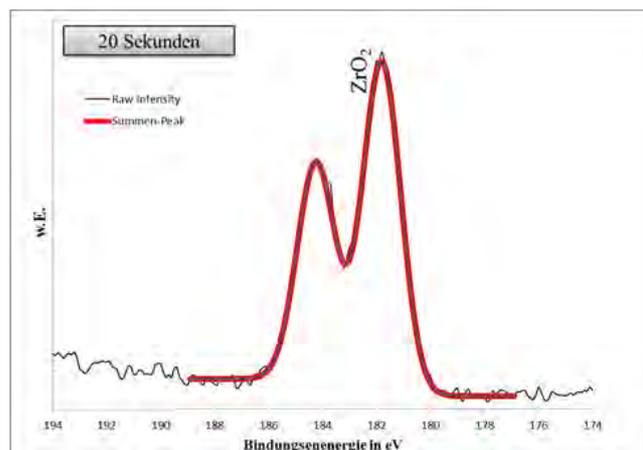


Figure 11: XP detailed spectrum of zirconium, immersion time 20 s

Most telling are the spectra of the adsorbate element chromium. As in the case of zirconium, the intensity of the emission rises with increasing immersion time (Fig. 12).

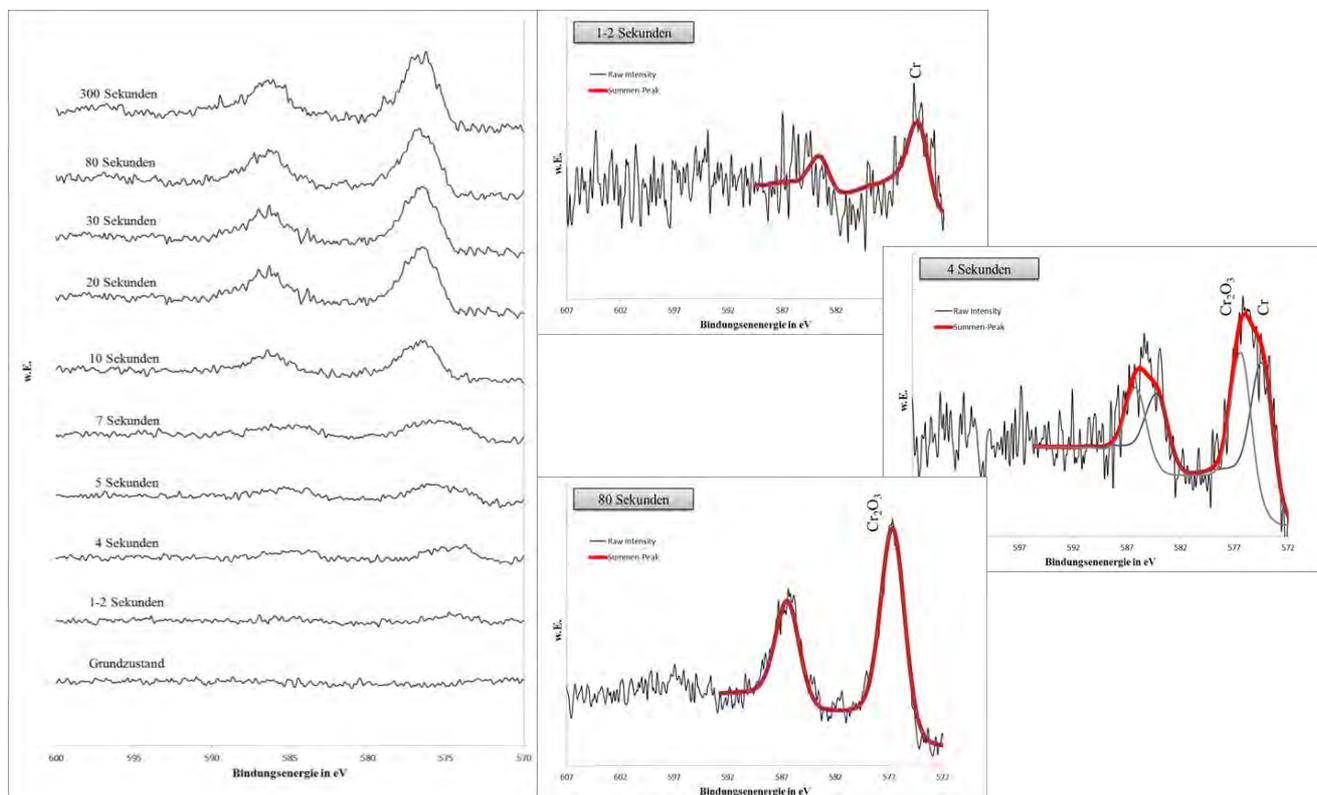


Figure 12: XP spectra of chromium, immersion time 0-300 s

Figure 13: XP detailed spectra of chromium, immersion time 1-2, 4 and 80 s



Interestingly, the bond energy of chromium shifts from about 574 eV at short immersion times, to 577 eV at long contact times. This means that chromium deposits on the surface during reaction time in different oxidation states and consequently in different compounds. Figure 13 once again show that chromium metal is deposited within the first seconds but the spectrum disappears after 10 seconds reaction time. From this, it is clear that metallic chromium is covered by the progressive growth of chromium(III) oxide (Cr_2O_3).

A question often asked is, can chromium(VI) compounds be formed in chromium(III)-based passivation? It has been shown that no chromium(VI) is found [6] by wet analysis method, and even the highly sensitive XPS measurement prove that only chromium(III) compounds are deposited on the surface: The binding energy of chromium(VI) compounds lay at much higher energies (about 579 eV). Figure 14 compares the spectrum of chromium(VI)-based chromate SurTec® 655 with the spectrum of chromium(III)-based passivation SurTec® 650. It is clearly seen that in SurTec® 650, no chromium(VI)-containing compounds are deposited.

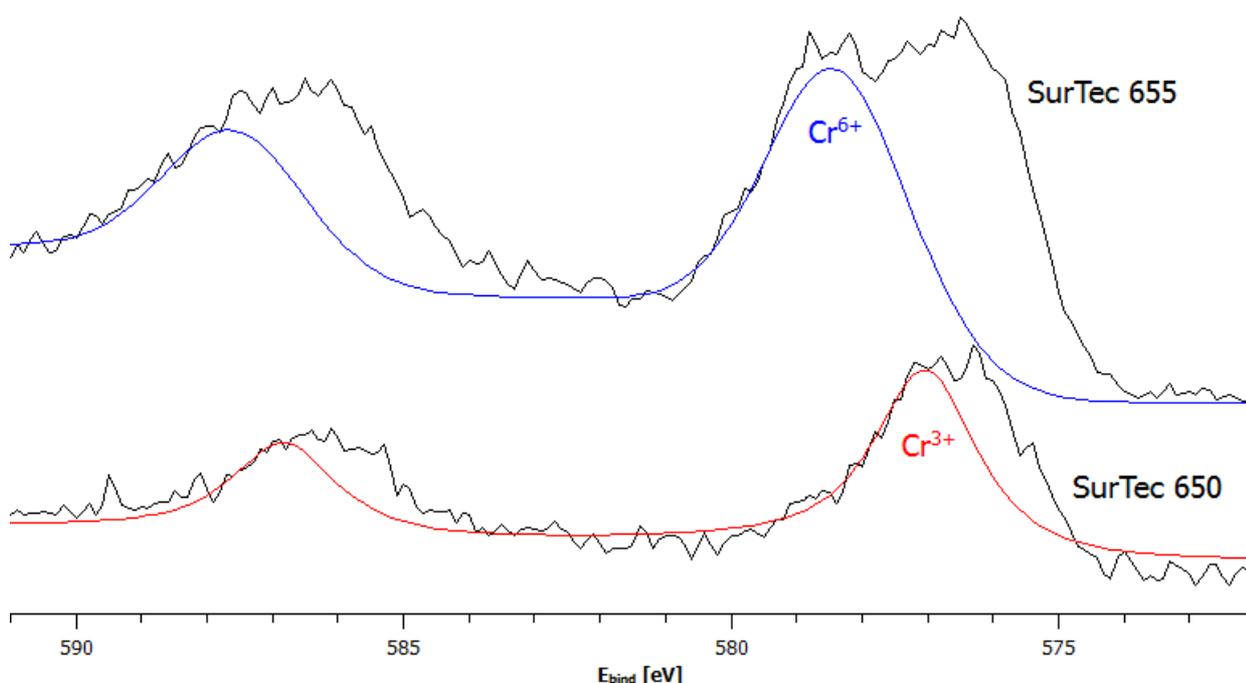


Figure 14: XP detail spectra of the hexavalent chromate SurTec 655 (above) and the chromium(III)-based passivation SurTec 650 (below)

Free Corrosion Potential - Reaction Kinetics

Measurement of free corrosion potential during the passivation process (as shown in Fig. 15) provides further information with regards to the processes on aluminium surface. As an approximation, the time dependence of chemical turnover on the surface can be determined. The balance of respective currents from the anodic and cathodic partial reaction defines the potential between the working and counter electrodes. A higher mass transfer rate at the working electrode (aluminium) leads to an increase of current at the respective partial reaction. This current increase can affect the corrosion potential between working and counter electrodes (as well as reaction kinetics at the counter electrode). However, assuming that the reactions and mass transfer at the counter electrode do not change with time during deposition, the potential difference between the electrodes can be used as a measure for substance conversion at the working electrode.

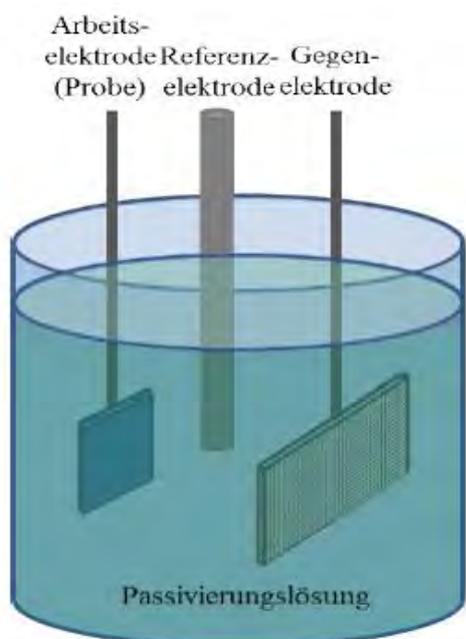


Fig. 15: Measurement of the corrosion potential in the 3-electrode modus
Left: working electrode, centre: reference electrode, right: counter electrode

Figure 16 shows the measured curve which is recorded during passivation of EN-AW 2024 in SurTec® 650. The curve can be divided into 5 phases. In the first phase, covering a reaction time of up to approximately 10 seconds, the potential falls off sharply. This indicates a high mass transfer rate at the surface. When correlated with the SEM/EDX and XPS results, this indicates that pickling on the aluminium surface and passivation oxide deposition take place simultaneously.

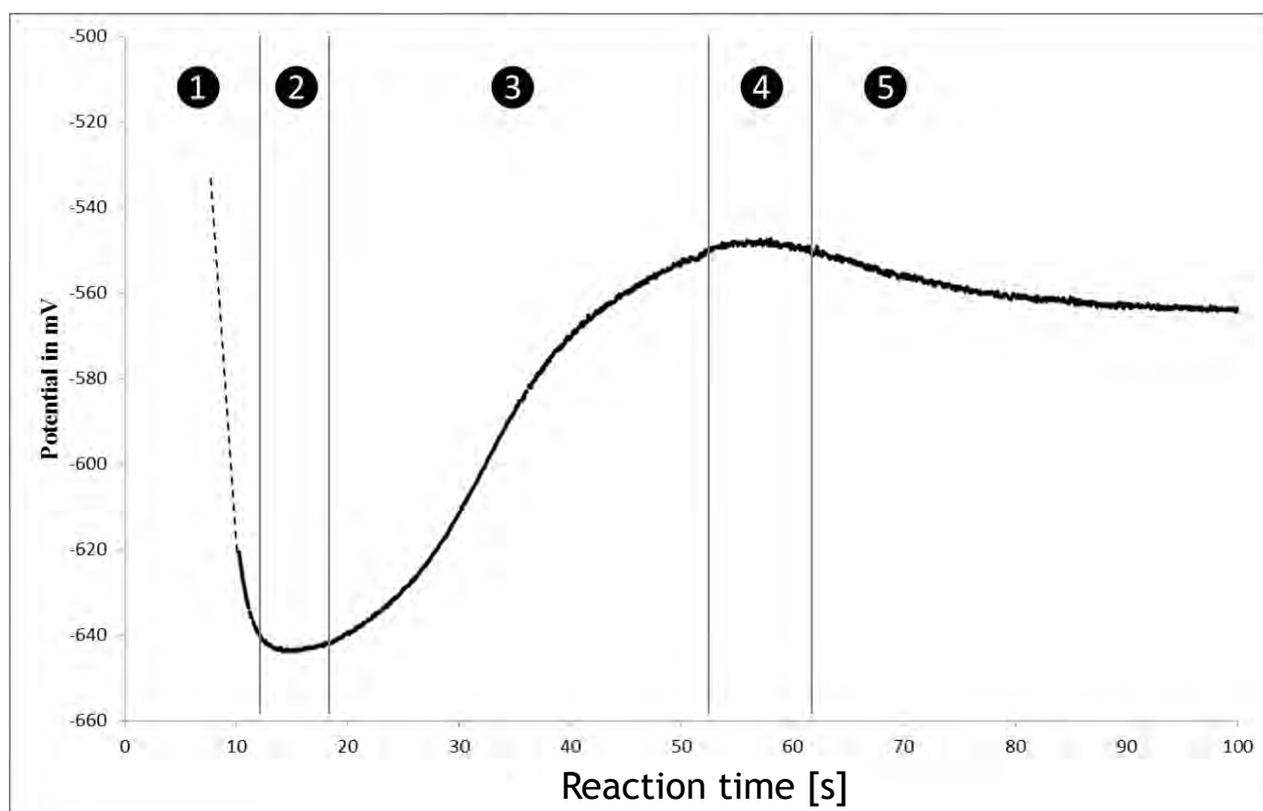


Figure 16: Corrosion potential during the passivation in SurTec 650 chromitAL



In Phase 2, after 10-20 seconds, coverage of the passivation layer is complete and surface fully enclosed. The active copper grains are fully covered with Zr(IV) and Cr(III) oxides and the potential curve is at a minimum without significant mass transfer. After about 20 seconds in Phase 3, minute cracks of nanometer-widths are formed in the passivation layer through which mass transfer and turnover is possible again. Corrosion potential rises and the passivation layer increases in thickness. The maximum in Phase 4 cannot be adequately explained with present set of data. As it is an area in which the mass transfer rate is constant and relatively low, it can be assumed that the existing micro-cracks are not large enough for rapid progress of the reaction. After 70 seconds (Phase 5), larger cracks gradually emerge that again, allow a mass transfer which then remains at a constant level.

Correlation of the Results: Corrosion Potential and XPS

Correlation of the free corrosion potential with XPS measurements is particularly telling for the elements aluminium and chromium (see Fig. 17). Aluminium can be detected in three different compounds by means of XPS: as metallic, as a fluoride and as an oxide. The intensity of metallic aluminium rises until about 5 seconds immersion time, as the substrate element is exposed through pickling reaction. After about 10-20 seconds, the metal is no longer detectable on the surface. This means that the passivation layer is closed and the entire surface is covered. Surface concentration of aluminium oxide and fluoride decreases up until 20 seconds and then remains constant. Formation of small cracks enable aluminium which is necessary for film formation to be continuously transported to the surface, where it is incorporated as oxide and fluoride into the passivation layer.

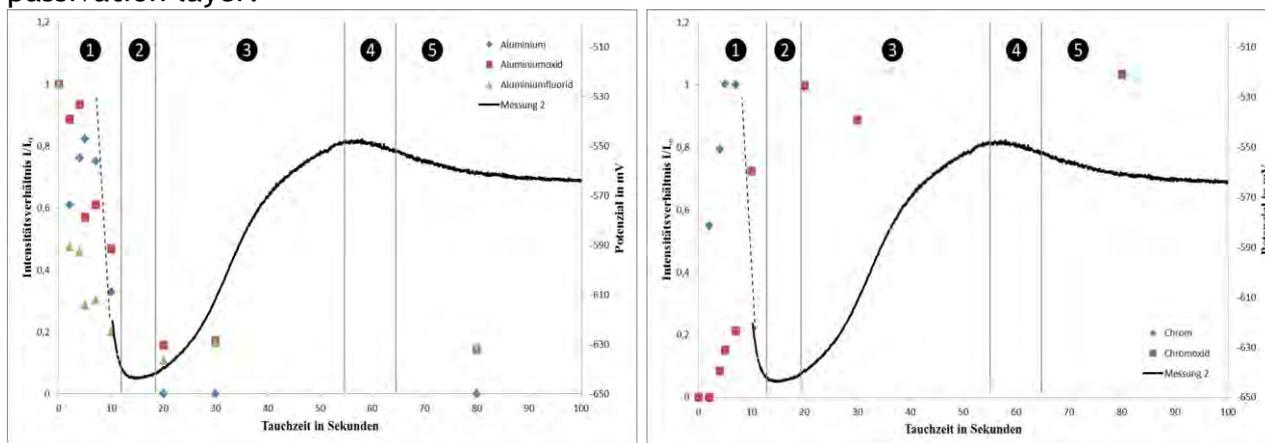


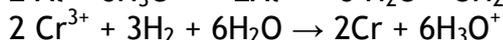
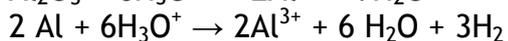
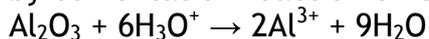
Figure 17: Correlation of the corrosion potential curve with the xp spectrum of aluminium (left) and chromium (right)

Chromium is deposited to its metallic state during the first few seconds. It can be concluded that this is the cementation of the electrochemically nobler element on the aluminium surface. In the same manner as with metallic aluminium, the metallic chromium signal disappears after about 10 seconds. The concentration of chromium(III) oxide rises steadily to the surface up to a reaction time of 20 seconds and then remains constant in the growing passivation layer.

Chromium(VI) compounds are not detected at any point during the reaction.

Summary

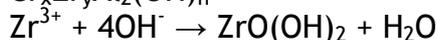
By monitoring the time-related passivation reaction, chemical partial reactions are defined and a diagram of the layer formation developed (see Fig. 18). These were easily achieved using 3 main resources: measurement of the free corrosion potential, elemental analysis with XPS and surface topography with SEM/EDX. In the initial state before passivation, aluminium is present as metal, oxide and fluoride. Copper in intermetallic phases can be detected both as metal and oxide. During the first 10 seconds in passivation with SurTec® 650, the strongest material turnover takes place. Etching and layer formation reactions are in competition while metallic aluminium and aluminium oxide are attacked and dissolved. Chromium is deposited as its metallic state by cementation reaction on the surface.



Reactions during the first seconds

The copper-rich intermetallic phases are particularly reactive. As demonstrated by SEM/EDX, the fastest and most powerful structural change occurs here.

After 10 seconds, the entire surface is covered by the growing conversion layer. Metallic aluminium and copper from the base material can no longer be detected by XPS. Small micro-cracks form especially around the copper phase after about 10-20 seconds, allowing material turnover and further growth of the layer. Mixed oxides are deposited, aluminium is dissolved by acid and become in the layer. After about 50 seconds, pure Zr(IV) oxides are deposited in particular at the borders of the Cu phase.



Significant reactions after 20 seconds

With increasing immersion time, the number of cracks increase making further mass transfer and continued layer growth possible. The final resulting layer consists essentially of chromium(III)-zirconium(IV)-(aluminium) mixed oxides. These oxides are very stable and inert, providing a good barrier against corrosive influences.

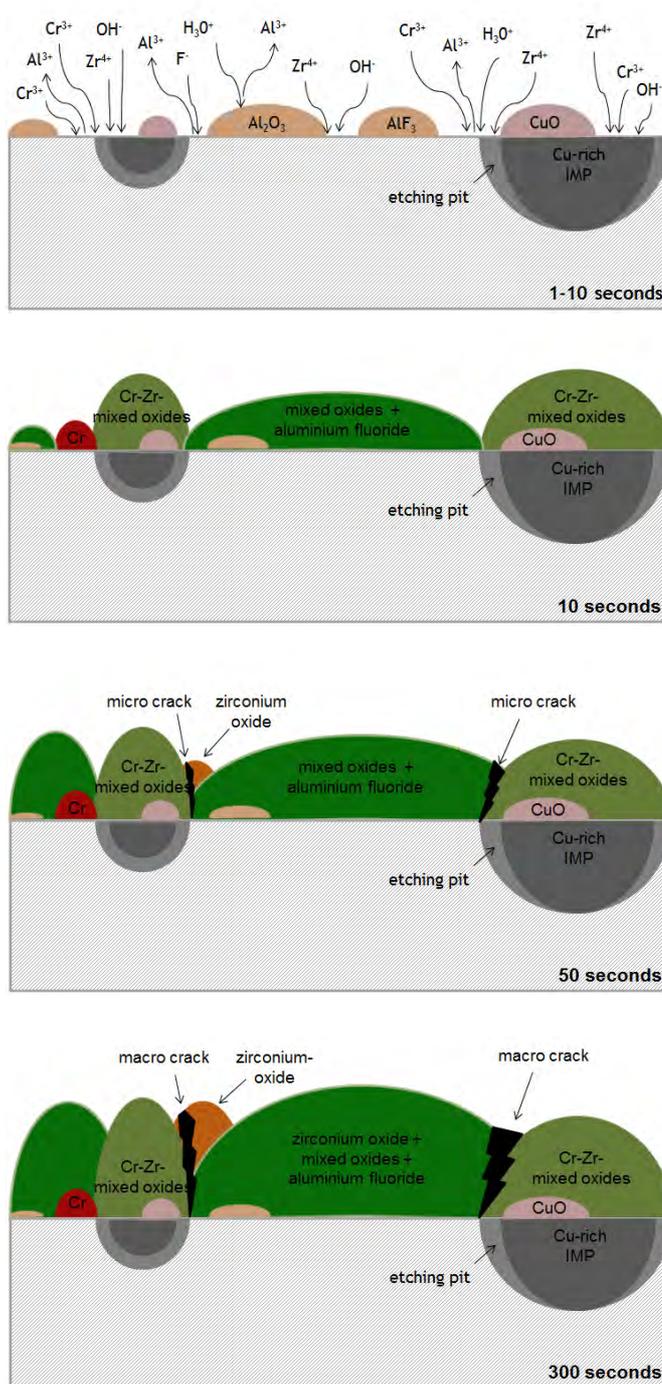


Figure 18: Diagrams of the layer formation

With regard to REACH Regulation and hence the restriction of chromium(VI) compounds, formation of metallic chromium in the first seconds of the reaction is particularly interesting. The passivation of the aluminium surface is reduced and the formation of hexavalent chromium can be excluded.

Chromium(III) compounds are not affected by REACH, WEEE [7] and also by ELV [8]. SurTec® 650 meets the requirements of these regulations.

Literature and References

- [1] REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) regulation no. 348/2013 of the commission, April 17, 2013
- [2] Aluminium-Taschenbuch, Aluminium-Verlag GmbH, 1974
- [3] Web presentation of SurTec International GmbH, www.SurTec.com
- [4] P. Volk: Chrom(III)haltige Passivierung für Aluminium Jahrbuch Oberflächentechnik, Giesel Verlag, Band 57, 2006, S. 273-280
- [5] P. Volk: Echte Alternative, metalloberfläche, I. G. T. Informationsgesellschaft Technik mbH, 5/2006
- [6] S. L. Luib; J. La Scala; W. Nickerson; A. Fowler, N. Zaki: Determination of Hexavalent Chromium in NAVAIR Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings and Process Solutions, Metallfinishing, 2/2009
- [7] Directive 2002/95/EU: Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, European Parliament, European Council, January 27, 2003
- [8] Directive 2000/53/EU: End of Life Vehicles, European Parliament, European Council, September 18, 2000



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 8

*Les revêtements Zn-Fe
substituts potentiels des revêtements Zn-Ni*

Jean-Yves HIHN & Fanny DELOYE

UTINAM, UMR 6213, Université de Franche-Comté
Besançon (25)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

LES REVETEMENTS ZINC-FER SUBSTITUTS POTENTIELS DU ZINC-NICKEL

Jean-Yves HIHN, UTINAM UMR 6213 CNRS Université de Franche-Comté, Professeur directeur-adjoint UTINAM

Fanny DELOYE, Ingénieure Vallourec, ancienne doctorante du projet IZAC

Le projet IZAC (Innovative Zinc Alloy Coating), financé et lancé en 2010, a permis de développer un nouveau système de protection anticorrosion des pièces de fixation, possible substitution de l'alliage zinc-nickel. Ce nouveau revêtement électrolytique doit éviter tous les composants chimiques pointés par les directives REACH [1] et améliorer l'ergonomie de montage chez les clients.

À partir de 2006 des solutions de protection sans chrome hexavalent se sont généralisées sous la pression réglementaire, apportant simultanément des améliorations significatives de tenue à la corrosion. Dans le même temps avec la réglementation européenne REACH de nouvelles restrictions étaient annoncées, qui risquaient de compromettre l'application de ces nouveaux revêtements, particulièrement le zinc-nickel. Soucieux de maintenir les activités de fabrication de visserie ainsi que leur revêtement en Europe, plusieurs acteurs de la filière se sont concertés pour anticiper les contraintes réglementaires tout en maintenant la performance technique des protections contre la corrosion. Il s'agit de remplacer les métaux dont les sels sont potentiellement visés par la réglementation européenne REACH (nickel, chrome, cobalt) par des éléments plus neutres selon les critères d'hygiène –sécurité –environnement. Le consortium IZAC (acronyme de Innovative Zinc Alloy Coating) s'est constitué autour de cet objectif. IZAC réunit un consortium d'entreprises : LISI Automotive (porteur du projet), COVENTYA, LISI Aerospace, SAFRAN et l'Institut UTINAM (UMR 6213 CNRS/Université de Franche-Comté) à Besançon. D'autres donneurs d'ordres, notamment PSA et Renault, ainsi que des applicateurs à travers le groupe GALVANOPLAST/ZINDEL, ont été associés au projet dès l'origine et sont impliqués dans le programme de validation final.

D'un montant de 1,7 M€, le projet a été labellisé par le Pôle Véhicule du Futur, Il a bénéficié du soutien financier : du Conseil Régional de Franche-Comté dans le cadre du Fonds Régional Innovation, du FEDER, de Bpifrance, et du groupe LISI, COVENTYA et SAFRAN. Les travaux de recherche du projet IZAC ont mobilisé 3 doctorants et 2 ingénieurs à plein temps dans le laboratoire UTINAM, mais aussi les personnels en R&D des entreprises concernées.

Des avancées significatives ont été obtenues dans le domaine des couches de protection sacrificielles de zinc-fer ou de zinc-manganèse, le développement de finitions à faible impact environnemental et l'ouverture vers de nouvelles voies : les finitions sols-gels à base aqueuse, fonctionnalisées grâce à l'incorporation de lubrifiants.



Un nouveau revêtement est ainsi issu de la combinaison des solutions d'IZAC et se montre prometteur : zinc-fer à haute teneur en fer (qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet commun Coventya-UTINAM), associé à une couche de conversion à faible teneur en chrome, exempte de cobalt et à une finition organo-minérale.



Ce nouveau zinc-fer électrolytique est en phase pilote de mise au point chez COVENTYA à Villeneuve La Garenne. Ses performances en corrosion seront évaluées par les membres du consortium, notamment par PSA et RENAULT dans leur programme de levée des risques.

Dans les domaines aéronautique, spatial et défense, on estime que le champ d'application de cette technologie de rupture pour la protection des aciers pourrait être envisagée dans le cas des structures fortement sollicitées, des assemblages vissés et jusqu'à la connectique. Pour en vérifier la portée, un projet d'étude collaboratif sera discuté en 2015 sous la forme d'un projet de l'Institut de Recherche Technologique Métallurgie Matériaux Procédés (IRT M2P).

Actuellement, la phase pilote est engagée pour un développement semi-industriel mené par COVENTYA dans ses laboratoires et au GIE HARMONY (durée prévue est de 18 mois). Cette phase pilote passe notamment par un déploiement sur un site industriel du groupe Galvanoplast en avril/mai 2015. Les pièces produites seront utilisées dans le programme « levée de risques ». Il s'agit d'un programme commun Renault/ PSA Peugeot-Citroën pour évaluer les nouvelles technologies du point de vue du cahier des charges spécifiques à l'industrie automobile. Dans le cas présent, il convient de vérifier le comportement du revêtement pour différentes applications ainsi que sur des pièces de véhicules.

Le projet IZAC est un modèle d'anticipation vis-à-vis des exigences réglementaires, dont les résultats permettront le maintien d'activités industrielles en Europe et le développement de nouveaux marchés pour ses partenaires.



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 9

*Potentialité des revêtements Sn-Zn
comme solutions alternatives aux revêtements de cadmium*

Jérôme HALUT

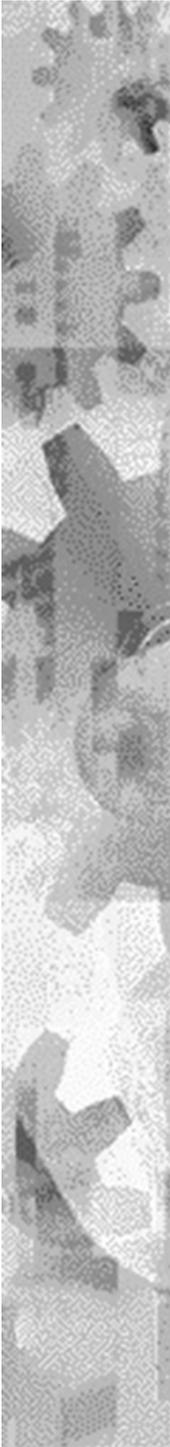
Société Protection des Métaux
Noisy-le-Sec (93)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06



Un substitut possible au cadmium: le zinc-étain

TRICOAT IV - FINISHAIR 6-7 Mai 2015

Hier: Zn-Sn ou Sn-Zn ?

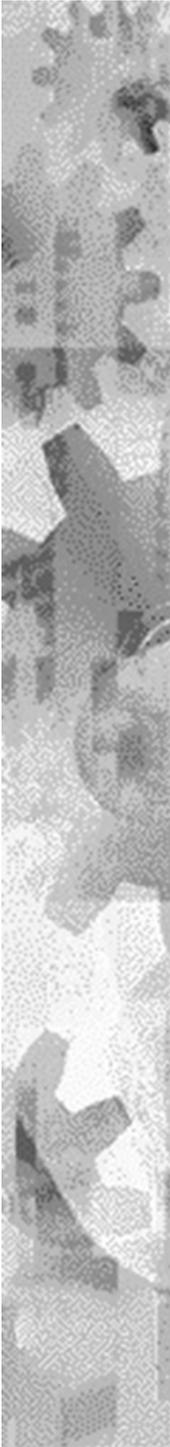
- ✱ Alliages développés dans les années 60 avec déjà pour but de remplacer le Cd
- ✱ Electrolytes à base stannate de potassium $K_2Sn(OH)_6$ et de cyanure de zinc
- ✱ Possibilité d'obtention Zn-Sn 70%-30% ou Sn-Zn 80%-20%
- ✱ Obstacles: Le coût élevé du bain par rapport au cadmium, pas de pression environnementale

Zn-Sn ou Sn-Zn ?

- ✱ Zn-Sn 70%-30%
- ✱ - Faible résistance à la corrosion
- ✱ - Bon coefficient de friction
- ✱ - Prix
- ✱ Sn-Zn 80%-20%
- ✱ - Bonne résistance à la corrosion
- ✱ - Bon coefficient de friction

Sn-Zn: aujourd'hui

- ✱ Seuls les bains Sn-Zn 80%-20% sont développés
- ✱ Il existe un bain Sn-Zn 80%-20% en milieu aqueux, le Zincrolyte Sn 406 d'Enthone, commercialisé en Extrême Orient et indisponible en France
- ✱ Plusieurs bains en milieu liquide ionique sont en cours de développement

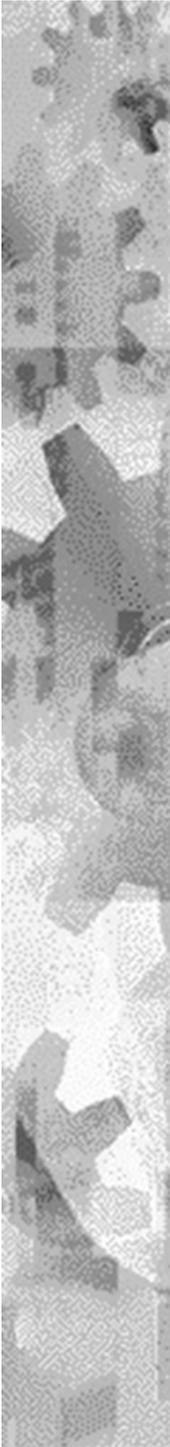


Le Zincrolyte Sn 406

- ✱ Une étude publiée dans Galvano Organo N°776 de Juin 2000 a été effectuée par le CNAM sur ce bain
- ✱ C'est un bain alcalin non cyanuré produisant des revêtements à 80% d'étain et 20% de zinc
- ✱ L'analyse montre qu'il contient environ 50g/L d'étain et 7g/L de zinc. Il fonctionne à 70°C à pH 11 avec une d.d.c de 1,5A/dm²

Le Zincrolyte Sn 406

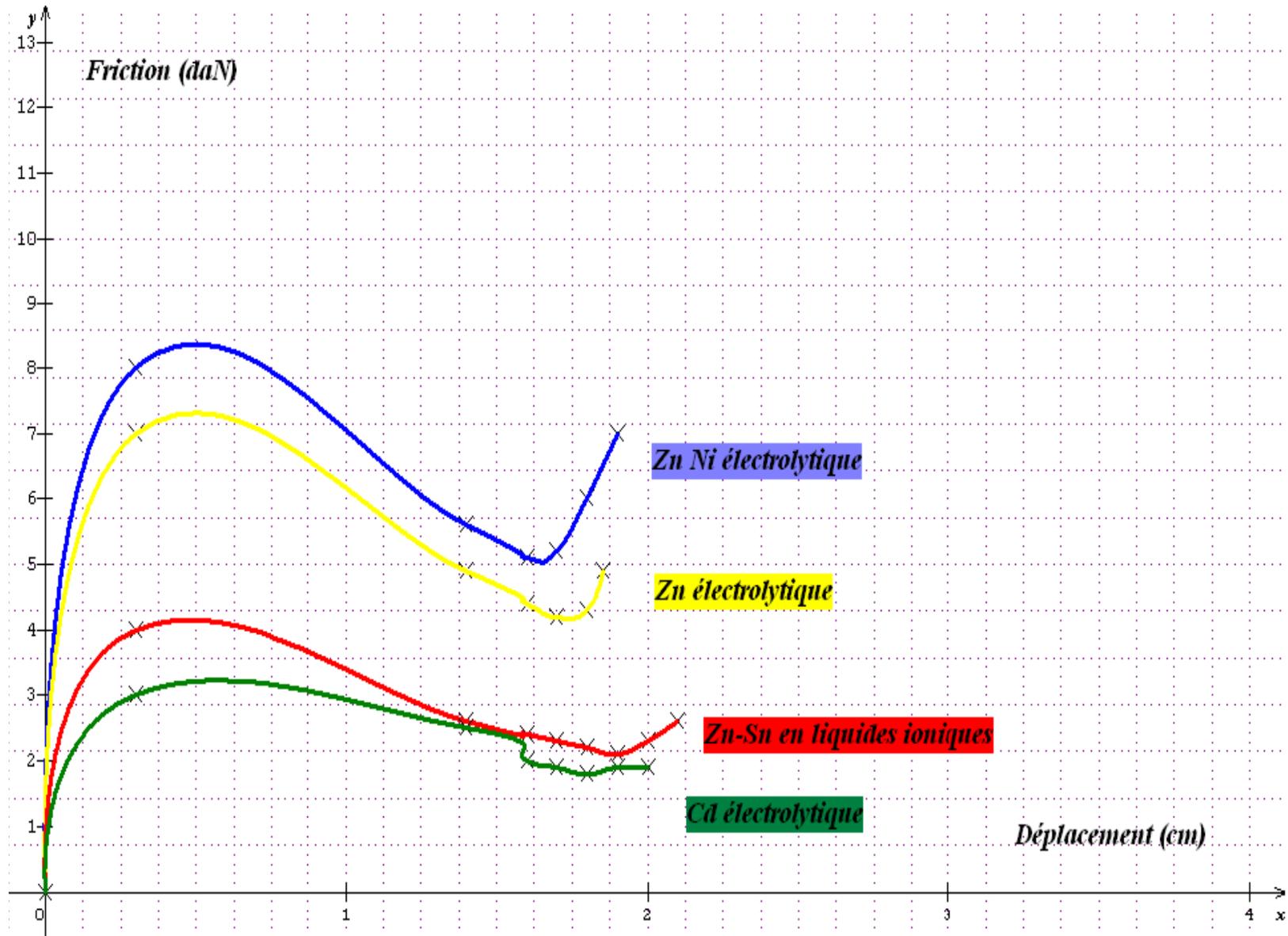
- ✱ Les essais de résistance à la corrosion sur acier (revêtement de 10 μ) ont été effectués en mesurant les potentiels de corrosion et la tenue au BS pour trois types de revêtements: le cadmium, le zinc nickel à 12% de nickel et le zinc étain à 20% de zinc
- ✱ La vitesse de corrosion, obtenue par la mesure des potentiels de corrosion, est la plus faible des trois
- ✱ Concernant la tenue au BS, Les premières traces de rouille rouge apparaissent après 408 heures sur les revêtements de Cd alors qu'aucune trace n'est encore visible sur le Zn Sn



Sn-Zn en milieu liquide ionique

- ✱ Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C, certains sont liquides à température ambiante.
- ✱ Leur pouvoir solvant élevé, leur conductibilité, l'absence d'eau en font des électrolytes intéressants.
- ✱ Leur large fenêtre électrochimique permet la déposition de métaux impossibles à déposer en voie aqueuse

Sn-Zn :Friction



Conclusion

- ✱ Les revêtements d'étain zinc 80%-20% peuvent être une alternative aux revêtements de cadmium
- ✱ Leur résistance à la corrosion sur acier est voisine de celle des revêtements zinc nickel avec un meilleur coefficient de frottement
- ✱ En voie aqueuse, un bain industriel, le bain zincrolyte Sn 406 est disponible seulement en Extrême Orient
- ✱ En voie liquide ionique, plusieurs bains sont en cours d'investigation

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 10

*Substitution du chrome VI
dans la métallisation des plastiques*

Olivier GUIBORAT

Atotech France
Saint-Ouen-l'Aumône (95)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Prétraitement exempt de Cr(VI) pour les dépôts décoratifs sur les polymères ABS, ABS/PC

O.GUIBORAT, ATOTECH France, Responsable de Secteur division GMF

Résumé

Depuis des décennies, pour atteindre une adhérence raisonnable entre les couches de métaux et le substrat en polymère, on utilise des procédés de gravure à base d'acide sulfurique. L'attaque à base d'acide sulfo-chromique remplit trois objectifs :

1. La surface du substrat ABS est dépolie par la suppression essentielle des sphères de polybutadiène, rendant ainsi la surface rugueuse, ce qui contribue à créer une adhérence mécanique.
2. En raison de son pouvoir oxydant, l'acide sulfo-chromique induit des fonctions hydrophiles, permettant ainsi un mouillage approfondi de la surface.
3. Le dépôt de PVC du support de la ligne est protégé en absorbant une petite fraction de Cr(VI). Les colloïdes de l'activateur Pd/Sn sont oxydés par le Cr(VI) et le support de la ligne est protégé contre la métallisation.

Définir les avantages de ce procédé implique également de nommer les caractéristiques moins attrayantes de ce type de chimie.

Le pouvoir oxydant rend difficile la manipulation de la substance, qui n'est pas seulement déclarée gravement toxique, mais également mutagène et carcinogène.

La législation au sein de l'Union Européenne tente de restreindre, voire d'exclure, l'utilisation de la chimie à base de Cr(VI) d'ici trois ans. Cette obligation explique bien évidemment les efforts pour trouver au plus tôt une alternative, qui permette d'obtenir les avantages sans être dangereuse.

Dans ce document, nous vous décrivons un procédé alternatif, oxydant à base de permanganate. Le procédé possède des propriétés d'adhérence excellente sur des



substrats de types ABS et ABS/PC, en combinant l'utilisation d'un solvant organique avec une solution de permanganate acide.

Le prétraitement est compatible avec du nickel chimique aussi bien qu'avec des procédés de métallisation directe, et respecte les spécifications de l'automobile et du sanitaire en ce qui concerne les pièces ABS et ABS/PC métallisées.

De plus, les surfaces chromées dans des bains de chrome trivalent sont également un grand sujet d'intérêt. Cet article explore les solutions disponibles aujourd'hui, ainsi que leurs performances.

Le Plastique – Matériau du XXI^{ème} Siècle

Les polymères à base ABS sont fréquemment utilisés dans diverses industries, telles que l'automobile, comme support à métalliser, pour permettre une finition à l'aspect décoratif, tout autant que pour des raisons fonctionnelles.

Dans la plupart des cas, ces objectifs sont atteints à l'aide d'un empilement de plusieurs couches de métal, plus une couche finale de chrome brillant ou satin.

Outre les spécifications techniques, les législations à venir, telles que REACH, exigent une réévaluation des surfaces de chrome ainsi que des procédés utilisés pour le chromage décoratif sur des matériaux plastiques.

L'utilisation du plastique augmente de façon constante, et de nouvelles conceptions de plastiques offrent toujours plus de possibilités. Les plastiques sont légers (densité : 0,8 - 2,2 g/cm³ p/r à l'acier : 7,8 g/cm³, ou l'aluminium : 2,7 g/cm³), et permettent une réduction du poids dans l'industrie automobile, offrant ainsi une bonne combinaison de rigidité et de solidité, une haute résistance chimique et de bonnes caractéristiques d'isolations. Outre tout cela, ils offrent un grand nombre de possibilités de design, car ils peuvent être travaillés à de basses températures, ce qui signifie un coût peu élevé et une grande productivité.



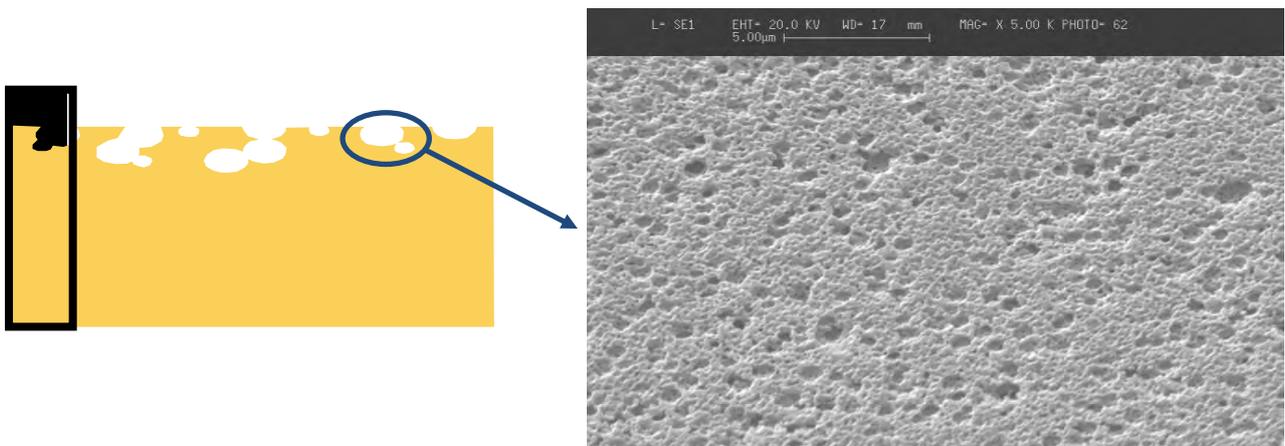
Le prétraitement sans Cr(VI) pour la métallisation décorative sur polymères ABS, ABS/PC

Pour le prétraitement des polymères ABS, pour la métallisation décorative, l'attaque sulfo-chromique a été une norme depuis plus de 40 ans. Mais l'acide chromique est inclus dans l'annexe XIV SVHC de REACH, et il fait partie de la chimie reconnue carcinogène.

En outre, ces préoccupations concernant l'hygiène, la sécurité et l'environnement, toute alternative potentielle à son remplacement doit respecter les exigences standard de l'industrie, tout en remplissant le flux de production existant.

Avant la métallisation, la surface plastique doit être modifiée, pour donner en premier lieu suffisamment de rugosité (grâce à l'attaque) de la surface, afin de permettre une adhérence mécanique, puis ajouter des groupes polaires pour rendre la surface hydrophile.

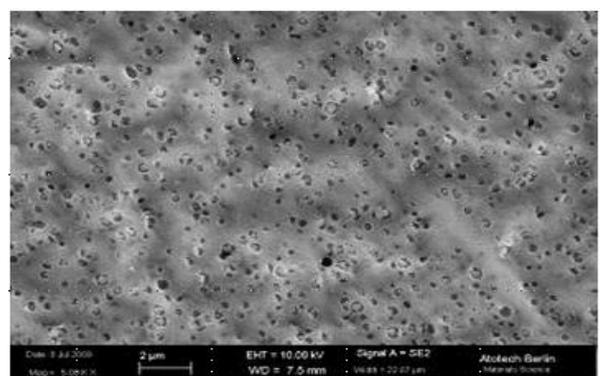
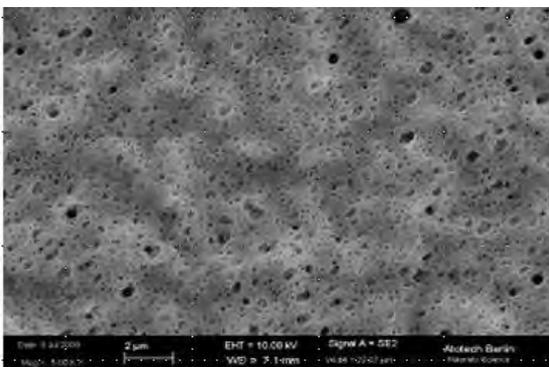
La surface sera activée par un dépôt de métaux spéciaux (ex. Pd), et enfin, on obtiendra une surface conductrice en utilisant une couche métallique attachée chimiquement.





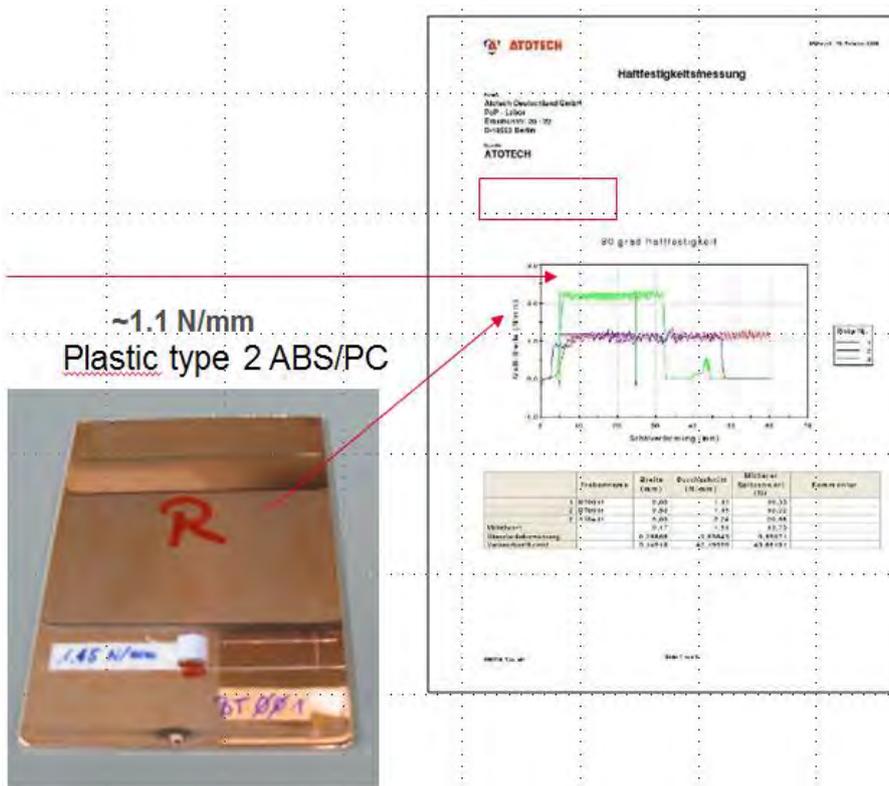
Plusieurs alternatives aux technologies existantes ont été testées, telles que des prétraitements physiques : plasma, rayons UV, Corona (vide/atmosphérique), abrasion mécanique (grenailage), du PVD et des prétraitements chimiques, telles que la sulfonation en phase gazeuse, des solvants organiques, une modification chimique, une déposition de vapeur chimique, des solutions oxydantes.

Ces dernières solutions ont été jugées les alternatives les plus prometteuses, en raison de leur capacité à abraser la surface, permettant de créer des groupes de polarité et de fonctionner dans des solutions aqueuses



New Cr(VI) free Etch





Conclusion

Le procédé est 100 % exempt de Cr(VI), permettant les mêmes performances que la technologie existante. Il respecte les exigences standard de l'industrie en termes d'apparence/cosmétique, il ne métallise pas les montages ; son adhérence est même plus haute que celle produite par la technologie existante, et les résultats sont meilleurs aux tests cyclo-thermiques (pr ex : tests chocs thermiques, PV 1200). Le procédé est un prétraitement chimique oxydant, à base de permanganate, qui est en cours d'homologation sur certains segments de marchés, en cours d'obtention de plusieurs brevets.



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 11

Innovative high corrosion resistant systems for chrome plating on plastics

Nicolas POMMIER

Coventya SAS
Villeneuve la Garenne (92)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Innovative high corrosion resistant systems for chrome plating on plastics

L. Thiery COVENTYA HOLDING, H. Sahrhage COVENTYA GmbH, D. Dal Zilio COVENTYA SpA, GL Schiavon COVENTYA SPA.

Summary

Chrome electroplating has been used since decades to give a shiny aspect to many objects of our daily life. Chrome finish is present on furniture items, mobile phones, and plastic parts for the automotive industry...

The electrolytes considered to plate chrome are based on the use of chromium trioxide.

The REACH regulation has set the sunset date for the use of chromium trioxide without authorization on the 21st of September 2017. The latest date to apply for an authorization is the 21st of March 2016. Any authorization delivered by the ECHA is subjected to a time limited review period.

Amongst the alternatives to hexavalent chrome, trivalent chrome plating has been the most promising candidate, but the behavior of the deposits obtained from these electrolytes is often quite different than the one obtained from a hexavalent chrome bath.

With a focus on the application on plastic parts, the article will review the benefits and drawbacks of the deposits obtained from trivalent electrolytes versus hexavalent ones.

The different behavior in accelerated corrosion tests will be discussed, especially the CASS test, the Russian Mud test that is more favorable to the trivalent chrome based deposits, and also neutral salt spray and specific automotive tests.

The critical role of the different nickel based deposits under the chrome will be reviewed. The latest developments will show the ability of the deposits made from trivalent chrome baths to resist to the various accelerated corrosion and outdoor exposure tests thanks to the use of a dedicated combination of Nickel based under layers. Particularly, the benefit of introducing a noble Nickel alloy layer prior to the chrome deposit has shown an outstanding advantage over the present technologies and will be discussed.

1 Introduction

The REACH regulation (1) has set the sunset date for the use of chromium trioxide on the 20th of September 2017. After this date, the use of this substance without an authorization will be banned. Although the uses for which CrO₃ will be authorized are still uncertain, it makes no doubt that some uses will be banned. The results of the Socio Economic Analysis (SEA) as well as the Analysis of Alternatives (AoA) will be a decisive factor for the delivery of an authorization as well as its duration. The foreseen durations of delivered authorizations will range from 3 to 12 years. These periods can be quite short when one knows the time necessary to validate alternative technologies.

In the automotive industry, it is unlikely to imagine that the switchover from CrO₃



Actes du colloque TRICOAT IV – FINISHAIR – Besançon – 6-7 mai 2015 – sous licence Creative Commons

[Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification - [CC BY-NC-ND 3.0 FR](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/)].

based electrolytes to available alternatives will take place at that date for several reasons.

First of all, the parts plated with CrO_3 containing electrolytes have a different aspect than the ones plated with the alternative technologies. They cannot be mixed on a car and can only be introduced on new models. The substitution will then occur progressively. In addition, the situation for spare parts has also to be considered.

Chromium trioxide is widely used in the electroplating baths for the deposition of chrome.

It is common to distinguish two different applications for chrome deposits, one is related to the functional aspect of a chrome deposit giving wear resistance, hardness to a surface and is mainly considered for pistons, rods, tubes, and cylinders in the aerospace, automotive, train, printing industries. The typical plated thicknesses go from more than $3\ \mu\text{m}$ to several hundreds of microns. The parts being in several cases grinded after plating.

The second one is so called the decorative application where a layer of thickness ranging from ca $0.1\ \mu\text{m}$ to $1\ \mu\text{m}$ is plated generally on Nickel based under layers in order to give to the final deposit a shiny bright aspect and to protect against tarnishing, corrosion and scratching of the metal beneath (2). The main applications are for furniture, appliances, sanitary fittings, plastic parts for automobile, phone elements...

Several alternative treatments have been considered to substitute hexavalent chrome based electrolytes.

The requirements associated with the functional application are quite restrictive in terms of targeted thicknesses, wear resistance, adhesion, corrosion resistance, hardness... So far, none of the alternatives including HVOF, Cobalt and Nickel based deposits, Chrome from trivalent chrome electrolytes (3) showed the ability to substitute hexavalent chrome based electrolytes as one to one replacement.

In the absence of available alternatives, the probability to obtain authorisations for this specific use with long periods is more likely.

In the so called decorative applications, alternatives are already in place for certain applications.

It is quite common to see furniture, mobile phone parts, plated from a trivalent chrome based electrolyte. The majority of parts used in most severe environments like exterior plastic automotive parts are still plated with hexavalent chrome.

The intrinsic properties of the metallic layers obtained from the two systems show some differences and consequently lead to different functional properties. The various aspects of these systems will be discussed in details in the development.

2. Trivalent chrome based electrolytes

Electrodeposition of chromium from a trivalent chrome electrolyte is known for years (4). It has been in use since the mid-1970s. The discharge mechanism in Cr^{III} electrolyte, with a very strong $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ complex, makes the use of organic complexing agents mandatory in a Cr^{III} based electrolyte leading then to a deposit with Carbon and other species inclusion (see 2.1.).

Several types of trivalent chrome based electrolytes have then be developed. The presence of chloride, and the type of anodes are the main factors leading to different



compositions. The incorporation of blackening agents can also lead to different colours of the deposit.

The main differences between the electrolytes for deposition of clear trivalent chrome are reported in the table N°1.

	TRISTAR 300 Cr(III) / Cl⁻ containing	TRISTAR 300 AF Cr(III) / Cl⁻ free
Chrome (g/L)	20 g/L	7.3 g/l
Temperature (C)	30-35 °C	45-55°C
Cathode Current Density	8-15 A/dm ²	4-8 A/dm ²
pH	2.5-3.0	3.2-3.7
Deposition rate (µm/min.)	0.07-0.12	0.02-0.04
Anode	Graphite with titanium hooks	MMO coated titanium
Filtration	1-2 x /h	1-2 x /h
Agitation	Air	Air
Important Parameters	pH, Temperature, Cr(III), complexing agent, metal impurities, bath density	pH, Temperature, Cr(III), complexing agent, metal impurities, bath density

Table N°1: Composition of various Cr^{III} based electrolytes

3. Comparative properties of Chrome VI and Chrome III based deposits

3.1. Composition

As stated by Morisset (5), the chrome deposits resulting from the electrodeposition in hexavalent chrome electrolytes consist mainly of pure Cr. The presence of oxygen and hydrogen in very low amounts could only be detected.

Element	TRISTAR 300 series Clear chromium, chlorides	TRISTAR 300 AF series Clear chromium, sulphate
Cr	90 – 92 wt%	96 – 99.5 wt%
C	2 – 3 wt%	(<< 0.1 %)
O	1 – 2 wt%	(<< 0.1 %)
S	---	0.1 – 1 wt%
Fe	3 – 6 wt%	0 – 3 wt%

Table N°2 : Composition of Chrome deposits obtained from various Cr^{III} based electrolytes (obtained by XPS analysis)



The deposits made from trivalent chrome electrolyte often comprise other elements than chrome like Carbon, Sulphur or Iron coming from the codeposition of these species.

3.2. Aspect

Due to the doping of C (4) and Fe, Cr coatings from trivalent electrolytes exhibit darker colour than that from hexavalent chrome baths.

The resulting Lab values from the both deposits are slightly different. The colour obtained from hexavalent chrome based electrolytes is more bluish as can be seen from the Lab colour measurements in Table N°3, the b value being lower with CrO₃ based electrolyte.

By varying the electrolyte composition, it is possible to obtain various colour tones from trivalent chrome and the aspect is now well accepted even though different from the one obtained with hexavalent chrome based electrolytes.

The colour tones can be expressed in the CIE L*a*b* colour space. The three coordinates of CIELAB represent L* as the lightness of the colour, a* value indicates green to red and b* value indicates blue to yellow.

	L* (0 ÷ 100) (Black ÷ White)	a* (- 60 ÷ + 60) (Green ÷ Red)	b* (- 60 ÷ + 60) (Blue ÷ Yellow)
TRISTAR 300	78 ÷ 80	-0.1 ÷ 0	0.5 ÷ 1
TRISTAR 300 AF	76 ÷ 82	-0.5 ÷ -0.1	0 ÷ 0.4
TRISTAR 320 AF	82 ÷ 84	-0.1 ÷ 0	1 ÷ 1.5
CHROME 200 (CrO ₃)	82 ÷ 84	-0.6 ÷ 0.2	-0.5 ÷ 0.5

Table N°3 : Colour of different Chrome deposits (CIE Lab coordinates)

3.3. Corrosion resistance

As stated above, the different composition of deposits obtained from Cr^{III} based electrolyte will also modify the behaviour of the deposit in corrosive environment.

3.3.1. Russian Mud

This test has been introduced when the deleterious effect of the de-icing salt used in northern and eastern countries was discovered. The presence of Calcium chloride in the de-icing salt spread on the roads during winter leads to severe damages on the exterior plastic parts on a vehicle.

The test can vary from one OEM to the other. The most used one comes from NISSAN described in NES M 4063 specification.

The composition of the mud consists in dissolving 100 g of CaCl₂, 2H₂O in 50 mL of water. Then 50 mL of the solution are taken and 30 g of kaolin are added to this solution. The mud is then applied on the parts.

The duration of the test that was initially set at 48 hours has now been extended to 336 hours.



An ASTM specification is presently in preparation to harmonize the testing conditions.

It is especially of importance to introduce some pH limits for the corrosion mud since its value will be critical for the corrosion of the chrome deposit.

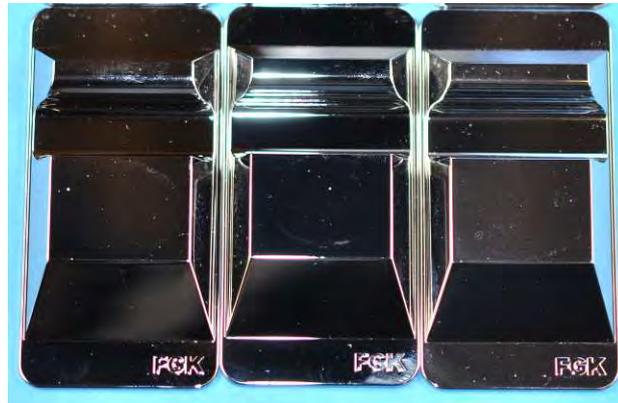


Fig N°4: Aspect of test parts plated with Trivalent chrome based electrolyte: TRIS-TAR 300 over noble Nickel alloy: STRATA sequence after Russian Mud test

A clear benefit of deposits from trivalent chrome versus hexavalent is the resistance to the Russian mud test.

The reason for this improved behaviour comes from the more noble potential of the trivalent chrome based layer compared to the one obtained from a hexavalent chrome based electrolyte. The presence of Carbon in the deposit increases the potential of the layer.

3.3.2. CASS test

The Copper acetic salt spray test according to ISO 9227 is a referenced test for chrome plated plastic parts. The corrosive solution sprayed on the parts has a concentration in CuCl_2 of 0.2 g/L. The pH is adjusted between 3.1 and 3.3.

The corrosion resistance of chrome deposits from hexavalent chrome is generally high in the CASS test chamber.

This test highlights the failure in the Nickel under layers. It is consequently very sensitive to the potential difference between the Chrome top layer and the Nickel under layers.

As Chrome deposits obtained from Cr^{III} electrolyte have a higher potential than the ones obtained from Cr^{VI} , the galvanic corrosion will be accelerated and the CASS test resistance will be very affected.

The nickel under layers are assembled in order to make a multi layers system able to provide an efficient protection against corrosion.

The usual assembly on exterior parts in Europe consists of a duplex layer of Nickel, semi bright and bright and a third layer of a micro discontinuous thin nickel layer (6)

The bright Nickel layer has a lower potential compared to the semi bright that is sulphur free and it will corrode preferentially avoiding the deep penetration of the corrosion products down to the substrate.

The role of the micro discontinuous layers is to create cracks or pores on the subsequent top layer of chrome avoiding the pitting corrosion down to the substrate but spreading the corrosion currents on the overall surface of the deposits.

The most common and obvious method to overcome this high potential difference between the multi layers of Nickel and the top Chrome layer consists in increasing the potential of the micro discontinuous Nickel layer by incorporating Carbon containing additives that will make the layer more noble.

It is though quite difficult to obtain an accurate measurement of the layer potential since due to the micro discontinuities (porosity or crack) the measurement (generally done via the step test method) gives a mixed potential as the corrosive solution will go through the cracks or at the interface between the particles and the Nickel matrix.

An innovative approach consists in incorporating between the multi-layered Nickel and the chrome deposit, a layer consisting of Nickel alloyed with a noble metal (Tin in the present case) which potential is higher than the underlying Nickel layers and still inferior to the one of chrome from a trivalent chrome electrolyte (Fig N°5).

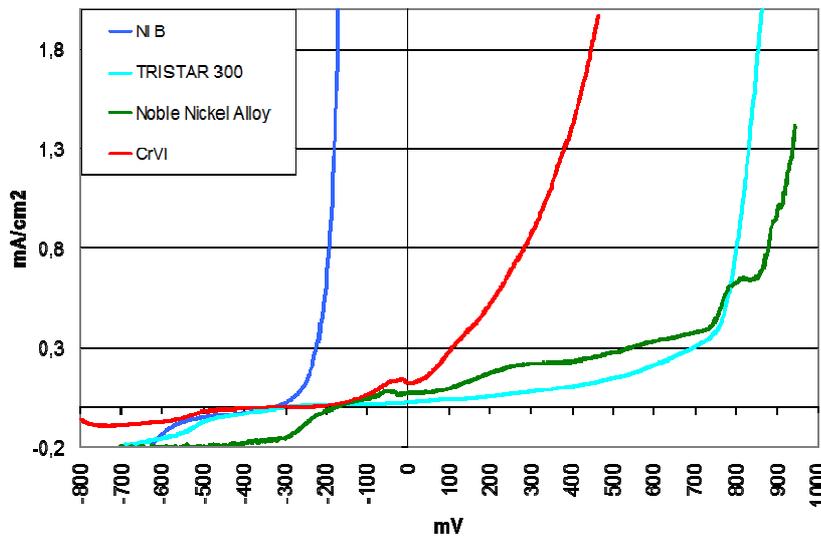


Fig N°5: $I=f(E)$ curves in 5% w/w NaCl pH=3, adjusted with acetic acid of different deposits on gold substrate, Ref electrode = SCE, Scan rate = 2 mV/s

The Sn/Ni layer thickness will generally range between 1 and 4 μm . Its composition is the one of the equimolar ratio: 70% wt Sn and 30% wt Ni (Fig N°6).

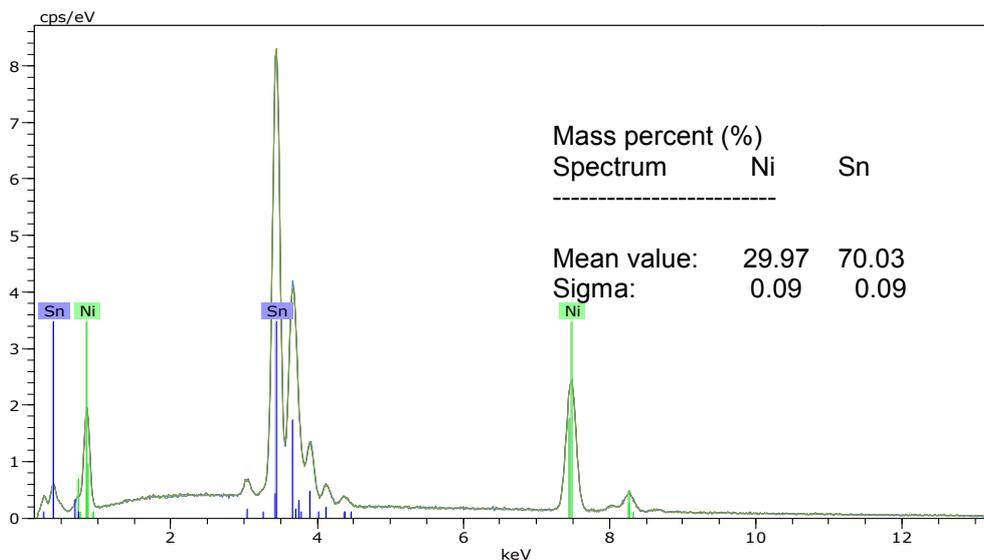


Fig N°6 : EDS analysis of noble Nickel alloy : STRATA NNA 500



The microstructure of the Sn/Ni layer should not be completely compact, as the risk of micro pitting corrosion would be high. The presence of micro discontinuities in the layer will induce a favoured behaviour for the distribution of corrosion current over the entire surface

As for other micro discontinuous systems, the discontinuities distribution over the surface and especially in the areas of low current densities is of high importance. It is then recommended especially for the high anticorrosion requirements in CASS test to plate the Sn/Ni layer over a thin layer of 1 to 2 µm of micro discontinuous Nickel layer.

The resulting system is then able to fulfil consistently on large production parts (front grills, automotive trims...) the most stringent requirements of the automotive industry in terms of CASS test resistance even after thermal cycle, when similar parts plated in the absence of the Sn/Ni layer will not withstand the tests with consistent performance.

The process (Fig N°7) has been validated at the laboratory scale by a major European OEM: PSA (Fig N°8) and the industrial approval is in progress.

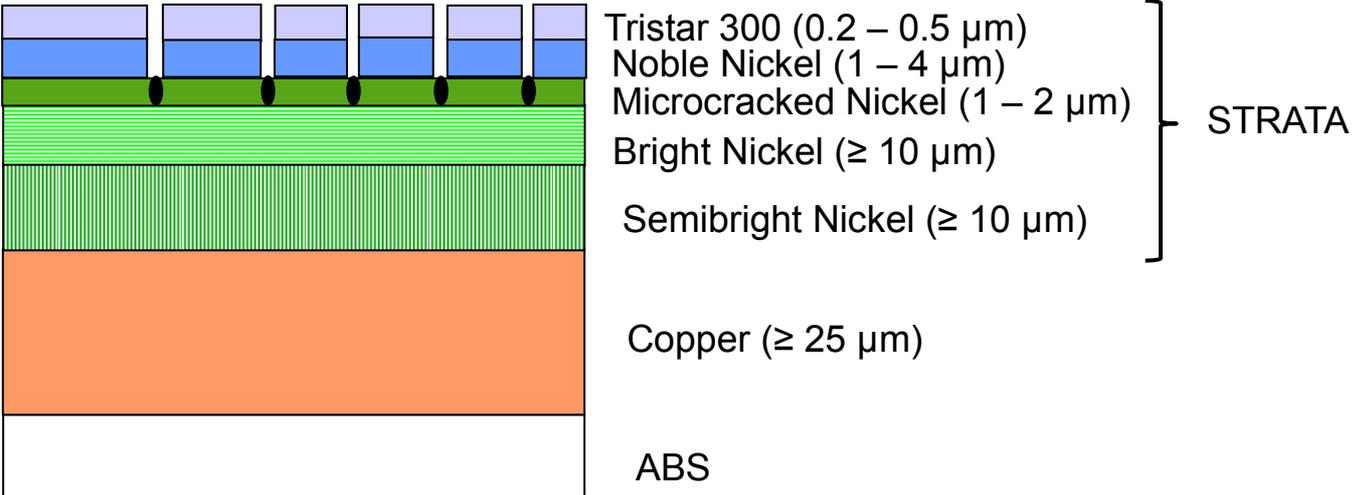


Fig N°7: STRATA process for very high corrosion resistance > 96 hours CASS test



Fig N°8: Aspect of parts plated with STRATA sequence after 96 hours CASS test and PSA thermal cycle

3.3.3. Neutral salt spray test

Although this test is generally more dedicated to the steel substrates covered by sacrificial protecting layers like Zn or Zn alloy, or steel parts coated with zinc/aluminium flakes based paints, it now becomes common to have also chrome plated parts tested in salt spray. The highest requirements are set to 480 hours of NSST according to ISO 9227 especially from German OEMs.

The performances of the deposits obtained from hexavalent chrome are better than the ones obtained from trivalent chrome based deposits.

The systems are generally sensitive to the formation of stains during the corrosion test.

These stains consist of superficial oxidation products since they can be easily wiped off with a slightly acidic solution or with car polish without altering the chrome layer (see Fig N°9).



Fig N°9: Aspect of parts treated with STRATA sequence after 480 hours NSST (ISO 9227)

The main difference with deposits from hexavalent chrome is related to the passivating effect associated with hexavalent chrome that is not present with trivalent chrome species.

The most promising way to avoid the appearance of stains during the test is to apply a so called “post dip passivate” after the chrome deposit. This post dip will passivate the discontinuities in the chrome layer and retard penetration of the corrosive solution down to the underlying Nickel layers (see table N°10).

	144 h NSST	240 h NSST	480 h NSST
As plated	First stains	50% stains	60% stains*(1)
After passivation	No stains	20% stains	30% stains*(2)



*(1)



*(2)

Table N°10 : NNST performance of parts plated with STRATA sequence with and without passivation treatment

3.3.4. Other specific automotive tests

The increase number of plastic parts on a car leads to more and more severe requirements. Automotive trims located close to the wheels can receive projections from various particles coming from brake pads.

The Automotive manufacturers have then established new tests including the spreading of a sludge on the chrome plated parts prior to a humidity cycle. The type of test can vary upon OEMs requirements. The PPV 4017 test from Porsche was required and passed with the described combined STRATA sequence see Fig N°11.

An upcoming test PV 1073 A and B should substitute PV 4017 soon, indicating that OEMs are still looking for the most appropriate test to reproduce the corrosion in natural exposure.



Fig N°11 : Parts after 2 cycles PPV 4017 test

3.3.5. Wear resistance

The chrome deposit being used as a final finish on parts is required to show abrasion resistance properties. In the case of hard chrome, the requirements are set in terms of hardness, wear resistance (Taber test), resistance to grinding operations etc...

In the case of the so called decorative systems, the requirements are generally associated to specific tests from the end user industry.

The car wash tests can be simulated with dedicated equipment as showed on fig N° 12.



Fig N°12 : Car wash test apparatus

The wear resistance can be evaluated with various loads applied. The improved Cr^{III} systems are still in the development phase.

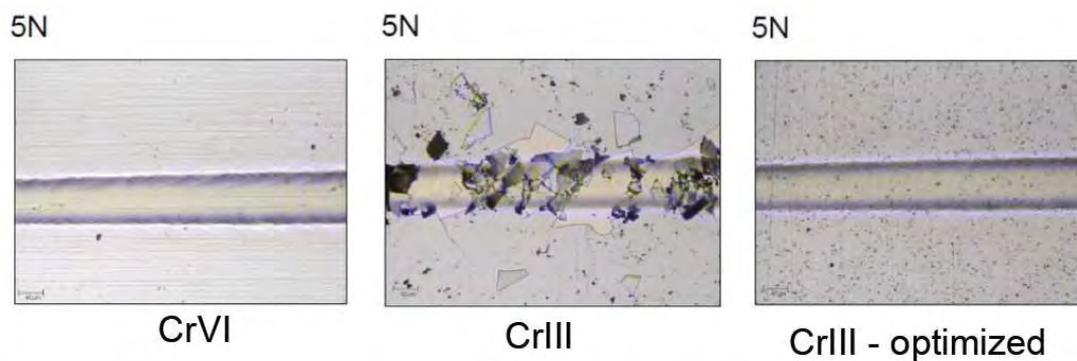


Fig N°13: Wear resistance of various Chrome deposits

4. Conclusion

The developments conducted in the improvement of the properties of chrome deposits obtained from trivalent chrome based chemistry have been considerable since its first introduction 40 years ago.

The functional properties of the layer in terms of aspect, corrosion resistance and recently wear resistance have been largely improved.

The deposits properties can outperform the deposits made from CrO₃ based electrolytes.

These performances were achieved thanks to outstanding improvements in the under layer combinations. Especially the introduction of a noble Nickel alloy layer has been decisive for the CASS test resistance improvement.

The reliability and consistency in performance has been proven by several OEMs who implemented this alternative technology on production parts.

The final efforts are in progress to fulfil all requirements associated with this system to avoid the risk of outsourcing chrome plated parts outside Europe and to impose this technology for the near future.

5. References

- [1] Regulation (EC) No 1907/2006, Art 95 (EC) Regulation concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, [L396, 30.12.2006, pp. 1-849](#)
- [2] Edigaryan. Chromium plating method. US 7,052,592 B2.30-05-2006
- [3] P Benaben, An Overview of Hard Chromium Plating Using trivalent Chromium, PF online, <http://www.pfonline.com/articles/an-overview-of-hard-chromium-plating-using-trivalent-chromium-solutions>
- [4] Z. Zeng, "A review of recent patents on trivalent chrome plating", Recent patents on Materials Science, 2009, 2, pp. 50-57
- [5] Morisset, "Chromium plating", Robert Draper Ltd, 1954, pp 206-212
- [6] R. Tremmel, "Methods to improve the corrosion performance of microporous nickel deposits, Plating and Surface Finishing, Oct 1996, pp. 24-28

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 12

*Évolution des nickels chimiques
pour applications aéronautiques*

Bruno ROY

**Société Enthone France
Marne- la-Vallée (77)**

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Propriétés d'un dépôt de Nickel Chimique sans Fin de Vie

Technique, Automatisation et coût de mise en œuvre

Bruno ROY, Responsable technique WRC "Wear Resistance Coating" pour Enthone SAS groupe Alent
Congrès Tricoat 4 - Finishair / Besançon 6 – 7 Mai 2015

Aujourd'hui dans la plupart des industries la fiabilisation de la qualité produite passent par l'amélioration de la gestion de la technologie et l'automatisation est l'une de voie incontournable pour une qualité stable. En Nickel Chimique, la stabilité de la qualité produite de même que l'automatisation d'une ligne de traitement passe obligatoirement par des améliorations sur la chimie du bain et de son mode d'utilisation. Mais, à quel coût et avec quelles contraintes de fonctionnement? Nous vous proposons de comparer les possibilités présentes sur le marché avec leurs limites en utilisation.

Depuis de nombreuses années, le nickel chimique est utilisé dans beaucoup de domaines d'applications pour ses caractéristiques de dépôt. Entre résistance à l'usure, résistance à la corrosion, uniformité des couches, ... son utilisation apporte de nombreux avantages à l'industrie. Les alliages possibles varient entre 1 et 14% de Phosphore (P) et sont généralement divisés en trois grandes familles :

- Le Bas Phosphore (BP) de 1 à 3% P pour ses propriétés anti-usure
- Le Moyen Phosphore (MP) de 4 à 9% P prend l'avantage en productivité
- Le Haut Phosphore (HP) plus de 10% P pour ses propriétés anticorrosion



Pour réaliser ces dépôts aux propriétés physiques inégalées, nous devons faire face aux variations de qualité liées au vieillissement de la solution. Ce vieillissement modifie les caractéristiques du dépôt et limite donc la durée de vie des bains, généralement exprimée en "Metal TurnOver" (MTO*). Le nombre de MTO réalisable dépend de l'accumulation des produits de dégradations liée aux types de sels utilisés pour la réaction de réduction du nickel en métal. Les principaux produits de dégradations dans les formulations les plus rependus sont le [sulfate] et l'[orthophosphite]. Sur ce type de technologie les contraintes de dépôt changent au-delà de 3 ou 5 MTO (voir figure 1). A partir de ce moment, les contraintes de dépôt en tensions limitent l'utilisation de ces bains sur certains substrats tels que l'aluminium ou les forces d'adhérence sont limitées.

(Forces d'adhérence sur aluminium : 60 à 200 MPa).

Cependant ces contraintes en tension restent généralement tolérables pour réaliser des dépôts de nickel chimique BP ou MP sur acier grâce à des forces d'adhérence supérieures sur ce type de métal de base.

(Forces d'adhérence sur acier : 380 à 470 MPa).

Sur acier, ces mêmes contraintes en tensions ne sont généralement pas supportables pour un dépôt de qualité en HP lorsque l'on recherche une bonne tenue corrosion (voir photo 1). Dans tous les cas de figure, pour une qualité de dépôt élevée, il est donc toujours recommandé de travailler avec des contraintes de dépôt compressives afin d'éviter les problèmes d'adhérence et de perte en résistance à la corrosion.

*un MTO (metal turnover) correspond à un ajout en alimentation d'une quantité de nickel égale à la quantité de nickel initialement présente au montage de la solution.

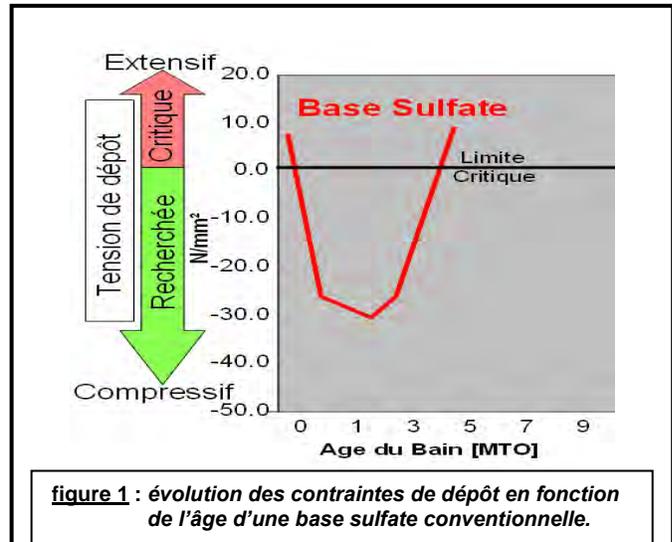


figure 1 : évolution des contraintes de dépôt en fonction de l'âge d'une base sulfate conventionnelle.

Brouillard Salin sur éprouvettes en Aluminium en fonction de l'âge du bain

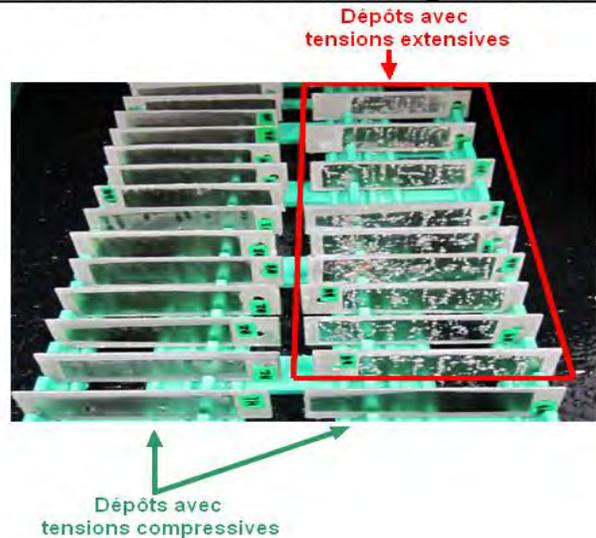


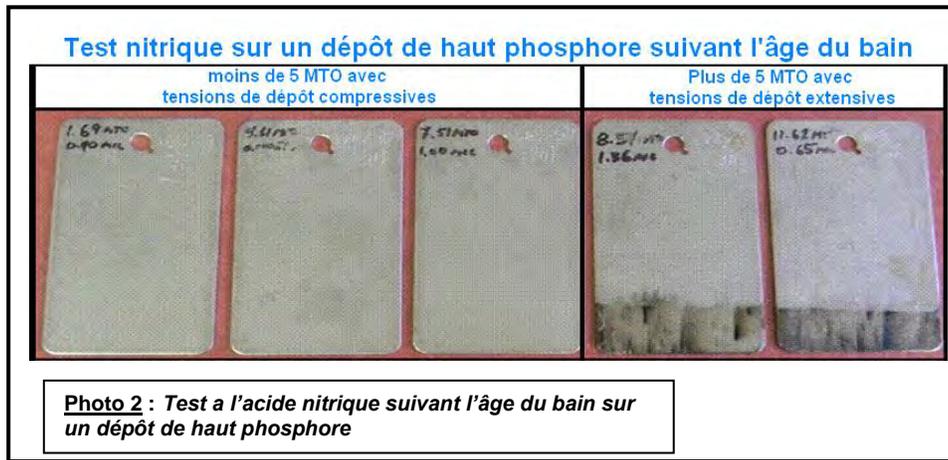
Photo 1 : Test Brouillard salin d'un dépôt de haut phosphore sur aluminium en fonction de l'âge du bain

Test rapide de la qualité de dépôt produite

Un autre test que les essais de corrosion nous permet de pré-évaluer la qualité de dépôt afin d'estimer les performances que nous pouvons en espérer. Le test à l'acide nitrique est souvent considéré comme une méthode d'identification d'un dépôt de haut phosphore face aux autres alliages de nickel.

Le principe du test nitrique est de déposer une goutte d'acide nitrique ou d'immerger le dépôt à tester dans de l'acide nitrique pur (68 à 69%) et, de chronométrer le temps avant changement de couleur. Un dépôt de haut phosphore de 20µm d'épaisseur, normalement passif, doit résister un minimum de 30 secondes sans aucun brunissage/noircissement. (voir Photo 2)

Au-delà de la vérification du type d'alliage d'un dépôt, le test nitrique est également influencé par la pureté du dépôt et par les tensions internes de celui-ci. Ce test peut donc définir si la qualité de dépôt se positionne dans les conditions idéales pour obtenir une bonne résistance à la corrosion.



Mesure du vieillissement de la solution.

Pour déterminer l'âge d'un bain, au-delà de la comptabilisation de la quantité de nickel injecté pour définir le nombre de MTO, il est possible d'analyser la teneur en produits de dégradation tel que l'orthophosphite. L'âge peut également être contrôlé par une simple mesure de la densité. Il est généralement convenu que la densité maximum d'un bain de nickel chimique est de 1.300g/cm³ car, au-delà de cette valeur, la viscosité des solutions est telle qu'il devient difficile de réaliser un dépôt d'une qualité acceptable et de garder la solution homogène et stable.

Nous avons tous rêvé de stabiliser la qualité de dépôt. Ce fut en partie réalisé avec le système de Coupage/Régénération (Bleed & Feed) utilisé dans certaines applications. Cette technique à la mauvaise réputation de générer un volume de rejet colossal et implique également un coût élevé en produits de constitution. En fait, en utilisation, cette technique ancienne souffre de quelques faiblesses majeures qui influencent son coût de fonctionnement et la quantité de rejet généré. Généralement, pour un nickel chimique monté à 6g/l en Nickel, le système coupage/régénération est ajusté pour garder le bain à 3 MTO (d :1,130) pour les applications en HP et lorsque l'on travaille sur aluminium. A 3 MTO, le volume de déchet généré ainsi que le besoin en additifs de constitution pour chaque nouveau MTO à réalisé est alors de 1/3 du volume de bain. Pour une application MP et BP

sur acier, il sera acceptable de régler la régénération à 6 MTO (d : 1,205) et donc réduire le volume de rejet et le besoin en additifs de constitution à 16.7% du volume du bain par MTO additionnel.

L'électrodialyse est une autre option plus récemment développée pour stabiliser le vieillissement des bains. Cette technique de membranes polarisées a pour but d'extraire de la solution de travail les produits de dégradation pour en augmenter sa longévité et réduire ainsi le volume de rejet. Dans la pratique, une fraction des autres éléments encore actifs passent à travers les membranes et la difficulté réside dans le contrôle de ces pertes afin de rééquilibrer le bain continuellement pour en maintenir les performances et les caractéristiques de dépôt chaque nouveau jour de production. De plus, le volume de rejet par gramme de nickel déposé est dans certains cas effectivement plus faible qu'avec une utilisation conventionnelle d'un nickel chimique, mais suivant le niveau de sollicitation des membranes il arrive très souvent que la quantité de rejet réellement produite soit équivalente voir supérieure. La fuite en nickel observée avec l'électrodialyse se situe entre 2 et 3,5 g par litre de rejet. Les autres limites en utilisation de l'électrodialyse sont :

- un rapport coût/longévité des membranes élevées
- une technicité/sensibilité des réglages quotidiens, pas toujours accessible aux applicateurs et qui peut rendre dépendant de la réactivité du fournisseur.

Considérations d'Enthone pour une optimisation de l'utilisation des bains de nickel chimique :

La première amélioration à apporter est l'augmentation de la durée de vie naturelle des bains de nickel chimique. Sur ce point, pour supprimer la montée en sulfate, plusieurs autres types de sels de nickel (en remplacement du sulfate de nickel) ont été essayés sur le marché avec divers niveaux de succès sur le résultat obtenu. Si par ce biais le problème du sulfate est résolu, le problème lié à l'orthophosphite reste entier et devra donc être géré différemment.

La seconde amélioration nécessaire est d'obtenir une qualité de dépôt stable. Que ce soit pour utilisation du nickel chimique en bain perdu ou avec un système sans fin de vie, cette amélioration sera toujours un progrès réel pour la qualité des pièces produites. Sur ce point, une partie de la solution passe par la réduction des sels d'accumulation qui change les contraintes de dépôt. Les contaminations (métalliques et autres) de la solution ainsi que la montée en orthophosphite gardent une influence négative sur les contraintes de dépôt et donc sa qualité. Une évolution majeure de la formulation est donc nécessaire pour maîtriser ce handicap.

⇒ Dans la pratique, ces deux premières possibilités d'amélioration vont permettre une régénération des bains la plus tardive possible et donc de réduire le volume de rejet et le nombre de montage.



Une autre possibilité d'optimisation passe par la technique utilisée pour initier la régénération. La méthode la plus connue en Coupage/Régénération pour automatiser la fréquence de coupage est une mesure de volume/temps d'injection de la solution de nickel. Dans ces conditions le système ne tient pas compte des fluctuations liées à l'utilisation de la solution comme par exemple les entrainements.

Pour surmonter ces problèmes Enthone a développé la technologie de nickel Chimique ENfinity (voir figure 2) associée au système ENfinity-SteadyState (Photo 3).

figure 2: La Plateforme ENfinity

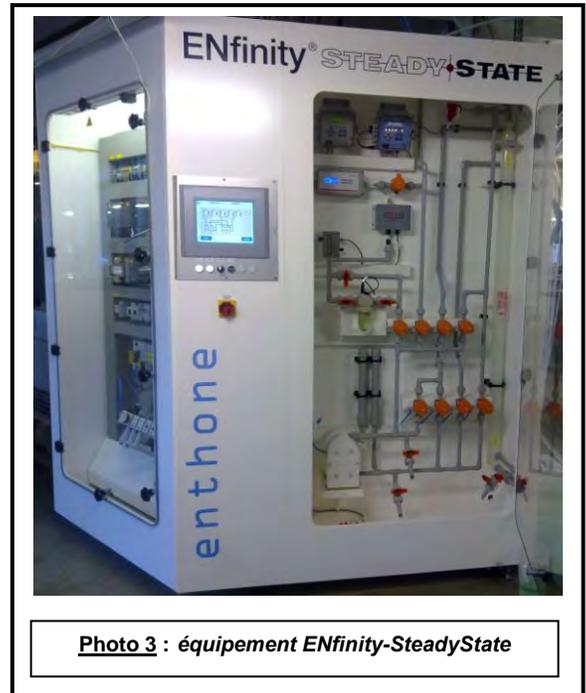
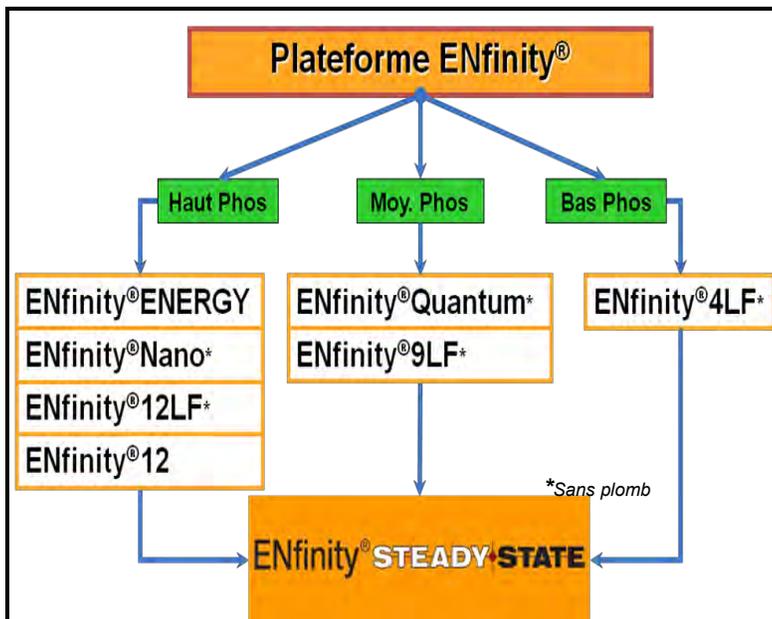
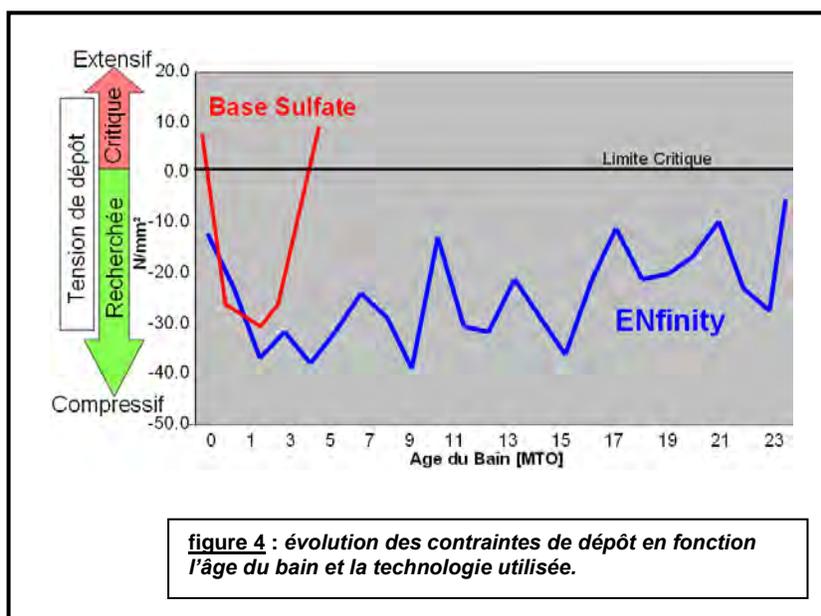
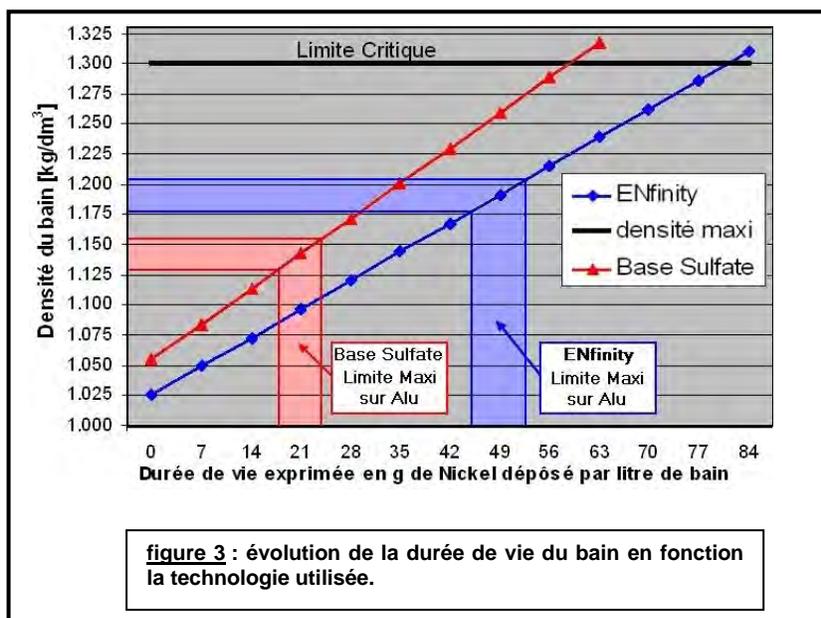


Photo 3 : équipement ENfinity-SteadyState

Avec l'ENfinity, nouveau système révolutionnaire sous brevet Enthone, la longévité naturelle des bains de nickel chimique est augmentée (voir figure 3) tout en maintenant des contraintes de dépôt compressives (voir figure 4).

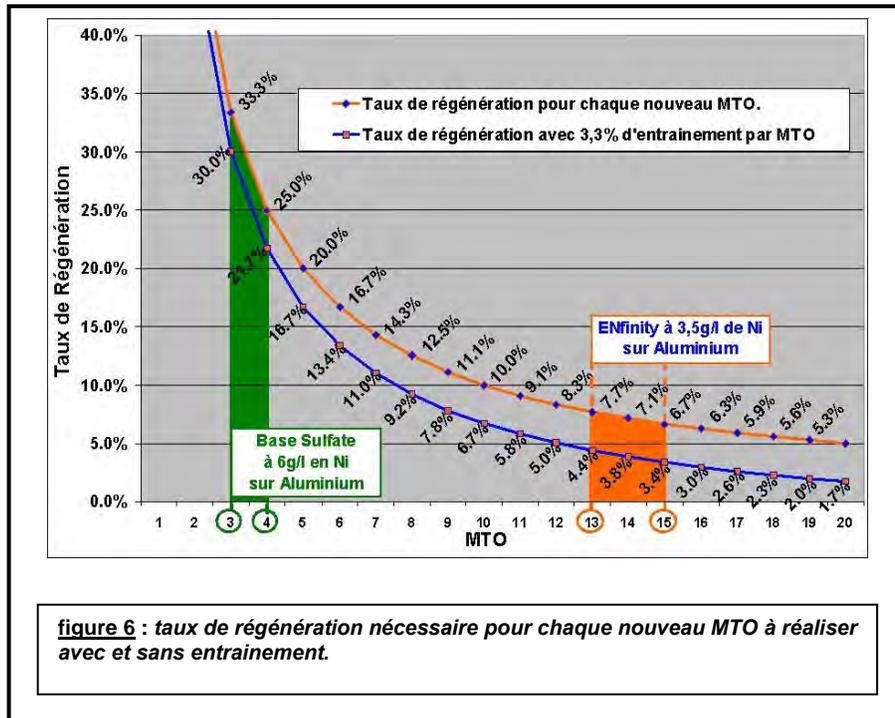
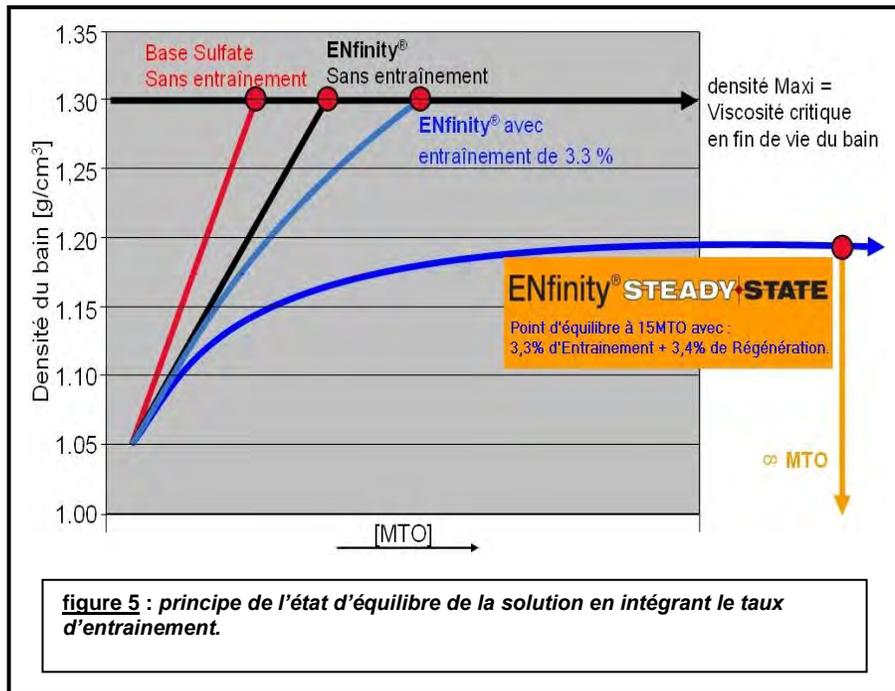
Pour prendre l'exemple du traitement sur aluminium il est maintenant possible de maintenir une très bonne adhérence sur au moins 2 fois plus de MTO qu'avec une technologie conventionnelle grâce au maintien des tensions de dépôt en compression. (voir figure 3) Ceci donne l'avantage de réduire la fréquence de changement de bain tout en garantissant la qualité des pièces produites.

L'intérêt immédiat pour l'utilisateur est de réduire ses coûts d'utilisation par des gains sur le coût de destruction et des gains de productivité en minimisant les temps d'arrêts pour montage de bain.

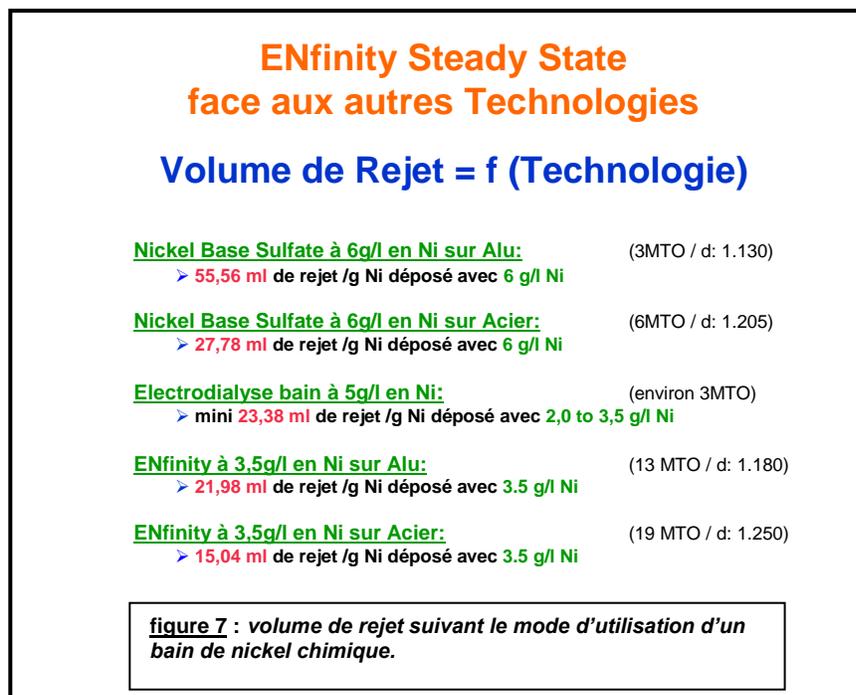


L'étape suivante est d'automatiser de façon simple la gestion du nickel chimique tout en gardant un faible coût de fonctionnement. Nous venons de voir que les ENfinity, de part leur longue durée de vie et le maintien du dépôt compressif, permettent de travailler même en utilisation conventionnelle avec niveau de qualité constant quelque soit l'âge du bain. Pour une utilisation sans fin de vie, cela nous permet d'initier le point de régénération beaucoup plus tard dans les MTO. (voir figure 6) L'ENfinity-SteadyState, système Enthone de gestion automatique des bains de nickel chimique, optimise la régénération de la solution en tenant compte de toutes les fluctuations liées à la production telle que l'entraînement (voir figure 5 & 6). En production, l'ENfinity-SteadyState maintient le bain à un niveau qui optimise la productivité, le coût d'utilisation et la qualité de dépôt tout en permettant de minimiser les rejets. A chaque régénération l'ENfinity-SteadyState corrige naturellement le bain avec ses produits de constitution pour maintenir un équilibre chimique optimal entre

tous les éléments qui constituent l'ENfinity. La stabilité de la concentration de tous les constituants garantissent une stabilité de la qualité du dépôt. De plus, l'expérience d'Enthone en nickel chimique nous permet de faire fonctionner un nickel chimique à basse concentration en métal. Ce type de technologie qui fonctionne industriellement depuis plus de 10 ans, donne l'avantage de réduire le coût de montage et de réduire la quantité de nickel perdue dans les rejets.



Si nous comparons la quantité de rejet produite en fonction de la technologie utilisée entre le Coupage/Régénération classique, l'électrodialyse et le système ENfinity-SteadyState, nous arrivons à la situation où nous obtenons la plus faible quantité de rejet par g de nickel et avec une perte en nickel au niveau des technologies les plus performantes. (voir figure 7)



L'utilisation de l'ENfinity-SteadyState est aussi simple d'emploi qu'un analyseur de nickel par colorimétrie que l'on trouve aujourd'hui sur la plupart des installations de nickel chimique, car ils apportent plus régularité dans l'alimentation. Le coût de fonctionnement de l'ENfinity-SteadyState varie selon les conditions d'utilisation et la quantité de nickel déposée avec le système. A titre d'exemple pour un atelier travaillant 8 heures par jour avec 3 cuves de 1000 litres de nickel chimique qui dépose 1500kg de nickel par an; le surcoût ENfinity-SteadyState sera inférieur à 2 centimes par gramme de nickel déposé, mais générera 13% de plus de disponibilité des cuves de traitement en production. (Calcul basé sur un arrêt de 8 heures pour chaque montage de bain neuf) Si l'on ramène ce gain de productivité à un équivalent en coût par gramme de nickel, cela correspondra à une économie environ 3.5 centimes par gramme de nickel déposé.

Ceci ne reste qu'un exemple, car chaque cadre d'application est différent et nécessite une analyse précise pour mettre en évidence l'intérêt et la rentabilité de l'utilisation d'un tel système. Avant la mise en place d'un système ENfinity-SteadyState, Enthone utilise une modélisation des gains possibles avec des tables de calcul adaptées à chaque type d'utilisation pour quantifier les économies générées en utilisation. A l'ère où les maîtres mots sont Productivité, Qualité, Coût, la gestion d'une technologie nickel chimique ne laisse plus de place à l'incertitude. L'ENfinity-SteadyState permet, en production, de maintenir les délais et la qualité des pièces produites

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 13

Enquête base Europe :
tendance de nouveaux revêtements en traitements de surface

Jean-Marc BÉLOT

**CETIM, Département veille technologique et stratégique
Senlis (60)**

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Enquête base Europe : tendance de nouveaux revêtements en traitements de surface

Jean-Marc Bélot



7 mai 2015

Congrès Tricoat IV - Finishair

Abstract: Le potentiel des revêtements et traitements de surface comme clés de développements disruptifs de produits innovants a été très tôt identifié au Cetim et l'a poussé à réaliser une première grande enquête sur les perspectives des traitements de surface dès 1990. La première partie de l'article décrit rapidement les enquêtes réalisées depuis (évolution des méthodologies, principaux enseignements). Elles ont contribué à animer l'écosystème d'innovation-fabrication qui fournit un débit d'informations entre les entreprises et les chercheurs. La seconde partie porte sur l'enquête base Europe réalisée en 2014-2015 sur une thématique où l'information manque : les technologies pour les métaux en feuilles. Les professions mobilier, quincaillerie, articles culinaires, découpage emboutissage sont à l'origine d'une enquête prospective Delphi en deux tours. Les réponses portent principalement sur des solutions bases zinc, sol-gel, PVD-CVD, revêtements métalliques ou polymères avec ajout de composés, et montrent un intérêt pour les nouvelles texturations, fonctionnalisations et conversions.

Coordonnées : Cetim, Veille Technologique et Stratégique (VTS), 52 Avenue Félix Louat, 60300 Senlis.
Tél : +33 3 44 67 33 05. E-mail : jean-marc.belot@cetim.fr



Actes du colloque TRICOAT IV – FINISHAIR – Besançon – 6-7mai 2015 – sous licence Creative Commons [Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification - [CC BY-NC-ND 3.0 FR](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/)].

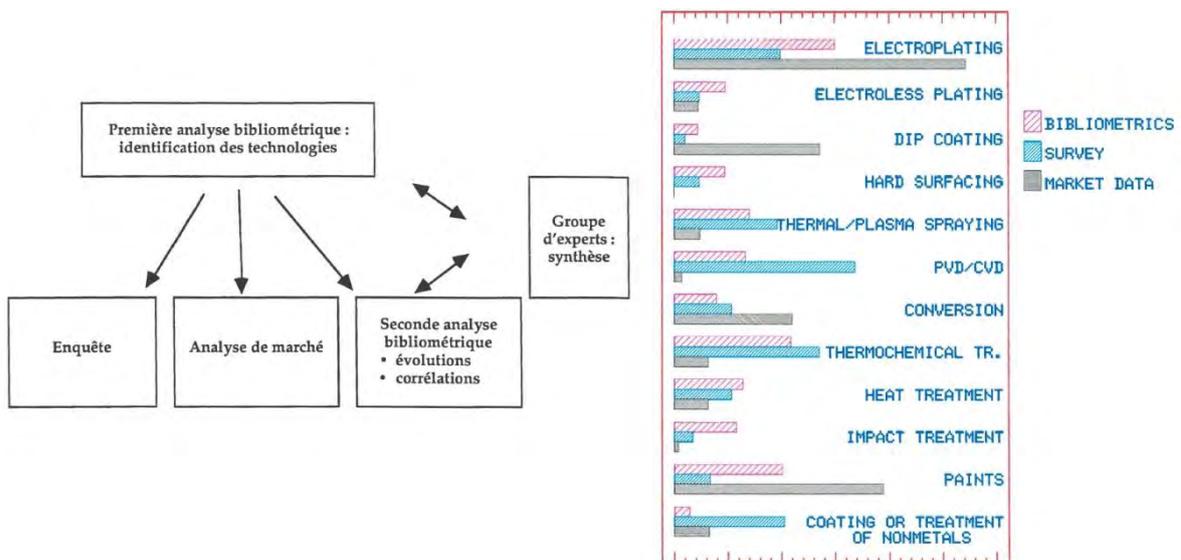
1. ENQUETES DU CETIM SUR LES REVETEMENTS ET TRAITEMENTS DE SURFACE

1.1 Enquête de 1990-1992 sur les perspectives des traitements de surface

Depuis longtemps le Cetim a identifié le potentiel des revêtements et traitements de surface comme clés de développements disruptifs de produits innovants. Leur capacité à insuffler des propriétés distinctives aux produits et aux marchés et à devenir une plate-forme pour des innovations radicales a poussé le Cetim dès 1990 à réaliser une première grande enquête sur les perspectives des traitements de surface.

La poursuite de la lutte contre l'usure, l'abrasion, la corrosion, le développement des applications mécaniques en ambiances sévères, de l'aéronautique, de nouvelles technologies plus physiques (laser, plasmas, dépôts sous vide), les perspectives offertes par les nombreuses équipes de recherche et l'offre de nouveaux traitements, toute cette belle vitalité ont été investigués par un travail d'enquête et de synthèse. Une centaine de société, d'organismes, de laboratoires a répondu, fournissant 310 réponses, regroupées en une douzaine de domaines technologiques.

Un travail comparatif entre les réponses à l'enquête (amplifiant la vision industrielle), les données économiques disponibles (amplifiant les technologies déjà installées, à ne surtout pas négliger) et le nombre de publications (amplifiant l'effort de recherche) a permis de tirer des enseignements sur le niveau de développement de chaque technologie. On parlerait aujourd'hui de TRL (*Technology Readiness Level*), qui n'a commencé à être utilisé, sous l'impulsion de la NASA, que dans la seconde moitié des années 90. Le Cetim était donc déjà précurseur. Cette enquête s'est terminée par un ouvrage « Perspectives de développement et axes prioritaires dans le domaine des traitements de surface » (H.-P. Lieurade, A. Saint-Etienne et J.-M. Bélot [1992-11 à 1994-03]).



Comparaison bibliométrie – enquête - économie

1.2 Enquête de 1996-1998 sur le traitement thermique

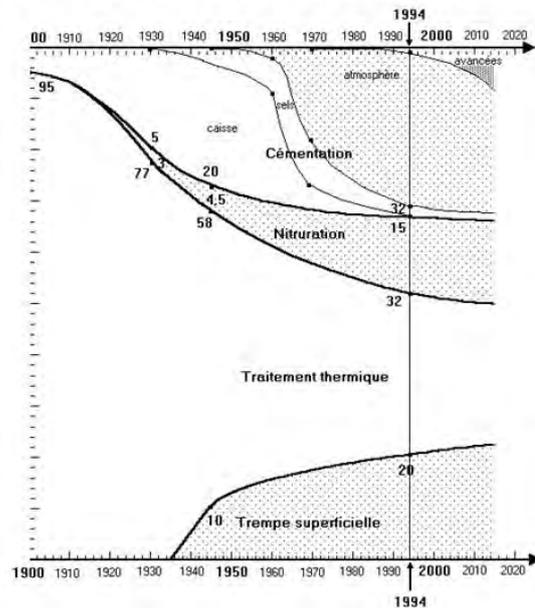
A la demande de la profession Traitement Thermique, de nouvelles approches ont été testées, utilisant des enquêtes mais aussi et surtout des réunions de groupes de travail pour utiliser les méthodes récentes d'analyse prospective. Plusieurs d'entre elles ont été expérimentées : l'analyse des variables-clés, la méthode des scénarios, les courbes de progrès techniques, l'analyse des substitutions, l'analyse des technologies futures en fonction des propriétés et contraintes attendues d'ici dix ans sur des pièces-types. Dans ce dernier cas, les pièces-types ont été: engrenages d'automobiles, roulements, engrenages et roulements en conditions extrêmes (type hélicoptère), paliers lisses, ressorts, soupapes, sièges de clapets et de robinets, cames, glissières, guidages, cylindres de moteurs; prothèses orthopédiques type hanche, outillages pour travail à froid (type



découpage-emboutissage, frappe à froid; outillages pour travail à chaud (types forge-fonderie: fatigue thermique, et mélangeurs : corrosion à chaud). La figure ci-après montre les techniques répondant pour le plus grand nombre de pièces, et une analyse de type « substitution » menée sur les technologies du marché « usure, fatigue, fatigue de contact » [1998-01 à 2000-01].

Techniques qui répondront pour le plus grand nombre de pièces-types	
1°) Cémentation	8
Nitruration	8
3°) Trempe superficielle par induction	4
PVD	4
6°) CVD	3
Rechargement, alliage de surface	3
Projection	3
Revêtements électrolytiques durs	3
9°) Implantation ionique	1
Trempe par chalumeau	1
Phosphatation ou chromatisation	1
Grenaillage	1
Couches polymères, vernis de glissement	1

Croissance des technologies du marché "usure, fatigue, fatigue de contact"

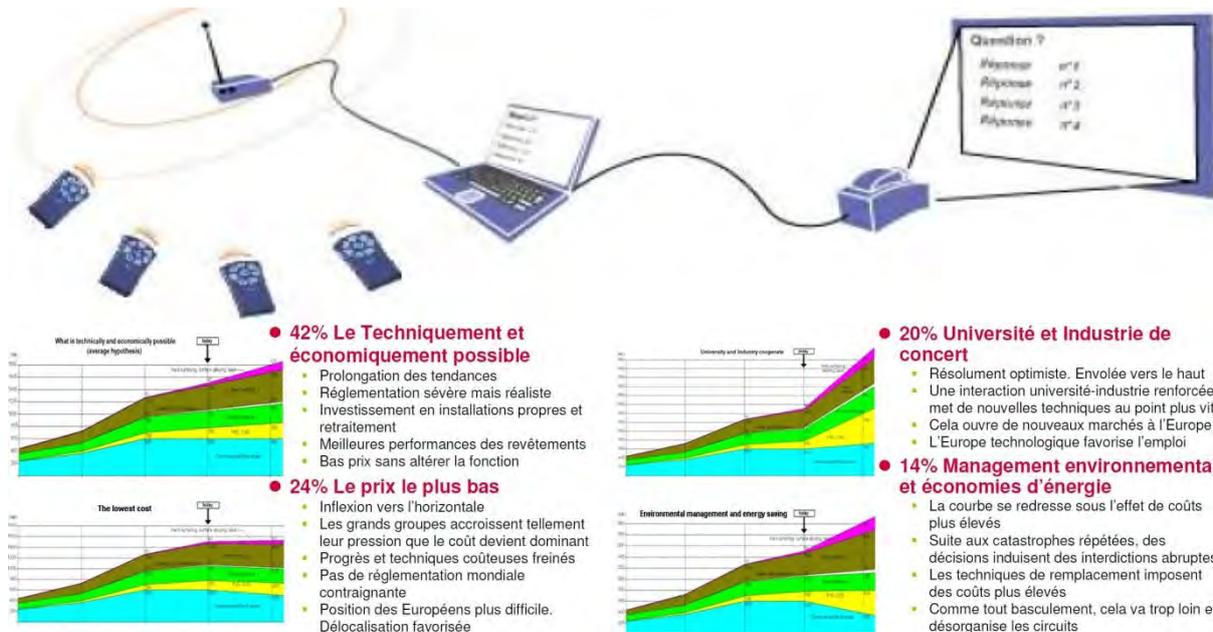


1.3 Enquête de 2001-2002 sur les technologies de durcissement de surface

Le traditionnel chromage dur va-t-il encore se développer, car il améliore régulièrement ses performances, ou est-il condamné par les réglementations environnementales de plus en plus contraignantes et par les rapides progrès de technologies PVD, dépôts duplex, projection, etc, performantes et moins agressives pour l'environnement ? Une étude prospective qui a mobilisé environ 80 industriels et chercheurs base Europe (sur 800 contactés) a permis d'évaluer les principales technologies sous leurs différents aspects : degré de maturité, facteurs favorables et freins au développement, évolution probable du marché, secteur clients, principaux fournisseurs et utilisateurs, type de pièces traitées, acteurs moteurs, technologies concurrentes, etc. Il était demandé aux répondants de décrire le futur qu'ils voyaient selon trois visions : optimiste, réaliste. Cela a abouti à établir quatre scénarios pour l'avenir, lors d'un meeting de vote à Senlis réunissant 40 personnes, moitié français-moitié étrangers, moitié industrie-moitié recherche. L'usage de boîtiers de vote et la visualisation des réponses en temps réel permettait aux personnes en dissensus d'explicitier leur avis, avant un vote final. Les points forts avancés par les participants ont été :

- Vue d'ensemble inédite et étayée de nombreux experts, communicable à leurs partenaires
- Beaucoup sont rassurés par le fait que (presque) aucune technologie ne se substitue intégralement à une autre
- L'évolution va être considérable: niches plus nombreuses, pièces plus complexes, nouvelles techniques à incorporer, aspect études accru, concurrence plus ouverte
- Possibilité de réexamen des résultats [2003 à 2004-07].





Les quatre scénarios et les courbes de croissance des principales technologies de durcissement

1.4 Approfondissement et réactualisation en 2007-2008 de l'enquête sur le durcissement

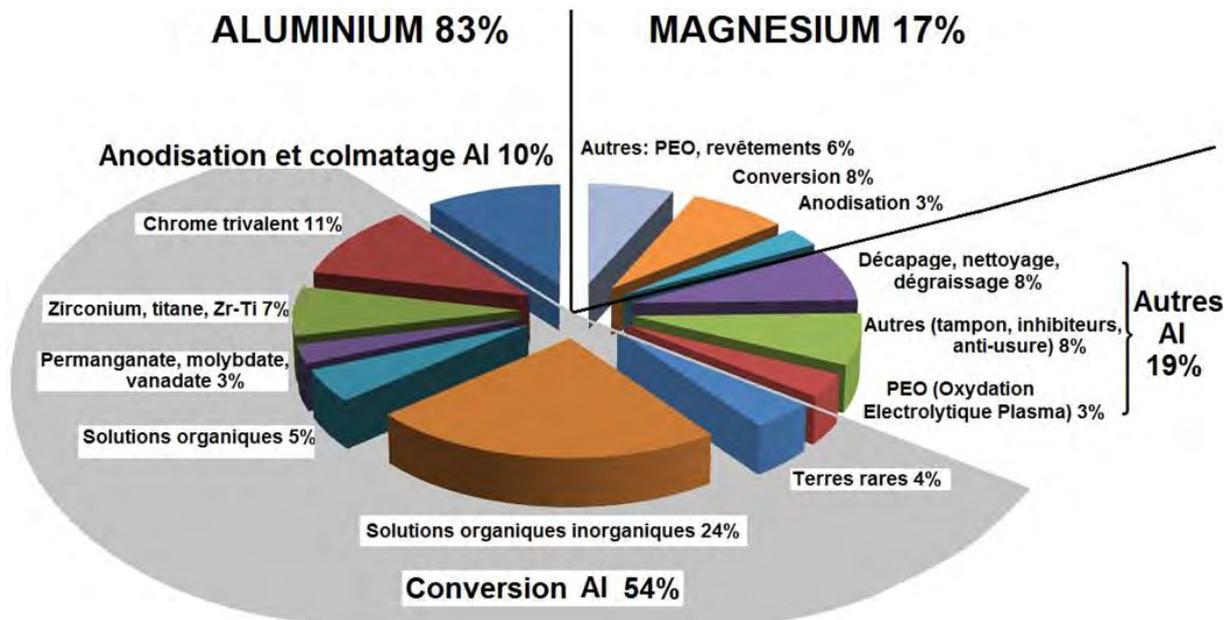
Un réseau important de personnes compétentes ayant été constitué, il a été possible d'aller beaucoup plus dans des interviews détaillées de certains secteurs industriels : automobile, aéronautique, ferroviaire, naval, et au final de réactualiser, 7 ans après, les nouvelles probabilités de réalisation des scénarios [2008-01 à [2010-10] :

- Scénario 1: Le Techniquement et économiquement possible, baissant de 42% à 35%
- Scénario 2: Le prix le plus bas, croissant de 24% à 26%
- Scénario 3: Université et industrie de concert, baissant de 20% à 13%
- Scénario 4: Management environnemental et économies d'énergie, augmentant de 14% à 26%

1.5 Enquête de 2013 sur le traitement des alliages légers

L'aéronautique est le secteur phare de l'industrie mondiale et française. Les carnets de commande sont pleins. Les revêtements et traitements de surface sont impactés car ils sont présents partout. Les constructeurs ont de plus des objectifs pour minimiser l'impact environnemental de l'aéronautique, vers l'avion vert. Les travaux de R&D ont été forts ces dernières années et vont encore l'être, en particulier pour ce qui concerne les traitements anticorrosion des alliages d'aluminium et de magnésium. Cette investigation a visé à esquisser un bilan non exhaustif des axes de recherche identifiés dans le monde, des acteurs les plus visibles et des premiers résultats: conversions en remplacement des chromations, anodisations anticorrosion et comme primaires d'accrochage, colmatage, Cr3+, décapage (stripping), effets de différente bases et de différents additifs, inhibiteurs, liquides ioniques, pistes naissantes utilisant par exemple le graphène, Plasma Electrolytic Oxydation (PEO), propriétés autocicatrisantes, sol-gel [2013].





Travaux identifiés dans le remplacement du Cr³⁺ pour les alliages légers

2. ENQUETE DE 2014-2015 SUR LES NOUVEAUX TRAITEMENTS DE SURFACE POUR TOLES MINCES

2.1 Fonctions retenues

Une enquête prospective Delphi en deux tours a visé à éclaircir le questionnement des professions mobilier, quincaillerie, articles culinaires, découpage emboutissage. L'objectif de cette investigation a été d'identifier, parmi les nouvelles techniques de revêtement et traitement de surface, certaines permettant de remplacer, par des avantages de performance, industrialisation, coût, etc, des techniques actuellement utilisées. Le questionnement initial a fait ressortir les fonctions suivantes comme les plus utiles :

- Durée de vie, tenue des outillages
- Résistance à la corrosion
- Adhérence
- Conductivité
- Aspect, texture
- Facilité de nettoyage
- Antibactérien

Les aspects « durée de vie, tenue des outillages » et « antibactérien », faisant déjà l'objet de projets d'études, n'ont pas été retenues pour la suite de l'investigation. Un second tour de table a permis de se centrer sur les fonctions à retenir pour l'enquête :

- Résistance à la corrosion (3 professions): Découpage-emboutissage, Mobilier, Quincaillerie
- Adhérence des nouveaux TS sur métaux (4 professions): Articles culinaires, Découpage-emboutissage, Mobilier (peintures soumises aux nettoyants), Quincaillerie
- Conductivité électrique et thermique (2 professions) Articles culinaires (thermique), découpage-emboutissage (électrique)
- Facilité de nettoyage, anti-traces (2 professions) : Articles culinaires, Mobilier

Groupe de pilotage de l'étude: sociétés AIM, Ferco, Fermob, Gewiss, Metalis, SEB, Souvignet, Torbel et syndicats professionnels FIM-MEF, UNIFA, UNIQ, UNITAM.



2.2 Premier tour d'enquête

Un court questionnaire, mis au point par échange avec le Groupe de Travail, a été diffusé par E-mail avec lien vers un court questionnaire en ligne. Il était possible de répondre pour plusieurs technologies. Environ 450 personnes susceptibles de répondre ont été identifiées à travers les publications récentes, les congrès, les annonces d'informations sur des innovations (moitié France / moitié Europe; Moitié Industrie / Moitié Recherche). 34 répondants ont contribué pour 110 réponses :

- 15 Industrie: Arcelormittal, Bodycote, Bodycote Hardiff GmbH (DE), Coventya, Duroc NV (BE), Federal Mogul (SE), Ionbond (NL), LISI Automotive, Nexans, Oerlikon Balzers, Picosun Oy (FI), Pragochema (CZ), PSA, Radiall, Socomore, Surfaces Synergie
- 13 Recherche: Cetim, CRITT MDTs, Dechema-Forschungsinstitut (DE), Fraunhofer FEP (DE), HE Arc (CH), EMSE, Grenoble INP, Newcastle University (UK), Université Catholique de Louvain (BE), Université d'Aveiro (PT), Université de Lorraine, University College (IE)
- 6 Consultants: CT Consultant, Ducos Consultant, HMRexpert, Peyre Consultant, Qicitech Conseil, Viedoc

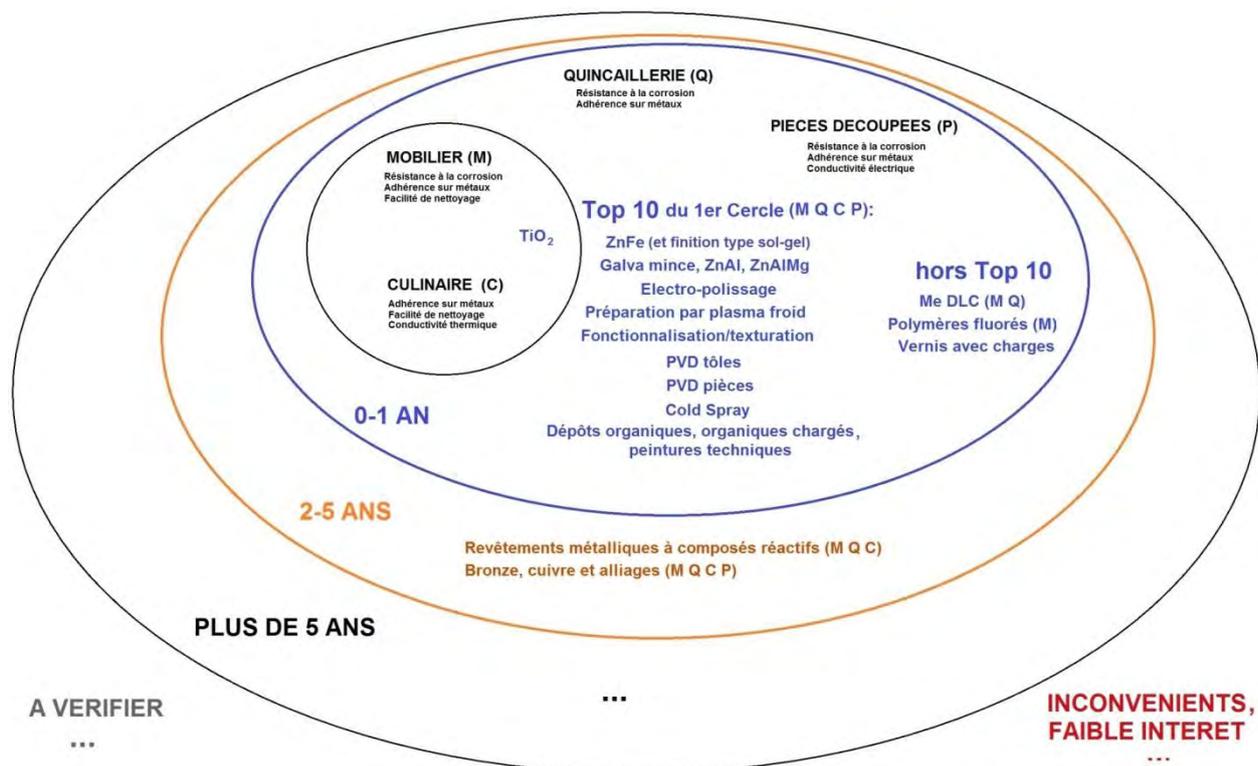
Les 110 réponses ont été regroupées en une trentaine de technologies. Par ordre alphabétique: Al ou Ti par liquide ionique (2 rép.); ALD : alumine, TiO₂, etc (5 rép.); Bronze, cuivre électrodéposé (3 rép.); Cold Spray (1 rép.); Conversion nanocéramique : TiO₂, zircone (4 rép.); Cr électro avec particules diamant (1 rép.); CrN PVD (2 rép.); Cr trivalent (1 rép.); Dépôts auto-assemblés (2 rép.); Dépôts organiques, peintures (1 rép.); Dépôt plasma atmosphérique (siloxane) (1 rép.); DLC (Cr) (2 rép.); Electrodeposition nano 3D : procédé Enface (1 rép.); Electropolissage par liquides ioniques (1 rép.); Encres nano (1 rép.); Fonctionnalisation hydrophobe, oléophobe, antitache (7 rép.); Galva mince, ZnAl, ZnAlMg (6 rép.); Graphène CVD (1 rép.); Ni électro à structure micro-nano hydrophobe (1 rép.); Ni, NiB électro nano; Ni, NiB électro plasma; Ni-PTFE chimique (2 rép.); Polymères fluorés (2 rép.); Préparation par plasma froid (3 rép.); Projection chrome céramique (1 rép.); Projection duplex WC-12Co sur couche de liaison métal) (1 rép.); PVD (20 rép.); Revêtements métalliques à osés réactifs (capsules, charges, lubrifiants, self healing) (6 rép.); Slurry Coating (couche épaisse par pulvérisation ou trempage) (1 rép.); Sol-gel, hybrides organiques-inorganiques (9 rép.); Structure vitreuse (verre, silice) (2 rép.); Texturation (1 rép.); TiO₂ (pulvérisation, projection, PVD, CVD, sol-gel) (1 rép.); Traitement mécanique (deep rolling, SMAT) (2 rép.); Traitements de diffusion : oxydes de Cr, nitruration (2 rép.); Vernis par électrophorèse avec charges nanocéramiques (1 rép.); Zn électro passivé + organique (1 rép.); ZnFe et finition type sol-gel (2 rép.).

2.3 Inter-tours. Classement en trois cercles

Cependant, le premier tour ne vise pas à établir un véritable classement mais, au contraire, une liste de base à partir de laquelle il va être possible de mener une analyse qualitative, puis de faire rebondir les répondants lors du second tour d'enquête. Afin de préparer le second tour et de faciliter la convergence des répondants, une première analyse a été réalisée afin d'aider à la compréhension des réponses. Un positionnement en trois cercles a été tenté selon la distance entre la technologie et les professions et applications visées :

- Premier cercle: liste provisoire d'une dizaine de technologies, disponibles aujourd'hui, répondant aux fonctions recherchées, aptes à convenir pour les professions M Q C T (Mobilier - Quincaillerie - Culinair - Pièces découpées)
- Second cercle: autres technologies intéressantes à 2-5 ans ou utilisées dans d'autres secteurs préférentiellement
- Troisième cercle: à plus de 5 ans ou plus difficiles ou certains freins





Les trois cercles de réponses du premier tour d'enquête

Un tableau des propriétés techniques a également été réalisé pour qualifier l'adéquation de chaque technologie vis-à-vis de la corrosion, de l'adhérence, de la conductivité thermique, de la conductivité électrique et de la facilité de nettoyage.

2.4 Second tour d'enquête

Le second tour d'enquête a suscité davantage d'intérêt et a été complété d'une quinzaine d'interviews téléphoniques : 47 répondants.

- 24 Industrie: Advanced Coating (BE), ArcelorMittal, Chatal, Chrome Dur Industriel, DEC, Dechema (DE), Delcros, Electropoli, FEM (DE), Frantz Electrolyse, Iolitec (DE), Jaeger Lecoultre, Mapaero, Metal-X, Nexans, Nord-Chrome, PSA, Satec, Sten, Surfaces Synergie, Thermi-Lyon, TSM, Ugitec, Verbrugge-Tecal
- 16 Recherche: Cermat, Certec, Cetim, CM2T, EMSE, Fraunhofer FEP (DE), HE Arc (CH), Sirris (BE), Université d'Aveiro (PT), Université de Lorraine
- 7 consultants: Ducos Consultant, HMRExpert, Peyre Consultant, experts

Réponses classées par nombre de répondants :

« Le top 10 »

14 ZnAl, ZnAlMg, galvanisation mince, Zn allié ou renforcé par des particules

14 Sol-gel, hybrides organiques-inorganiques

13 PVD, CVD sur pièces

12 Dépôts organiques chargés, peintures techniques

12 PVD sur tôles prérevêtues ou grandes surfaces

12 Texturation (mécanique, chimique, plasma, laser)

11 Fonctionnalisation (ajout de fonctions hydrophobe, oléophobe, antitaches)



9 ZnFe et finition type sol-gel [c'est le côté sol-gel qui est innovant]
8 Revêtements métalliques avec composés réactifs (capsules, charges, lubrifiants, self healing)
8 Nouvelles conversions chimiques alternatives à la chromatisation et à la phosphatation : bases Cr₃, Cr₃+Zr, titanate, zirconate, silicate...

Suite des réponses

6 Projection Cold Spray (Al, Cu, Sn, Zn)
4 Electro-polissage en liquides ioniques, ainsi que les dépôts avec ce procédé (Al, Ti)
4 Vernis par électrophorèse avec charges nanocéramiques
3 Dépôts de TiO₂
3 Bronze, bronze blanc, cuivre électrodéposé, CuSn
3 Nickel chimique même sans particules, nickel-particules (Ni-PTFE, Ni-TiO₂...)
3 Anodisation, MAO. Anodisation dure avec ou sans imprégnation de Teflon ; procédé micro-arc d'anodisation assistée plasma (couche d'oxydes épaisse pouvant être imprégnée de polymères fluorés : polymères durs et frottants). Possibilité d'imprégner d'un produit pour améliorer des propriétés souhaitées, avant le colmatage
3 Sn, SnZn (voire SnCu, SnNi). Sn : sur tôle en continu par voie électro ou par bain en fusion = étamage de boîte de conserve, parfois avec surcouche. Il y a aussi l'acier chromé + vernie, finition organique pour boîtes de conserve « Tin Free Steel ». SnZn peut baisser le coût (ou ZnSn) : bonne tenue en corrosion
2 Dépôt plasma atmosphérique (siloxane ou autre matériau à préciser)
2 Me DLC (Cr, Mo, Si, Ti, W)
[20]
2 Polymères fluorés
2 Procédés de pulvérisation, impression : alternatives au roll coat pour le coil coating: curtain coating (couchage rideau), curtain die, slot die ; Encres imprimées
2 PVD entre basecoat et topcoat
2 Zn lamellaire
2 Dépôts auto-assemblés SAM pour adhérence forte: rentre dans les sol-gel (ajout de fonction PTFE pour accrocher une couche qu'on met par-dessus : exemple polymère sur acier, adhésion de caoutchouc) [à la fois sol-gel et fonctionnalisation]
1 ALD (Atomic Layer Deposition): alumine, TiO₂, etc
1 Emaillage
1 Graphène CVD
1 PVD de matériaux spécifiques (alliages Al, Cr, CrHfN, CrN, TiAlN, oxydes, verres métalliques...) (préciser le matériau)
1 Revêtements par immersion à chaud en métaux fondus. AlZn sur les 2 faces ; Alusi (AlSi en tr. Continu) (aluminisation); Aluzinc; Alu pur par métal fondu plutôt que par liquide ionique. Magnelis (3,5% Al 3% Mg, le reste en zinc)
1 Traitements de diffusion: nitriding: significantly improves the adhesion of a-C:H coatings on steel (load-bearing capacity)
1 Vernis d'accompagnement lors du formage, pour limiter les contraintes internes dans la tôle, puis son élimination
1 ZnNi



2.5 Après Second tour

Un tableau des propriétés techniques a été réalisé. La plupart des réponses présente un intérêt pour les questions visées. Mais en réalité aucune technologie ne répond à la totalité des 5 fonctions requises (aucune n'a un « + » dans chaque colonne). Les plus pertinentes sont les suivantes.

6 technologies du « Top 10 » :

- 14 ZnAl, ZnAlMg, galvanisation mince, Zn allié ou renforcé par des particules
- 14 Sol-gel, hybrides organiques-inorganiques
- 12 Dépôts organiques chargés, peintures techniques
- 12 PVD sur tôles prérevêtues ou grandes surfaces
- 9 ZnFe et finition type sol-gel
- 8 Revêtements métalliques avec composés réactifs (capsules, charges, lubrifiants, self healing)

3 technologies ayant moins fait l'objet de réponses :

- 2 Zn lamellaire
- 1 Emaillage
- 1 Revêtements par immersion à chaud en métaux fondus (Al, AlZn, AlSi, Magnelis)

Le résultat fourni au groupe de pilotage est complété des précisions collectées lors des deux tours d'enquêtes et des interviews. Tout comme les tableaux, les conclusions des demandeurs et les suites éventuellement enclenchées, cette partie des résultats n'est pas diffusable.

3. CONCLUSIONS

Les revêtements et traitements de surface sont un univers toujours plus passionnant et en croissance au niveau des connaissances scientifiques et industrielles et des possibilités fonctionnelles. Ils sont des opportunités et des accélérateurs de développements de produits innovants, des sources de propriétés distinctives et d'innovations radicales pour les produits et les marchés. Ils ne sont pas assez connus dans ce sens. Les enquêtes réalisées par le Cetim contribuent depuis longtemps à animer l'écosystème d'innovation-fabrication et à fournir un débit d'informations entre les entreprises et les chercheurs. Ce sont les industriels qui sont toujours à leur origine et c'est pourquoi chaque nouvelle enquête est une très bonne nouvelle quant au dynamisme des entreprises mécaniciennes. Les professions travaillant les métaux en feuilles comme le mobilier, la quincaillerie, les articles culinaires et le découpage emboutissage voient de nouvelles possibilités arriver à elles et s'en saisissent déjà. C'est un grand plaisir de voir l'utilité de telles enquêtes, constamment suscitées et renouvelées par les entreprises.

REFERENCES

[1992-11] Perspectives de développement et axes prioritaires dans le domaine des traitements de surface. A. Saint Etienne, J.-M. Bélot et H.-P. Lieurade, Matériaux et Techniques, Nr.11-12, 1992, P.47-51

[1992-12] Development prospects and main priorities in the field of surface treatments. A. Saint Etienne, J.-M. Bélot, H.-P. Lieurade, Forum Européen des Traitements de Surface, Nantes, 10-11 décembre

[1993-01] Perspectives de développement et axes prioritaires dans le domaine des traitements de surface (H.-P. Lieurade, A. Saint-Etienne et J.-M. Bélot). Livre. Senlis: Cetim, 1993



- [1993-04] Perspectives de développement et axes prioritaires dans le domaine des traitements de surface. A. Saint Etienne, J.-M. Bélot et H.-P. Lieurade, Surfaces, Nr.237, avril 1993, P.36-40 ; Journal du 14ème Salon SITS, avril 1993, P.2-4; Mécanique Industrielle et Matériaux, Vol.46, Nr.2, juin 1993, P.96-100
- [1994-03] Perspectives de développement et axes prioritaires dans le domaine des traitements de surface. A. Saint Etienne, J.-M. Bélot et H.-P. Lieurade, Entretiens de la Technologie de l'Ecole Centrale de Paris, 15-16 mars 1994 et Etats Généraux de la sous-traitance, Paris, 24-25 mars 1994
- [1998-01] Les traitements thermiques de 2010. Expériences de prospective. Traitement thermique, N°307, 1998, p.20-27
- [1999-02] Prospective traitements thermiques : anticiper pour 2010. Cetim-Infos 162, février 1999, p.57-60
- [2000-01] Les outils prospectifs en traitement thermique. Traitement thermique, N°320, 2000, p.19-25
- [2003] Evolution à 10 ans des traitements de durcissement. Senlis: Cetim Performances, 2003
- [2004-01] Evolution de la politique des donneurs d'ordres en traitements de surface Senlis: Cetim Performances, 2004
- [2004-07] Dépôts durs. Quatre scénarios pour l'avenir. Cetim-Infos 187, juillet 2004, p.49-50
- [2008-01] Notes de veille Cetim : Techniques de durcissement. 1 Automobile Bibliographie ; 2 Automobile France ; 3 Automobile International ; 4 Aéronautique ; 5 Aéronautique par types de pièces ; 6 Aéronautique au Japon ; 7 Ferroviaire et naval
- [2008-10] Revêtements et traitements de surfaces. Les procédés s'adaptent aux besoins du futur. Cetim Infos 204, 2008, p.21-24
- [2009-05] An industrial implementation of the Delphi method to describe the possible futures of materials surface hardening technologies. EURAM, Liverpool, 11-14 mai 2009
- [2010-07] Industrial implementation of foresight methods to describe the possible futures of professions facing new technologies. IFSAM Paris, 8-9 juillet 2010
- [2010-10] Apport des méthodes de prospective pour des PMI confrontées à de nouveaux contextes technologiques. IES, Reims, 8-10 octobre 2010
- [2013] Bilan de la veille technologique dans le domaine du remplacement du Cr6+ pour le traitement des alliages légers. 3rd International Conference. 3-4 décembre 2013, Le Bourget.
- [2015] Notes de veille Cetim : Nouveaux traitements de surface pour tôles minces et fils. 1 Etude prospective ; 2 Fonctionnalisation de surfaces ; 3 Texturation ; 4 Tôles prérevêtues PVD-CVD.



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 14

Simulation et amélioration de l'électropolissage

Leonel FERREIRA

Centre Européen de la Recherche Nucléaire (CERN)
Genève (Suisse)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

SIMULATION AND IMPROVED ELECTROPOLISHING

Leonel M. A. Ferreira (CERN, Geneva)

Electropolishing (EP) is widely accepted as the most suitable surface finishing process to achieve high performance bulk niobium accelerating cavities. At CERN and in preparation for the processing of the 704 MHz high-beta Superconducting Proton Linac (SPL) cavities, a new vertical electropolishing facility has been assembled and a study is on-going for the modelling of electropolishing on cavities with multiphysics software. The electrochemical parameters were taken into account for a fixed process temperature and flow rate; the procedure to acquire the data used as input for the simulation is presented as well as the modelling procedure adopted to optimise the cathode geometry.

INTRODUCTION

Electropolishing is nowadays a standard surface finishing process for superconducting radio frequency (SRF) components; however, most of the developments done so far were made by trial and error and with extended use of mock-ups. Recently and with the increased computation power available, simulation software has been developed for a number of physics applications, including electrochemistry. The prospect of being able to fully simulate the EP on a SRF component opens the possibility of achieving the specified high gradients with less effort, time and material, and even to improve the SRF component performance.

The anodic electrochemical processing of niobium SRF accelerating components is commonly performed with the Siemens bath formulation (Sulfuric acid + hydrofluoric acid) or within small range of composition variations [1]; the electrochemical cell is composed of the anode, which is the SRF component and the cathode, which is typically made of copper or aluminium, the all in contact with the bath as referred previously.

The conventional setup for electropolishing is in horizontal position, where the cavity rotates half filled with the circulating acid. This position allows avoiding the formation of pinhole type of defect, which is commonly observed on electropolished parts that went through a non-controlled polishing process; on the other hand, it makes the installation more complex and prone to bath leaks. With the intention of developing a simplified and low cost facility, a vertical electropolishing configuration was assembled at CERN in 2011. In fig.1 is shown a five cell 704 MHz bulk niobium cavity ready for vertical processing.



Figure 1: SPL 5 cell niobium cavity. Cavity naming: a) Cell: each one of the elliptical components; b) Cut-off: straight part on top and bottom of the cavity; c) Iris: small section between cells; d) Equator: large section at the middle of each cell.

ELECTROPOLISHING FACILITY

The new installation for cavity surface finishing processing must answer the technical constraints imposed by a vertical electropolishing concept, but also to safety and environmental directives. The facility diagram is illustrated in figure 2 and is described in detail elsewhere [2].

WORKING PRINCIPLE

The electropolishing bath is pumped in a closed loop from a storage tank into the cavity (bottom to top) and back. The bath temperature is monitored inside the storage tank and at the top outlet of the cavity; a cooling circuit inside the storage tank compensates the heating of the bath due to the process power input. The bath flow is controlled and monitored at the inlet of the cavity; molecular nitrogen (N_2) is also introduced inside the storage tank in order to vent molecular hydrogen H_2 out. A secondary pump allows the removal of the bath from the cavity back to the storage tank as gravity flow is not possible. A demineralised water inlet is connected to the circuit in order to rinse the cavity after the electropolishing. Storage tank bath feeding and draining is done using the same line. The direct current (DC) power is supplied to the electrochemical cell by external contacts: to the anode, cavity surface; and to the cathode, cathode top extension.

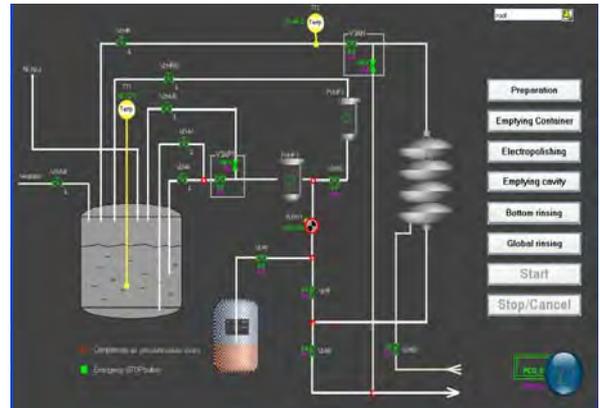


Figure 2: Diagram of the installation as seen in the touch panel

The direct current (DC) power is supplied to the electrochemical cell by external contacts: to the anode, cavity surface; and to the cathode, cathode top extension.

MATERIALS AND EQUIPMENT

All piping is made of PVDF PN16 d32 with exception of flexible hoses that are in PTFE PN1.5 1"; valves are in PVDF PN16 d32 with FPM o-rings. Pumps and dampener are made of PFA with FEP o-rings; the main pump and its dampener have a maximum capacity of 50 lpm and the secondary pump of 30 lpm. The storage tank is made of PVDF 12 mm thick assembled by butt fusion jointing and is equipped with a heat exchanger also made of PVDF; the heat exchanger has a nominal power exchange of 2.5 kW.K^{-1} . The interfaces between cavity and circuit are also made of PVDF.

AUTOMATIC CONTROL

The system is controlled by a PLC Simatic S7-300 with analogue and digital in/out cards. PVSS and Unicos will be used as a supervisory control system installed on a standard PC. The valves are pneumatically operated with FESTO CPV-10-GE-MP-8 controller and read in their states by PLC with pre-installed end position switches. The main pump is controlled by flow meter feedback. Operation is done via a touch-screen panel.

SAFETY

The nature of the electropolishing bath (H_2SO_4 (96% w/w) +HF (40% w/w)) restricts the choice of materials in contact as to guarantee the correct operation of the installation and to protect operators from equipment faults. To confine the dangers linked to the bath

and to the electropolishing process, the entire installation is enclosed in a fume hood. This cabinet is connected to the extraction network of the building and to its air washers in order to guarantee the capture of gases and aerosols released by the bath or the process. The electropolishing set-up sits on a retention basin to recover any spillage or rinsing water. The recovered volume can be either pumped to a process water treatment station or to a container in case of concentrated products. The storage tank has its own retention tank.

EXPERIMENTAL WORK

In optimum processing conditions, an even current density distribution on the inner wall of the SRF component at the minimum working potential should be achieved. For this type of electrochemical cell, two types of current density distribution have to be taken into account: a primary current distribution (PCD), which is determined by the electrolyte resistivity and the cell geometry; and a secondary current distribution (SCD), which is determined by the electrode activation overpotential. To simplify, the first can be considered as constant within the working temperature range, while the SCD will be quite sensitive to local temperature and mass transport phenomena variations, namely by convection and diffusion.

DATA ACQUISITION

The PCD is transposed to the simulation software providing the SRF component geometry and the bath resistivity; the last was measured with a Radiometer conductivity sensor ($k = 1 \text{ cm}^{-1}$). On the other hand, the SCD relies on electrode reactions and thus a series of laboratory measurements to obtain polarisation curves with a three electrode configuration within controlled temperature and agitation parameters were needed.

LABORATORY SETUP

The equipment used to acquire the polarisation curves is composed of: (1) a potentiostat Autolab PGSTAT30 controlled through a dedicated desktop computer software which allows applying a linear sweep potentiostatic voltammetry signal and record the feedback current signal from the electrochemical cell; (2) a three electrode electrochemical cell composed by a working electrode attached to an Autolab Rotating Disk Electrode (RDE) to master the transport phenomena, a counter electrode and a platinum pseudo reference electrode; (3) a thermostatic bath (Lauda ecoline RE212) for controlling the temperature of the bath solution. Some complementary polarisation curves were performed with an Ivium potentiostat IviumStat.XRe in order to make measurements above 10V (overpotential).

SAMPLES

The working electrode is made of a niobium (anode) or copper (cathode) disc fixed to a RDE with a working surface area of 0.37 cm^2 .

POLARISATION CURVES OUTCOME

The trials were performed between $8 \text{ }^\circ\text{C}$ and $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and between 0 and 400 rpm. Figure 3 is a schematic representation of the acquired data. It's possible to observe two well defined behaviours: between A and B, the process is controlled by charge transfer and the achieved surface finishing is a rough surface; between B and C, the process is controlled by mass transfer (diffusion) and the achieved surface finishing is a polished

surface. In many polishing baths, a third behaviour is also observed and corresponds to a second charge controlled process related to the formation of molecular oxygen; however, and within the exploitable overpotential, this wasn't observed during the different trials.

The acquired data allowed putting into evidence that, within the studied range of temperature and mass transport dynamics, the limiting current overpotential starts roughly at 2V and is independent of other conditions within reasonable range. This finding is represented in figure 3 by the yellow shadowed surface and is of utmost importance as it implies that if the electrochemical cell potential reaches the electropolishing conditions for the entire SRF component, this behaviour will prevail independently of mass transport or temperature. However, the rate of material removal, electropolishing speed, will differ as illustrated in figure 4. Also, this is only valid within reasonable values of temperature and mass transport, as extremes values either of temperature or mass transport will not allow achieving an electropolished surface independently of the imposed electrochemical parameters. Figure 4 is a modified representation of the Levich equation (see equation 2) and its linear representation demonstrates that the process is controlled by mass transfer within that range of temperature and bath speed (mass transport).

SIMULATION

The simulation work presented hereafter is divided in two parts, one where temperature and transport phenomena are considered constant and a second where transport phenomena are taken into account at a constant temperature. The simulation software requires as input: the bath conductivity; the geometry of the SRF component to be polished and of the cathode; and the anodic and cathodic representation of the reactions, which in this case were provided in the form of polarisation curves. For the first part of the study, data were taken from the closest average processing conditions (10 °C and 0 rpm).

The optimisation of the current density distribution and of the power input were based on two criteria: obtain a ratio between the highest and the lowest current density as close as possible to one, $j_d = j_{max} / j_{min}$; and apply the minimum power needed to achieve a

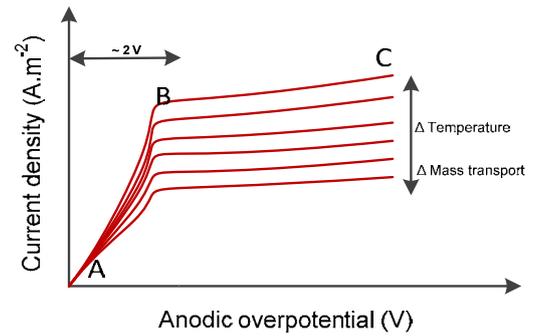


Figure 3: Schematic representation of anodic trials at different temperatures and rpm values

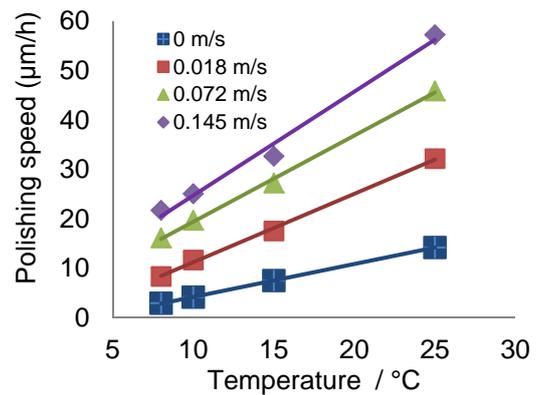


Figure 4: Limiting current density as function of bath temperature and mass transport

Figure 4 is a modified representation of the Levich equation (see equation 2) and its linear representation demonstrates that the process is controlled by mass transfer within that range of temperature and bath speed (mass transport).

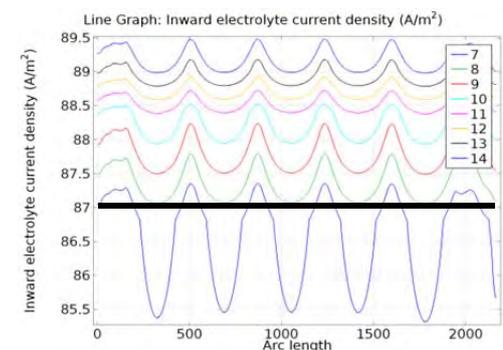


Figure 5: Current density distribution across the five cell cavity at different applied voltages; from 7 to 14 V (tension).

polished surface, $P = V \times I$; both across the SRF component. Figure 5 shows a typical representation from a simulation solution in terms of current density distribution across a five cell SRF component for a given cathode geometry. The black line represents the expected minimum current density at which electropolishing is achieved; this value is given by the anodic polarisation curve used as input data for the simulation and corresponds to the current density at the plateau (see figure 3: B-C). The lowest potential that allows bringing the current density above the black line across the all geometry is the optimum one; 8 V is the optimum working potential for the specific case of figure 5.

PURELY ELECTROCHEMICAL APPROACH

The only geometry that can be adapted is the cathode as the SRF structure geometry is defined by radio-frequency constraints; thus, it'll be the starting subject of optimisation.

The starting point for the cathode was the simplest geometry for an axisymmetric component, a rod. The rod radius shall be big enough to accommodate the total applied current and the cathode surface should be as big as possible in order to hinder any possible extra resistance due to uneven cathode/anode surface ratio.

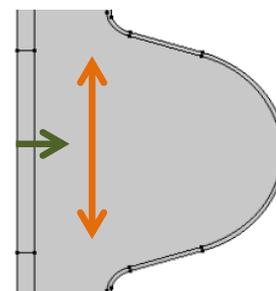


Figure 6: Axisymmetric representation of the cavity for a single cell with a rod shape cathode.

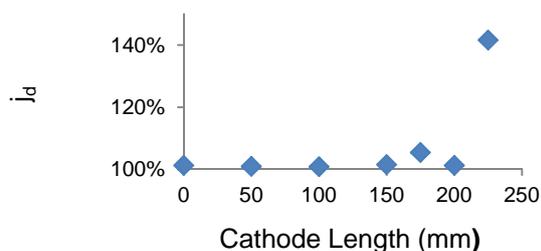


Figure 7: j_d variation with the cathode length at a fixed radius.

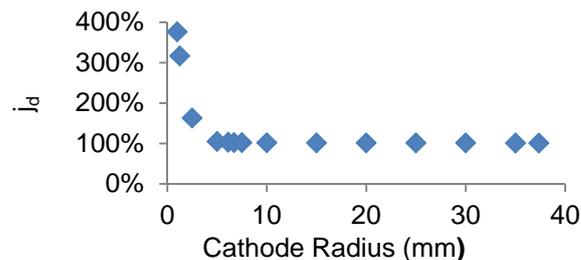


Figure 8: j_d variation with the cathode radius at a fixed length.

Thus, cathode geometry has two dimensions that can be adjusted, the length (orange arrow in figure 6) and the radius (green arrow in figure 6).

The first optimisation was performed by modifying the cathode length. Figure 7 shows the effect of modifying the cathode length in a single cell; as can be seen, there is little variation (the change in j_d is less than 0.5%) between near 0 and 150 mm. After, the difference increases dramatically for larger lengths. However, when applying to a 5 cell component this edge effect is less pronounced, but still a cathode smaller than the cavity provides a better current distribution. The cathode radius has a significant impact only below about 5 mm. Above 5 mm, the impact is minimal, with an improvement of approximately 2%. Nonetheless, it is an advantage to have the two electrodes as close as possible to reduce the total power input due to the bath resistivity; the upper limit of the radius is given by the SRF cut-off radius (aperture of the component), which is roughly 40 mm. Thus, a purely electrochemical optimisation would provide a cathode that should have a slightly lower

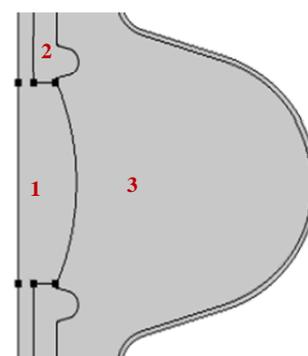
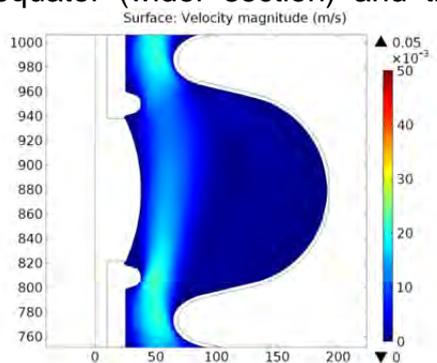


Figure 9: Final cathode geometry (radial axisymmetric cut): 1) cathode active surface; 2) insulated cathode surface; 3) electrolyte; 4) anode (SRF component).

length than the one of the cavity and a radius as close as possible from the component aperture. Further optimisation has been achieved by applying a curvature to the rod shape and adding some insulated parts, but at a cost of a more complex cathode shape (see figure 9).

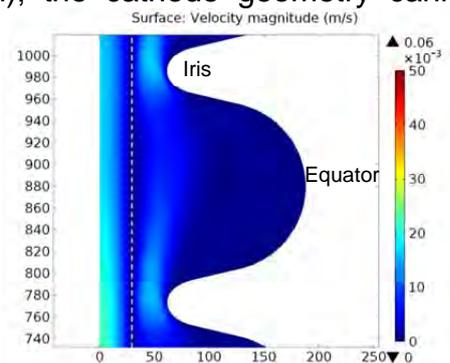
MASS TRANSPORT IMPACT

From the laboratory trials it was clear that mass transport (bath speed) could play a major role on the current density distribution optimisation, especially if significant differences in bath speed occur near the cavity surface. The SRF component geometry cannot be modified and it implies already significant bath speed differences between the equator (wider section) and the iris (narrower section); the cathode geometry cannot



◀ Figure 10: Axisymmetric representation of the bath speed distribution in m/s on purely electrochemical optimised cathode geometry.

Figure 11: Axisymmetric representation of the bath speed distribution in m/s on a hollow cathode geometry. ▶



improve the mass transport distribution, but its impact can be minimised. Taking this principle into account, a second cathode geometry was defined: cylindrical hollowed shape; this approach is still able to provide enough cathode section for the total applied current and minimise its impact on the bath speed distribution across the SRF component. Fluid dynamics simulation solutions provide already a hint about the behaviour of the different cathode proposals. In figure 10 and 11 is possible to have a general view of the bath speed distribution for both cases. It's clear that the purely electrochemical optimised proposal (see figure 10) shows sharper bath speed behaviour near the SRF component wall if compared with the hollow cathode solution (see figure 11). In figure 12 and 13 is a representation of the bath velocity in the z and r directions at 5 mm from the cavity wall across the all SRF component. For both cathodes it's possible to observe that the bath speed in the z direction is very low near the equator and it increases sharply near the iris; this speed gap is smaller for the hollow cathode than for the purely electrochemical cathode. In the radial direction bath speed representation, it's possible to

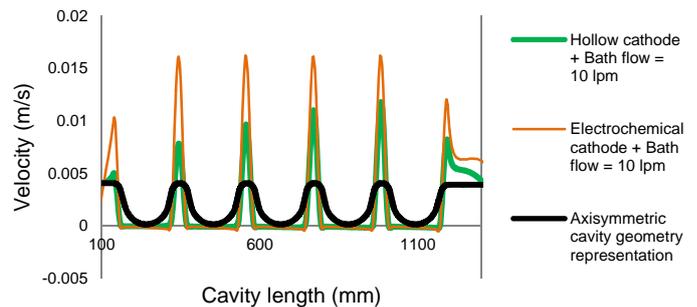


Figure 12: Bath velocity profile on z direction at 5 mm from the SRF component wall. The real setup is in vertical position: The inlet and bottom is on the left; the outlet and top is on the right.

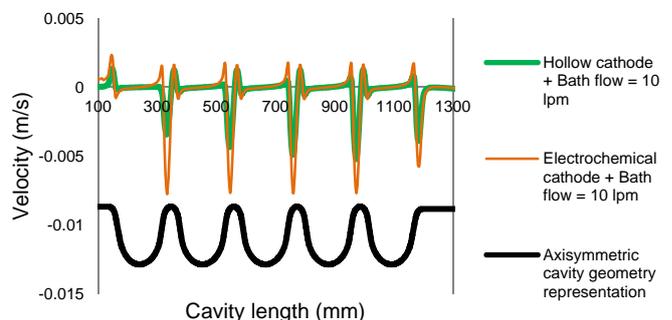


Figure 13: Bath velocity profile on r (radial) direction at 5 mm from the SRF component wall. The real setup is in vertical position: The inlet and bottom is on the left; the outlet and top is on the right.

put into evidence a vortex effect near the top half-cell; this feature is less predominant for the hollow cathode.

This two types of graphical representations allow to evaluate the difference in terms of fluid dynamics between two possible cathode solutions; knowing that both are viable for electropolishing. Still, they do not represent and do not quantify the impact of fluid dynamics on current density distribution.

Therefore and in order to evaluate the performance of a certain cathode shape it's essential to ascertain a function between the electrolyte velocity within the cavity and current density value. In order to achieve it, a known electrode geometry has been used to supply the necessary data; the RDE. Under limiting current conditions, the main advantage of the RDE is that the convective-diffusion equation (see equation 1) can be solved and its solution is known as the Levich equation (see equation 2), where: j is current density; n is the number of electrons transferred, F is the Faraday constant; A is the electrode surface; D is the diffusion coefficient; ω is the angular velocity of the RDE; ν is the kinematic viscosity and C is the concentration of the reaction controlling chemical substance. This equation gives a direct relationship between electrode angular velocity, which is correlated to a specific mass transport condition, and current.

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -D_j \nabla^2 C_j - v \cdot \nabla C_j, \text{ Equation 1}$$

$$j = 0.62 n F A D_0^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} C_0^*, \text{ Equation 2}$$

FROM BATH VELOCITY TO CURRENT DENSITY

The relation between electrolyte velocity, collected through the fluid dynamics simulation, and current density was made by coupling the solution of the hydrodynamic equations and that of the convective-diffusion equation for the RDE. The first will provide a relation between radial (see equation 3) or normal velocity (see equation 4) with the angular velocity; this is of utmost importance, as it provides the means to make a bridge between RDE and cavity geometries; the second, as already mentioned, will provide the relation between angular velocity and current density as defined in equation 2.

$$v_r = 0.51 \omega^{\frac{3}{2}} \nu^{-\frac{1}{2}} r y, \text{ Equation 3}$$

$$v_y = 0.51 \omega^{\frac{3}{2}} \nu^{-\frac{1}{2}} y^2, \text{ Equation 4}$$

For the cavity geometry, the two equations become quite similar as r and y represent a wall distance, or boundary layer thickness; while v_y and v_r , the bath velocity at the defined wall distance.

VALIDATION OF THE RELATION

In order to ascertain whether the relation is an accurate representation for what occurs during electropolishing, the values calculated for current density were compared with those found in experimentally. Finding the real current density distribution on the five cell cavity was achieved through measuring the thickness of the cavity wall before and after electropolishing, and by converting the change in thickness into current density through the Faraday law of electrolysis. The wall thickness was measured by ultrasonic

means, with a minimum accuracy of 1% with respect to the wall thickness, roughly ± 30 μm . This control enables to measure the amount of Nb removed from the surface at well-defined coordinates of the cavity wall.

DISCUSSION OF THE BATH VELOCITY TO CURRENT DENSITY RELATION

The current density distribution across a representative cell of the SRF component both for the hollow and for the purely electrochemical cathodes is shown in figure 14. The solid and the dotted lines refer to the relative position of the iris and equator respectively.

The relation between velocity data and current density allows a clear evaluation on the impact of the two geometries. Thus, the hollow cathode provides better current density distribution as the current density spike at the iris is significantly lower if compared with the purely electrochemical cathode. Roughly, the hollow cathode j_d is 6 while the purely electrochemical one is 9.

A set of wall thickness variation measurements already converted to current density are shown in figure 15 and where the solid and the dotted lines refer to the same codification as in figure 14. The present set of data refers only to the purely electrochemical cathode setup, as the hollow cathode setup trials are still on-going.

The overall profile provides already exploitable information; thus, the top half-cells were preferentially etched if compared with the bottom half-cells, i.e. higher current densities. Also, the trend in the profile is similar to the simulated one, even if the quantitative values are dissimilar.

The accuracy of the ultrasonic technique together with the difficulty of positioning the transducer on a non-flat surface, as the one of the SRF component, introduced a non-negligible dispersion into the acquired data; the j_d is 44. Also, the SRF component geometry didn't allow taking values near the iris and at the equator.

CONCLUSIONS

The accuracy of the experimental data acquired based on wall thickness control is not enough to validate a fitting with the simulated values arriving from the relation between

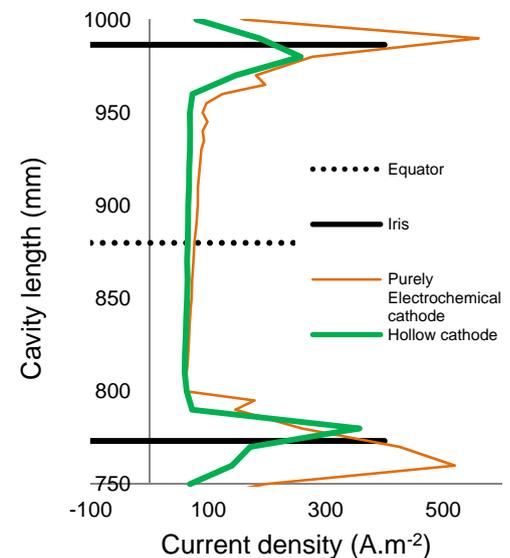


Figure 14: Current density distribution given by the relation with the electrolyte speed at a given wall distance.

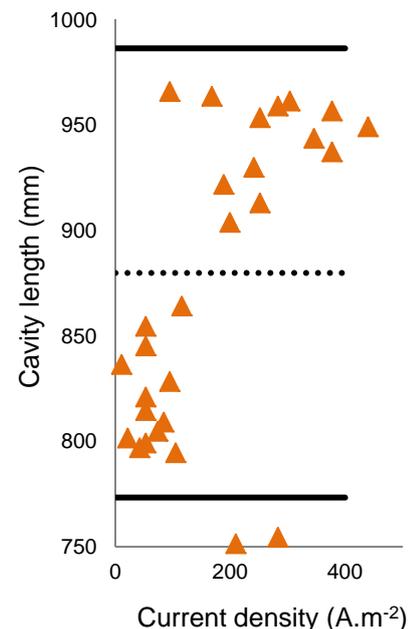


Figure 15: Current density distribution given by the conversion of wall thickness variation measurements. Trial made with a purely electrochemical cathode setup

the bath velocity and current density. Still, the methodology used to merge RDE mass transport data and fluid dynamics simulation data from elliptical shaped radio frequency components provides interesting results as it allows evaluating the impact of mass transport on different geometries.

The cathode geometry optimisation procedure based only on electrochemical parameters is valid to ascertain the minimum working potential necessary to achieve electropolishing conditions across the all structure; however, it fails in providing the real current density distribution as the real j_d , although certainly not as high as 44 as it was given by the wall thickness measurement method, it's not certainly 1.

The quality of the collected wall thickness data must be improved in order to allow a better evaluation of the bath velocity to current density relation model fitting or even to allow reverse engineering in order to define the right model capable of providing the relation between mass transport data, from fluid dynamics simulation solution, and current density distribution.

REFERENCES

- [1] H. Diepers, O. Schmidt, H. Martens and F.S. Sun, "A New Method of Electropolishing Niobium", Phys. Letters, volume 37A, number 2 (1971) 139.
- [2] S. Calatroni et al., "Status of EP simulations and facilities for the SPL", LINAC10, Tsukuba, Japan (2010).

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 15

*Potentialité des courants pulsés
dans l'industrie de la connectique*

Damien COMTE

FCI Electronics
Besançon (25)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Besançon, 07/05/2015

Pulse plating in the connector industry Practices and potential

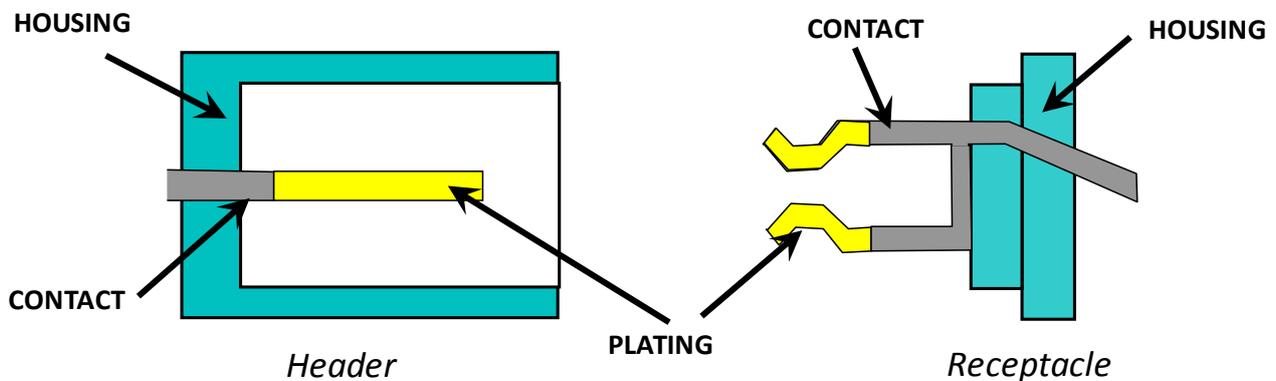
I. Background on the connector industry

FCI is one of the world leader among connector makers for electronic applications.

A connector is an electrical component that transmits electrical current for signal and/or power applications. It enables the link of cables and/or electrical equipments, it is mandatory for many consumer, automotive and industrial products. **Connectors are found almost everywhere in our daily life.**

A connection link is usually achieved by 2 connectors, male/header and female/receptacle. Some hermaphroditic connectors also exist.

Each type is made of a plastic housing on which one or several conductive contacts are inserted. These contacts are stamped from metal strip and plated depending on their application.



1. Most common plating finishing in the connector industry

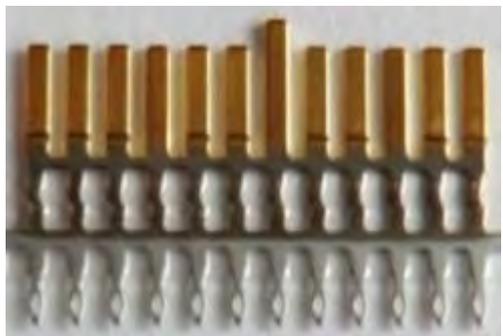
As said, connectors are most the time plated metal strips. The plated materials depend on the connector application and the required specification; driven by environment, lifetime, customer specifications.

Two main connector markets can be distinguished: **automotive market and electronics market.**

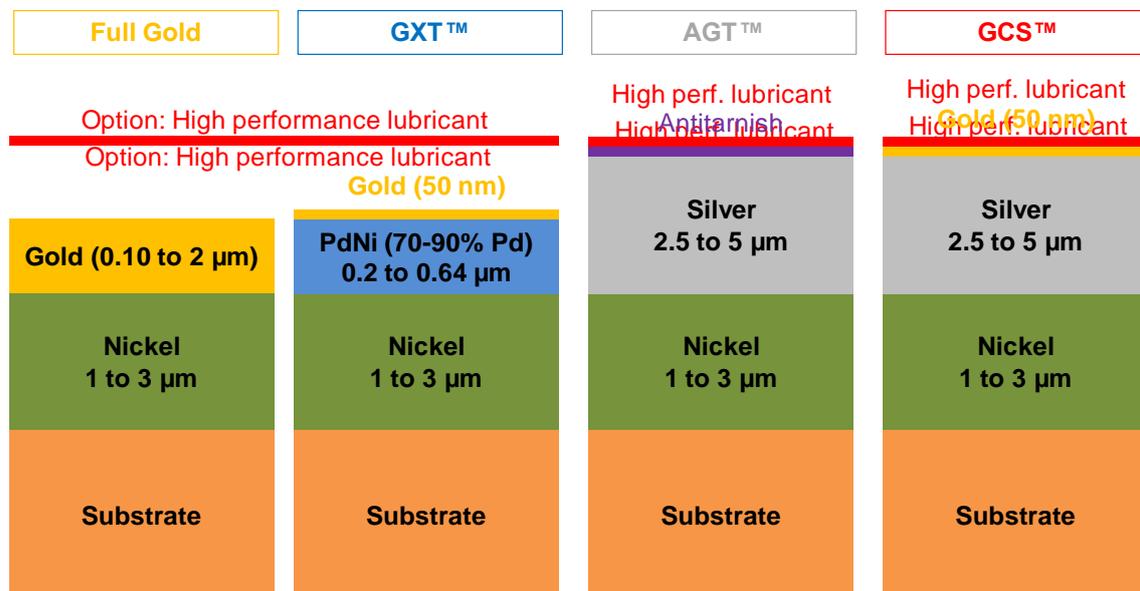
Most common finishing for automotive connectors is Tin (or Tin alloys) for its excellent solderability, Silver is encountered for high power applications (electrical vehicle).

In the electronics segment where signal integrity is of tremendous importance, precious metal finishing is the most common: mostly full Gold or flash Gold over Palladium-Nickel layer. Silver is also more and more used for power connectors.

All connectors usually have a Nickel underlayer, providing a good interdiffusion layer between base material and top coatings while ensuring a corrosion resistance property.

Typical automotive connector	Typical electronics connector
 <p data-bbox="159 1209 766 1332">Stamped stainless steel base Full immersion Nickel underlayer Full Tin finishing for cable crimping/soldering</p>	 <p data-bbox="901 1187 1436 1344">Stamped bronze base Full immersion Nickel underlayer Selective gold finish on the contact area Selective Tin finish on the soldering area</p>

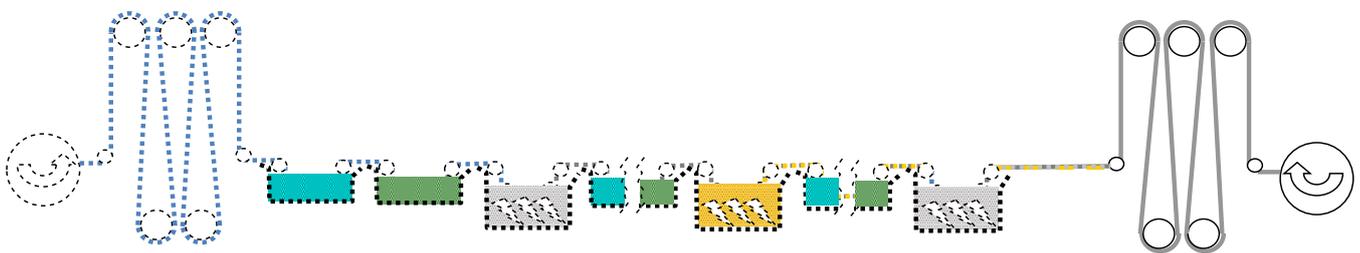
FCI catalog covers a wide range of finishing with full Gold, GXT, Silver AGT and GCS offer.



2. Plating process for connectors

A large majority of connectors are plated into **reel-to-reel** machines of several tens of meters long and where all processes are linked with the overall plating line speed driven by the slowest one.

Connector strips are delivered on reels of several hundreds of meters. Accumulators are placed at the beginning and end of line in order to never stop the production flow. Some plating lines are computer controlled for better process and thus quality control.



3. Pulse plating in the process flow

Historically all metal plating processes were DC plating. But as said earlier, overall line speed is driven by the slowest process.

The use of pulse plating may enable to:

- plate with higher average current density and so **enhance line speed**
- **improve plated deposit properties** and so plate thinner layer while keeping same results. This will enhance line speed and create some material cost reduction
- **reduce additive consumption**, leading to material cost reduction

That's why pulse plating can virtually be applied at any step of the process.

But using pulse plating in production also:

- **requires dedicated rectifiers**, much more expensive than DC ones, meaning higher investment need
- is very hard to be manually controlled by operators and therefore **needs dedicated automation** or computer controlled plating line, again higher investment need
- requires skilled operators/technicians, **requiring training**, transverse competence matrix issue

Finally, pulse plating in the (connector) industry is applied only when it can bring some money savings, so where advantages overcome drawbacks.

II. Some achievements within FCI

1. Early 1990's: first application for Nickel

In the 1980's, FCI launched the so-called GXT© deposit, which is a PdNi layer covered by a flash Gold layer. This offer was launched to replace the expensive thick Gold finish.

For some lines, implementing PdNi cells was done by reducing Nickel section, leading then to line speed reduction. In order to speed-up the line, pulse plating for Nickel was implemented and allowed to gain up to 30% in plating speed

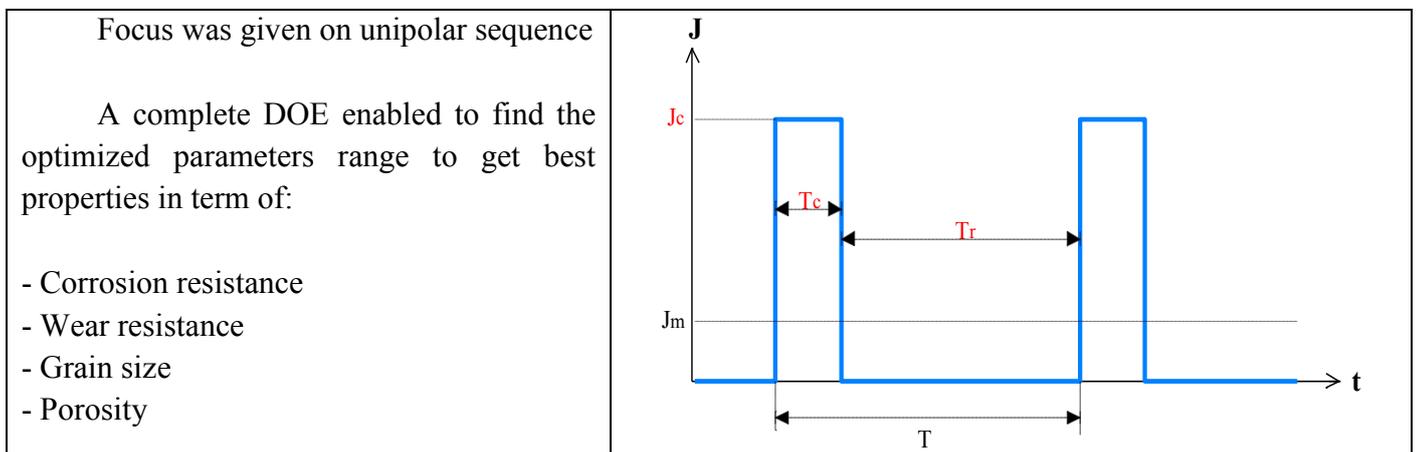
But...Pulse rectifiers at that time were water cooled, huge and heavy, not user-friendly and very expensive. Nickel pulse plating was abandoned after a few months only.

2. Late 1990's: first Gold application

At that time, a huge majority of products were still plated with Ni underlayer and thick Gold finish. Gold is a large part of plating cost. Main goaled products were DIN and Metral families.



Studies on pulse plating were conducted with the University of Franche-Comté in Besançon (Scientist: Patrice Berçot)



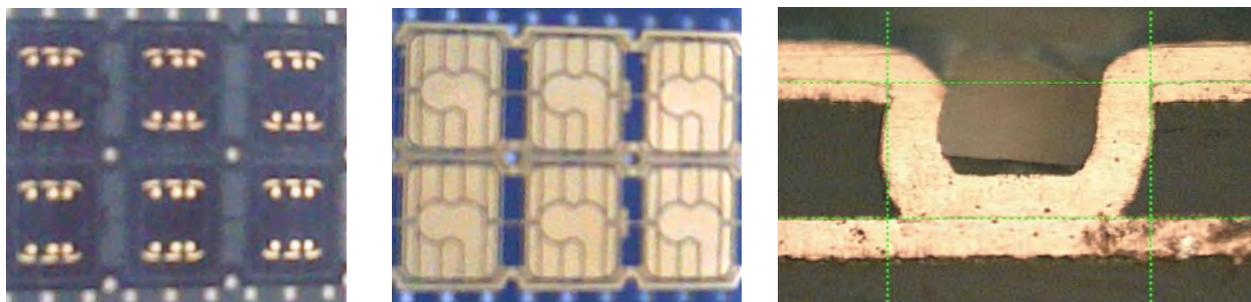
Optimized unipolar pulse sequence allowed to reduce Gold thickness by up to 25% while keeping same corrosion resistance properties

Investment was 91 k€ and estimated savings to 748 k€/year (payback time of 1.5 months).

Due to some product transfer and GXT© offer growing, Gold pulse plating was abandoned in the early 2000's.

3. Mid 2000's: application for Copper vias

FCI Microconnections in Mantes-la-Jolie (now Linxens) is specialized in producing Smartcard contacts. Some via/holes to be Copper plated are 100 μ m diameter. Reverse pulse plating is a natural candidate to achieve such form factors.



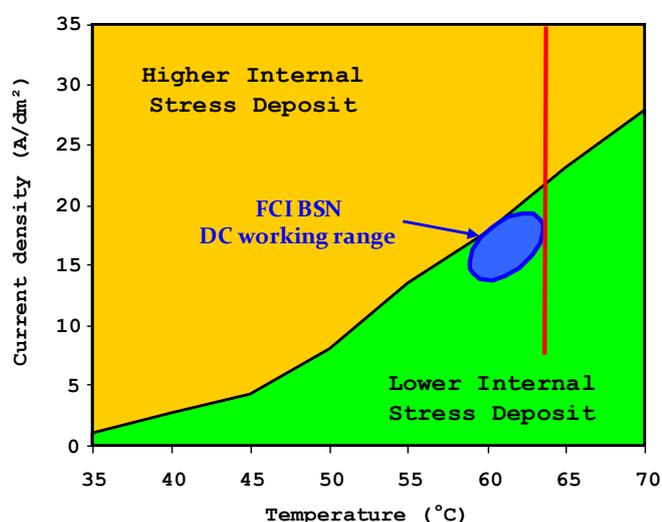
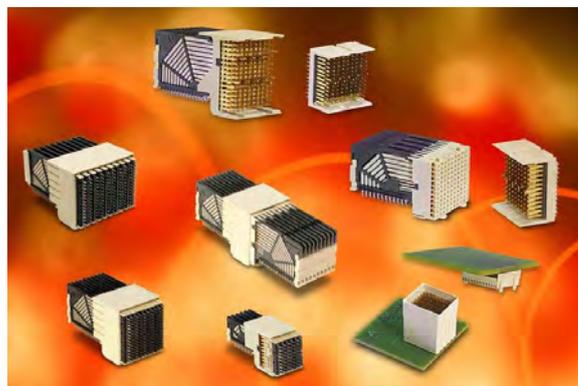
First trial was launched in the 1980's but quickly abandoned due to rectifier technology at that time (size, water cooling).

A new dedicated plating line with dedicated pulse rectifiers has been installed in 2006 and Copper is now pulse plated.

4. Late 2000's: back to Nickel application

In the 2000's, FCI launched a new connector family for high speed applications, called Airmax VS[®]. This product is either full Gold plated or GXT[®] plated and Nickel underlayer is 2.54 μ m thick (instead of "standard" 1.27 μ m). Nickel plating then became bottleneck for plating line speed.

Airmax VS[®] soon became a great technical and commercial success and production volume increased a lot in Besançon site.



Like almost all connector makers, FCI traditionally used sulfamate Nickel bath, due to its two main benefits: high plating speed and low internal stress deposits.

In order to speed-up Nickel plating two factors can be operated: either increase bath temperature or increase plating current density. But there is a temperature limit for PP cells (~63°C) and there is a CD limit to obtain low stress deposits and prevent from burning (~17ASD).

Even when plating at maximum values for these factors, overall speed was not high enough to be able to deliver all required volume.

Airmax VS[®] production line in FCI Besançon was originally fitted with 4 Nickel cells (690 mm long each) and plating line speed was thus limited to 6 m/min; not enough to cover production needs even with 24hrs opening

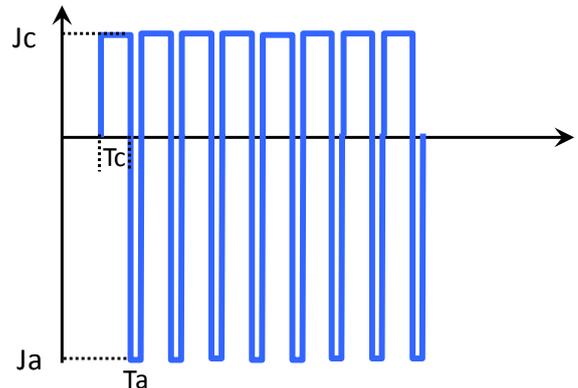
Some mechanical modifications allowed to install 2 new cells, plating line speed moved to 8 m/min but this was still not enough. And as said earlier, due to temperature and current density limits, there was no possibility to further increase plating speed in DC mode.

The only other way to increase Nickel plating speed then was to install pulse plating for Nickel section. Pulse rectifiers are now air-cooled and CMOS technology makes them lighter and smaller, they can also be computer controlled.

First step of the project was to conduct laboratory trial to assess pulse plating capabilities.

A complete lab DOE lead to chose few pulse parameters for inline trial

Most interesting ones were bipolar sequence (Pulse Reverse) as they showed higher plating speed and best bright aspect



Many analyses were done to assess plating speed, corrosion resistance, internal stress, aesthetical aspect & homogeneity. Crystal orientation and grain size were checked by XRD

At the laboratory scale, plating speed enhancement was estimated up to 40%.



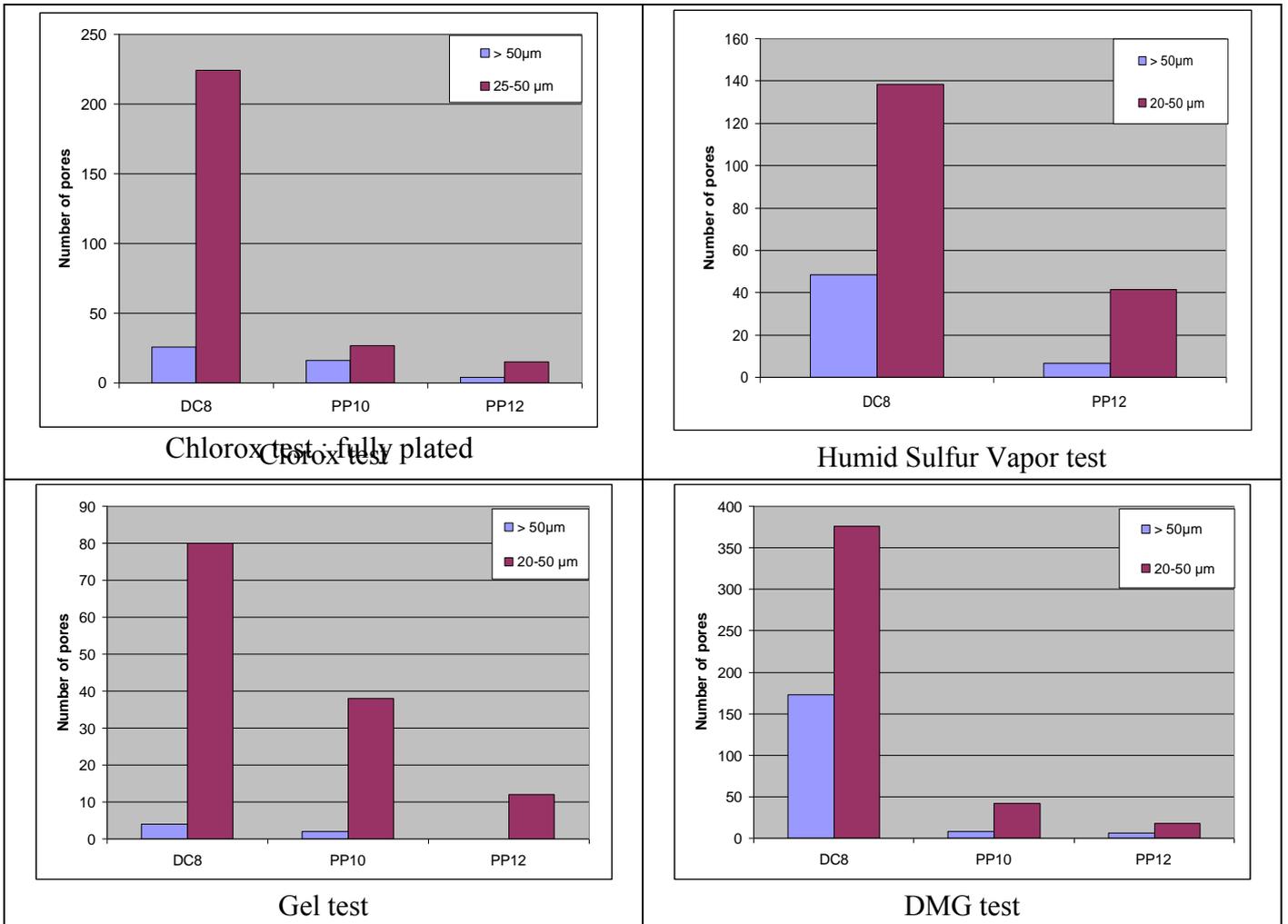
Then, a set of 6 Micronics Systems[®] bipolar rectifiers and computer control software were installed on plating line. Total investment was 47 k€.

First industrial tests showed that pulse plating enables to overpass the known current density limit where burning usually occurs (around 17 ASD in DC mode).

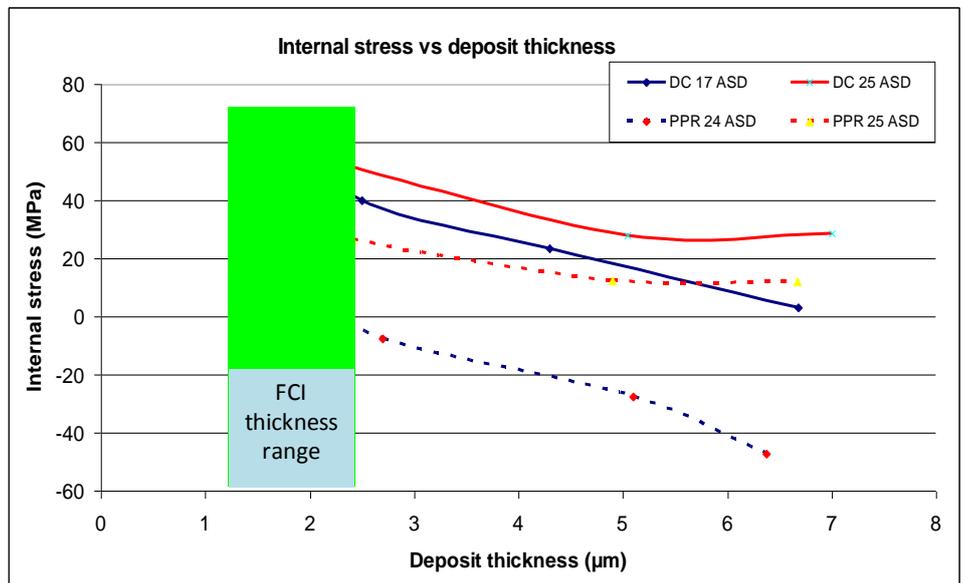
DC plating @ 17 A/dm ²	DC plating @ 25 A/dm ²	Pulse plating @ 25 A/dm ²

Several corrosion and porosity tests were applied, such as Clorox test (ELX GS-19-049), Humid sulfur vapor test (ASTM B809-95), Gel test (ELX GS-19-036) or DMG test (EIA 364-85);

All proved that PPR deposits are more resistant than DC ones. DC8 are samples produced under DC @ 8 m/min, PPR10 & PP12 are pulse plated samples @ 10 & 12 m/min respectively.



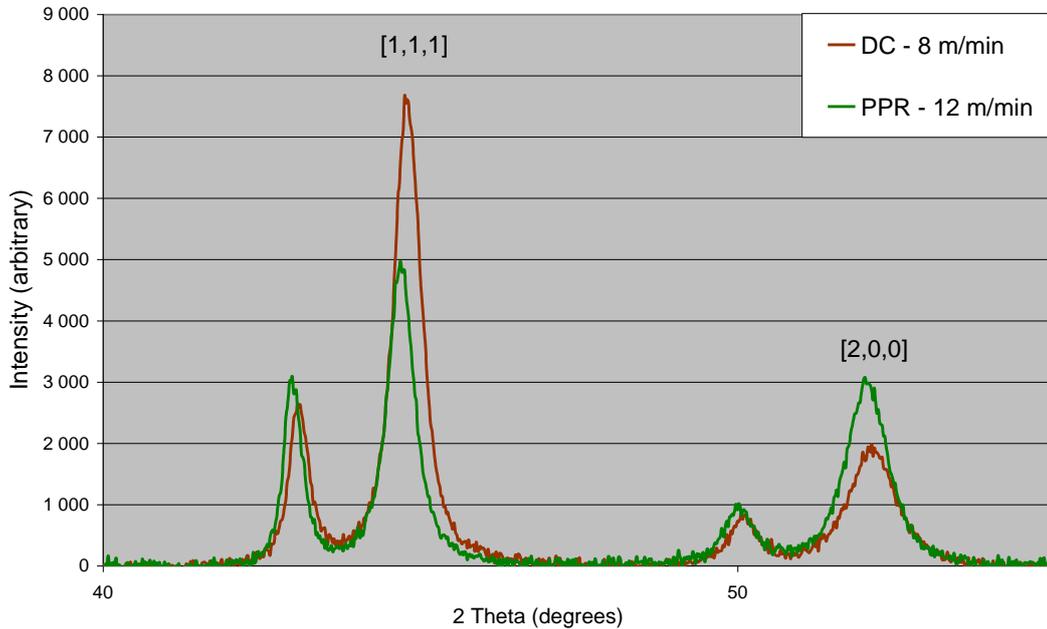
Some internal stress measurement were also done thanks to Specialty Testing© DSA system. They showed that different pulse parameters can lead to different level of internal stress.



Crystal growing was observed thanks to X-ray diffraction study. PPR Nickel showed to be more [200] oriented while DC Nickel is [111].

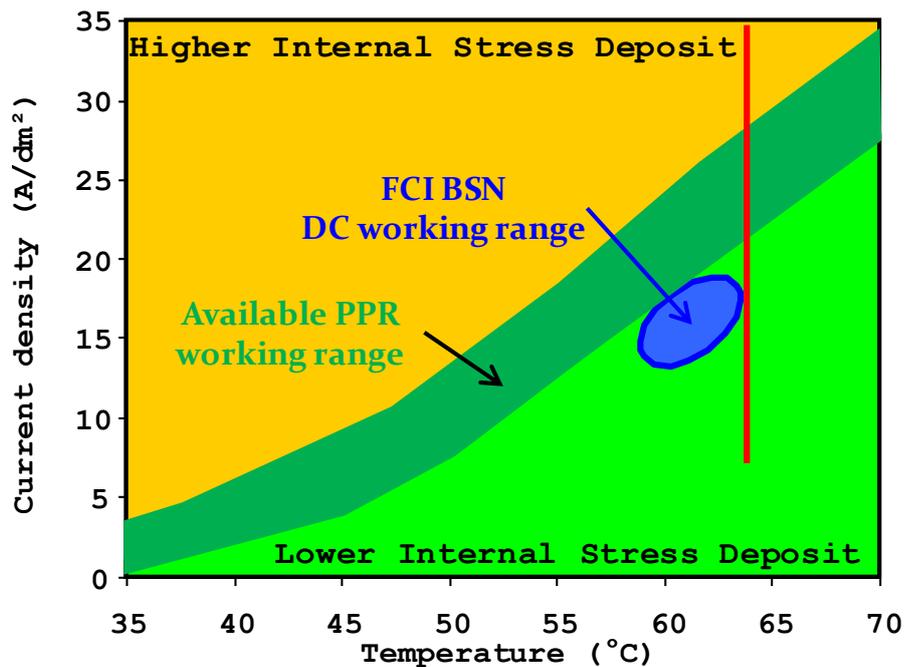
We know from several publications that [200] texture exhibits small stress level, high ductility and low hardness while [111] texture is correlated to higher hardness but also higher internal stress.

Grain size is almost the same for DC and PPR samples: around 12-15 nm



As a conclusion, applying pulse plating to Nickel layer for Airmax products allowed to:

- increase overall plating line speed by 50%; from 8 to 12 m/min
- enhance Nickel layer properties, mostly for corrosion resistance. This latest point allowed to qualify Airmax VS[®] product with 1.27 μ m instead of 2.54 μ m.



5. 2010's: Study for PdNi application

After having dealt with Nickel and Gold layer, we had a closer look to PdNi mid-layer. PdNi remains a high cost layer to look at, with versatile prices.

We launched studies, jointly with Singapore Polytechnic AMTC laboratory, to check how pulse plating can improve PdNi layer properties.

The main difficulty appeared to control PdNi alloy ratio.

Main results were the following:

- Almost same behavior as DC plating for alloy ratio
- Can achieve slightly higher current density before burning and cracks
- Pulse plating samples are slightly harder than DC ones

As advantages are not so important, it was decided not to implement pulse plating for PdNi layer.

III. Some other possible ways

1. Study for Tin application

Tin is not a precious metal (!) and tin plating is almost never bottleneck in term of plating line speed. So till now it is not a priority for improvement research.

Since Lead has been forbidden by REACH in Europe, many platers are facing issues with Tin whiskers growth. Several academic studies and publications on Tin pulse plating but very few of these studies deals with Tin whiskers issue.

Only one patent filled on the topic (US patent 5.75.017) in 1998 but seems no industrial application

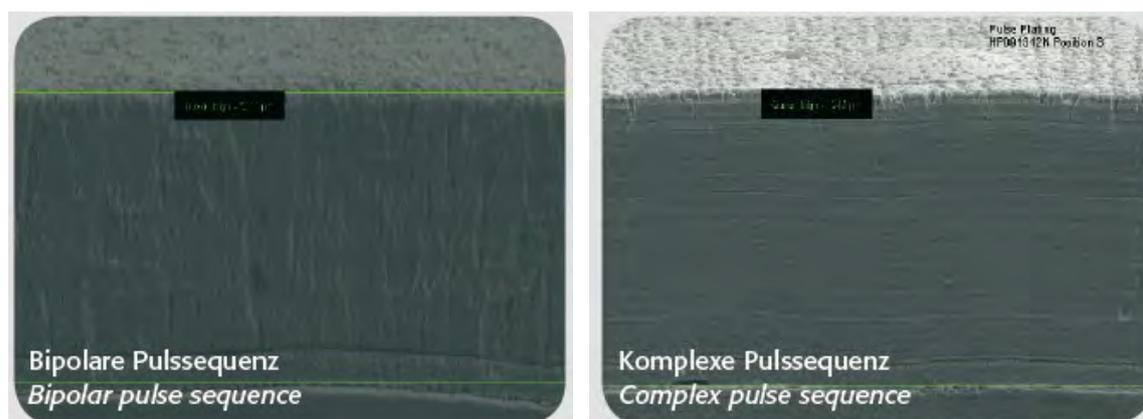
On top of this, chemistry suppliers worked to develop new chemistries with low whiskering.

Finally no implementation till now and no more internal research for Tin pulse plating.

2. Study for Nickel multilayer application

We've seen that pulse plating as a great influence on Nickel crystal growth and crystal orientation is closely linked to material properties. Based on this fact we can imagine to modulate pulse parameters to obtain multilayered Nickel and take benefits from various orientations

Several studies and publications already published on this possibility



Pictures: courtesy of Happy plating GmbH

3. Study for the Silver layer

As shown in §I.1, FCI proposes Silver as a finish in the AGT[®] or as mid-layer in the GCS[®] products. FCI relies technically on a hard Silver deposit and is then able to plate thinner layer compared to what competitors can achieve with their softer Silver deposits (2.5 to 5 µm vs 5 to 10 µm); this point enables to keep a quite high plating line overall speed.

Nevertheless the use of pulse plating for the Silver layer may bring other enhancement as described in some publications.

4. Pulse plating to save the environment!

Pulse plating may enable to use less chemicals

For example in Nickel plating, pulse plating is known to produce finer grain than DC plating. This can enable to avoid using chemical brightener.

By enhancing plated material properties, pulse plating may also enable to replace some REACH regulated elements by others.

IV. Conclusion

Pulse plating can be use for all metal processes in the connector industry.

It is an important technology to achieve cost savings via several impacts but mainly: better material properties makes thinner layer possible, leading to material cost savings and plating speed increase.

This economical aspect explains that most of industrial implementation are done on Precious Metals.

Investment for pulse plating implementation remains quite high as it requires dedicated PPR rectifiers, plating line automatic control/software, training for operators and technicians, ...

Balancing the advantages and difficulties makes that pulse plating in the connector industry (like all industries in fact!) is applied only where technical advantage is unachievable by other techniques or when return on investment is very short.

Main sources

1. Theory and practice of pulse plating – J-C. Puipe & F. Leaman – published by AESF - 1986
2. Pulse plating – Wolfgang E.G. Hansal & Sudipta Roy, Ed. Eugen G. Leuze Verlag KG – 2012
3. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications - M.S. Chandrasekar & Malathy Pushpavanam - *Electrochimica Acta* - vol.53, p.3313–3322 - 2008
4. Pulse plating of matt tin: effect on properties – A. Vincenzo*, S. Bonelli and P. L. Cavallotti – *Transactions of the IMF* – vol 88 n°5 p.248-255 - 2010
5. Y. Zhang: ‘Tin electroplating process’, US Patent no. 5,750,017 – 1998
6. Controlling whisker formation in Tin-based solders using electrically mediated electrodeposition - H. Garich, H. McCrabb, E. J. Taylor, and M. Inman - *ECS Transactions*, 6 (8) 153-163 – 2007
7. Study of surface morphology in DC and pulse plating of Silver alloy – C. Shanthi & al – *Indian journal of engineering & material sciences* – April 2009 - vol.16 p.128-132
8. Effect of Pulse Reverse plating using Silver on Printed Circuit Boards - S. Jayapoorani & Dalim Kumar Ghosh - *International Journal of Computer Applications®* - 2012
9. Rectangular wave current effect on plated nickel hardness - B. A. Hoyos, L. A. Ossa and M. C. Rendon - *Latin American Applied Research* – vol.38, p.73-78 – 2008
10. Development of nanocrystalline nickel by pulse reverse microelectroforming - Ligeng Shao, Liquan Du & Liding Wang – *Micro&nano letters* vol.5-3, p.165-170 – 2010
11. Electrodeposition of PdNi alloys using pulsed-current electrolysis – Y. Fukumoto, Y. Kawashima & T. Hayashi – *Plating & surface finishing* vol.79, p.62-66 – 1986

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 16

*Mise en propreté et conditionnement de pièces
de turboréacteurs aéronautiques type CFM dans MRO*

Steve DESCHRYJVER

Snecma Service Brussels, Gpe Safran
Zaventem (Belgique)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

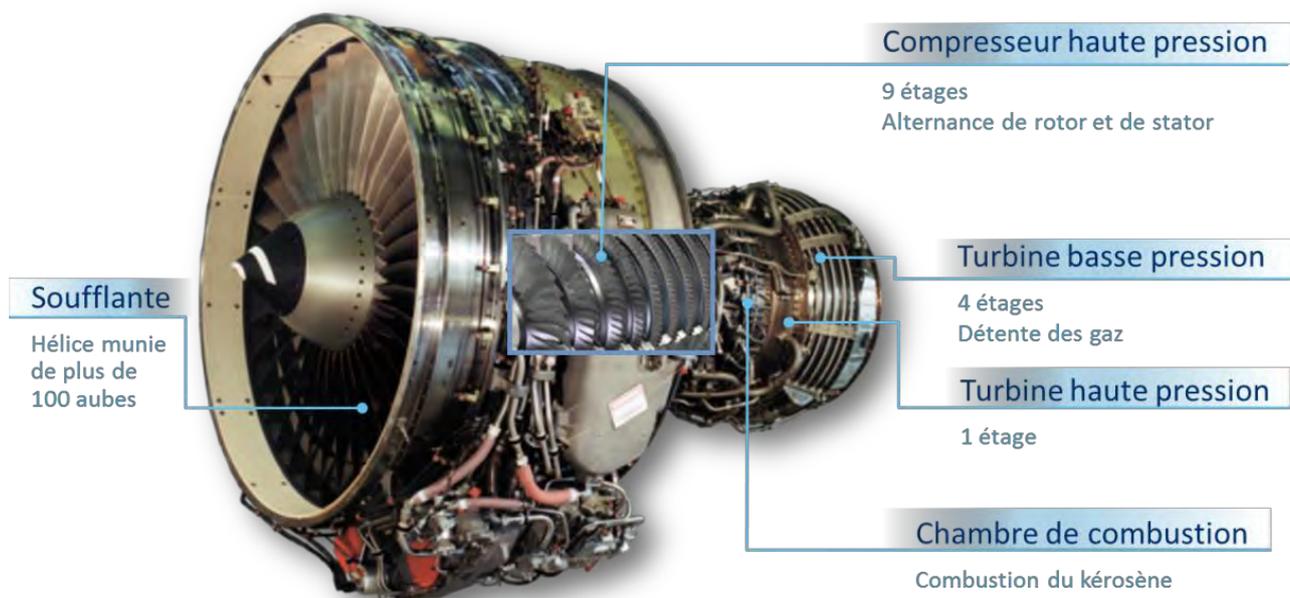
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Colloque Tricoat IV -- Finishair Traitement de surface

Besançon–06-07 Mai 2015

Présentation Congrès Tricoat Besançon : Mise en propreté et conditionnement de pièces de turboréacteurs aéronautiques type CFM dans le MRO



Deschryver Steve
Technical Support Manager
SNECMA SERVICES BRUSSELS
SAFRAN

Introduction :

Snecma Services Brussels (SSB),

Spécialisée dans l'entretien et la réparation des moteurs d'avions (MRO)

SSB offre une gamme complète de réparations :

- Pour moteur : CFM56-2A/B - CFM56-3 -- CFM56-5 -- CFM56-7B,
- Reconnue comme le centre d'excellence du réseau Snecma pour la réparation des chambres de combustion toutes versions CFM56.
- Se prépare pour 2016 à être le premier shop à réaliser le MRO sur la nouvelle génération de moteur très performant : le LEAP 1A
- Développement du montage module neuf **de compresseur haute pression du GP 7200** et du moteur **CFM56-2A/B (part 21)**

Traitement de surface dans le core business :

Voici présenté l'organisation des flux MRO.

Sans entrer loin dans les détails, le traitement de surface et l'inspection CND se situe dans le Flux 1. C'est la phase de diagnostique. Par la suite une succession de phases sont organisées dans les flux suivants, tel que le démontage, la réparation, les conditionnements, le remontage, l'inspection finale

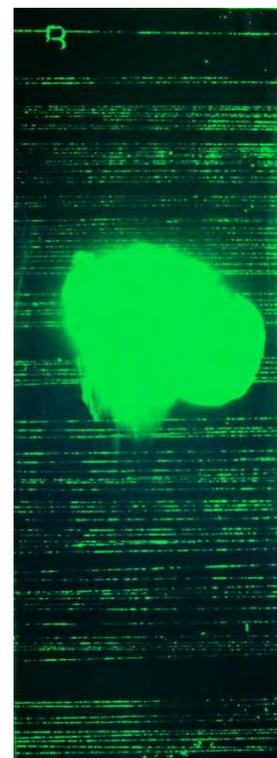
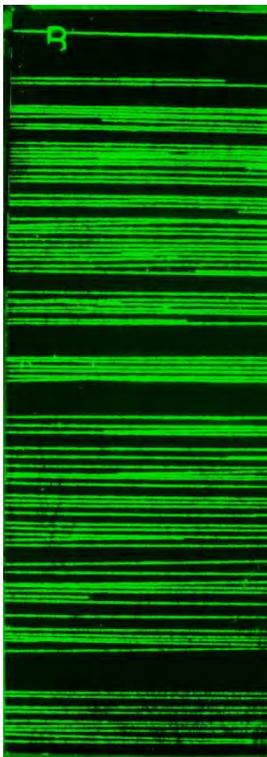
Ces dernières phases peuvent amener à divers opérations de conditionnement spécifiques.

Pour quelles raisons le conditionnement et la mise en propreté sont ils si importants :

- On entend par diagnostique : Inspection visuelle, contrôle non destructif, tel que pour ne citer que les principaux :
- Fluorescence
- Magnétoscopie
- Courant de Foucauld
- Inspection ultrason

Il est évidant qu'un état de surface irréprochable soit absolument nécessaire pour la réalisation de ces opérations.

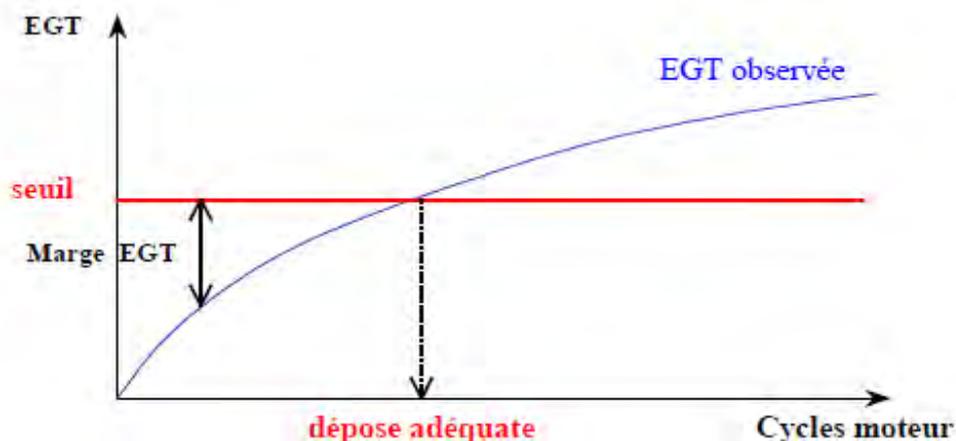
Voici illustré une plaque Ni-Cr standardisé utile pour vérifier et valider les produits utilisés en inspection par fluorescence ; à différent niveaux de sensibilités. J'ai voulu par cette méthode, montrer l'importance de l'état de propreté d'une pièce, pour le bon déroulement de ce type d'inspection et des impactes qu'un manque de propreté peut avoir sur l'interprétation des résultats.



Marge EGT :

- D'autre part, la mise en propreté et le conditionnement sont importants pour des points de vue performances moteur. Un des critères essentiel basés sur la température de sortie de turbine, c'est la marge EGT (Exhaust Gas Turbine)

Cette marge va donner une image de l'efficacité d'une turbine. Le traitement de surface va éliminer entre autre les calamines, oxydations, graisses cokéfiées, dessablage, etc. Toutes ces opérations vont jouer un rôle, favoriser l'écoulement de l'air et augmenter l'efficacité globale du moteur.



Importance de l'estimation exacte de la température de sortie de turbine (EGT).

Degré de démontage du moteur

Il existe plusieurs niveaux de démontage moteur tributaire du scope de maintenance (suivant réglementation MRO part 145 et accord entre client et engineering de SNECMA dépendant des conditions opérationnels de la flotte concernée)

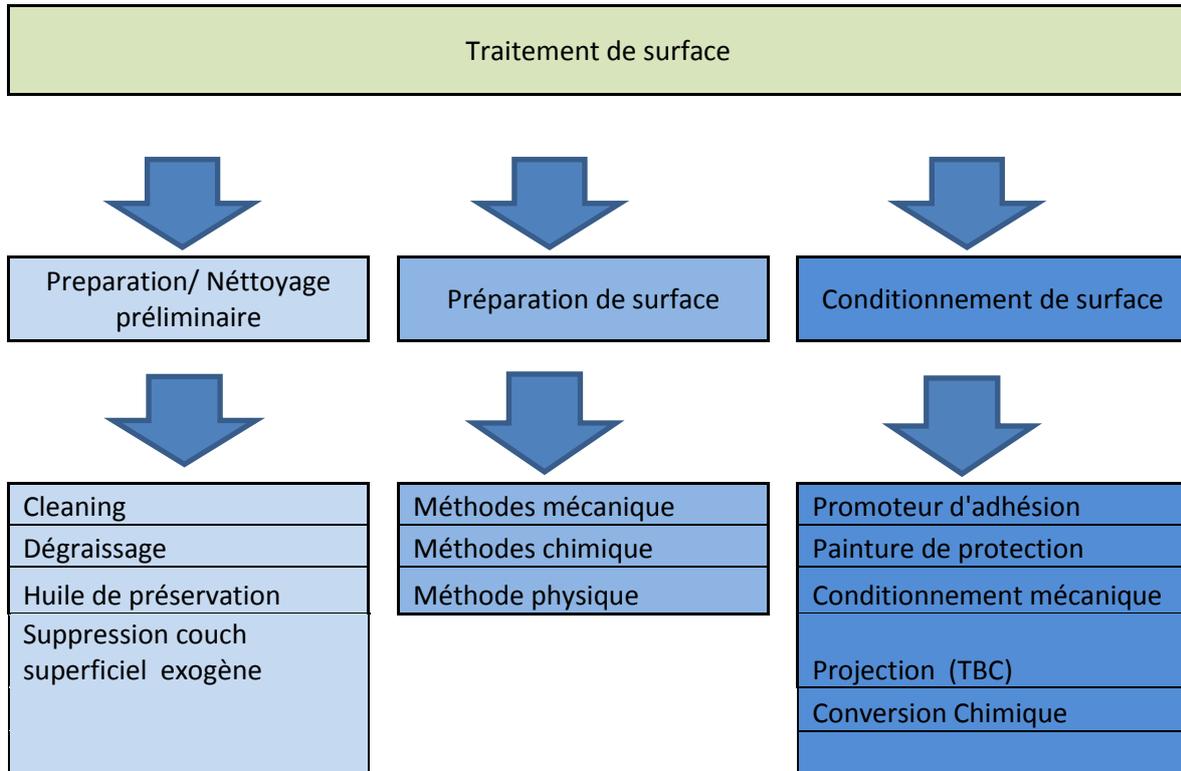
Il est évident que ce niveau de démontage va conditionner le degré de liberté des opérations et rendre les méthodes plus complexes et spécifiques. Ce qui constitue une démarche de développement, afin de réaliser un travail qui puisse amener à un niveau de satisfaction exigé par le manuel de maintenance.

Ce point de vue sera illustré par les techniques spéciales de nettoyage et conditionnement ; développés en collaboration avec divers shop MRO dans le groupe dans le groupe SNECMA.



- Majeurs Module
- Mineurs Module
- Pièces détachées

Vue d'ensemble des méthodes de mise en propreté et de conditionnement utilisés à SSB



<ul style="list-style-type: none"> Nettoyage / dégraissage (manuel ou full automatique) Desoxidation forte (full automatique) Desoxidation légère (full automatique) Soft basting cleaning (Amidon – plastic - corindon) Décontamination nitrique 	<ul style="list-style-type: none"> Sand blasting Alumine (120-220) (Décapage CC et préparation CC avant projection TBC) <ul style="list-style-type: none"> Chemical Etching Décapage chimique des TBC de chambre de combustion Enstrip GT-376 Décapage des polyesters/ Ni-Al / Ni-Si / Cu-Ni-In au nitrique Degazing (H2) 	<ul style="list-style-type: none"> Peinture Vernis Projection plasma Shot peening Flapper peening Huile de stockage/préservation Alodine 1200 conversation de surface (non électrolytique)
--	---	---

Exemple de mises en œuvre particulières relatives au conditionnement et mise en propreté des turboréacteurs en MRO

- Cas particulier :

Dé-cokéfaction des tubes d'arrivées d'huiles de la turbine haute Pression :

Réaliser le nettoyage des tubes du carter de Turbine sur moteur CFM56 en ligne moteur sur des Majeur Module 03 assemblé sans avoir à changer les tubes contaminés par cokéfaction.

Le but est de réaliser la dé-cokéfaction des tubes sans réaliser le démontage de ces derniers – Eviter les risques de shoot down in test au banc d'essais, causés par bouchage des tubes, découlant du dépôt de coke.

Le démontage du tube entraîne des contraintes opératoires (démontage, découpe, soudure réparation) → augmentation des coûts et TAT significatifs.

Pour réaliser ce défi, et permettre un nettoyage systématique à tous les niveaux de montages, nous utiliserons une machine spécialement conçue pour cette application particulière. (Illustration dans présentation)

Le principe de fonctionnement de la machine est la circulation d'une solution de KOH (base forte) à 80-90°C à l'intérieur du tube afin de dissoudre la cokéfaction.

- La machine est équipée de deux cuves : une contenant le produit actif et l'autre de l'eau pour le rinçage.

- Le temps total pour réaliser ce nettoyage (avec mise en place de la machine, phase de chauffe et nettoyage) est estimé à 3 heures.

- **Cas particulier du dessablage du module turbine sans démontage.**

Les moteurs en opération dans des environnements sableux vont de toutes évidences être contaminés. Ces dépôts vont se loger dans les cavités des turbines basse pression. Ces cavités ne sont pas accessibles sans démontage. Cette source de contamination est un risque pour les roulements, lors du démontage des modules mineur ou le remontage du module majeur. Il est alors obligatoire de démonter le moteur en mineur module pour éliminer le sable et effectuer les opérations d'inspections.

Dans ce contexte Snecma saint Quentin (SQY) ont mis au point une technique de dessablage afin d'éviter le démontage systématique mineur ou majeur module. SSB applique cette technique et continue à la développer en collaboration avec SQY.

Grâce à cette technique, il est possible de décontaminer en toute sécurité le module de turbine, sans réaliser un démontage complet uniquement pour ce dessablage.

Cela a permis des gains de plusieurs dizaines de milliers d'euros par moteur contaminé et des gains de temps très significatifs en TAT.

(Illustration dans présentation)

Systeme de nettoyage automatique : Galvatek

SSB est équipé d'une installation de traitement de surface full automatique

Organisé en 3 lignes de processus constitués de 32 baignoires actives, dont la capacité est de l'ordre de 5 M³ en moyenne.

- Une ligne de traitement du titane
- Ligne traitement alliage Al
- Ligne traitement désoxydation forte (4 étapes)
- Décapage chimique des TBC de chambre de combustion
- Décapage des peintures
- Décapage au nitrique
- Décontamination après Shot peening au nitrique

Intérêts d'un tel système :

- Programmation des process
- Nettoyage complet en piece parts
- Nettoyage effectif et complet pour des pièces à géométrie complexe et dans les zones qui sont difficilement accessibles
- Possibilité de réaliser des process de désoxydation ou dégraissage avec bain ultrason (pour les tubes par exemple)
- Enregistrement des paramètres process
- Adaptation rapide des améliorations (enregistrement)
- Plusieurs process peuvent être pilotés en parallèles simultanément
- Supervisions des paramètres facilités



Conclusion

Par cette présentation, j'espère vous avoir présenté une facette plus spécifique des conditions et du contexte des traitements de surface dans le MRO.

Un état de propreté d'un turbo réacteur ne se résume pas uniquement à une apparence extérieure.

Mais ces états de propretés ont un effet plus que significatif sur les performances du moteur, mesurés et basés sur la marge EGT.

L'inspection et le diagnostic des moteurs à différents niveaux de démontage doivent impérativement être irréprochable. Il en va pour la sécurité des vols.

Les matériaux innovants dans les futures générations de moteur, pour ne citer que le LEAP, dans lequel nous trouvons des alliages TiAL, l'arrivée en masse des matériaux composites, etc. Nous demandent sans cesse une adaptation aux nouvelles techniques de traitement et conditionnement, une adaptation des méthodologies et de contrôles.

Ce sont ces défis techniques qui font que Snecma Bruxelles se définit comme un shop MRO innovant et flexible, cela se démontre d'avantage par la variété de produits installés dans notre shop ; par la mise en place du montage neuf du CFM 56-2, GP7000 et l'expertise reconnue dans le domaine des chambres de combustion.

Pour finir, le développement de repairs ou méthodologies techniques spécifiques accessibles et partagées entre les shop MRO permettent une diversité.

C'est cette diversité dans le groupe, ce sont ces échanges de connaissances, qui font du groupe Snecma un ensemble de shop ambitieux et efficace.

Je vous remercie pour votre attention

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 17

*AFULUB : une solution innovante
pour la mise en forme des matériaux*

Fabrice LALLEMAND

**UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté
Besançon (25)**

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

« AFULUB : une solution innovante pour la mise en forme des matériaux »

Fabrice Lallemand^a et Xavier Roizard^b

^aInstitut UTINAM, UMR 6213 CNRS, Université of Franche-Comté,
30 Avenue de l'observatoire, 25009 Besançon Cedex France

^bFEMTO-ST, UMR 6174 CNRS, Université de Franche-Comté,
26, Chemin de l'Epitaphe, 25030 Besançon Cedex France

I. Introduction.

La mise en forme par emboutissage est largement utilisée dans des secteurs aussi variés que l'automobile, la production d'énergie ou encore les biens de consommations tels que les ustensiles de cuisine par exemple. La réussite de cette opération est évidemment conditionnée par les propriétés mécaniques de la tôle à former, mais pas seulement. Les propriétés de surface ainsi que les conditions de lubrification sont en effet essentielles à contrôler si l'on souhaite mener à bien une opération de mise en forme par emboutissage. De manière générale, une maîtrise globale du procédé s'avère nécessaire, depuis la tôle jusqu'à l'outil, en passant bien entendu par la lubrification. Dans le but d'optimiser une telle opération en termes de fiabilité et de coût, le contexte général de ce travail est le contrôle des mécanismes tribologiques inhérents aux procédés de mise en forme en vue d'un abaissement du coefficient de frottement tôle/outil. Une des voies couramment utilisées pour se faire est l'utilisation de lubrifiants, très majoritairement additivés, aux effets donc souvent critiqués sur l'environnement, et définis en fonction des spécificités du procédé et de la nature de la tôle à former. De tels lubrifiants induisent de plus indubitablement une ou plusieurs opérations de dégraissage post-formage en vue de récupérer une bonne propreté de surface. Le marché est donc demandeur d'un changement procédé en vue d'adopter une solution plus simple et plus respectueuse de l'environnement.

Le présent projet s'est construit autour de ce besoin industriel avec pour idée centrale le traitement de surface d'une tôle métallique par greffage de molécules organiques de faible toxicité afin d'induire une modification physico-chimique de surface bénéfique sur la tenue au frottement. La méthode adoptée pour se faire s'avère de plus aisée à mettre en pratique, ne nécessitant qu'une simple immersion du substrat dans la solution développée. Bien entendu la qualité du traitement dépendra fortement à la fois de la nature des molécules et du substrat. Ainsi plusieurs molécules ont été étudiées et envisagées.



II. Le projet AFULub.

Le projet **AFULub** est le fruit d'une **collaboration entre trois enseignants-chercheurs de l'Université de Franche-Comté**, Messieurs Lallemand et Melot de l'Institut UTINAM et Monsieur Roizard de l'Institut FEMTO-ST. La complémentarité des membres de cette équipe en termes de compétences scientifiques a permis de déboucher sur un projet commun ayant pour objectif de proposer aux industriels une **solution écologique** à la problématique de mise en forme de matériaux métalliques : **AFULub**. En effet, l'utilisation d'huiles, issues de la pétrochimie, ne répond plus de nos jours aux exigences environnementales imposées entre autre par la communauté européenne (REACH).

La solution **AFULub** ici proposée tente de répondre à cette problématique en proposant une **solution hydroalcoolique** constituée de molécules actives non commerciales (issue d'un procédé de synthèse interne) à faible toxicité et de ce fait non étiquetées. La mise en œuvre de cette solution, bien que différente de celle des huiles entières usuellement utilisées sur matériaux métalliques, **permet de limiter l'usure et le frottement** lors d'étapes de mise en forme telles que l'emboutissage. La synthèse de ces molécules est bien entendu la propriété de l'université de Franche-Comté. Ce savoir-faire nous permet de **contrôler** parfaitement la **fabrication** de notre solution et ce, de la **formulation** jusqu'à la **commercialisation**. Cette internalisation nous offre ainsi la possibilité d'**adapter nos produits à chaque client**, en fonction des besoins, afin de répondre parfaitement à leurs attentes.

Le **caractère innovant** de cette solution est directement **lié à la nature chimique du solvant et des molécules actives** utilisées. En effet, **l'aspect environnemental** a toujours été le **critère principal** de nos recherches avec l'envie intrinsèque de conserver une performance équivalente. Mais, le caractère innovant de ce produit ne se limite pas à cet aspect. En effet, son utilisation diffère de façon majeure de celle d'une huile entière classique, laquelle doit de plus être éliminée de la surface du matériau après l'étape de mise en forme. Notre produit permet de **s'affranchir** de ces **étapes onéreuses de nettoyage** car le matériau traité reste **propre et non huileux**.

Ce projet, débuté en 2008, s'est vu renforcé par un **partenaire privilégié** : la société **APERAM (anciennement ArcelorMittal Stainless Steel)**. Ce partenariat a permis de donner une véritable **dimension industrielle** à un produit issu de recherche académique. Nous avons ainsi travaillé ensemble à l'optimisation de la solution afin de répondre précisément aux exigences du cahier des charges fourni par APERAM. Des essais industriels sont venus entre autre corroborer les essais de laboratoire faisant ainsi d'**AFULub** une **solution viable au niveau technique** pour envisager le **remplacement des huiles** conventionnelles. Tout en répondant aux exigences environnementales, les **performances d'AFULub** se sont révélées identiques et même parfois **supérieures** à celles des huiles.

III. AFULub : la solution hydroalcoolique respectueuse de l'environnement

Pour mettre en œuvre notre solution, un procédé en plusieurs étapes a été mis au point. C'est pourquoi, à notre solution de traitement vient s'ajouter une gamme de préparation de surface appelée PART A et PART B. Ces solutions permettent une mise en œuvre optimale de la solution d'AFULub avant mise en forme. Ces formulations utiles pour l'application d'AFULub seront aussi optimisées, si nécessaire, pour répondre au mieux au cahier des charges imposé par l'industriel. Nos formulations propres nous permettent ainsi de proposer aux industriels une gamme complète couvrant toutes les étapes du procédé de mise en œuvre amenant les propriétés lubrifiantes. Nous pouvons schématiser la mise en œuvre d'AFULub par plusieurs étapes toutes dépendantes de l'application et du matériau souhaités (figure 1). Des fiches techniques ont été bien entendu créées pour permettre à nos clients d'exploiter au mieux nos produits.



Figure 1 : Schéma global de l'application d'AFULub

IV. AFULub : du laboratoire à l'industrie.

Afin d'assurer le transfert de technologie de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle, trois niveaux de simulation expérimentale ont été mis en œuvre, du plus académique afin de travailler sur les mécanismes réactionnels, au plus industriel afin de valider l'intérêt de la solution et son utilisation dans le cadre d'une production série. Ces trois niveaux sont :

- Niveau 1 : Utilisation d'un tribomètre de type pion-plan alternatif linéaire, permettant d'étudier certains aspects du procédé de la fonctionnalisation, tels que la cinétique de fonctionnalisation, la formation du troisième corps pendant le glissement ou encore l'évolution de l'état de surface au cours du frottement. Dans ce cas de figure, le frotteur de Nitrure de Silicium est sphérique et le plan est le substrat à tester, avec des pressions de contact comprises entre 130 et 160 MPa et des vitesses de glissement variant de 0.5 à 2 mm/s. (figure 2).

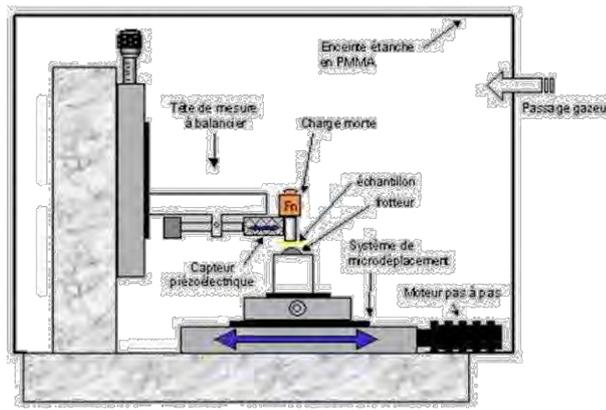


Figure 2 : Schéma montage laboratoire Pion-Plan

A titre d'exemple quant au pouvoir lubrifiant du produit, alors qu'un grippage apparaît très tôt lorsque l'acier est nu (au terme d'une trentaine de cycles), il est possible d'effectuer près de 3000 cycles lorsque l'acier est modifié par notre solution (figure 3). Le coefficient de frottement ainsi obtenu dans ces conditions expérimentales sur un acier inoxydable modifié par AFULub est très faible puisque le coefficient de frottement reste stable autour d'une valeur de 0.17 même après plus de 1000 cycles (figure 3).

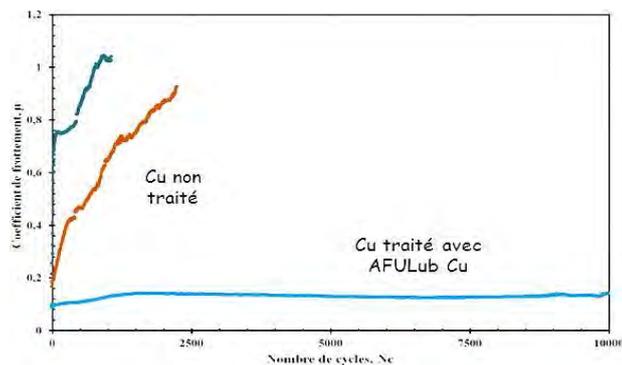


Figure 3 : Représentation du coefficient de frottement [Cu = cuivre]

- Niveau 2 : Utilisation d'un tribomètre de type étirage-plan, spécifiquement dédié à l'étude des conditions de contact en emboutissage (tribomètre développé par l'Institut FEMTO-ST). Ce dernier permet à la fois de récupérer une cartographie du comportement tribologique d'une tôle en fonction de paramètres opératoires tels que la pression de contact, la température des outils, la vitesse de glissement ou encore la déformation plastique à cœur, mais également de coupler le niveau de frottement avec l'endommagement de surface induit (figure 4). A la différence de l'essai précédent, le frotteur est ici en acier, la vitesse est de 10 mm/min, la pression de contact maximale est de 280 MPa, la longueur de glissement globale est de plusieurs millimètres mais la méthodologie adoptée permet de discrétiser cette longueur par pallier de 130 μm. Les tests sont actuellement effectués à température et humidité ambiante, mais il est possible de réguler ces deux facteurs sur les outils frottant afin de se rapprocher des conditions réelles qui dépendent de la cadence de l'opération de mise en forme.

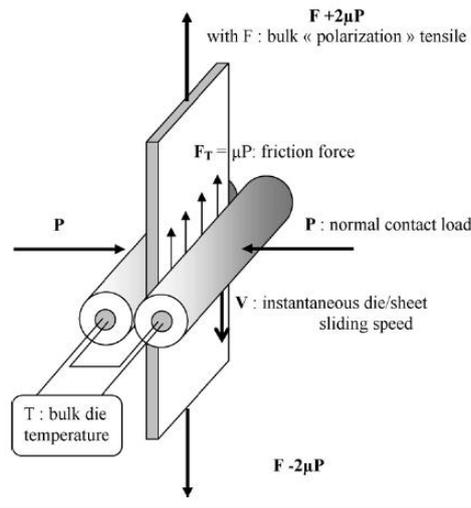


Figure 4 : Photographie et schéma d'un appareillage de laboratoire d'étirage plan

- Niveau 3 : APERAM dispose de plusieurs presses d'emboutissage permettant de valider les résultats obtenus sur tribomètres par le biais d'essais d'emboutissage suivant différents trajets de chargement tels que le rétreint ou l'expansion équi-biaxiale. La détermination du rapport limite d'emboutissage (Limite Drawing Ratio/LDR) constitue par exemple l'une des données qu'il est possible de récupérer sur ces outils en vue d'une comparaison avec des lubrifiants industriels plus usuels. Le principe de la méthode est schématisé sur la figure 5.



Figure 5 : Représentation du coefficient LDR (Limite Drawing Ratio)

A noter que des essais croisés entre le tribomètre d'étirage-plan et les presses d'emboutissage ont été réalisés pour quelques conditions spécifiques et ont montré un excellent accord. Ce qui nous permet d'avoir un banc d'essais de laboratoire simulant au plus près des essais industriels.

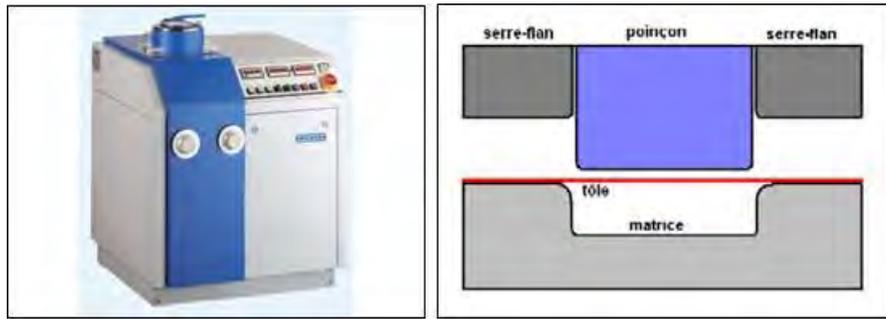


Figure 6 : Photographie et schéma d'une presse semi-industrielle

Dans le cas de cet essai, l'objectif était de comparer notre produit AFULub à plusieurs huiles commerciales utilisées classiquement en emboutissage. Les résultats démontrent clairement les propriétés supérieures de notre produit à travers un LDR élevé. On démontre ainsi sur une presse semi-industrielle, le grand potentiel de notre solution lubrifiante.

V. Conclusion.

Le projet **AFULub** est aujourd'hui prêt à répondre aux besoins des industriels soucieux de respecter les nouvelles normes environnementales sans diminuer les performances acquises avec les huiles classiques. Pour faciliter ce transfert de procédé, l'équipe **AFULub**, riche de son expérience, se propose d'accompagner les futurs industriels souhaitant s'engager dans cette voie.

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 18

*Amélioration de la déformabilité des revêtements
de nickel sulfamate par voie ultrasonore*

Christophe BRISMALEIN

Société Nexans
Lens (62)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Amélioration de la déformabilité des revêtements de nickel sulfamate par voie ultrasonore

Christophe Brismalein – Nexans France – Congrès Tricoat 4- Finishair

Résumé : L'objectif de ces travaux est d'étudier l'influence des irradiations ultrasonores sur la déformabilité des revêtements de nickel déposés sur un fil conducteur par électrodéposition. Les paramètres principaux qui caractérisent les conditions ultrasonores sont la fréquence (en kHz) et la puissance ultrasonore fournie (en W). L'étude a permis de mettre en évidence l'effet de la puissance sur l'amélioration de l'état de surface du revêtement après plusieurs passes de tréfilage.

Introduction

Le revêtement de nickel confère au fil conducteur à usage électrique une bonne tenue à la température et notamment une résistance de contact faible et stable dans le temps sous des températures élevées. Il est couramment déposé par nickelage électrolytique en continu. Le fil revêtu peut être ensuite tréfilé ou étiré pour réduction de diamètre.

Les caractéristiques du revêtement de nickel dépendent bien sûr des conditions de nickelage électrolytiques appliquées. Des études internes antérieures ont montré que l'augmentation de l'agitation magnétique du bain de nickelage en conditions laboratoire améliore la tréfilabilité du fil revêtu mais la puissance d'agitation magnétique est limitée. L'agitation par voie ultrasonore est une voie envisageable pour obtenir une puissance d'agitation suffisante.

Des recherches antérieures ont étudié l'effet des ultrasons sur les caractéristiques des revêtements de nickel (dureté, contraintes internes, brillance, état de surface, porosité, taille de grains, texture ou orientation des grains, adhésion au substrat) mais peu d'études ont étudié la déformabilité des revêtements obtenus sous ultrasons. Cette étude apporte un éclairage de l'effet des ultrasons sur la déformation par tréfilage d'un revêtement de nickel obtenu par électrodéposition.

Nickelage électrolytique

L'électrolyse est une technique de traitement de surface par voie humide qui permet de déposer un métal sur un substrat. Pour cela, on utilise une solution contenant des ions métalliques de l'élément que l'on souhaite déposer. Cette solution est appelée électrolyte. Un générateur impose un courant qui force une réaction d'oxydoréduction au niveau des électrodes. Les électrodes sièges de l'oxydation sont les anodes alors que la réduction se déroule à la cathode.



Dans le cadre du nickelage, les anodes sont en nickel afin d'apporter des ions Ni^{2+} lors de leur dissolution.

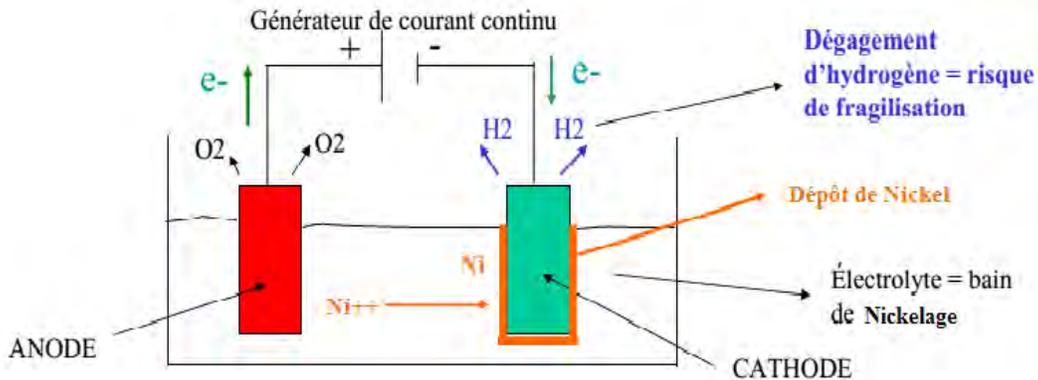


Fig 1 : Schéma de principe du nickelage électrolytique

Il existe quatre principaux bains de nickelage : bain au sulfate (bain de Watts), bain au sulfamate, bain au chlorure et bain au fluoborate. Chaque formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire. Le bain utilisé dans cette étude est un bain au sulfamate.

Le constituant principal de ce bain est le sulfamate de nickel $Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ qui permet d'obtenir des concentrations élevées en nickel. Il existe une formulation particulière dite Ni-speed pour laquelle la solubilité du sulfamate est de 650 g/L contre 450 g/L pour un bain normal. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique (NH_2SO_3H) et de carbonate de nickel ($NiCO_3$).

Bains de nickelage au sulfamate		
Paramètre	Sulfamate	Ni-speed
Sulfamate de nickel $Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$	250 à 450 g/L	550 à 650 g/L
Chlorure de nickel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	5 à 30 g/L	5 à 15 g/L
Acide borique H_3BO_3	30 à 40 g/L	30 à 40 g/L
Température	40 à 60 C	jusqu'à 60 C
Densité de courant cathodique	5 à 20 A/dm ²	1 à 20 A/dm ²
pH	3,5 à 4,5	3,5 à 4,5

Tableau 1 : exemple de bains de nickelage au sulfamate

La principale utilisation de ces bains découle des vitesses de déposition nettement supérieures à celles des bains au sulfate et aux autres bains ainsi que des contraintes internes résiduelles réduites.

Sonochimie

La gamme courante de fréquence en sonochimie est comprise entre 16 kHz et 100 kHz correspondant à de la forte puissance et de basses fréquences (figure 2).

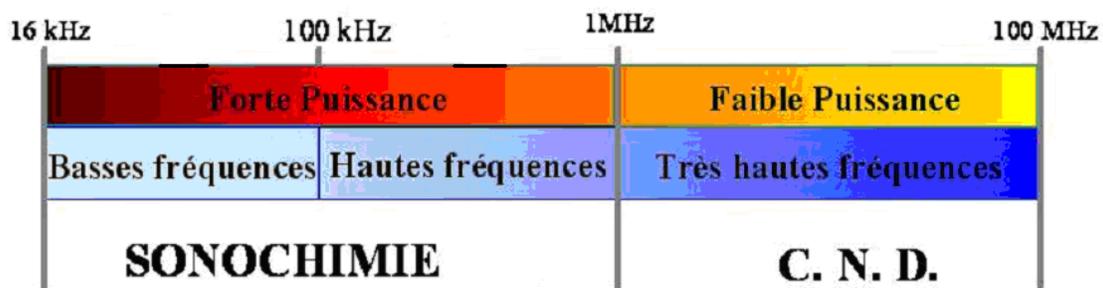


Figure 2 : Gamme de fréquence en sonochimie

Les ondes sonores qui traversent un fluide comme un électrolyte, produisent rapidement des régions alternées de haute et de basse pression. À la suite de cela, des bulles se forment à l'intérieur du liquide et se développent puis implosent violemment. C'est le phénomène de cavitation (1).

Les ultrasons apportent un effet d'agitation et augmentent le transport de masse vers la cathode. Ils limitent la présence d'hydrogène sur la cathode (dégazage) et réduisent ainsi les contraintes internes du revêtement (2). L'article (3) indique que les ultrasons améliorent l'efficacité cathodique et anodique lors de l'électrodéposition.

Influence des ultrasons sur les caractéristiques du revêtement de nickel

Le montage de nickelage sous ultrasons est indiqué sur la figure 3.

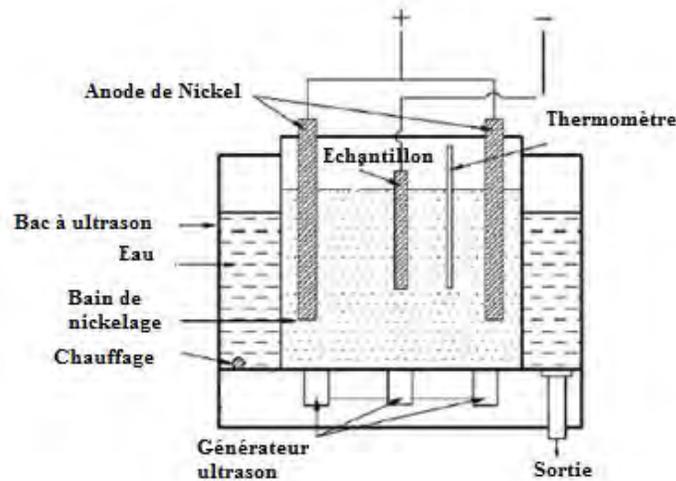


Figure 3 : Exemple de montage de nickelage sous ultrasons

Les ultrasons modifient les caractéristiques suivantes :

Brillance, Taille de grains, Porosité : L'article (4) montre que les ultrasons augmentent la brillance et la taille de grains. Ils réduisent aussi la porosité des revêtements de nickel.

Dureté : L'article (5) montre que dans le cas d'un bain de Watts, les ultrasons à fréquence 22kHz permettent d'obtenir une microdureté supérieure par rapport à celle obtenue sans ultrasons (Table 1).

Current density (A/dm ²)	Microhardness (VHN)	
	still bath	ultrasonic bath
2	222	315
3	230	328
4	235	332
5	250	340
6	269	352

Table 1 : microdureté en fonction de la densité de courant

Contraintes internes : L'article (5) a montré que dans le cas d'un bain de Watts, les ultrasons à fréquence 22kHz permettent d'obtenir des contraintes internes inférieures à celles obtenues sans ultrasons (figure 4).



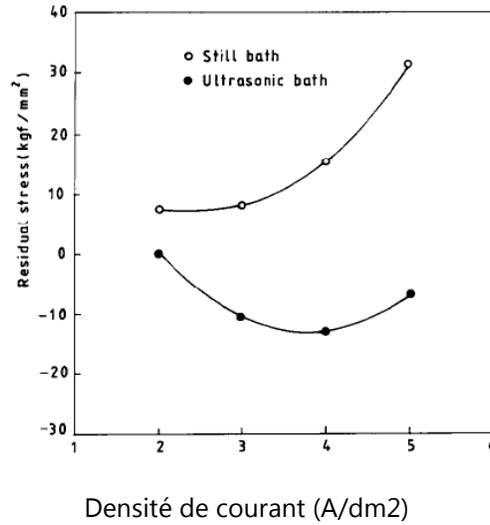


Figure 4 : Influence des ultrasons sur les contraintes internes du revêtement de nickel

Etat de surface : L'article (5) a montré que dans le cas d'un bain de Watts, les ultrasons à fréquence 22 kHz produisent un état de surface de revêtement de nickel plus lisse.

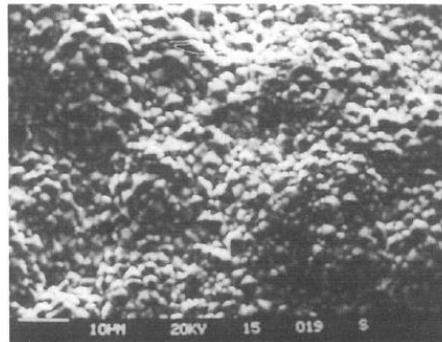


Figure 5 : Dépôt de nickel sans apport ultrasons (photo MEB)

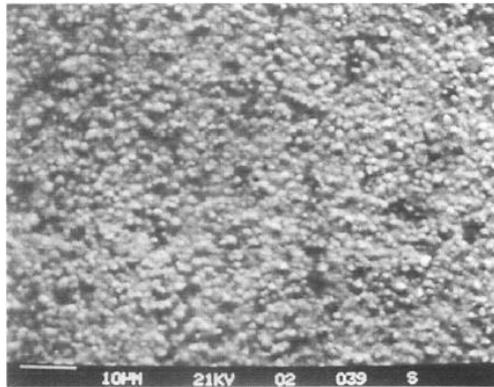


Figure 6 : Dépôt de nickel avec apport ultrasons (photo MEB)

L'article (6) montre l'influence de la fréquence sur la rugosité de surface du revêtement de nickel (figure 7).

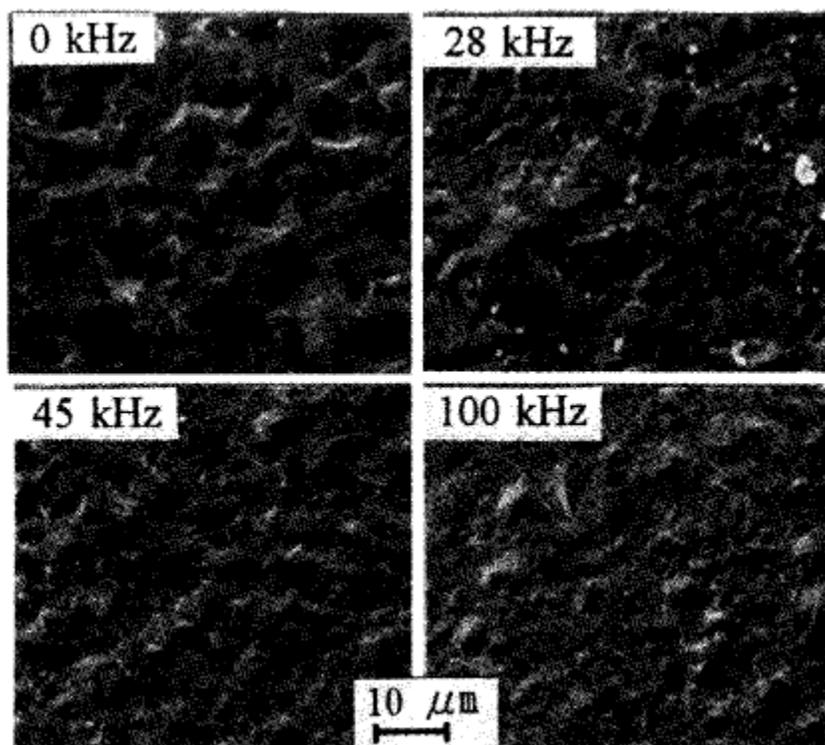


Figure 7 : Influence de la fréquence sur l'état de surface du revêtement

Adhésion au substrat : L'article (6) indique que la force d'adhésion du revêtement dépend de la vitesse de transfert de masse.



Texture ou orientation des grains : l'article (7) montre que les ultrasons affectent la texture du revêtement de nickel dans le cas d'un bain de Watts. Une orientation (111) est favorisée pour des conditions de dépôt sans ultrasons et l'orientation (200) l'est pour des conditions de dépôt avec ultrasons (figure 8).

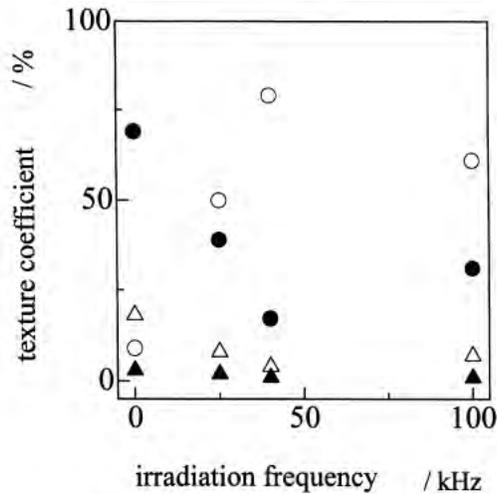


Fig. 3. Dependence of texture coefficients on ultrasonic frequency. Current density, 100 mA/cm²; thickness, 34 μm; bath temperature, 323 K. ● (111), ○ (200), ▲ (220), △ (311).

Figure 8 : Influence de la fréquence ultrasonore sur les coefficients de texture

L'article (8) montre par contre que les ultrasons dans d'autres conditions de nickelage favorisent l'orientation (100).

Tréfilage

Le tréfilage est utilisé pour réduire progressivement le diamètre d'un fil en appliquant un effort de traction sur ce dernier. Il s'agit d'un procédé de mise en forme à froid qui consiste à étirer l'échantillon en le faisant passer dans plusieurs outils appelés filières. La réduction de section se traduit par une augmentation de la longueur du fil que l'on appelle allongement. Ce dernier est calculé à partir de la formule :

$$A = \frac{D^2}{d^2} - 1$$

Avec : A = allongement

D = diamètre du fil en entrée

d = diamètre du fil en sortie



Le tréfilage implique par ailleurs un changement des caractéristiques mécaniques du fil à cause de l'écroutissage. Lors du tréfilage, la filière et le fil doivent être lubrifiés afin de limiter les frottements et ainsi assurer un bon état de surface et éviter la formation de fissures.

Une filière comporte quatre zones représentées en figure 9 :

- le cône d'entrée
- le cône de travail ou de réduction
- la portée
- le cône de sortie

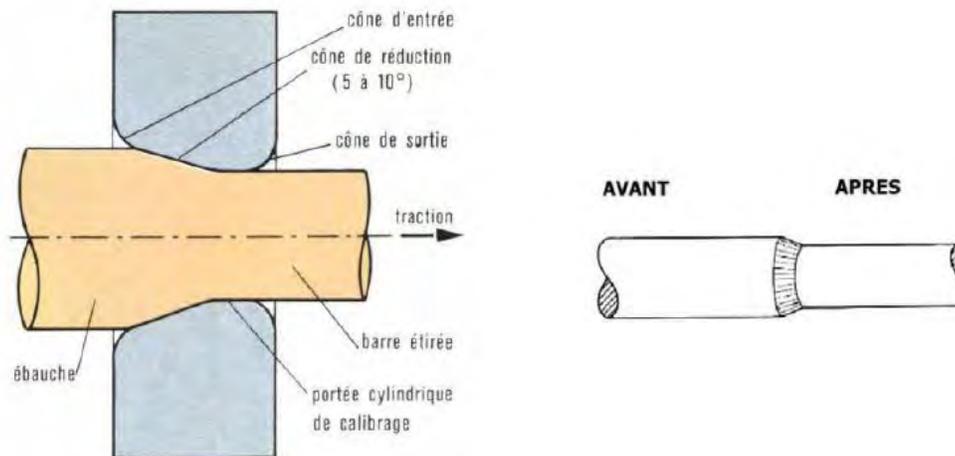


Figure 9 : Principe du tréfilage

Travaux réalisés :

Le fil conducteur a un diamètre initial de 1,39mm et passe à travers plusieurs filières de tréfilage de même taux de réduction jusqu'au diamètre final du fil revêtu de nickel égal à 0,57mm. L'épaisseur de nickel au diamètre initial est de 12 microns.

Les conditions de préparation de surface sont identiques au cours des essais.

Le matériel utilisé (figure 10) est constitué de 3 bacs ultrasonores à différentes fréquences et puissances (1 bac à fréquence 29kHz et de puissance variable de 60W à 110W, 1 bac à fréquence 35kHz et à puissance 300W et 1 bac à fréquence 45 kHz à puissance 60W).





Figure 10 : Bacs ultrasonores utilisés

Les conditions de nickelage (montage en figure 11) sont identiques au cours des essais (mêmes concentrations de bain de nickelage, même densité de courant, même température, même pH).

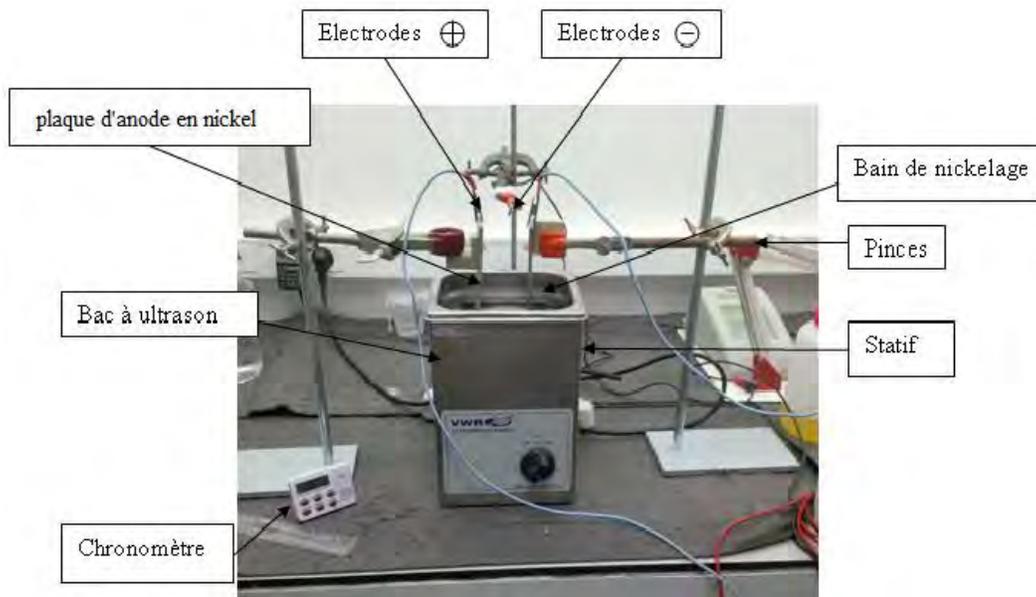


Figure 11 : Photo de Montage

Un plan d'essais a été réalisé à partir de 3 fréquences et 4 puissances ultrasonores. Après tréfilage, on constate en figure 12 une légère amélioration de l'état de surface par l'augmentation de la fréquence à une puissance de 60W (photos (a) et (b)) mais l'amélioration de



surface est significativement améliorée par l'augmentation de la puissance ultrasonore (photos (c) à (e)).

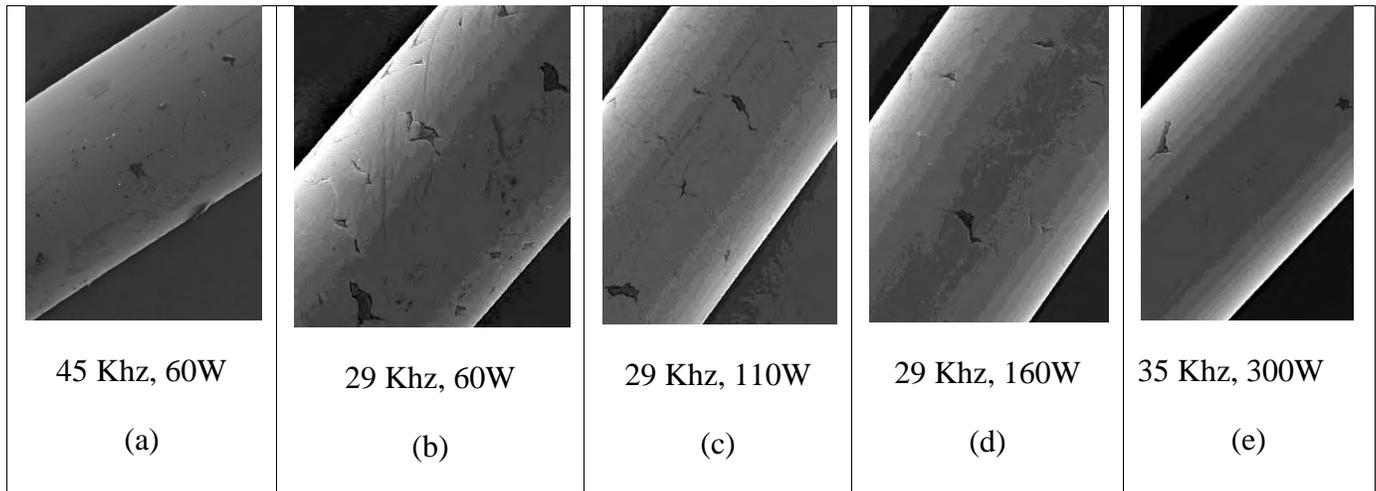


Figure 12 : Aspects de surface du fil conducteur revêtu de nickel à diamètre 0,57mm (Photo MEB)

Conclusions :

On peut ainsi constater une amélioration de la qualité du tréfilage proportionnellement avec la puissance d'agitation. Une puissance supérieure à celle des essais pourrait permettre d'obtenir une tréfilabilité supérieure.

(1) De réelles perspectives pour le traitement de surface, J.Y Hihn, Galvano-Organo, 805, 55-56 (2011).

(2) Sonoelectrochemistry, T.J Mason, J.P Lorimer, D.J Walton, Ultrasonics, Volume 28, 333-337 (1990).

(3) Effect of ultrasonic agitation on some properties of electrodeposits, Walker C.T and Walker R, Electrodeposition and surface treatment, Volume 1, Issue 6, 457-469 (1973)

(4) Effect of Ultrasonic Agitation during Electroplating of Nickel and Copper at Room Temperature, R. Vasucievan, R. Devanathan and K. G. Chidambaram, Metal Finishing, 23-26 (1992).



- (5) The effect of ultrasonic vibration on nickel electrodeposition, P.B.S.N.V. Prasad, R. Vasudevan, S.K. Seshadri, S. Ahila, *Materials Letters*, Volume 17, Issue 6, 357-359 (1993)
- (6) Influence of sonication of nickel plating in a nickel sulfamate bath, A Chiba, T Gotou, K Kobayashi, A Wu, *Metal finishing*, 66-69 (2000)
- (7) Effects of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions, K Kobayashi, A Chiba, N Minami, *Ultrasonics*, Volume 38, 676-681 (2000).
- (8) Ultrasound-assisted electrodeposition of nickel : Effect of ultrasonic power on the characteristics of thin coatings, I Tudela, Y Zhang, M Pal, I Kerr, T.J Mason, and A.J Cobley, *Surface & Coatings Technology*, Volume 264, 49-59 (2015)



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 19

*Protection de surface par peinture
de matériaux composites aéronautiques*

Jérôme MANCY

Société Akzonobel Aerospace Coatings
Blagnac (31)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

**Société Suisse de
Traitements de Surface**
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Protection de surface par peinture de matériaux composites Aéronautiques.
Jérôme Mancy
AkzoNobel

Plan :

- 1- Evolution des usages de composites dans le domaine aérospatiale
 - a. Apparition
 - b. Evolution au sein des composites

- 2- Nouveaux défis pour demain
 - a. Conductivité
 - b. Réparation
 - c. Esthétique

- 3- Gammes existantes actuellement
 - a. Protection
 - i. Conductivité
 - ii. Adhérence (37045 et MP1050)
 - b. Processus
 - i. In Mold
 - ii. Ponçage et séchage (capacité du mix 1/1 du 2501)
 - iii. Décapage
 - c. Esthétique
 - i. Mastics, Bouche Pores et primaires brillants
 - ii. Fissurage

- 4- Cas pratique du « Cracking » ou Fissurage

- 5- Conclusion

1. Evolution des usages de composites dans le domaine aérospatiale

Définition matériaux composite

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. ...

a. Apparition des composites dans l'aéronautique :

Un des pères de l'aviation Clément Ader (1841-1925) construit en 1890 son premier aéroplane nommé « Eole » équipé d'un moteur à vapeur, d'une hélice en bambou, et d'ailes mobiles en toile, pour un poids total de 295kg. On est loin du composite et pourtant l'idée est là.





« EOLE »

Les premières utilisations industrielles de matériaux composites que l'on peut tracer nous viennent d'Angleterre.

Elles remontent en fait à la seconde guerre mondiale, avec l'utilisation de composés de fibres de lin et de résines phénoliques dans la construction aéronautique en Angleterre dans les années 1940.

Mais en dehors de ce contexte particulier du en fait à une situation de pénuries de matériaux traditionnels, les composites n'ont véritablement commencé à apparaître dans l'industrie aéronautique qu'au milieu des années 1960, avec par exemple en 1967 les pales de l'hélicoptère Alouette.

Depuis cette époque les nombreux avantages des matériaux composites ont convaincu de plus en plus de constructeurs Aéronautiques.

Dans les avions de ligne modernes, la proportion de composites à matrice organique (CMO) dans les pièces de structure ne cesse d'augmenter. Les bords d'attaque des ailes, des ailerons et les « flaps » sont, depuis déjà longtemps réalisés en composites.

Si le Boeing 777 utilise 9% de matériaux composite, l'Airbus A380 23%, le 787 arrive au total de 50% et l'Airbus A350 XWB à près de 53%. Mais dans tous les cas il reste toujours environ 20% d'alliage aluminium-titane, 15% de titane, 5% d'acier et le reliquat de matériaux divers.



b. Evolution des composites :

Il y a composite et composite. Les principales évolutions technologiques dans ce domaine sont les suivantes :

Jusqu'en 90's : Glass fiber prepregs

Jusqu'en 2000's : HS High Strain (taux de deformation) Carbon Fiber Prepregs

Aujourd'hui : IM (Intermediate Modulus) Carbon Fiber Prepregs

Qui dit évolution des matériaux composite dit évolution des couches de protection à lui appliquer. Il est donc important pour les fabricants de peinture de rester en permanence en liaison avec les fabricants de composites afin de suivre leur évolution.

2. Defis du Composite ; Les peintures doivent s'adapter aux besoins des composites

Introduction :

Les métaux ne disparaîtront pas des avions modernes, ne serait-ce que parce que certaines de leurs caractéristiques ne peuvent être assurées par les composites : Conductivité électrique, résistance thermique (zones chaudes des moteurs et chambres de combustion) et une bonne résistance aux chocs. L'un des défauts des matériaux composites est d'ailleurs de ne pas « marquer » en cas de chocs ; les faiblesses éventuelles restent invisibles aux contrôles visuels.

a. Conductivité



Un avion est frappé par la foudre toutes les 1500 heures de vol en moyenne.

Certains disent plusieurs fois par an.

La conductivité électrique des structures sont de plus en plus importantes dès lors que la fraction de métaux, bons conducteurs, diminue dans la structure.

Il faut donc dans le cas des avions à forte teneur en composite bien garder cette conductivité électrique par des solutions ajoutées aux composites.

Ainsi la tenue des avions sous l'impact d'éclairs est un problème d'actualité avec les nouveaux matériaux composites moins conducteurs. La résistance aux impacts de la foudre tout en évitant, autant que possible, un surplus pondéral, est un domaine qui nécessite encore des efforts de recherche notamment dans les solutions par peinture des surfaces composites.

Le nombre croissant de structures aéronautiques en matériaux composites pose non seulement le problème de la métallisation des structures, mais également de la



maîtrise des épaisseurs de peinture. En effet cette dernière est un des facteurs importants qui conditionne la tenue à la foudre des structures.

Sur la base d'exigences des autorités de certification, le constructeur veille à identifier les zones à risques, et définit des épaisseurs maximum, elles même validées par des essais de foudroiement.

Cet aspect est important pour la sécurité du vol. En cas de foudroiement en vol, l'endommagement des surfaces composites dépend en partie de la manière dont se comporte la couche de peinture. Celle-ci joue le rôle d'un diélectrique qui va « claquer » pour laisser passer des courants de très forte intensité vers les systèmes de métallisation destinés à les collecter et véhiculer sur la structure de l'avion. L'organisation instantanée des arcs et plasmas fait que les épaisseurs trop importantes concentrent des énergies gigantesques sur des surfaces réduites, entraînant la destruction des matériaux composites, à la manière d'un impact.

b. Réparation



Les oiseaux sont source d'impacts

La résistance aux chocs (résilience) des matériaux de structure utilisés en aviation est un paramètre important. En effet, aux vitesses auxquelles volent les avions actuels, le moindre objet peut provoquer des dégâts parfois fatals. Le cas le plus connu est celui des oiseaux qui heurtent les avions au décollage ou à l'atterrissage. La résilience des composites époxy-carbone, largement inférieure à celles des métaux, est un problème qui fait actuellement l'objet de recherches.

Néanmoins le risque aujourd'hui est d'avoir des zones ayant souffert un impact mais sans trace extérieures et donc non visibles. Ces impacts peuvent être néanmoins destructeurs pour les couches intérieures des composites.

Un axe de recherche actuel consiste à développer des peintures dont la couleur changerait au moment de l'impact. Ceci permettrait ensuite une recherche plus poussée dans les zones impactées pour en connaître la situation réelle.

L'idée étant de travailler sur la micro-encapsulation d'éléments colorants qui lors de l'impact se libèrerait pour « marquer » la zone et permettre par la suite des contrôles approfondis.

c. *Esthétique*



Dans les années 2000 les matériaux composites sur les avions d'affaires étaient communs mais faisaient encore image de modernisme. Dassault avait à l'époque présenté un de ses modèles non peint avec les matériaux composites apparents. Ceci pour montrer l'utilisation des composites sur leurs avions. De la même façon dans le secteur automobile, des marques comme Audi avec la R8 ou Mercedes dans leurs coupés sport présentent des parties composites non peintes, juste vernies. Le composite fait vendre.

Exceptés ces exemples anecdotiques, les composites sont aujourd'hui peints et donc non visibles.

L'objectif d'esthétique aujourd'hui et de rendre le composite invisible au même titre que l'aluminium et donc d'obtenir une « peau d'orange » la plus faible possible. Des coefficients de tension de 14 ou plus sont aujourd'hui des requis standard dans les finitions aéronautiques.

La différence d'état de surface entre le composite et l'Aluminium rend l'opération plus longue sur le composite.

3. Gammes existant actuellement

a. Protection

i. Conductivité

Les peintures ne peuvent pas se substituer à ce jour à tous les besoins de conductivité électrique mais il existe quand même des systèmes conducteurs pour des zones spécifiques et des usages particuliers

8B6A Laminar X500. Peinture conductrice noire 2 composants.

Prévu pour une conductivité optimale et une résistance à l'érosion, abrasion et impacts.

Spécifiques pour zones en mouvement (pâles etc)

Dégagement rapide des courants formés par les frottement (électricité statique)

ii. Adhérence (Metaflex SP1050 & 37045)



La protection sans adhérence dans le temps n'est pas viable, notamment dans des zones difficiles à inspecter. Or les matériaux composites étant en évolution



constante, l'adhérence du système peinture sur ces nouveaux substrat est un défi permanent. Les promoteurs d'adhérence sont des moyens efficaces d'y répondre. La préparation de Surface Metaflex SP1050 est un système en base aqueuse qui améliore l'adhérence et augment la flexibilité des systèmes extérieurs de peinture appliqués au-dessus. Système mono composant, a très faible teneur en solvants et multi substrats.

Le primaire Aerodur Barrier Primer 37045 est un primaire époxy 3 composants sans Chromates multi substrats (Composites (PEEK et autres), plastiques...)

La caractéristique d'adhérence multi-substrat en font aujourd'hui un primaire de choix unique sur de nombreuses zones de structure composite.

D'autres systèmes sont également à l'étude qui utilisent les technologies développées pour ces références cités.

b. Processus

La fabrication des pièces en composite représente aujourd'hui une des raison importante de son cout et du cout des avions qui l'utilisent de façon extensive. Les gains de processus se traduisent donc par des gains en cout et sont un des axes de recherche important actuellement

i. In Mold

Les peintures et primaires peuvent maintenant s'appliquer sur le moule avant le passage en Autoclave. En fonction du processus de fabrication de la pièce, appliquer la peinture sur le moule et non sur la pièce peut s'avérer être une solution pour gagner du temps.

Néanmoins la phase de nettoyage du produit démoulant (soit dans le moule soit sur la pièce) reste la même si ce n'est qu'elle est déplacée dans le processus. Il n'est pas sur donc que le gain de temps soit à la hauteur des souhaits de l'opérateur.

ii. Ponçage et Séchage (capacité du mix 1/1 du 2501)

Les systèmes de réparation actuels doivent être faciles et rapides.

Des mastics comme le Aerowave 2501 qui ont :

- un rapport de mélange de 1/1 évitant les erreurs de mélange et accélérant la vitesse de préparation du mélange en début de vacation
- et qui ne se rétractent pas au séchage évitant d'avoir à réappliquer la même zone plusieurs fois

ont pour mission la réparation dans un temps limité.

Ce produit à également une faible densité réduisant le poids et une très faible teneur en solvants.

Sa flexibilité importante n'est pas impactée par le séchage forcé.

iii. Décapage

L'Aerodur® Sealer 42240 est un revêtement polyamide mono composant utilisé pour les décapages sélectifs des peintures extérieures avions.

Il est appliqué entre le primaire et la finition extérieure. Il réagit comme un fusible lors de l'utilisation de décapant préconisés à cet effet.

- Permet de retirer les couches de finition à l'aide d'un décapant approprié et

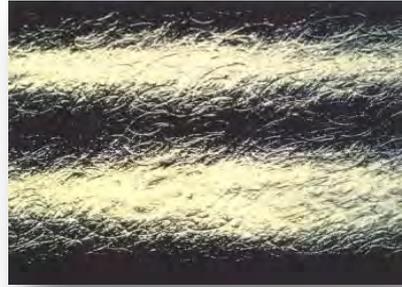


relativement doux sans enlever la couche de primaire époxy.

- Compatible avec les gammes de finition extérieures avion
- Résistance aux fluides hydrauliques et aux produits chimiques des avions.

Ce système permet le décapage chimique sur des matériaux composites, ce qui jusqu'à maintenant n'était pas possible.

d. Esthétique



i. (Mastics, Bouche pores + Primaires brillants)

Pour cacher la trame du composite les bouche pores et mastics sont indispensables. Le bouche pores évite la concentration de bulles d'air dans les pores du composite et donc sous les mastics qui en fonction de la pression exercée lors des vols et de l'altitude risquent de faire des dégâts sur la surface de peinture.

Les mastics sont ensuite le moyen de rendre invisible la structure du composite.

Entre deux et afin de bien cerner les défauts à réparer, l'usage de primaires brillants se généralise dans l'aéronautique. Ces derniers permettent de rendre visibles à l'œil nu les défauts de surface.

ii. Cracks



Le « cracking » dans la peinture sur composite n'est pas un problème nouveau.

Connu depuis longtemps sur les nacelles notamment il n'a pas été à ce jour traité à la source avec une totale satisfaction par les nouveaux produits sur le marché.



Une étude sur les causes et les possibles solutions à été menée par AkzoNobel en liaison avec le monde universitaire ainsi que des partenaires privés

L'idée était de déterminer:

- L'origine des fissures sur la peinture
- Comment reproduire le phénomène
- Comment éviter la formation ces fissures

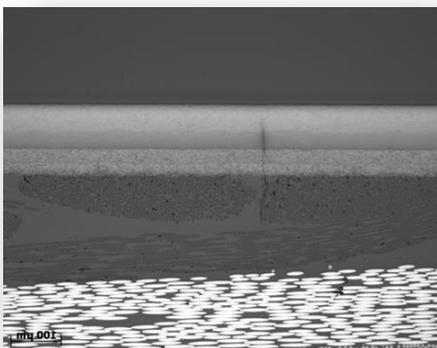
Cette étude a été menée avec el NLR (Dutch Aerospace Laboratory) l'Université de Delft.

Afin de reproduire un stress important on a mis en place plusieurs types de déformation du composite. Déformation par pression ponctuelle, par pression sur une zone importante et par étirement du composite.

Résultats des tests

- Aucune fissure quand il y a aucune charge appliqué
- Les composite non peints présentent des fissures à des taux de contraintes inférieurs à ceux de composites revêtus de peinture
- Les revêtements sur l'aluminium peuvent résister aux efforts beaucoup plus élevés avant de craquer
- La vue en coupe par microscope montre toujours des fissures dans le revêtement et le composite et, jamais le revêtement seul.
- De plus, des fissures se trouvent sur le composite qui n'ont pas encore atteint la surface du revêtement
- Les fissures suivent la direction de l'orientation de la fibre extérieure du composite

Conclusions d'essai



- Les matériaux composite sans revêtement se fissure à une pression inférieure au composite revêtu de peinture.



- Revêtements sur aluminium peuvent résister à un niveau de pression supérieure que celle à laquelle ils peuvent résister sur du composite
- La direction des fibres du composite par rapport à la pression exercé est un facteur très important lors de ces essais.
- Les fissures suivent l'orientation de la direction de la fibre extérieure
- Les composites UD lay-up sont plus sensible à la fissuration que les 3D Weave.
- Les fissures s'initient dans le composite et se propagent à travers le revêtement

Solutions AkzoNobel :

- Primaire flexible à -55°C
- Primaire PU avec des éléments flexibilisant dont AkzoNobel est dépositaire
- Test Dynamique (1 Hz) -55°C -> 95000 avant d'avoir les premiers cracks.

Les autres propriétés principales de l'Aéronautique passent.

5. Conclusion

Les composites sont une nécessité de l'aéronautique mais ne remplaceront pas les métalliques dans tous les domaines. Des structures de plus en plus hybrides sont à prévoir pour l'aéronautique d'où le besoin pour les fabricants de revêtements de protection de suivre ces évolutions.

Les peintures doivent s'y adapter et suivre les nouvelles technologies dans ce domaine et notamment tenir comptes des nouveaux problèmes qui apparaissent lors de la jonction de pièces de familles différentes.

Si la composante esthétique des revêtements sur composites est déjà bien contrôlé, deux composantes sont encore de véritables défis pour les fabricants de primaires et revêtements : L'adhérence sur les composites de l'avenir mais surtout la conductivité électrique non encore suffisante pour remplacer les maillages de cuivre sur les matériaux composites.



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 20

*Approche artistique de la projection thermique
pour la réalisation de revêtements :
la promesse du cold spray pour l'aéronautique en particulier*

Michel JEANDIN

MINES Paris Tech,
Competence Center for spray Processing (C2P)
Evry (91)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

APPROCHE ARTISTIQUE DE LA PROJECTION THERMIQUE : LA PROMESSE DU COLD SPRAY

F. Borit, N. Fabrègue, G. Rolland, F.Delloro, M. Jeandin

MINES ParisTech-Centre des Matériaux/C2P (Competence Center for spray Processing),
CNRS UMR 7633, BP 87, 91003 Evry Cedex, France

Résumé:

Si « l'art est partout » comme le dit Ben, l'artiste niçois, il est des domaines où il est, quand même, plus présent. Celui de la projection thermique est l'un d'entre eux comme s'efforce de le montrer cet article. Pour cela, on y voit que chacun des arts (dont on reprend la liste officiellement répertoriée) correspond à un point clé du procédé de projection thermique pour la réalisation de revêtements : structuration du dépôt, fabrication additive rapide, dépôt sur matériaux fragiles (verre, bois, textiles, polymères), optimisation des poudres, adhérence. Projection plasma et projection dynamique par gaz froid (« cold spray ») ont fourni les exemples traités. Ils intéressent des secteurs de l'industrie très variés comme l'aéronautique, l'automobile, l'industrie du luxe, ... L'ensemble doit permettre de conclure qu'une approche artistique de la projection thermique, bien au-delà de son caractère anecdotique, peut en faciliter fortement la compréhension.

INTRODUCTION



, y compris en projection thermique donc où il tient une place de choix puisque toutes ses facettes y sont représentées. On les reprendra dans l'ordre du classement le plus récent, reconnu, des différents arts, sur la base de ce que proposait Hegel au 19^{ème} siècle [1]: l'architecture (1^{er} art), la sculpture (2^{ème} art), la peinture et le dessin (3^{ème} art), la musique (4^{ème} art), la littérature (5^{ème} art), les arts de la scène (6^{ème} art), le cinéma (7^{ème} art), la photographie (8^{ème} art), la bande dessinée (9^{ème} art), et les arts de la mode que l'on privilégiera dans la liste de ceux pouvant prétendre au titre de 10^{ème} art non encore décerné.

Si la projection thermique n'est pas (encore) considérée comme un art à part entière, elle en présente, par certains côtés, les caractéristiques. Salvador Dali ne voulait-il pas l'exprimer quand il utilisa la projection (au fusil), de clous pour recouvrir de clous la couverture de « L'Apocalypse de Saint Jean » dans son édition unique (dans tous les sens du terme) de 1959 [2] ? Ne serait que pour cela, il serait bon de considérer Dali comme un pionnier, au même titre (ou presque) donc que M.U. Shoop [3] et A. Papyrin [4], reconnus comme les inventeurs respectifs de la projection thermique à chaud et de la projection thermique à froid. Dans les 3 cas, la projection thermique fut le fruit de la sérendipité (ou plutôt fortuité pour utiliser un néologisme plus français que l'anglicisme « sérendipité), à la suite de l'observation d'impacts de projectiles sur un substrat. Le contexte en fut, à chaque fois, un événement destructeur : la guerre de 14 pour M.U. Schoop, la guerre froide (la bien-nommée) pour A. Papyrin, et l'Apocalypse pour Dali.



Les nombreux exemples réunis dans cet article doivent permettre de se rendre compte que la projection thermique peut jouer un rôle significatif dans le rapprochement entre arts et science. Ce rapprochement dans le domaine des matériaux est comme plusieurs manifestations l'ont souligné : par exemple, en France la conférence SMT 18 (« Surface Modification Technologies » à Paris en 2000, première conférence sur les matériaux intégrant une session « Arts » [5] jusqu'à l'exposition récente « E=mc215. Dialogues entre science et art » au musée des arts et métiers /Paris, en janvier-avril 2015 [6].

1. PROJECTION THERMIQUE ET ARCHITECTURE (1^{er} ART)

Construire un dépôt grâce à l'empilement des briques élémentaires que sont les particules projetées, est le principe de base de la projection thermique. La projection participe donc, par essence même, de l'architecture, placée en tête des arts : la tête de l'art en quelque sorte. La construction d'un dépôt par projection peut, souvent, sembler tout aussi extraordinaire et source de questions que la maçonnerie à pierres sèches (ou essuytes), autrement dit « La pierre sèche » utilisant ni liant ni mortier. On peut se demander, à juste titre, par quel mystère tout cela peut tenir. On parlera de « soudage à froid » pour un dépôt projeté par cold spray (*N.B. Dans tout l'article, on utilisera cette forme ramassée et anglicisée pour désigner la projection dynamique par gaz froid*) par exemple et on fera référence au génie romain pour le mur d'Hadrien, chef-d'œuvre exemplaire de la pierre sèche [7], si l'on ne veut pas s'embarrasser d'explications, difficiles à trouver d'ailleurs. Pour expliquer ces miracles de construction, il faut se référer au processus d'empilement : des particules projetées dans le cas du cold spray et des pierres sèches dans le cas du mur d'Hadrien. Si pour Hadrien, ce processus relève du savoir-faire, de la tradition et de l'empirisme, pour ce qui est du cold spray, il se trouve (en grande partie) élucidé par la simulation numérique.

Les développements les plus récents en simulation numérique d'empilement appliquée au cold spray, reposent sur la combinaison de la simulation par éléments finis de l'impact des particules et de la modélisation morphologique de leur empilement. Le principe est d'injecter, dans la modélisation morphologique de l'empilement des particules, l'état de déformation de chacune des particules issu du calcul par éléments finis.

L'analyse par éléments finis la plus en pointe s'applique à des particules irrégulières, en 3 dimensions, utilisant le code Abaqus® dans l'exemple de la figure 1 [8] : les simulations les plus classiques ne s'appliquant qu'en 2D et/ou à des particules sphériques.

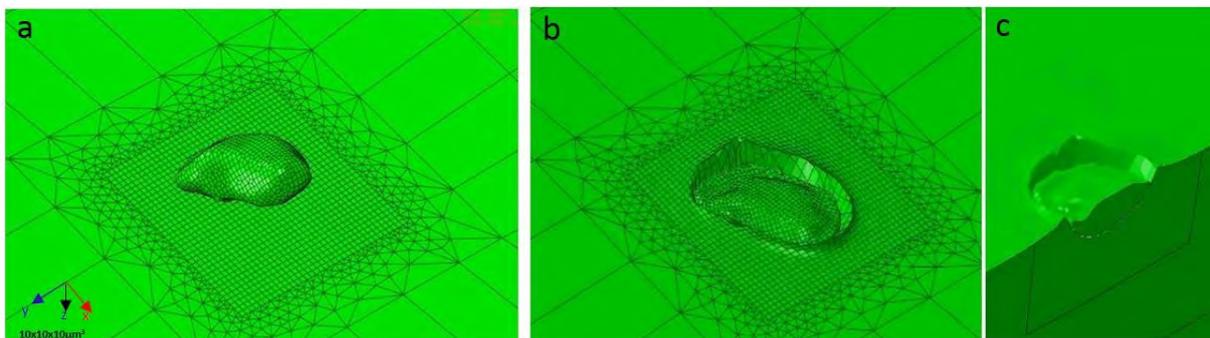


Fig. 1: Simulation 2D par éléments finis du dépôt par cold spray d'une particule irrégulière de Ta sur du cuivre, a) Vue de dessus juste avant impact, b) et c) en fin d'impact ((c) en coupe).

La simulation de l'empilement est ensuite possible. Elle s'effectue de manière itérative, les particules étant déposées l'une après l'autre, en un nombre pouvant être illimité, chacune utilisant les résultats de la simulation par éléments finis exposée ci-dessus, pour y inclure donc des bases physiques. Celles-ci étaient, jusque-là, absentes de modèle morphologiques,

pourant déjà bien évolués et/ou purement statistiques comme ceux de gaz-sur-réseau déjà employés en projection plasma [9]. Cette récente simulation d'empilement utilise les champs de déplacement complets des particules grâce à la méthode de triangulation de Delaunay qui réalise un pavage de l'espace en assignant à chaque point un triangle. Deux approches de la morphologie d'empilement sont possibles : l'une discrète, l'autre vectorielle. Cette simulation d'empilement, en développement à l'heure actuelle, doit aboutir prochainement à la simulation globale d'un dépôt par cold spray [10]. Les résultats actuels se limitent, cependant, à une représentation 2D perfectible mais déjà encourageante (figure 2a). Les bases calculatoires pour l'amélioration de la modélisation ont, cependant, été jetées et les travaux sont en cours dans la perspective de résultats 3D comparables, dans leur présentation, à ceux déjà produits par des modèles phénoménologiques, certes évolués mais dénués de bases physiques solides (figure 2b).

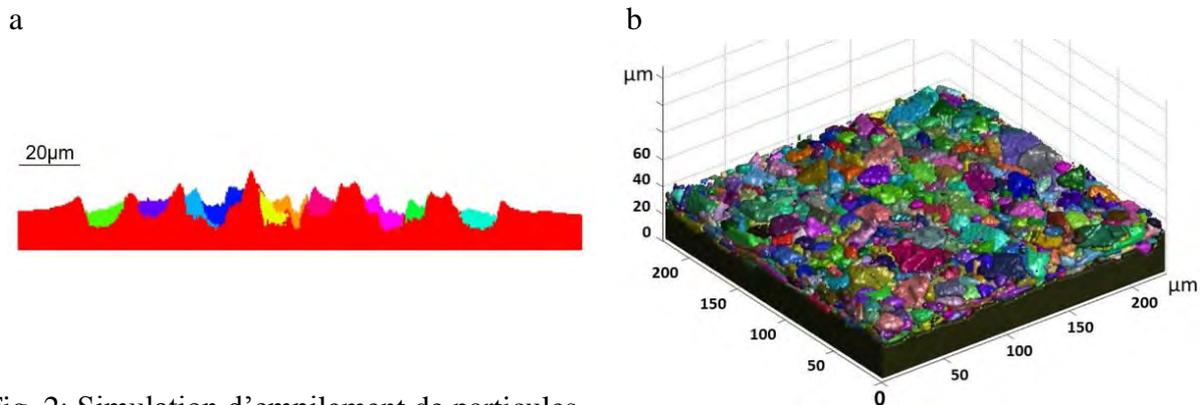


Fig. 2: Simulation d'empilement de particules, utilisant, a) une approche discrète en 2D et b) une approche phénoménologique en 3D.

2. PROJECTION THERMIQUE ET SCULPTURE (2^{ème} ART)

Si autrefois, la connaissance de l'architecture bénéficiait à la sculpture, en la personne d'artistes, qualifiés de totaux, comme Le Bernin, Pisano, Raphaël ou Brunelleschi qui excellaient dans les 2 arts, aujourd'hui, il n'en est pas de même. La projection thermique devrait permettre, cependant, de renouer avec cette tradition, étant donné que la connaissance de la construction des dépôts aide considérablement à la capacité de réalisation de pièces directement construites par projection thermique. La fabrication additive par projection thermique s'en trouve ainsi apparentée à de l'art. Elle le sera d'autant plus que les pièces en question constitueront des œuvres de création.

Après le plasma-formage, développé depuis des lustres pour la production de pièces autoportantes par projection plasma [11], le cold spray commence de poindre le bout de sa buse pour devenir l'un des procédés de fabrication additive d'avenir, dans le sillage, au moins rhétoriquement parlant, de la fabrication additive par laser [12]. Les premiers résultats diffusés par General Electric (figure 3) semblent l'annoncer [13]. Ils montrent le chemin parcouru depuis les travaux pionniers de J. Pattison et al., en 2007 [14], mais aussi tout le chemin restant à effectuer à l'avenir. Aucun résultat de recherche sur les propriétés des matériaux obtenus et/ou sur la capacité à prédire les géométries réalisables en fonction des conditions de projection à ce jour, n'a été, en effet, jusqu'alors publié. Ceux relatifs à la construction du dépôt, décrits au §1 (« Architecture ») constituent, cependant, une bonne base de développement dans le domaine.

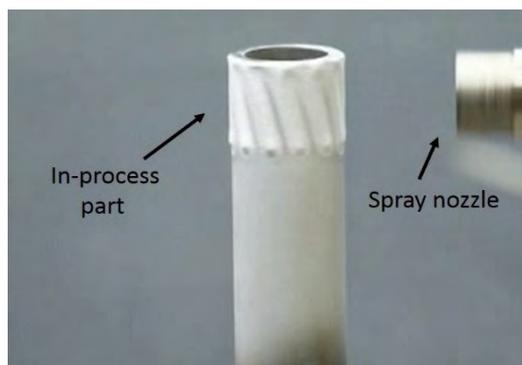


Fig. 3: Fabrication additive, par cold spray, d'un pignon hélicoïdal (diamètre extérieur d'environ 3,5cm), d'après [13].

3. PROJECTION THERMIQUE ET PEINTURE/DESSIN (3^{ème} ART)

L'artiste total, dans l'acception qui en est donnée classiquement et dont d'illustres exemples ont déjà été cités plus haut, ajoute à ses talents d'architecte et de sculpteur, celui de peintre. La projection thermique peut l'y accompagner grâce à certaines applications récentes qui en exploitent sa souplesse d'utilisation. Il en est ainsi du dépôt sur verre pour la réalisation de graphismes comme un vitrailiste pourrait les réaliser par méthode traditionnelle.

La difficulté dans le dépôt sur substrat verre tient, bien sûr, en la fragilité du verre qui traduit sa faible résistance aux chocs mécanique et thermique. La maîtrise des conditions de projection, permet, cependant, de déposer du métal sur du verre courant. Au début de son développement, la projection se cantonnait à des cordons rectilignes et homogènes pour son application à la conduction de courant à la surface de verre : pour cellules photovoltaïques ou vitrages chauffants, notamment [15, 16]. Aujourd'hui, la projection sur verre peut s'apparenter à un travail d'artisan par sa capacité à réaliser des ombrages et des dessins. Le projeteur se pose ainsi en pochoiriste ou vitrailiste, d'autant plus qu'il déposera non pas seulement du métal mais aussi du verre de différentes couleurs. Pour la réalisation d'un vitrail, l'intérêt de la projection thermique, par rapport aux méthodes traditionnelles, est d'éviter l'emploi de baguettes de plomb, de rubans de cuivre ou de résines pour assurer la liaison entre les différentes pièces de verre le constituant.

L'obtention de logos comme celui du Matériaupôle Seine-Amont (www.materiaupole.org) a été possible par exemple, grâce au dépôt par projection plasma d'aluminium sur verre « float » classique (figure 4).

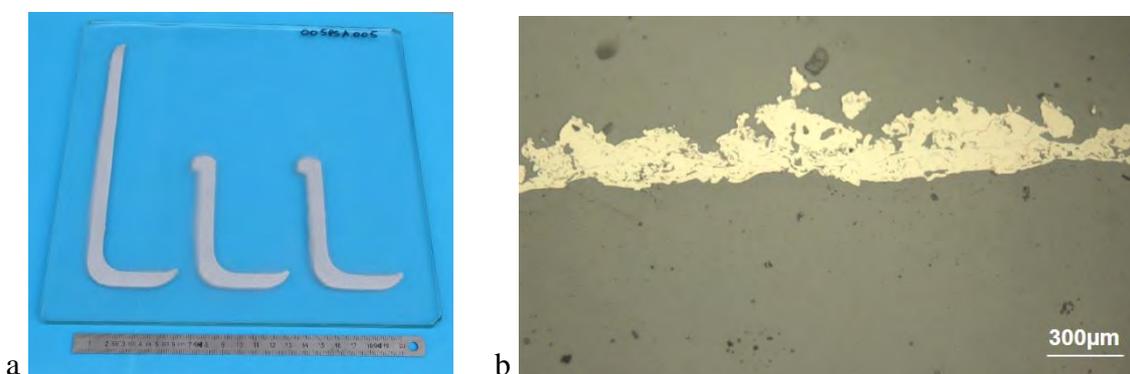


Fig. 4: Dessin par projection plasma d'Al sur verre, a) Logo du Matériaupôle, b) Image optique d'une coupe métallographique du dépôt (couche claire entre le substrat de verre « float » et la résine d'enrobage).

La projection a été effectuée avec masquage, le masque ayant été conçu pour assurer volontairement un estompage des contours du dessin pour en améliorer l'esthétique (figure 4a). L'adhérence, la microstructure et les propriétés du dépôt sont largement satisfaisantes pour l'utilisation envisagée (fonction d'enseigne) (figure 4b).

Le dépôt de verre par projection plasma de verres colorés est en cours de développement. Les études portent sur la détermination de conditions de projection évitant la dépigmentation du verre. On a recours, en particulier, à des gaz plasmagènes évitant la réduction des pigments colorés contenus dans la poudre de projection initiale. On évite ainsi l'emploi d'hydrogène, au profit d'argon et/ou hélium dans le mélange plasmagène employé, selon le type de poudre retenu. Les conditions opératoires sont décrites dans un article en cours de préparation. On peut faire varier la rugosité (et, au deuxième ordre, la couleur ainsi que la translucidité) du dépôt par simple recuit au four après projection (figure 5).

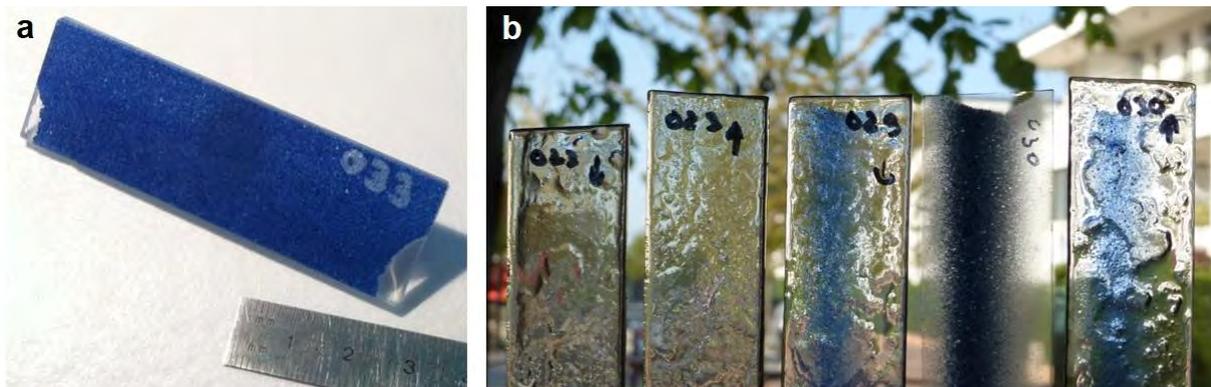


Fig. 5: Dépôt de verre sur verre (de type « float »), a) Bleu brut de projection plasma, b) Orange pâle, jaune, bleu, noir et bleu (respectivement de gauche à droite de la photo) après recuit.

Le dépôt sur verre est concevable aussi dans le domaine de l'art et du design pour la décoration, le marquage et/ou l'emballage. Le cuivrage et la céramisation (alumine) de flacons de parfum ont pu être ainsi réalisés et présentés, sur place, à Tricoat IV-Finishair/Besançon.

4. PROJECTION THERMIQUE, MUSIQUE ET ARTS DE LA SCENE (4^{ème} et 6^{ème} ARTS)

« Qui dit verre dit bois », selon la devise des limonadiers, il est donc normal que le 3^{ème} art, illustré par la projection sur verre, voit les arts qui lui succèdent être illustrés par la projection sur bois. Quand on pratique les arts de la scène (6^{ème} art), on souhaite, en effet, brûler les planches (en bois, bien évidemment). A l'inverse, le projeteur devra éviter de le faire, quand il voudra revêtir du bois, par exemple, pour faire varier l'acoustique d'instruments de musique (4^{ème} art), des bois en l'occurrence, pour explorer de nouvelles sonorités, à l'instar de la guitare « Dobro », immortalisée par Taj Mahal ou Ry Cooder et al. La métallisation ou la céramisation d'un violon ne sont plus considérés par les luthiers comme des actes hérétiques. On évitera, cependant, celle de stradivarius.

La lutherie s'ouvre donc aux techniques de projection, au même titre que l'ébénisterie. Cette dernière devrait y voir un moyen de fonctionnaliser et/ou d'esthétiser le bois. Pour peu que l'on adapte les conditions de projection à sa nature, un bois peut être revêtu de céramique comme de métal. De récents essais ont montré la possibilité de dépôts d'épaisseur maîtrisée, tant continus que discontinus (mouchetage), de cuivre, d'aluminium, et d'alumine, en particulier (figure 6). Les études ont porté sur la projection plasma sur bois aussi divers que l'olivier, le poirier ou l'ébène, sans préparation de surface préalable, de type sablage par

exemple. Le mécanisme d'adhérence (adhésion) du dépôt est celui d'ancrage mécanique. Les particules projetées, à l'état de gouttelettes, pénètrent dans le bois, pour se solidifier en s'y enchâssant et entourant les fibres qui le composent (figure 6b). Les conditions de projection doivent avoir été déterminées telles que l'échauffement dû au dépôt de matière chaude, ne brûle pas le bois de manière dommageable. Deux paramètres sont essentiels : d'une part, le degré d'humidité du bois, d'autant plus faible que le bois est âgé et, d'autre part, la dureté du bois selon qu'il aura crû lentement (bois d'hiver) ou rapidement (bois d'été) [17]. Ces deux paramètres ne sont, d'ailleurs, pas indépendants. Un bois susceptible de désorber beaucoup eau ou d'huile (cas de bois huileux comme l'ébène), pourra nécessiter un prétraitement par chauffage avant dépôt pour faciliter l'adhérence.

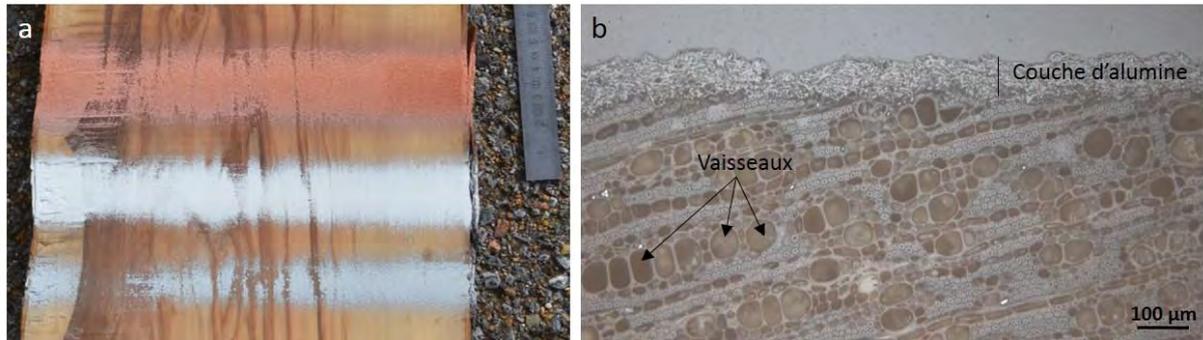


Fig. 6 : Images optiques d'olivier, a) Vue de dessus de cordons de dépôt plasma (de bas en haut) d'aluminium, d'alumine et de cuivre, b) Coupe métallographique du dépôt d'alumine, dans sa partie la plus épaisse, parallèlement au veinage du bois.

La croissance lente donne un bois peu poreux aux fibres très rapprochées donc dur tandis que la croissance rapide multiplie les pores et diminue la dureté du bois. Cette variation de croissance selon les saisons notamment conduit aux veines respectivement sombres et claires du bois (figure 6a). Leur différence de dureté (respectivement 17HV₂₀ environ en veine sombre et largement moins de (car mesure hors échelle) 8HV₂₀ en veine claire, mesurés expérimentalement, en Vickers, à défaut d'avoir pu appliquer la dureté Monnin) conduit à un accrochage différencié et différent des particules projetées à la surface du bois. On trouve en cela un moyen, par projection, de souligner le veinage du bois (figure 6a). Différents effets peuvent être obtenus en fonction de l'épaisseur déposée et la nature du revêtement. Cette esthétisation de surface peut être exploitée en ébénisterie de luxe ou par les artistes travaillant le bois. Outre le veinage, elle intéresse aussi l'ondage de ce même bois, en en modifiant le rendu superficiel. Un bois moyennement dur comme le poirier et ondé pourra bénéficier avec bonheur d'un traitement par projection plasma (figure 7).

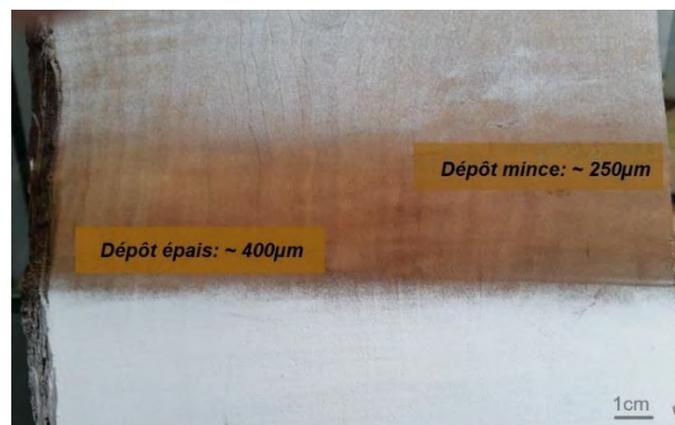


Fig. 7 : Vue de dessus d'une planche de poirier ondé revêtu d'alumine par projection plasma. Dépôts de 250 μm (partie haute de la photo) et de 400 μm (partie basse) d'épaisseur.

L'ondage est un défaut de structure ou contre-fil du bois, rare et dont l'origine est mal établie bien que, probablement, génétique. Il se traduit par une ondulation révélée par effet d'incidence de la lumière par rapport à l'orientation des fibres (figures 7 et 8) : cette dernière, par définition même de l'ondage, n'étant pas constante. Esthétiser l'ondage du bois par projection thermique, revient à en accentuer le relief grâce au revêtement. Ce relief, suivant le profil de l'onde (ondage) a pu être mis en évidence par profilométrie 3D (figure 8).

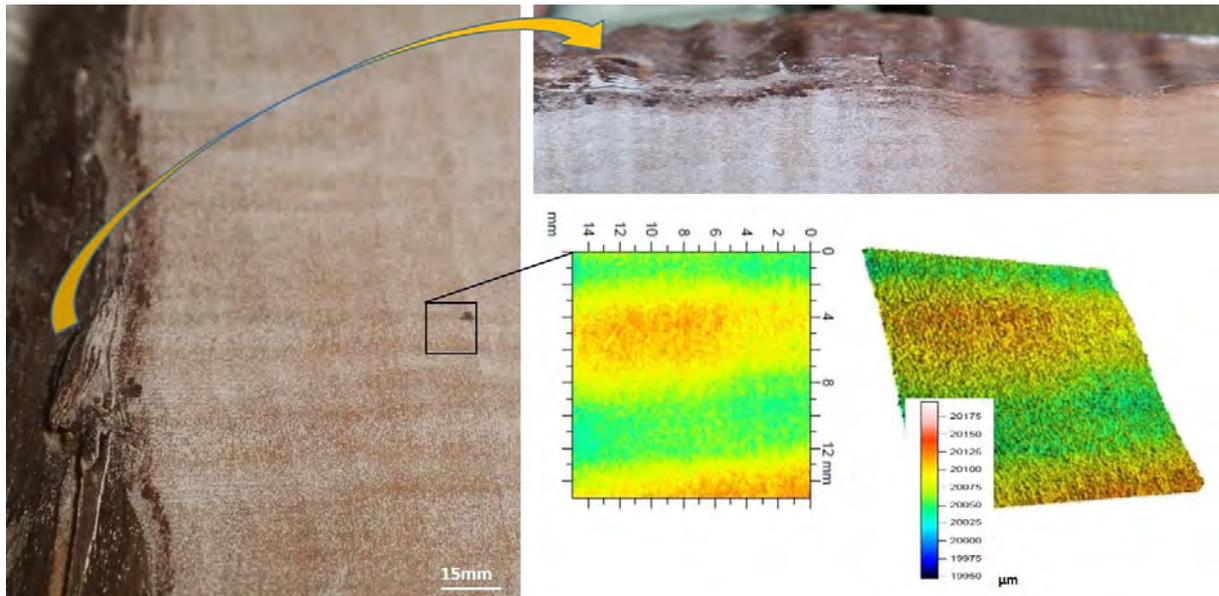


Fig. 8 : Vues optiques (selon 2 orientations) d'une planche de poirier ondé, revêtu d'une mince couche d'alumine projetée par plasma et images (brute et redressée) topographiques 3D superficielles correspondantes.

5. PROJECTION THERMIQUE ET CINEMA (7^{ème} ART)

La poudre de départ, en projection thermique, comme on peut s'en douter, joue donc un rôle majeur et même le premier quand il s'agit de cold spray [18a]. La relation avec le cinéma est donc facile puisque le 7^{ème} art et la poudre ont, aussi, en commun des questions de distribution. Si une reprise (pour ne pas dire « remake ») de « The Artist » (en français dans le texte) venait, d'ailleurs, à être réalisée, nul doute que la poudre en serait la vedette et ce, d'autant plus que le film est muet et que, comme chacun sait, il ne faut jamais faire parler la poudre. On peut même pousser l'analogie plus loin. Le film raconte l'histoire d'une vedette du muet qui refuse d'évoluer et n'accepte pas le cinéma parlant. On pourrait en dire autant des poudres à projeter en cold spray. Jusqu'alors, ou presque, on a utilisé pour le cold spray des poudres de projection thermique classiques : plasma ou « flamme rapide », au mieux dans une granulométrie plus fine. Il est temps, aujourd'hui de penser à évoluer, comme Dujardin/Valentin s'y résout dans le film, en développant des poudres adaptées au procédé : à condition, toutefois, d'en connaître les caractéristiques souhaitables.

5.1. Caractéristiques morphologiques de poudre :

Des développements parmi les plus à la pointe, portent sur l'étude morphologique des particules constituant le lot de poudre de projection. On sait, en effet, que la morphologie régit, pour une grande partie, la déformation de la particule et les mécanismes d'adhésion au

substrat en résultant. Des résultats récents montrent la possibilité d'une classification complète des morphologies de particules constituant le lot de poudre utilisé. Une fois cette classification établie, l'injection de la morphologie dans des modèles de dépôt permet d'accéder à une simulation générale du dépôt (cf. §1).

Un outil puissant pour accéder à une description des particules de la poudre de projection, est la microtomographie X. Plusieurs dizaines de milliers de particules peuvent être visualisées ainsi et leur image numérisée en 3 dimensions. La constitution d'une bibliothèque de particules peut en résulter grâce à l'emploi de procédures algorithmiques comme celles développées dans SMIL « Simple Morphological Image Libraries » [8,10] pour le traitement des images et la séparation des agrégats. La classification au sein de la bibliothèque fait appel à la prise en compte d'un ensemble de paramètres morphologiques quantifiant la forme de tous les objets (particules) : le volume, la surface, le rapport surface/volume, le rayon moyen, le rayon équivalent, la sphéricité, l'imbrication, les moments d'inertie principaux, et les dimensions de boîte englobante. Ces 2 derniers paramètres sont issus du tenseur d'inertie, I , faisant intervenir masse et coordonnées des points,

$$I = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i y_i z_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \quad \text{eq. 1}$$

et des axes principaux d'inertie en résultant. Les axes d'inertie, λ_1 et λ_2 , permettent la représentation des moments d'inertie qui placent chaque objet dans leur espace en fonction de leur forme (figure 9).

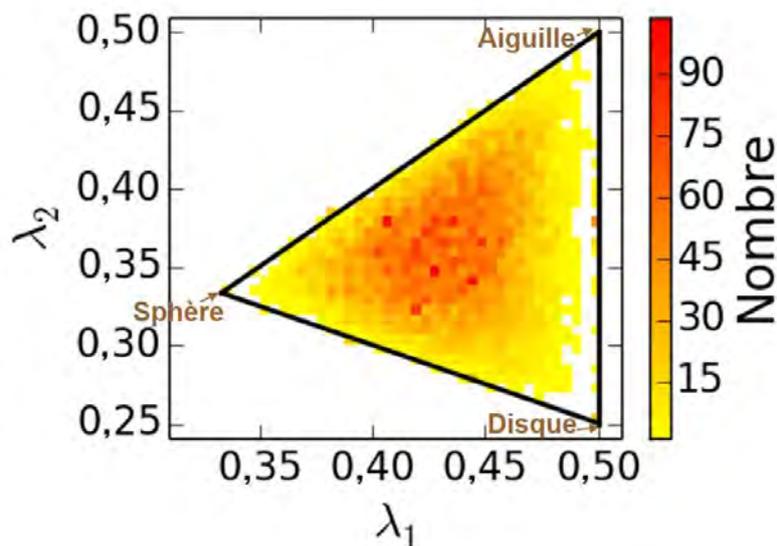


Fig. 9: Forme des objets dans leur bibliothèque selon leurs moments d'inertie principaux (λ_1, λ_2).

Le tri des particules s'effectue, ensuite, par corrélation entre les mesures et analyse des composantes principales. Le partitionnement des données (« Cluster analysis »), par exemple par la méthode dite des K-means conduit, dans une dernière étape, à la classification des particules de poudre. L'exemple d'un lot de poudre de tantale est donné en figure 10.

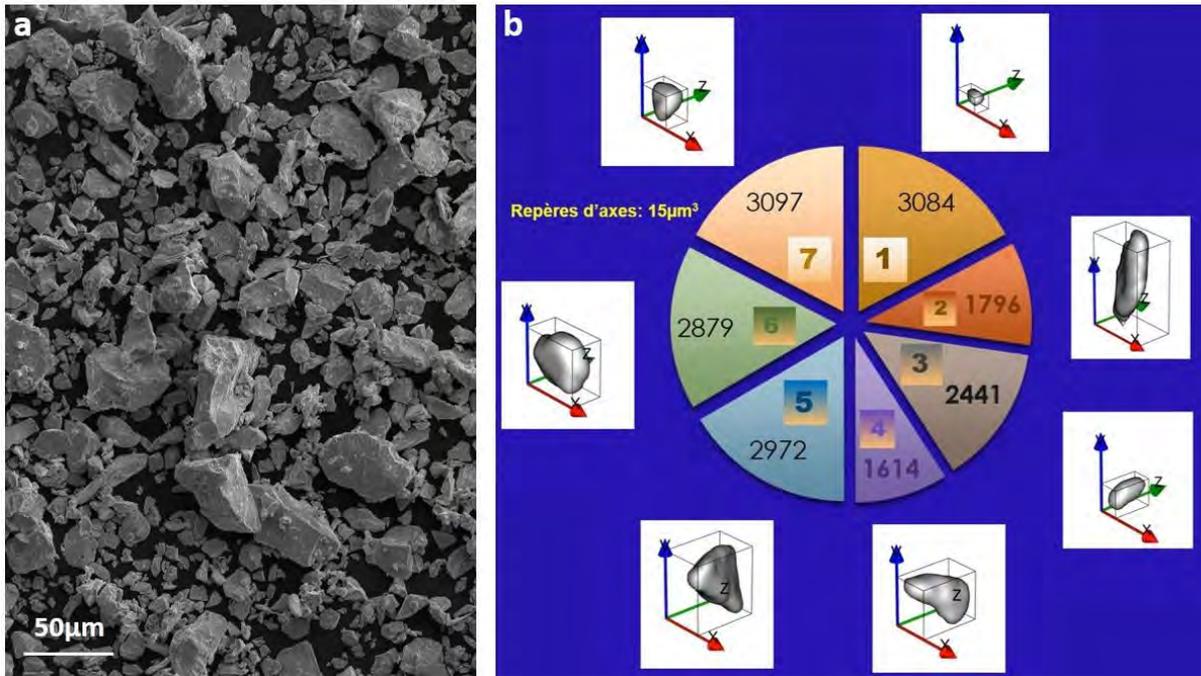


Fig. 10: Classification des particules d'un lot de poudre de tantale, a) Image MEB du lot de poudre, b) Répartition en 7 classes (nombre des particules dans chacun des 7 secteurs et images tomographiques des particules types correspondantes).

Les images tomographiques des particules types de chacune des classes (au nombre de 7 dans l'exemple de la poudre de tantale donné) (figure 10b), peuvent être injectées en entrée de simulation numérique d'un dépôt (cf. §1).

5.2. Caractéristiques métallurgiques de poudre :

En plus de ses caractéristiques morphologiques (cf. §5.1), la poudre doit être connue pour ses caractéristiques métallurgiques. C'est encore en cold spray que cette connaissance importe le plus, vu son influence sur la microstructure du revêtement projeté final. Celle-ci en présente, en effet, une forte hérédité puisque la particule reste à l'état solide (sauf, éventuellement, seulement localement) pendant tout le procédé. La prise en compte de, encore peu répandue aujourd'hui malheureusement, de critères métallurgiques doit donc intervenir dans le choix de la poudre avant projection. Cette question est détaillée, par l'auteur, dans un récent article [18]. On se contentera, ici, de donner une illustration de l'influence de la microstructure de la particule sur sa transformation à l'impact, par cold spray, sur le substrat (figure 11).

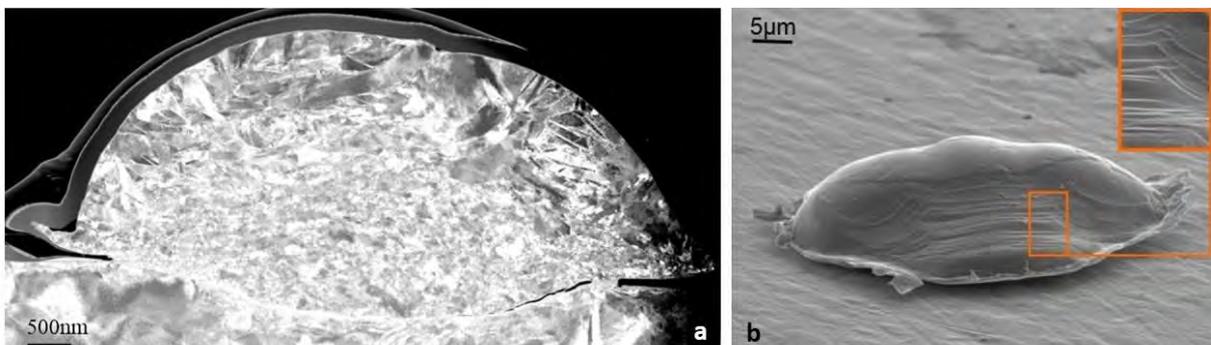


Fig.11 : Images d'une particule de Ti projetée par cold spray et écrasée sur son substrat de TA6V, a) Image MET d'une lame mince en coupe à l'interface, b) Image MEB « Dark Vador ».

La microstructure de la particule peut être soumise aux phénomènes suivants : recristallisation dynamique, maclage, restauration, jet de matière (voire amorphisation pour certains matériaux comme l'aluminium) (figure 11a), et glissement de plans cristallographiques (visibles à la surface de la particule écrasée (« splat »), figure 11b).

6. PROJECTION THERMIQUE, PHOTOGRAPHIE (8^{ème} ART) ET BANDE DESSINEE (9^{ème} ART)

La prise de vues comme celles de la figure 11 que d'aucuns pourraient trouver artistiques, constitue un outil de recherche que la projection thermique a toujours privilégié pour en développer la connaissance. C'est en cela que le 8^{ème} art peut être évoqué. Compte tenu du caractère dynamique des procédés de projection, c'est l'imagerie rapide qui en constitue le socle essentiel. Elle est au service des plus récents progrès des procédés de la famille de la projection. On pourrait en privilégier deux exemples : la projection de suspension [19] dont l'essor ne saurait se démentir et la projection à froid par choc laser dont les premières bases ont été jetées en 2010 [20]. La première permet d'illustrer l'intérêt de l'observation *in situ* par caméra rapide d'un procédé de projection. Ce type d'observation a fortement contribué à la mise au point des procédés, plasma en particulier. En projection de suspension (« Suspension Plasma Spray »), l'évolution de l'injection de la suspension de poudre dans la torche plasma peut ainsi être suivie en continu et optimisée par là même (figure 12).



Fig.12 : Observation par caméra rapide de l'insertion d'une suspension liquide dans un jet plasma, dans le procédé SPS, d'après [19]

Le second exemple, celui de la projection par choc laser (« Cold LAsEr Shock Spray » (CLASS) souligne le rôle de l'ombroscopie pour la visualisation de la projection de particules créées par écaillage de matière quand elle est soumise à un choc laser (figure 13). Le choc laser (par impulsion de quelques ns) provoque ce que l'on peut appeler une atomisation mécanique, d'autant mieux adaptée que le matériau cible initial est un substrat recouvert d'un revêtement projeté : les particules atomisées étant constitués d'écaillés correspondant aux splats du revêtement initial. Ce type de « re-projection », au stade de la recherche encore, permet de produire des dépôts par un procédé s'apparentant, par les vitesses de projection, évaluées par ombroscopie, au cold spray.

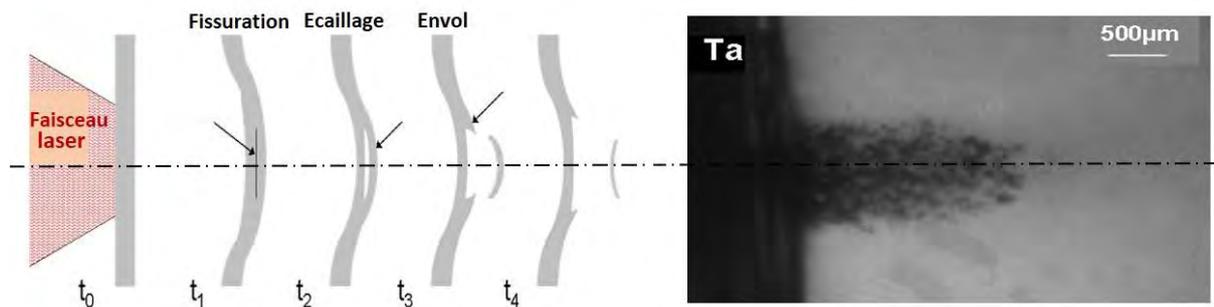


Fig.13 : Observation par ombroscopie de l'envol de particules en projection à froid par choc laser (procédé CLASS).

Il est donc certain que les techniques d'imagerie ont aidé et aident toujours considérablement à l'amélioration des procédés de projection thermique. L'imagerie a toujours été présente en projection thermique, ne serait-ce que pour en exprimer le principe : sur l'exemple de la projection plasma qui s'apparente à la projection « lama », y compris par son nom (figure 14). C'est en cela que la projection rejoint le 9^{ème} art, celui de la bande dessinée.



Fig.14 : Projection lama pour principe de la projection plasma, d'après Hergé, 1949, [21].

7. PROJECTION THERMIQUE ET ARTS DE LA MODE (10^{ème} ART)

La proximité de la projection thermique avec le 10^{ème} art pose plus question car plusieurs disciplines revendiquent le titre de 10^{ème} art. La haute couture et la cuisine tiennent la corde : en France, en particulier, comme cela se comprend. On emploie alors les nobles vocables d'arts de la mode et d'art culinaire. Même s'il aurait été facile d'assimiler la projection thermique à de la cuisine, on préférera considérer, dans cet article, que la projection thermique se rapproche des arts de la mode par la possibilité qu'elle leur offre de revêtir des textiles, parmi lesquels la soie de haute couture. Certains travaux l'ont démontré récemment. Jusqu'alors, la projection sur tissu n'avait été l'objet que de rares travaux, un seul ayant pu être répertorié par les auteurs [22] : et encore ne s'agissait-il pas de soie de haute couture.

La projection thermique a toujours été reconnu comme capable de revêtir des matériaux thermosensibles comme le papier qui comme, on le sait depuis Bradbury et Truffaut (autres références artistiques, cela dit en passant), brûle à 451 degrés Fahrenheit. Jusqu'alors, il fallait recourir à des moyens de refroidissement sévères (cryogéniques par exemple) ou à des procédés de projection à basse température (à l'arc électrique par exemple). Aujourd'hui, cependant, on peut les éviter et maîtriser un procédé très « chaud » comme la projection plasma pour céramiser des matériaux encore plus sensibles : de la soie de haute couture, par exemple (figure 15). Le revêtement est alors vêtement, re-vêtement.

Des dépôts de grande qualité, d'hydroxyapatite (HA), ont pu être obtenus ainsi (sans cryogénie donc), l'adhérence étant assurée par accrochage des particules de céramique sur la fibre de soie, sans cependant, la brûler (figure 15c). Pour donner une certaine souplesse au revêtement céramique, la projection aura pu être appliquée au travers d'un pochoir, de type grillage par exemple pour la réalisation d'une structure en écailles de poisson, articulées entre elles par construction (figures 15a et 15b). L'hydroxyapatite utilisée est du type de celle projetée pour revêtir les prothèses de hanche, par exemple. Sa composition, voisine de celle de l'os permet une rapide reconstruction tissulaire autour de l'implant. Elle pourra donc faire dire au créateur de haute couture, qu'avec une robe ainsi céramisée, il habille d'un exosquelette son mannequin (pourtant déjà souvent squelettique).

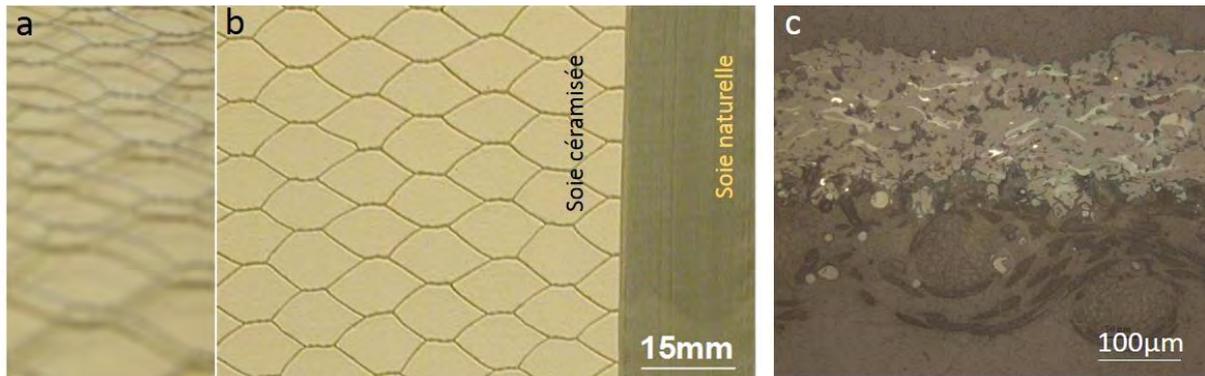


Fig.15: Dépôt d'hydroxyapatite sur soie de haute couture, a) Grille pochoir en perspective, b) Vue de dessus du dépôt, c) Image optique de la couche céramique sur la soie.

On peut donc déposer de la matière portée à haute température sur du matériau qui normalement, dans des conditions d'équilibre, ne le supporterait pas. Cela laisse entrevoir de belles applications pour le revêtement de textiles et tissus. Tout le reste n'est que littérature. (cf. § suivant).

7. PROJECTION THERMIQUE ET LITTÉRATURE (5^{ème} ART)

Où est la littérature en projection thermique ? Pour répondre, on considérera l'acception du pernicious anglicisme « littérature », c'est-à-dire celle de bibliographie ou documentation. L'analyse bibliométrique associée est très instructive en projection thermique. Elle permet d'en définir la carte et le territoire, si l'on veut user d'une référence littéraire. L'analyse la plus récente porte sur le cold spray, présentée par K.A. Khor (NTU/Singapour) au Club Cold Spray en mars 2015. Cette approche originale, par l'examen du nombre des publications s'y rapportant et les domaines couverts (figure 16), permet de confirmer que le cold spray peut être considérée comme la révolution froide (« De koude revolutie » pour rester dans les références littéraires houelbecquiennes, qui ne manquent, d'ailleurs pas en projection thermique : « Les particules élémentaires », « Plateforme »,...) dans la famille des procédés de projection thermique. Un engouement industriel, qui ne se dément pas aujourd'hui, en a résulté. La très forte augmentation du nombre d'articles sur le cold spray, jusqu'en 2003 où il présente un pic, souligne la période mise au point du procédé, tandis que la croissance continue du nombre de citations, jusqu'aux années 2010 où elle se stabilise, concurremment avec une diminution du nombre de publications, indique bien le développement du procédé puis sa diffusion dans l'industrie (figure 16). Le cocardier ne manquera pas de relever que la France se situe dans une position de chef de file dans la production d'articles scientifiques dans le domaine (figure 16a).

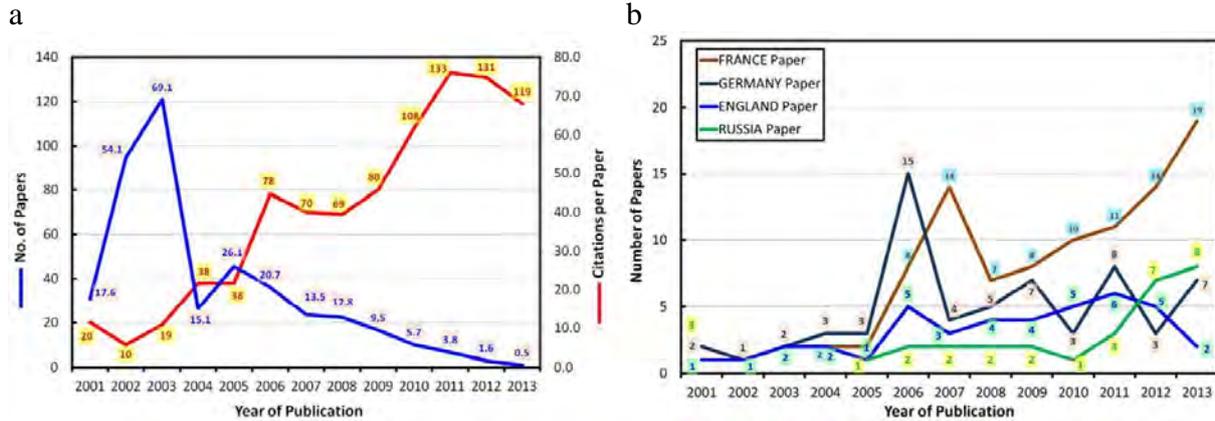


Fig.16: Nombre de publications et nombres de citations par an consacrées au cold spray, d’après K.A. Khor, 2015 [23].

Les thèmes abordés dans les articles traduisent ces mêmes évolutions. Très diversifiés (de la mécanique des fluides aux propriétés des matériaux en passant par la technologie) quand on couvre la période s’étant écoulé depuis la découverte du cold spray (figure 17a), ils se concentrent sur quelques thèmes majeurs, ces dernières années (figure 17b), touchant aux matériaux et propriétés obtenus. Le thème poudre (l’un des volcans centraux sur l’île des thèmes, en figure 17b) comme cet article a essayé de l’illustrer (au travers des 1^{er} et 7^{ème} arts) s’y détache pour des raisons tant techniques qu’économiques.

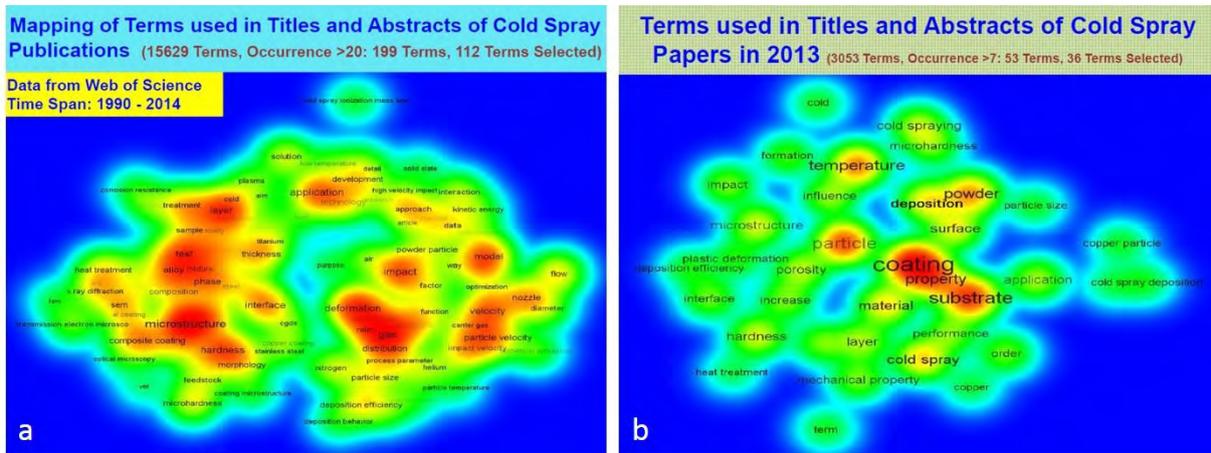


Fig.17: Cartographie des thèmes des articles publiés dans le domaine du cold spray, a) sur la période 1990-2014, b) en 2013. Couleurs de plus en plus chaudes avec le nombre croissant des publications, d’après K.A. Khor, 2015, [23].

CONCLUSION

La projection thermique entre en résonance avec tous les arts comme les exemples présentés dans cet article tendent à le montrer. Cette universalité, caractéristique première de l’art, souligne, s’il en était besoin, le caractère pluridisciplinaire des études s’y rapportant. Il serait tentant (et un peu facile) de dire que la projection thermique est un art, en elle-même, et pourrait très bien prétendre à être choisie comme 11^{ème} art dans la liste non exhaustive les récapitulants. Cependant, même si la projection thermique n’entre pas dans le panthéon des arts, il est certain que les matériaux de sa production seront toujours loin d’être distingués par

l'Académie des Laid-Arts de Plouzac (Dordogne) qui décerne son prix d'anesthétique toutes les années impaires.

REMERCIEMENTS

Les auteurs souhaitent remercier chaleureusement, pour leur soutien financier et techniques les partenaires industriels suivants : METALOR/Courville, CEA/Le-Ripault, Renault, 2PS/Montbazens, et Effets de Verre/ Marly-le-Roi.

Merci mille fois aussi pour leur aide, aux personnes suivantes : D. Jeulin, V. Guipont, M. Faessel, F. N'Guyen, D. Giraud, L.L. Descurninges , E. Darque-Ceretti et F.Georgi, tous de MINES ParisTech, L. Prenel de l'EnsAD Paris, ainsi que A. Bousquet et J.F. Bassereau du Matériau-pôle/Vitry-sur-Seine.

REFERENCES

1. G.W.F. HEGEL, « Esthétique ou philosophie de l'art », Hotho ed., (1832).
2. SAINT JEAN, « L'Apocalypse », Joseph Forêt ed., (1959).
3. S. SIEGMANN, « 100 years of thermal spray :About the inventor Max Ulrich Schoop », **Surface and Coatings Technology** 220(2013)3-13.
4. A. PAPYRIN et al., « Cold Spray Technology », Elsevier Pub., ISBN: 978-0-08-045155-8, (2006).
5. L. ESPIE,, « Quelques aspects de la science des surfaces appliquée aux objets d'art », **Revue de Métallurgie** N°9(2001)750.
6. « Exposition, E=mc215 », <http://www.arts-et-metiers.net/musee/emc215-dialogues-entre-sciences-et-art-0>, 27janvier au 19 avril, (2015).
7. C. O'NEILL, « Découverte du système britannique de formation et d'évaluation des techniques de construction en pierres sèches », Compte rendu, ABPS, Mai(2007).
8. F. DELLORO, M. FAESSEL, D. JEULIN, E. MEILLOT, L. BIANCHI, "A Morphological Approach to the Modeling of the Cold Spray Process", Proc. of the Int. Thermal Spray Conf. and Exposition (ITSC '14)", Barcelona, Spain, 21-23 May, 2014, J. Jerzembeck et al. eds. , DVS Media GmbH, Düsseldorf, Germany, ISBN 978-3-87155-574-9, (2014) 221-225.
9. E. COCHELIN, F. BORIT, G. FROT, M. JEANDIN, L. DECKER, D. JEULIN, B. AL TAWHEEL, V. MICHAUD and P. NOËL, "Oxidation and Particle Deposition Modeling in Plasma Spraying of Ti-6Al-4V/SiC Fiber Composites" , **Journal of Thermal Spray Technology** 8(1999)117.
10. F. DELLORO, « Approche combinée morphologique et par éléments finis pour une modélisation globale en 3D du dépôt par projection dynamique par gaz froid (« cold spray »), Thèse de doctorat, MINES ParisTech, à soutenir, Juin(2015).
11. A. GEIBEL, L. FROYEN, L. DELAEY, K.U. LEUVEN, « Plasma spray forming : An alternate route for manufacturing free-standing components », **Journal of Thermal Spray Technology** 5(1996)419.
12. R. WICKER, « Introduction to the inaugural issue », **Additive Manufacturing**, 1(2014)1.
13. T. HALTERMAN, "General electric developing cold spray 3D painting technology", Available via <http://www.3dprinterworld.com/article/general-electric-developing-cold-spray-3d-painting-technology>. Accessed 4 Sept. (2014)
14. J. PATTISON, J. CELOTTO, R. MORGAN et al, « Cold gas dynamic manufacturing : A non thermal approach to freedom fabrication », **Int. J. Machine Tools Manufacture**, 47(2007)627-634.
15. J. VILLAFUERTE, « Cold Spray : A Solution for Architectural Glass », **Welding Journal** 87(2008)40.
16. J. VILLAFUERTE, « Cold spray for additive manufacturing », Proc. of the Cold Spray Club meeting, 13 March, (2015), www.mat.ensmp.fr/clubcoldspray , (2015)4.
17. J.Y. CHARCOSSET, « L'arbre, une fabrique de bois massif », **Le BOUVET** n°157(2012)15.
18. M. JEANDIN, G. ROLLAND, L.L. DESCURNINGES, M.H. BERGER, "Which Powders for Cold Spray?", **Surface Engineering** 30(2014)291-298.
19. A. RAVAUD, « Réalisation et étude de dépôts composites multi-échelle élaborés par projection plasma pour applications tribologiques à hautes températures », Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 4 décembre(2014).
20. M. JEANDIN, "A Socratic Approach to Surface Modification: the Example of Thermal Spray", **Plenary** talk, Proc. of the 24th Int. Conf. on Surface Modification Technologies (SMT 24), 7-9 Sept. 2010, Dresden, Germany, E. Beyer et al. eds., Valardocs, ISBN 978-81-910571-2-6, (2011)3-20.
21. HERGE, « Tintin et le Temple du Soleil », Casterman, (1949).
22. K.V. NIESSEN and D. GADOW, "Thermally-sprayed ceramic coatings on flexible woven fabrics", Proc. of the "3rd Int. Thermal Spray Conf. (ITSC 2002) ", Essen, Germany, 4-6 March, 2002, E. Lugscheider et al. eds., ASM-Int., Materials Park, OH, U.S.A., (2002)b044.



23. K.A. KHOR, « A Bibliometrics Study on Global Cold Spray Research Publications », Proc. of the Cold Spray Club meeting, 13 March, (2015), www.mat.ensmp.fr/clubcoldspray , (2015)1.



TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94

Conférence n° 21

L'électrolyse au tampon appliquée au domaine aéronautique

Nicolas HURAUULT* & Serge LALLENEC**

*Société Dalic, Vitré (35)

**SNECMA, Groupe Safran, Villaroche (77)

Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté

Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair

Michel RUIMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

L'ELECTROLYSE AU « TAMPON » APPLIQUEE AUX PIECES AERONAUTIQUES

Serge LALLENEC - FINISHAIR®
Auditeur Qualité Procédés Spéciaux
Nicolas HURAUULT – DALIC S.A.
Directeur Commercial
TRICOAT 4 – FINISHAIR®
Besançon les 06 et 07 Mai 2015

1. INTRODUCTION

1.1 UN PEU D'HISTOIRE.

Au milieu du XIX^{ème} siècle, de vieux grimoires faisaient état des premières applications de l'électrolyse. L'artisanat de l'orfèvrerie a été le précurseur pour traiter de nombreuses pièces revêtues de revêtements électrolytiques d'or et d'argent.

Lorsque des pièces présentaient des manques localisés, les artisans de l'époque eurent l'idée d'envelopper une anode d'argent ou d'or avec un tissu absorbant imbibé de leur électrolyte. A l'aide d'un générateur à courant continu conventionnel, ils déplacèrent l'outil ainsi constitué, le plus régulièrement possible sur les zones à retoucher.

A cette époque, il s'agissait plus d'un artifice dit de « camoufflage » qui permettait d'obtenir essentiellement des colorations métalliques, plutôt que d'obtenir des revêtements électrolytiques à part entière.

Les densités de courant (**d.d.c.**) appliquées étaient du même ordre que celles appliquées aux électrolytes conventionnels soit de **0.2 à 1 A/dm²**.

Ces conditions rudimentaires de l'électrolyse au tampon, ne permettaient pas une exploitation industrielle. La véritable électrolyse au tampon restait donc à créer.

Au cours de l'année **1937**, **Charles DALLOZ** ingénieur mécanicien et **GEORGES ICXI** Ingénieur chimiste Belge, cofondateur de la société **DALIC**, établirent les bases de cette électrolyse au « tampon » ouvrant la voie aux innombrables applications industrielles que nous connaissons aujourd'hui.

Ils étudièrent et créèrent :

- 1 **Le dispositif « anodique » ou « tampon »**, apte à faire passer dans un temps minimal des densités de courant importantes comprises entre **50 à 200 A/dm²**.

Ce dispositif répond aux exigences suivantes :

- Etre maniable et léger,
- Etre isolant électriquement pour les opérateurs,
- Etre simple d'utilisation et facilement interchangeable,
- Etre résistant chimiquement et neutre vis-à-vis de tous les électrolytes (dégraissages, attaques électrochimiques, dépassivations, pré-revêtements et revêtements),
- Evacuer rapidement les calories générées au cours de l'électrolyse (effet **Joule**)
- Permettre la circulation de l'électrolyte en continu.

- 2 **Les solutions électrolytiques brevetées®**, sont toutes conçues pour admettre les fortes densités de courants anodiques. Les concentrations en sels métalliques des électrolytes peuvent aller jusqu'à **600 g/l.**, ce qui nécessitent des formulations complexes et l'utilisation de produits chimiques très purs y compris pour le solvant qu'est l'eau.

Ces solutions permettent d'obtenir des revêtements électrolytiques de quelques microns à plusieurs millimètres d'épaisseur très rapidement (pratiquement à l'identique de ce que l'on peut obtenir en dépôts plasma) sur des pièces dont la surface peut varier de quelques mm² à plusieurs m², sans immersion pénalisante et sans épargne compliquée.

Grâce à ces solutions, la souplesse d'emploi est inégalée. Les interventions « **IN SITU** » (avec matériels portatifs), sont très aisées, autorisant des revêtements dans des temps courts et surtout pour une majorité sans démontage des machines.

Le procédé d'électrolyse au tampon permet aussi de réaliser des anodisations localisées types O.A.S., O.A.C. et O.A.D. et des retouches sur anodisations existantes.

- 3 **Les générateurs de courant**, ont la particularité de posséder un compteur d'Ampère-heure indispensable à l'obtention des épaisseurs précalculées.
- 4 **Les pompes péristaltiques** : Permettent d'alimenter le dispositif anodique en électrolyte en toute inertie chimique.

2 PRINCIPES DE L'ELECTROLYSE AU TAMPON :

L'électrolyse au tampon est un procédé **SELECTIF D'ELECTROLYSE SANS IMMERSION** dont le principe est le suivant :

Le **dispositif « anodique » ou « tampon »**, relié au pôle positif du générateur à courant continu, est recouvert d'un tissu absorbant appelé « bonnette ». Celle-ci est imbibée régulièrement d'une solution électrolytique spécifique fortement chargée en sels métalliques. Pour obtenir le revêtement, le dispositif anodique est déplacé le plus régulièrement possible sur la zone à revêtir de la pièce.

Sous l'action du **courant électrique continu** généré par le générateur, le métal dissout contenu dans la solution électrolytique, s'ionise (formation d'anions (exemple Ni^{2+}). Le transport de ces anions ainsi constitués, se fait par le passage du courant électrique mis en jeu dans le circuit. Les anions métalliques se déchargent à la cathode (la pièce) sous la forme de Ni^0 le métal constituant le revêtement.

2.1 POSSIBILITES DE REVETEMENTS

LES METAUX COMMUNS :

A quelques rares exceptions près, les mêmes métaux qu'en bain sont déposables par électrolyse au tampon. Une particularité tout de même sur l'électrolyte de chrome, ou on note les spécificités suivantes :

- Chrome sous la valence chimique 3 (chrome trivalent),
- Structure lamellaire alors que le chrome hexavalent est de structure colonnaire,
- Dureté variable dépendant des paramètres appliqués, qui peut atteindre la dureté du chrome hexavalent,
- Epaisseurs limitées à **50 microns** maximum, contrairement au chrome hexavalent qui peut atteindre au maximum **400 microns**.

LES METAUX PRECIEUX :

Les mêmes métaux précieux sont déposables en électrolyse au tampon qu'en bains électrolytiques conventionnels.

LES REVETEMENTS BINAIRES :

L'écart se creuse entre l'électrolyse conventionnelle et l'électrolyse au tampon. A part le Nickel - Cobalt, le Zinc - Nickel, l'Etain - Zinc, le Cuivre - Zinc et le Cuivre - Etain qui restent communs aux deux procédés, des revêtements binaires comme le Nickel - Tungstène, le Cobalt - Tungstène, le Cadmium - Etain et des revêtements binaire de métaux précieux (Or - Rhénium, Argent - Palladium,...) demeurent l'exclusivité de l'électrolyse au tampon.

LES REVETEMENTS TERNAIRES :

C'est le champ d'exclusivité du procédé d'électrolyse au tampon. Des revêtements d'Etain - Plomb - Nickel, de Nickel - Etain - Zinc à notre connaissance n'existent pas en électrolyse conventionnelle car les espèces mises en jeu, compte - tenu de la technologie des bains conventionnels ne permettent pas de réaliser industriellement cette prouesse.

LES REVETEMENTS QUATERNAIRES :

Des revêtements quaternaires (4 métaux différents) sont déposables par électrolyse au tampon, mais restent une niche parmi la panoplie des traitements existants. Des formulations stables comme le Nickel - Etain - Plomb - Cadmium, le Nickel - Cobalt - Plomb - Etain, permettent d'obtenir des revêtements homogènes, répondant à plusieurs caractéristiques simultanées.

TABLEAU RECAPITULATIF DES PRINCIPAUX REVETEMENTS DEPOSABLES ET LEURS DOMAINES D'APPLICATIONS :

TABLEAU N°1

NOMS DES REVETEMENTS *	DOMAINES D'APPLICATION									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cadmium	X									
Chrome				X						
Cobalt				X						
Cuivre			X		X	X	X	X	X	X
Etain	X	X		X	X	X				X
Fer					X					
Nickel	X	X	X	X	X	X			X	
Plomb	X								X	
Zinc	X								X	
Argent	X	X	X	X	X	X		X	X	X
Or	X			X	X					X
Indium	X			X	X	X	X			
Palladium	X								X	
Rhodium	X			X	X					X
Platine	X			X	X					X
Cuivre - Zinc										X
Nickel - Cobalt	X	X	X	X		X				
Nickel - Zinc	X		X							
Nickel - Etain	X		X	X	X					
Cadmium -Etain	X	X		X						
Indium -Etain	X	X		X				X		
Nickel -Tungstène	X		X	X						
Nickel -Etain -Plomb	X	X		X				X		
Nickel - Etain -Plomb - Cadmium	X	X		X						
Cobalt - Tungstène				X						

* : Liste de revêtements au tampon non exhaustive.

LEGENDE :

- A:** Anti-corrosion
- B:** Corrosion de contact, fretting-corrosion,
- C:** Remises en cotes
- D:** Frottement – anti-usure,
- E:** Conductibilité électrique,
- F:** Rebouchage de trous ou de rayures,
- G:** Applications métallurgiques,
- H:** Amélioration de l'état de surface,
- I :** Préparation avant soudage ou brasage,
- J:** Décoration



3 DESCRIPTION DU MATERIEL, DES SOLUTIONS D'ELECTROLYSE

3.1 LES GENERATEURS DE COURANT

Ces générateurs ont la fonction de transformer un courant alternatif du réseau (220 V monophasé ou 380 V triphasé – de 50 à 60 Hz), en courant continu régulé compris entre 0 à 150 V.

*Leur puissance d'intensité varie de quelques **Ampères** à plusieurs **centaines d'Ampères** (jusqu'à 1.000 Ampères pour les unités les plus puissantes) qui dépend des besoins propres liés à chaque utilisation.*

Ces générateurs contrôlent les tensions, les intensités délivrées aux bornes des électrodes, soit par variateurs rotatifs motorisés ou soit par régulateurs électroniques.

Ces générateurs sont tous munis d'un compteur Ampères – heure programmable permettant l'arrêt automatique de l'électrolyse, lorsque l'épaisseur est obtenue.

Ces générateurs disposent aussi d'un inverseur de polarités, indispensable pour réaliser les opérations de dégraissages, de décapages et de dépassivations en polarités inverses.

Nous retrouvons les traditionnels Ampèremètres et Voltmètres sous formes analogiques ou numériques incluant une double échelle de lecture lorsque des tensions et des intensités faibles sont requises.

Ces générateurs disposent tous d'une interface connectable à un ordinateur de type PC (MAC sur demande spéciale) pour suivi fabrication ou pour automatiser le traitement des pièces.

3.2 ROLES DES DIFFERENTS ELEMENTS D'UN DISPOSITIF ANODIQUE

LE PORTE - TAMPON

Le « porte – tampon » a pour fonction de maintenir l'anode le plus solidement possible et d'assurer aux opérateurs une préhension sécurisée.

Son rôle est aussi d'alimenter en courant électrique l'anode en garantissant en toute circonstance la continuité électrique et pour certaines applications (revêtements de fortes épaisseurs et anodisations), l'eau de refroidissement et l'alimentation continue en électrolyte. Nous recommandons d'utiliser des portes tampons en alliages inoxydables compatibles avec une majorité d'électrolyte. Pour certains électrolytes, des alliages de titane ou de titane platiné peuvent être utilisés.

L'ANODE

*C'est le tampon proprement dit, elle est réalisée majoritairement dans un matériau conducteur de type graphite car facile à usiner et peu coûteux. Pour le traitement de pièces à fortes cadences, on optionnera pour des matériaux métalliques inertes chimiquement non solubles comme le titane, le titane platiné, ou les aciers inoxydables haut de gamme. La géométrie de ces anodes reproduira obligatoirement la géométrie des pièces à traiter. L'anode a **2 fonctions** essentielles :*

FONCTION 1 :

***Faire circuler l'électrolyte** vers la bonnette et établir le contact électrique avec la zone de la pièce à traiter.*

FONCTION 2 :

***EVACUER** les calories générées lors de l'électrolyse (**effet Joule**) le plus rapidement possible, afin de maintenir l'électrolyte dans la fourchette de température nominale de travail préconisée par la fiche technique. Le refroidissement de l'anode se fera à l'aide d'une pompe péristaltique à débit variable.*

***ETRE DE FORME ADAPTEE** à la surface de la pièce à traiter. Attention dans tous les cas à maintenir un rapport de surface, en général établi entre 30 à 50 % maxi de la surface à traiter*

IMPORTANT :

La Structure du graphite étant par nature poreuse, l'étanchéité de la chambre de refroidissement sera assurée par la pose d'un vernis d'étanchéité.

Le filetage de l'anode devra lui aussi être étanché en interposant un joint d'étanchéité résistant aux produits chimiques des électrolytes. On recommande en général d'utiliser des joints en Viton ou en P.T.F.E.

SCHEMA D'UNE ANODE TYPE

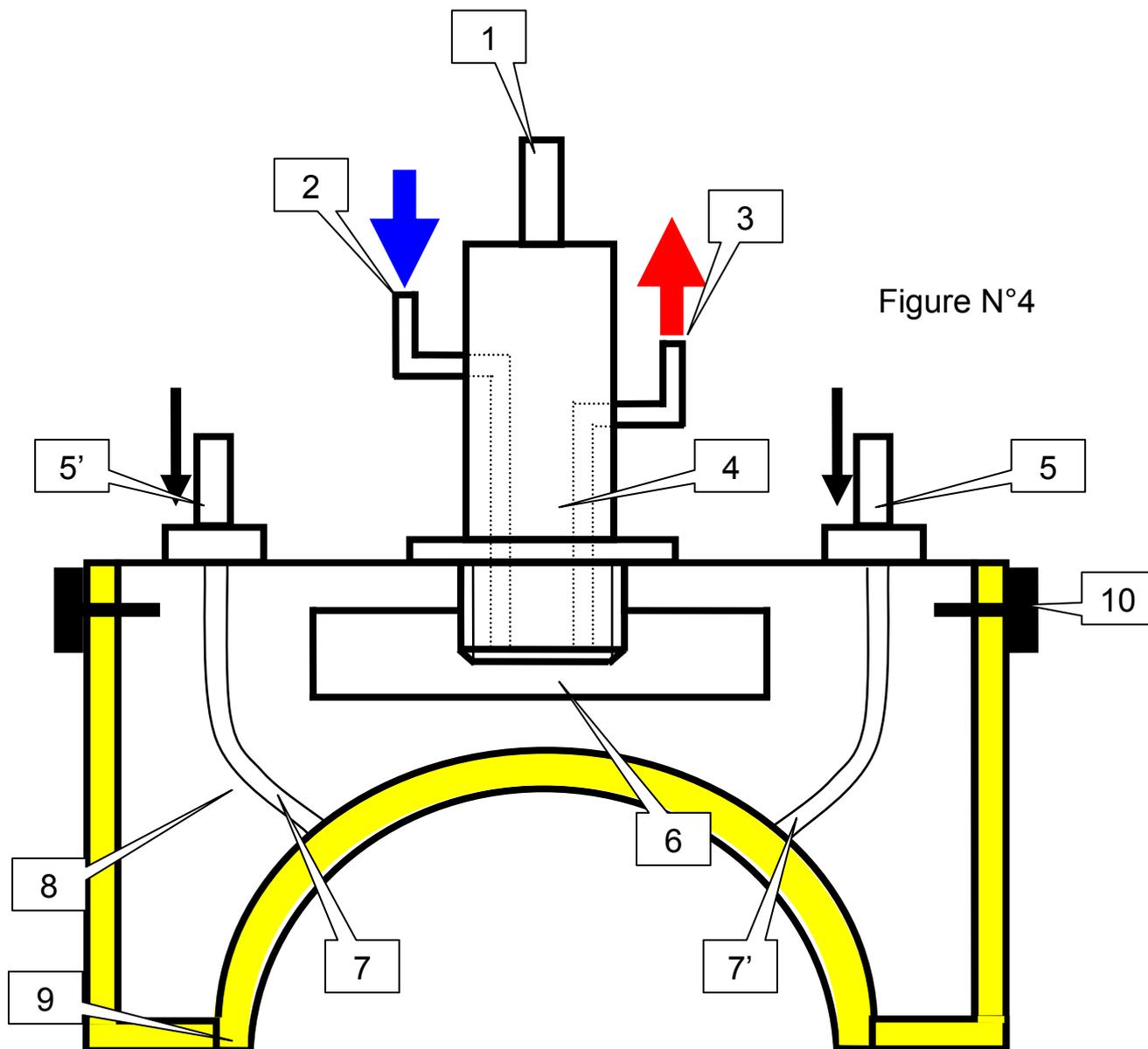


Figure N°4

- 1 *Plot de connexion électrique*
- 2 *Arrivée d'eau dans la chambre de refroidissement*
- 3 *Retour eau chaude de la chambre de refroidissement*
- 4 *Porte tampon*
- 5-5' *Arrivées de l'électrolyte*
- 6 *Chambre étanche de refroidissement de l'anode*
- 7-7' *Alésages d'alimentation en électrolyte de l'anode*
- 8 *Anode en graphite*
- 9 *Bonnette en tissu absorbant*
- 10 *Fixations de la bonnette*

FORMES ET DIMENSIONS DES ANODES

La surface active de l'anode doit obéir à des règles précises. Une anode trop petite, même bien alimentée en électrolyte, occasionnera un risque de séchage localisé sur la pièce entraînant une passivation locale avec un défaut d'adhérence du revêtement et des tensions internes.

A l'inverse, si la surface active de l'anode est trop grande par rapport à la surface à revêtir, elle freinera le dégazage naturel du revêtement amenant contraintes et fragilisation des substrats réputés sensibles comme les aciers à hautes caractéristiques mécaniques de rupture.

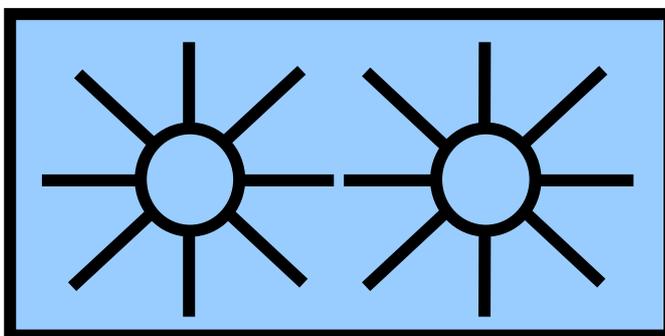
Concernant les électrolytes de préparations de surface, de sous-couches, d'anodisations, de polissages électrolytiques, le choix dimensionnel est plus large. Nous devons cependant éviter d'utiliser des anodes trop grandes par rapport à la surface à traiter (problèmes d'évacuation des calories générées pour les électrolytes travaillant à très fortes densités de courant).

La forme de l'anode est **TRES IMPORTANTE**. L'usinage de celles-ci doit être réalisé à l'aide de machines outils classiques (tours, fraiseuses, perceuses,), munies d'un système d'aspiration efficace car le graphite génère de nombreuses micros particules très volatiles.

A noter que tous les angles vifs devront être IMPERATIVEMENT supprimés en réalisant au choix soit des chanfreins ou soit des arrondis.

Nous notons aussi qu'une bonne irrigation de l'anode en électrolyte est indispensable pour obtenir un revêtement de qualité répondant aux exigences. Cette irrigation se fera toujours en passant dans l'anode et au travers de la bonnette. L'électrolyte sera amené à cette anode par des tuyaux et raccords étanches.

Des canaux d'irrigations en forme de **PATTES D'ARAIGNEES** sur la zone active de l'anode améliorent considérablement la répartition de l'électrolyte, ce qui diminue d'autant l'échauffement et augmente la vitesse de déposition.



EXEMPLE DE PATTES D'ARAIGNEES D'IRRIGATION DE L'ELECTROLYTE

LA BONNETTE

La bonnette est la pièce de tissu obligatoire imprégnée d'électrolyte qui recouvre l'anode. Les tissus auront les caractéristiques suivantes :

- Etre poreux,
- Etre spongieux,
- Laisser passer sans freiner l'électrolyte,
- Maintenir une certaine réserve d'électrolyte dans sa masse,
- Etre isolant électriquement (absence de court-circuit),
- Etre inerte chimiquement vis-à-vis des différents électrolytes utilisés,
- Déformable pour calquer au plus près la macrogéométrie des pièces,
- Maintenir un champ électrique uniforme, gage d'un revêtement le plus régulier possible.
- Etre un filtre aux particules de graphite qui se détache de l'anode, et des particules métalliques en suspension dans l'électrolyte.

NOTA :

L'évolution technologique des tissus contribue à mettre sur le marché des nouvelles générations de bonnettes, plus endurantes à l'abrasion et à l'usure que les anciennes (cas des fortes épaisseurs et de revêtements durs générant des nodules agressifs).

Ces bonnettes « nouvelles générations » sont apparentées à des « **scotchs brite** » d'épaisseurs, de couleurs et de natures variées. Elles sont utilisées préférentiellement avec des anodes

métalliques à usages intensifs. Ces bonnettes permettent sans remplacement, d'obtenir en une seule passe, de grandes épaisseurs de revêtements à grain fin.

LE FEUTRE EN CARBONE

Il s'interpose entre la surface active de l'anode et la bonnette et a des épaisseurs variables. Il augmente la réserve en électrolyte sans que sa circulation en soit perturbée.

La conductibilité électrique de l'ensemble n'est pas modifiée.

L'interposition de ce feutre permet :

- De suivre au plus près la géométrie des pièces,
- D'accroître la régularité du revêtement,
- D'augmenter la réserve en électrolyte,
- D'augmenter la filtration de l'électrolyte pour retenir les particules de graphites et métalliques,
- De protéger la pièce des courts - circuits.

3.3 **LES ELECTROLYTES.**

En électrolyse au tampon, l'obtention de revêtements techniques performants, nécessite d'utiliser des électrolytes adaptés aux fortes densités de courant appliquées.

Ces électrolytes ont des compositions très différentes de celles utilisées en électrolyse traditionnelle.

Les revêtements au tampon, en fonction des cahiers des charges, doivent répondre aux critères suivants :

- **Une adhérence parfaite sur la grande majorité de substrats,**
- **Une bonne ductilité,**
- **Une porosité la plus faible possible voire nulle,**
- **Un risque de fragilisation par adsorption d'hydrogène minimal sur les aciers à hautes caractéristiques mécaniques dès 950 MPa. De par notre expérience aéronautique, le dégazage reste fortement recommandé sur ces matériaux,**
- **Une très faible tension interne des revêtements.**

Les rendements cathodiques de ces électrolytes devront être constants dans une large plage de températures et de densités de courant.

Les électrolytes travaillent par épuisement, impliquant des concentrations en métal dissout importantes (plusieurs centaines de grammes par litre).

3.4 **LES ACCESSOIRES**

VIREUR POSITIONNEUR

Il s'agit d'un matériel qui permet la rotation régulière à vitesse constante des pièces. Celles-ci sont prises soit par le diamètre intérieur ou soit par le diamètre extérieur dans un mandrin à mors réversibles.

Ce matériel permet la mise en rotation de pièces pouvant aller jusqu'à **100 Kg**.

Dans le cas de pièces beaucoup plus lourdes, ou de grandes dimensions, nous utiliserons des machines outils conventionnelles comme une tour ou une fraiseuse au dimensionnel adapté.

L'utilisation d'autres machines outils est possible, telles que des brocheuses ou des rectifieuses, etc.....

PORTE ANODES ROTATIFS

Ces accessoires sont utilisés dans le cas où la géométrie des pièces ne permet pas leur mise en rotation (exemple bâti de machine outil).

La solution consistera alors à mettre en rotation l'anode.

Ce dispositif est composé de :

- Un moteur d'entraînement à vitesse variable et régulée,
- Un flexible de section plus ou moins importante,
- Une tête interchangeable s'adaptant aux anodes utilisées avec ou sans circuit de refroidissement en fonction de l'intensité mise en jeu.
- Une pompe péristaltique d'alimentation à double tête (l'une pour l'électrolyte et l'autre pour l'eau de refroidissement le cas échéant).
- Un bac de récupération de l'électrolyte, équipé dans certains cas d'un chauffage pour maintenir l'électrolyte dans sa plage de température de fonctionnement, et d'un filtre à particules.

Ce dispositif permet des interventions sur site où l'accès des pièces ou des zones à traiter est difficile.

3.5 POMPE D'ALIMENTATION EN ELECTROLYTE ET EN EAU DE REFROIDISSEMENT DE TYPE « PERISTALTIQUE ».

Ces pompes sont construites pour véhiculer simultanément les électrolytes des revêtements et l'eau de refroidissement des anodes. Elles disposent de 2 têtes mues indépendamment par 2 moteurs régulés à vitesses variables.

Le principe de ces pompes est simple :

On vient écraser à l'aide de 2 ou 3 galets un tuyau souple en silicone pour aspirer et refouler le ou les liquides vers les anodes.

3.6 LES PREPARATIONS DE SURFACE – LES DIFFERENTES SEQUENCES

GENERALITES :

Avant de réaliser un revêtement électrolytique, il est **INDISPENSABLE** de préparer les surface afin qu'elles soient exemptes de toutes pollutions d'origines organiques ou métalliques diverses. Tout traitement de surface exige les mêmes séquences préparatoires.

ACTIONS DES DIFFERENTES SEQUENCES OPERATOIRES

LE DEGRAISSAGE ELECTROLYTIQUE

Quel que soit le substrat considéré, il est **IMPERATIF** avant toute opération électrolytique au tampon ou non, de procéder à **un pré – dégraissage chimique ou par solvant**.

La majeure partie des huiles et des graisses présentes en surface sera ainsi éliminée.

Cette séquence sera **OBLIGATOIREMENT** suivie d'un dégraissage électrolytique au tampon, réalisée au moyen de différents électrolytes adaptés et choisis en fonction du métal de base et de la nature des polluants sur les pièces. Ces solutions s'utilisent en général en polarités normales (pièce en cathode) ou dans certains cas (substrats sensibles aux inclusions en hydrogène) en polarités inverses (pièce en anode).

La densité de courant cathodique (**d.d.c.**) sera comprise entre **50 à 200 A/dm²**, tandis que la vitesse de déplacement anode/cathode sera de l'ordre de **10 m/min**.

LES ATTAQUES ELECTROLYTIQUES

A la suite de la séquence de dégraissage électrolytique, il est nécessaire de procéder à une attaque (phase de dissolution ou d'activation) de la surface à revêtir, pour optimiser l'adhérence du futur revêtement sur le substrat.

Ces attaques électrolytiques ont pour but de mettre « **A NU** » le métal de base de la pièce en le débarrassant des oxydes et autres contaminants présents, laissés après l'étape de dégraissage.

LE MICROSABLAGE HUMIDE - Procédé « Hydroton »®

Cette technique brevetée est basée sur la projection à très grande vitesse (de l'ordre de **300 m/s**), de micro - abrasifs ou micro billes de verre calibrés en milieu humide avec inhibiteur (travail en **asepsie métallique totale** vis-à-vis de l'oxygène).

L'impact des abrasifs concourt à débarrasser la surface des pièces des couches oxydées ou passives. Cette technique s'utilise préférentiellement sur tous substrats réputés difficiles ou impossibles à traiter par les méthodes de préparation de surface conventionnelles comme les aciers inoxydables et spéciaux, les alliages base nickel et cobalt, le chrome, le titane et ses alliages, le zirconium, le tantale, le niobium, le molybdène,....

Les micros - abrasifs utilisés sont composés de silice ou de corindon. Ils sont très anguleux et de granulométrie variable.

Les micros – abrasifs sphériques sont à base de verre et de tailles variables.

Dans le catalogue granulométrique, nous avons à notre disposition des tailles comprises entre **2 à 100 µm (50 à 140 Mesh)**. Cette technique est mise en œuvre dans une cabine étanche en matériau de synthèse (suppression des phénomènes de corrosion des substrats métalliques), où soit par poste mobile autonome autorisant des interventions in situ. Cette technique de projection de médias à grandes vitesses est exclusivement utilisée avec le procédé d'électrolyse au tampon.

ROLES DES DEPASSIVATIONS

Pour certaines applications sur chrome, aciers inoxydables, bases nickel et Cobalt, qui doivent pour des raisons de cahier des charges conserver après le revêtement, un parfait état de surface, les attaques électrolytiques ainsi que le micro sablage humide hydroton® ne sont pas applicables. On utilisera les solutions de dépassivations, qui sont des électrolytes acides avec sels métalliques acides, en polarités normales et qui sont sans incidence sur l'état de surface des matériaux.

L'action de ces électrolytes se fera en **2 phases** :

Phase 1 : réalisée à faibles d.d.c. (maxi **25 A/dm²**), la dépassivation proprement dite (pièce en cathode – réduction des oxydes).

Phase 2 :

Augmentation progressive de la **d.d.c.** jusqu'à des valeurs comprises entre **100 à 125 A/dm²** pour obtenir une fine couche d'un revêtement (le plus souvent du nickel) servant comme base d'accroche aux revêtements ultérieurs (Pièces en cathode).

Leur action dépassivante (sans revêtement) et utilisé sur nickel et ses alliages lorsque le revêtement final sera de faibles épaisseurs et peu sollicité mécaniquement.

LES INHIBITEURS DE CORROSION (Formulation brevetées®)

Sur certains substrats facilement oxydables, l'action des étapes de rinçage à l'eau classique, génère très souvent des amorces d'oxydations localisées ou des passivations néfastes à l'adhérence des sous - couches et des couches finales.

On rappelle qu'après les séquences de dégraissage et d'attaques électrolytiques, les substrats sont mis à nu et particulièrement sensibles aux agressions de l'oxygène. Il est donc fortement recommandé d'ajouter dans les eaux de rinçage un inhibiteur de corrosion qui isolera la pièce du milieu dans laquelle elle se trouve et ce tant que le film d'eau persistera à la surface de la pièce. Cela laisse en général le temps de changer de tampon entre chaque séquence opératoire de la gamme et de régler les paramètres à appliquer de chaque électrolyte. La concentration de ces inhibiteurs est comprise entre **5 à 10 %** en volume dans de l'eau déionisée. La conservation du mélange ne pose en général pas de problèmes à partir du moment où il n'y pas de risque de gel.

11. CONCLUSIONS

Le procédé d'électrolyse au tampon offre des avantages non négligeables vis-à-vis des bains traditionnels. En effet, parmi ces avantages, nous pouvons citer :

- *Les interventions « in situ » sur n'importe quels types de sites industriels,*
- *Un procédé écologique (absence de pollution des eaux (respect des 8 l/m² de surface traitée et par fonction de rinçage) à l'inverse du bain qui nécessite une station d'épuration sophistiquée et des traitements des gaz rejetés).*
- *Un procédé économique, pour traiter des zones spécifiques de pièces à l'inverse du bain où il est impératif de réaliser des épargnes complexes.*
- *Des réalisations de revêtements de fortes épaisseurs (> 250 µm) sans nécessité d'usinage ultérieur (dépendant du cahier des charges validé).*
- *De très nombreuses possibilités de revêtements d'alliages binaires ternaires et quaternaires, impossibles à réaliser aux bains traditionnels.*
- *L'obtention de revêtement très épais (plusieurs mm) dans des délais courts.*
- *L'obtention de revêtements sans démontage machine (gains importants pour le client et mise à disposition rapide de sa machine).*
- *De grandes facilités d'adaptation du procédé aux géométries des pièces.*
- *Des matériels autonomes en armoire pack facilement déplaçables.*
- *Une automatisation aisée du procédé à des pièces de grandes séries.*
- *Des économies importantes sur des pièces de connectique traitées en métaux précieux.*

Comme tout procédé, on note les inconvénients mineurs suivants :

- *Procédé non applicable sur des pièces à faibles valeurs ajoutées.*
- *Procédé ne pouvant pas se substituer au bain lorsqu'il s'agit de revêtir intégralement une pièce.*
- *Procédé nécessitant un jeu complet d'anode (1 pour le dégraissage, 1 par attaque chimique utilisée, 1 pour la dépassivation, 1 pour le pré revêtement et 1 pour le revêtement).*
- *Anode dédiée à une solution électrolytique et une seule.*

Le procédé d'électrolyse au tampon s'applique à toutes les branches industrielles. De plus, les nouvelles recherches effectuées permettent l'emploi de ce procédé sur des applications de plus en plus ardues. Des formes d'électrolyses dérivées (par circulation à grandes vitesses, utilisation de courants pulsés, électrolyse sous micro – cellules étanches, stylo de retouche sans coulure (outil DALISTICK[®], électrolyte sous forme de gel,...) offre des perspectives d'utilisation encore plus prometteuses.

BIBLIOGRAPHIE

1. **Daniel PRIOUX – Société DALIC S.A.**
« L'électrolyse au tampon et ses applications » - Novembre 1998
2. **Daniel PRIOUX – Société DALIC S.A.**
« Les électrolytes leur mode d'élaboration » - Mars 1980
3. **Philippe LELY – Société SIFCO PLATING**
« La métallisation sélective » - Mars 1990
4. **Sylvie CLAVERIE – Société DALIC S.A.**
« Les revêtements d'alliages binaires »
Conférence dispensée au lycée technique Condorcet de Montreuil - Mai 1995.
5. **Michel RUMI – FINISHAIR®**
« Choix d'un revêtement électrolytique à l'usage des bureaux d'études »
Cours de traitements de surface dispensés à l'ENSIL de Limoges – Février 2010.
6. Documents internes **Snecma - Groupe SAFRAN.**
7. **Patrick JOUFFAUT – Renault Automobiles**
« Automatismes et revêtements au tampon » - Février 1993.
8. **Serge LALLENEC – Snecma – Groupe SAFRAN**
« Réparation de pièces de turbomachines »
Conférence dispensée au lycée technique Condorcet de Montreuil - Mai 1995.
9. **Serge LALLENEC**
« Le principe de l'électrolyse au tampon »
Cours dispensé à l'E.N.S.I.L. à Limoges - Avril 2002.
10. **Jacques COLMADIN – Société DALIC S.A.**
« La capacité de l'électrolyse au tampon »
Conférence dispensée au lycée Condorcet de Montreuil - Janvier 1993.
11. Documents internes **DASSAULT Aviation**
12. Documents internes **AIRBUS Group**
13. Documents interne **MESSIER BUGATTI**
14. Documents **SIFCO PLATING** (England and United States facilities)
15. Documents **DALIC S.A. – E.D.F. – S.N.C.F. - ALCATEL – CREUSOT LOIRE – PIELSTICK – POCLAIN – NEXTER groupe – EUROCOPTER – EURODIF – LEGRAND S.A.**

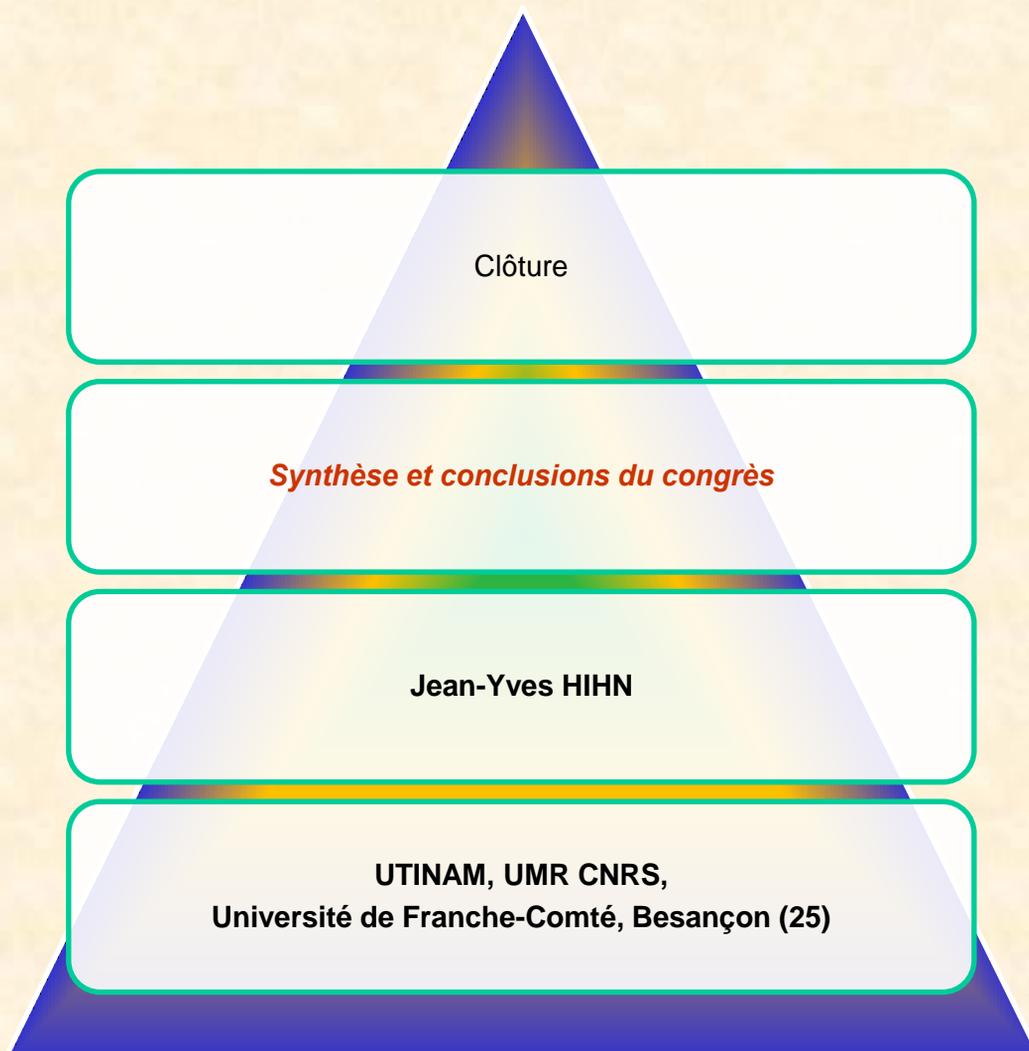


TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface
par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – mercredi 6 & jeudi 7 mai 2015

Contact : tricoat@univ-fcomte.fr - Tél. 03.81.66.68.94



Mél tricoat@univ-fcomte.fr
Web <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr>

Université de Franche-Comté
Francis TOUYERAS 03 81 66 68 62
Michel REBETEZ 03 81 66 68 94
Jean Yves HIHN 03 81 66 68 92

Finishair
Michel RUMI 06 84 47 64 68
UITS
Denis Thery 06 22 74 81 48

Société Suisse de
Traitements de Surface
Christian Manasterski
+41 (0) 76 428 45 06

Liste des participants

TRICOAT IV - FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface par voie sèche, voie humide ou revêtements polymères
Traitements de surface pour l'aéronautique

Besançon – Kursaal – 6 & 7 mai 2015



Liste des participants au colloque TRICOAT IV - FINISHAIR

Nom	Prénom	Fonction	Société	Service	Adresse Rue	Code Postal	Ville	Tél. fixe	Tél. mobile	Télécopie	Mél
ABDESSLAM	Samira	Ingénieure	CETIM	Pôle performance industrielle durable	52 Avenue Félix Louat	60304	Senlis	+33 (0) 344 67 36 82			samira.abdesslam@cetim.fr
ANCRENAT	Benoît	Technico-commercial	CORELEC Equipements		9 chemin de Thil	01700	St Maurice de Beynost	+33 (0) 478 54 56 57		+33 (0) 472 34 56 96	mail@corelec.fr
ANTOINE	Jérémy	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	avenue du 60ème RI	25000	Besançon		+33 (0) 771 11 04 93		jeremy.antoine@neuf.fr
AUMEUNIER	Éric	PDG	Micronics Systems	Direction	ZA 18 rue des Émeraudes BP 33	38280	Villette d'Anthon	+33 (0) 472 93 04 80	+33 (0) 608 88 15 33	+33 (0) 472 93 04 81	eaumeunier@micronics.fr
BAISSAC	Lucas	Technicien R&D	L'électrolyse	Développement et Technologie	ZI Maucoulet	33360	Latresne	+33 (0) 556 20 74 40	+33 (0) 673 93 22 03		lucas.baissac@electrolyse.fr
BARBIER	Marine	Master Formulation et TDS	Université de Franche-Comté		9 rue Clément	70180	Dampierre sur Salon		+33 (0) 676 84 38 12		marine.barbier712@orange.fr
BARUTELLO	Stéphane	Responsable Projet Développement	Protection des Métaux d'ARENC	Service Projet Développement	540 chemin de la Madrague ville	13015	Marseille	+33 (0) 491 03 94 50			s.barutello@bonnans.fr
BATAILLE	Thierry	Directeur Technique et Commercial	SLETI		11 porte du Grand Lyon	01700	Neyron	+33 (0) 472 01 02 03	+33 (0) 686 26 56 42	+33 (0) 478 88 33 03	t.bataille@sleti.fr
BAUDIN	Sophie	Master Formulation et TDS	Université de Franche-Comté		10 Grande Rue	25170	Mazerolles-le-Salin		+33 (0) 678 68 86 56		sophie.baudin25@hotmail.fr
BAY	Yann	Technico-commercial	Ampere Industries - Ampere Alloys								yann.bay@ampere.com
BELOT	Jean-Marc	Ingénieur UTC	CETIM	Dépt veille technologique et stratégique	52 avenue Félix Louat - BP 80067	60304	Senlis	+33 (0) 344 67 33 05	+33 (0) 679 64 52 46		jean-marc.belot@cetim.fr
BISHOP	Patrick	Responsable Commercial France	Fiamma Impianti Srl	Service commercial	Via Vajont, 64 - Cascine Vica	10098	Rivoli (TO) Italie	+39 (0) 11 9593814	+33 (0) 608 80 88 29		bishop.patrick@wanadoo.fr
BOICHOT	Rémy	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie							remy.boichot@edu.univ-fcomte.fr
BORDES	Jean-Michel	Ingénieur Spécialiste Corrosion	PSA Peugeot Citroën	Centre Technique de Belchamp		25420	Voujaucourt	+33 (0) 381 30 24 16			jeanmichel.bordes@mpsa.com
BOREZ	Christophe	Ingénieur	SLETI		11 porte du Grand Lyon	01700	Neyron	+33 (0) 372 01 02 03	+33 (0) 611 33 42 83	+33 (0) 478 88 33 03	c.borez@sleti.fr
BORGEOT	Mélanie	Doctorante	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex				melanie.borgeot@edu.univ-fcomte.fr
BOULLANGER	Stéphanie	Assistante Ingénieure	Université de Franche-Comté	UTINAM Plateforme technique	16 route de Gray	25030	Besançon	+33 (0) 381 66 20 22	+33 (0) 608 40 53 56		stephanie.boullanger@utinam.cnrs.fr
BRISMALEIN	Christophe	Team Plating Leader	Nexans	Research Center Lens	Boulevard du Marais	62301	Lens	+33 (0) 321 79 47 13			christophe.brismalein@nexans.com
BRUNOL	Emmanuelle	Technicienne	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex	+33 (0) 381 66 68 35			emmanuelle.brunol@univ-fcomte.fr
BUATOIS	Albane	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie							albane.buatois@edu.univ-fcomte.fr
BURDY	Patrick	Senior Plating Development Engineer	FCI Besançon	Global Plating Engineering	2 rue Lafayette	25050	Besançon	+33 (0) 381 54 53 02			patrick.burdy@fci.com
BUTERI	Aurélien	Research Engineer	Aperam Stainless France	Research Center	rue Roger Salengro - BP 15	62330	Isbergues	+33 (0) 321 63 20 32			aurelien.buteri@aperam.com
CALZETTA	Élodie	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	20 rue des Tilleuls	21490	Ruffey-lès-Echirey				elodie.calzetta@wanadoo.fr
CHANTEGREL	Ludovic	Chef de projet aéronautique	Electro Recherche		4-5 avenue Saint Martin	50540	Isigny le Buat Cedex	+33 (0) 233 89 18 70	+33 (0) 685 47 21 99		l.chantegrel@electropoli.com
CHOBOUT	Jean-Paul	Directeur Général	Critt METALL 2T	Direction	IJL Parc de Saurupt CS 50840	54011	Nancy	+33 (0) 383 67 40 10	+33 (0) 609 56 03 56	+33 (0) 383 67 40 11	jean-paul.chobaut@cm2t.com
CLERC	Louisiane	Ingénieure	Cipres R&D								louisiane.clerc@univ-fcomte.fr
COLCHEN	Emmanuel	Directeur	Enthone SAS	FDC	rue Léon Jouhaux - BP 71 Croissy Beaubourg	77312	Marne la Vallée cedex 2	+33 (0) 160 05 93 63		+33 (0) 160 17 13 29	ecolchen@enthone.com
COMTE	Damien	Chef de Projet	FCI Electronics	Global Plating Engineering	2 rue Lafayette	25000	Besançon	+33 (0) 381 54 60 19			damien.comte@fci.com
COQUELLE	Joël	Ingénieur R&D	Cetim								joel.coquelle@cetim.fr

Liste des participants au colloque TRICOAT IV - FINISHAIR

Nom	Prénom	Fonction	Société	Service	Adresse Rue	Code Postal	Ville	Tél. fixe	Tél. mobile	Télécopie	Mél
CORBIERE	Patrice	Responsable essais			15B rue de Merey	25620	Villers sous Montrond		+33 (0) 616 05 51 76		corbierepa@aol.com
CORRAND	Stéphane	Directeur Général	CORELEC Equipements		9 chemin de Thil	01700	St Maurice de Beynost	+33 (0) 478 54 56 57		+33 (0) 472 34 56 96	mail@corelec.fr
COURTEAUX	Marc	Responsable Métier AFTS	PSA Peugeot Citroën	DCTC/CIMB/IMPM/AFTS	Centre technique de Belchamp	25420	Voujeaucourt	+33 (0) 381 30 24 19	+33 (0) 610 22 89 69	+33 (0) 381 30 29 30	marc.courteaux@mpsa.com
DAMASSE	Jean-Michel	Research Engineer	Aperam Stainless France	Research Center	rue Roger Salengro - BP 15	62330	Isbergues	+33 (0) 321 63 20 19			jean-michel.damasse@aperam.com
DAVID	Jérémie	Ingénieur Procédés	Saulcy Traitements de Surface		3 Place de l'Eglise	25240	Chapelle-des-Bois		+33 (0) 689 65 34 42		j.david@sts-galvano.ch
DELOYE	Fanny	Doctorante	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 équipe NCM UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex	+33 (0) 381 66 64 46	+33 (0) 674 59 60 47		fanny.deloye@univ-fcomte.fr
DELTEIL	Camille	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	49 rue des Granges	25000	Besançon		+33 (0) 699 52 78 24		ca-delteil@wanadoo.fr
DESCHRYJVER	Steve	Technical Support Manager	Snecma Services Brussels	Surface treatment and NDT	Brussels National Airport, 24B/101	B-1930	Zaventem	+32 (0) 2 790 4669	+32 (0) 490 44 10 99		steve.deschrijver@snecma.be
DESMEULLES	Lucie	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie					+33 (0) 698 41 32 88		luciedesmeulles@gmail.com
DI PINTO	Ameline	Ingénieure	Thalès	TAES	ZI, 3 rue Émile Zola	60110	Méru cedex	+33 (0) 344 52 75 60	+33 (0) 642 78 65 86		ameline.dipinto@fr.thalesgroup.com
DUBOIS	Henri	Invité d'honneur	Laboratoire Henri Dubois SA	Direction	A.-M.-Piaget 50 · CP 979	CH-2301	La Chaux-de-Fonds (Suisse)	+41 (0) 32 967 80 00		+41 (0) 32 967 80 01	hdubois@laboratoireDubois.ch
DUBOIS	Mme	Invitée	Invitée								
DUMONT	Frédéric	Ingénieur Technico-commercial	Fondis Electronic	Spectrométrie élémentaire	26 avenue Duguay Trouin, entrée D	78960	Voisins le Bretonneux	+33 (0) 134 52 10 35	+33 (0) 678 00 37 14		f.dumont@fondisbioritech.com
DUPENNE	David	Doctorant	IRT Saint Exupéry	Domaine Matériaux	MRV - 118, route de Narbonne - CS 4	31432	Toulouse Cedex 4	+33 (0) 561 55 61 55	+33 (0) 674 16 99 07		david.dupenne@irt-saintexupery.com
DUR	Nathalie	Responsable qualité	Messier-Bugatti-Dowty SAFRAN	Procédés Spéciaux - Usine de Bidos	rue René Lucien	64401	Oloron Sainte-Marie	+33 (0) 559 89 64 99	+33 (0) 785 45 04 67		nathalie.dur@safranmbd.com
EL MANSOURI	Jamal	Ingénieur en microfabrication	FEMTO Engineering		15B avenue des Montboucons	25030	Besançon	+33 (0) 363 08 23 88			jamal.elmansouri@femto-st.fr
ELY	Marion	Doctorante	École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP)		11 rue Pierre et Marie Curie	75005	Paris	+33 (0) 144 27 80 28			mely@socomore.com
ENGUEHARD	Adeline	Responsable atelier TDS	Amphenol Socapex	Traitement de Surfaces	948 Promenade de l'Arve - BP 29	74311	Thyez cedex	+33 (0) 450 89 28 08	+33 (0) 672 96 59 56	+33 (0) 450 89 28 88	adeline.enguehard@amphenol-socapex.fr
ENGUEHARD	Laurent	Conseiller Commercial et Industriel	Niklaus SA		Chemin de l'Epinglier, 3	CH-1217	Meyrin (Suisse)	+41 (0) 22 780 15 70			laurent.enguehard@niklaus-sa.com
ET TAOUIL	Abdeslam	Maître de Conférences	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 63		+33 (0) 381 66 68 58	abdeslam.et_tauuil@univ-fcomte.fr
EYRAUD	Franck	Responsable Traitements de Surface	Société Radiall		ZI Centr'alp, 642, rue Emile Romanet	38340	Voreppe	+33 (0) 476 50 00 58			franck.eyraud@radiall.com
FARÈS-KARAM	Antoine	Global Plating Engineering Manager	FCI Besançon	Global Plating Engineering	2 rue Lafayette	25050	Besançon	+33 (0) 381 54 60 18			antoine.fares-karam@fci.com
FATON	Victorien	Directeur	Saulcy Traitements de Surface	Direction STS Chaux-de-Fonds	9 rue de Patet	25560	Frasne		+33 (0) 796 29 58 84		v.faton@sts-galvano.ch
FAYOLLE	Cyril	Expert TS	CETIM	Matériaux Métalliques et Surfaces	74 rue de la Jonelière	44308	Nantes	+33 (0) 240 37 36 63	+33 (0) 631 48 45 60		cyril.fayolle@cetim.fr
FEDI	Baptiste	Doctorant	Université de Franche-Comté	UTINAM - Messier - Bugatti - Dowty	23 rue du Château	25320	Torpes		+33 (0) 651 16 86 49		baptiste.fedi@edu.univ-fcomte.fr
FERREIRA	Leonel	Ingénieur Chimiste Tech. Support Dept.	Organisation européenne pour la Recherche nucléaire (CERN)		Route de Meyrin 385	CH-1217	Meyrin (Suisse)	+41 (0) 22 767 20 53	+41 (0) 76 487 36 12		leonel.ferreira@cern.ch
FESTEAU	Élise	Staff Plating Chemist & Laboratory	FCI Besançon	Global Plating Engineering	2 rue Lafayette	25050	Besançon	+33 (0) 381 54 60 23			elise.festEAU@fci.com
FILIATRE	Claudine	Prof. Responsable du Master Formulation et TS	Université de Franche-Comté	UTINAM MSS UMR 6213 UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex	+33 (0) 381 66 65 31			claudine.filiatre@univ-fcomte.fr

Liste des participants au colloque TRICOAT IV - FINISHAIR

Nom	Prénom	Fonction	Société	Service	Adresse Rue	Code Postal	Ville	Tél. fixe	Tél. mobile	Télécopie	Mél
FLEURENTIN	Alexandre	Ingénieur Expert Métallurgiste	Société Métallo Corner		148 rue de Charonne	75011	Paris		+33 (0) 781 47 10 09		alexandre.fleurentin@metallocorner.fr
FORESTER	Pierre	Technico-commercial	Fondis Electronic	Spectrométrie élémentaire	26 avenue Duguay Trouin, entrée D	78960	Voisins le Bretonneux	+33 (0) 134 52 10 35	+33 (0) 678 00 37 10		p.forester@fondisbioritech.com
FOURGEOT	Sébastien	RD group plating manager	Linxens	R&D Dept	37 rue des Closeaux	78200	Mantes-la-Jolie	+33 (0) 134 76 46 45			sebastien.fourgeot@linxens.com
FRANCHINI	Anthony	Contact Physics Technician	FCI Besançon	Global Plating Engineering	2 rue Lafayette	25050	Besançon	+33 (0) 381 54 60 16			anthony.franchini@fci.com
GANDON	Jean-Loup	Conseil	Franssur		161 rue de la Belle Etoile - BP 52033	95946	Roissy CDG cedex		+33(0) 681 66 25 95		jlgandon@franssur.com
GARDRAT	Vincent	Responsable des ventes - Pôle TS	Micronics Systems	Service commercial	ZA 18 rue des Émeraudes BP 33	38280	Villette d'Anthon	+33 (0) 472 93 04 86	+33 (0) 685 62 50 73	+33 (0) 472 93 04 81	vgardrat@micronics.fr
GIGANDET	Marie-Pierre	Maître de Conférences	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex	+33 (0) 381 66 20 37	+33 (0) 662 61 58 20		marie-pierre.gigandet@univ-fcomte.fr
GINDRE	Patrick	Responsable Service Technique	Métalor Technologies France	Advanced Coatings Business Unit	11 rue Louis Aulagne - BP 63	69600	Oullins	+33 (0) 472 66 16 41	+33 (0) 629 87 15 58		patrick.gindre@metalar.com
GOSSE	Antoine	Gérant	Danant		route de Lens 74	CH-3963	Crans-Montana	+41 (0) 27 483 24 20	+41 (0) 79 129 03 94		antoine.danant@outlook.com
GOSSE	Guillaume	Directeur développement	Electropoli SA		4-5 avenue Saint Martin	50540	Isigny le Buat Cedex	+33 (0) 426 20 69 06	+33 (0) 682 82 32 97		g.gosse@electropoli.com
GRAS	Christophe	Head of Materials Department	C&K Components	R&D	2 rue Berthollet - ZI Nord - BP359	39105	Dole cedex 01	+33 (0) 384 72 94 53		+33 (0) 384 72 95 92	christophe.gras@ck-components.com
GRASSET	Florence	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	27 rue de Vesoul	25000	Besançon		+33 (0) 673 19 29 88		florencegrasset@yahoo.fr
GRUSELLE	Clément	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie					+33 (0) 786 18 37 09		clement.gruselle@hotmail.fr
GUIBORAT	Olivier	Chef produit Plating on Plastics	Atotech France		ZI du Vert Galant, 29 avenue de l'éguillette, BP 20731	95310	Saint-Ouen- l'Aumône		+33 (0) 608 63 45 42		olivier.guiborat@atotech.com
GUILBERT	Grégory	Ingénieur R&D	Materianova	Sciences des Matériaux	rue de l'Épargne, 56	B-7000	Mons	+32 (0) 65 37 44 30			gregory.guilbert@materianova.be
GUILLEMIN	Mathieu	Responsable Production	Atela SA	Nickelage chimique	rue de Maillefer, 11D	CH-2000	Neuchâtel	+41 (0) 32 731 38 30			mathieu.guillemine@atela.ch
GUILIER	Émilie	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	9 chemin des roses	41170	Cormenon		+33 (0) 672 97 53 67		eguillier@rocketmail.com
GUILLOT	Thierry	Chef de Région Est	Coventya		7 rue du Commandant d'Estienne d'Orves	92396	Villeneuve la Garenne	+33 (0) 147 15 73 49	+33 (0) 607 03 47 25		t.guillet@coventya.com
GUINARD	Marion	Chargée de Projets	Manufacture des Montres Rolex SA	Recherche & Développement	rue David Moning, 9	CH-2501	Bienne (Suisse)	+41 (0) 32 339 44 44			marion.guinard@rolex.com
HALUT	Jérôme	Président	Société Protection des Métaux		ZA Le Terminal, 4 rue Gracchus Babeuf	93135	Noisy-le-Sec	+33 (0) 148 18 18 18			jerome.halut@protectiondesmetaux.com
HATTON	Christine	Gérante	GAIA Conseil		28 rue du 8 Mai 1945	69650	Quincieux		+33 (0) 659 89 10 50		c.hatton@gaia-conseils.fr
HIHN	Jean-Yves	Professeur des Universités, Directeur-adj. UTINAM	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 92	+33 (0) 663 81 34 82	+33 (0) 381 66 68 58	jean-yves.hihn@univ-fcomte.fr
HOLTERBACH	Christophe	Responsable Corrosion - Surfaces	CETIM-CERMAT	MMS	21 rue de Chemnitz, BP 2278	68068	Mulhouse Cedex 2	+33 (0) 389 32 72 20			ln@cetim-cermat.fr
HURAUT	Nicolas	Directeur Commercial	Dalic	R&D - Environnement - Sécurité	B.P.90139	35501	Vitré Cedex	+33 (0) 299 75 53 88	+33 (0) 299 74 49 31		nhurault@dalicworld.com
JARROSSON	Olivier	Technico-commercial	AZ Equipements		13 rue Denis Papin - ZAC des Garenes	78130	Les Mureaux	+33 (0) 130 22 12 12	+33 (0) 662 28 22 29		direction@azequipements.com
JAVAUX	Maxime	Ingénieur Traitement de Surface	Manufacture Jaeger- LeCoultre	Service Mécanisme	rue de la Golisse, 4	CH-1347	Le Sentier	+41 (0) 21 620 33 60	+41 (0) 637 91 23 18		maxime.javaux@jaeger-lecoultre.com
JEANDIN	Michel	Directeur de Recherche	MINES Paris Tech - CNRS UMR 7633	Competence Center for spray Processing (C2P)	10 rue Henri Desbrières, B.P. 87	91003	Evry	+33 (0) 160 76 30 33			michel.jeandin@mines-paristech.fr
JEANNIN	Charles	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	39 rue des Closeaux	78200	Mantes-la-Jolie				charles.jeannin@edu.univ-fcomte.fr

Liste des participants au colloque TRICOAT IV - FINISHAIR

Nom	Prénom	Fonction	Société	Service	Adresse Rue	Code Postal	Ville	Tél. fixe	Tél. mobile	Télécopie	Mél
JOUNIN	Caroline	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	28F rue de la rotonde	25000	Besançon		+33 (0) 683 61 56 07		caroline.jounin@gmail.com
JOURNOT	Tony	Chimiste	Haute Ecole ARC Ingénierie	Institut des Microtechniques Appliquées	Eplatures-Grise 17	CH-2300	La Chaux-de-Fonds (Suisse)	+41 (0) 329 30 15 38	+33 (0) 788 03 80 81		tony.journot@he-arc.ch
JUNQUA	Patrice	Responsable Qualité	Niklaus SA	Qualité	Chemin de l'Epinglier, 3	CH-1217	Meyrin (Suisse)	+41 (0) 22 780 15 70			patrice.junqua@niklaus-sa.com
KHARMACHI	Imen	Doctorante	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9				imen.ingenieur@gmail.com
KIPFER	Mirko	Ingénieur Chimiste, Resp. Dpt. Ch.	Laboratoire Henri Dubois SA	Département Chimie	A.-M.-Piaget 50 · CP 979	CH-2301	La Chaux-de-Fonds (Suisse)	+41 (0) 32 967 80 00		+41 (0) 32 967 80 01	mkipfer@laboratoireidubois.ch
LAFFINEUR	Fabrice	Senior Project Leader	AC&S – CRM GROUP	Organic Coating	Boulevard de Colonster B57	B-4000	Liège (Belgique)	+32 (0) 42 36 88 62	+32 (0) 478 62 72 07	+32 (0) 42 36 88 98	fabrice.laffineur@crmgroup.be
LAKHDAR	Émilie	Responsable Service Méthodes	Société Radiall		ZI Centr'alp, 642, rue Emile Romanet	38340	Voreppe	+33 (0) 476 50 00 57			emilie.senechal@radiall.com
LALLEMAND	Fabrice	Professeur des Universités	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 et société AFULUB	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 55	+33 (0) 698 59 64 59	+33 (0) 381 66 68 58	fabrice.lallemmand@univ-fcomte.fr
LALLEMAND	Séverine	Ingénieur d'Études	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex	+33 (0) 381 66 20 38	+33 (0) 672 23 99 73		severine.lallemmand@univ-fcomte.fr
LALLENEC	Serge	Auditeur Qualité Procédés Spéciaux	SNECMA, Groupe Safran	Établissement de Villaroche	Rond Point René Ravaud	77550	Moissy Cramayel	+33 (0) 160 59 43 96	+33 (0) 660 10 58 39		serge.lalleneec@sneema.fr
LAPY	Jean-François	Directeur Industriel	Alkan		rue du 8 mai 1945 - BP 23	94460	Valenton	+33 (0) 145 10 86 16	+33 (0) 603 69 71 70		lapy@alkan.fr
LARDIER	Céline	Chargée d'Affaires	PM Protection des Métaux		ZA Le Terminal, 4 rue Gracchus Babeuf	93135	Noisy le Sec	+33 (0) 148 18 18 18		+33 (0) 148 18 18 19	celine.lardier@protectiondesmetaux.com
LAVAYSSIERE	Natacha	Product Marketing Manager	Atotech France	PST/CSP	29 avenue de l'Eguillette, ZA du Vert Galant	95310	Saint-Ouen-l'Aumône	+33 (0) 134 30 20 65	+33 (0) 661 66 15 55		natacha.lavayssiere@atotech.com
LE CLÉACH	Alain	Acheteur	Sneema Div. Moteurs Spatiaux (Vernon)	Département Achat	Forêt de Vernon BP 802	27208	Vernon	+33 (0) 232 21 87 05	+33 (0) 611 09 13 89	+33 (0) 232 21 52 34	alain.lecleach@sneema.fr
LE GOFF	Pierre-Yves	Directeur	LEGENI	Direction	5 rue Louis Pasteur	25410	Mercey le Grand	+33 (0) 381 80 59 37			direction@legeni.fr
LE NINIVEN	Christophe	Ingénieur d'Études	ENSIL Limoges	Spécialité Matériaux	16 rue Atlantis	87068	Limoges	+33 (0) 555 42 36 94	+33 (0) 663 54 36 02		niniven@ensil.unilim.fr
LE SCAON	Marie	Responsable Technique TS	Souriau		RD 323	72470	Champagné	+33 (0) 243 54 39 58	+33 (0) 601 35 29 38		mlescaon@souriau.com
LEBORGNE	Maxence	Master Formulation et TDS	Saulcy Traitements de Surface	Stagiaire Master 2	38 Ter, avenue des Turquoises	25240	Petite-Chaux		+33 (0) 607 52 44 62		maxence.leborgne@edu.univ-fcomte.fr
LECUIVRE	Antoine	Ingénieur Process Engineering	Linxens	Process Engineering	37 rue des Closeaux	78200	Mantes-la-Jolie	+33 (0) 134 76 46 83			antoine.lecuivre@linxens.com
LEVAIN	Jérôme	Production Technical Manager	Manufacture Jaeger-LeCoultre	Service Mécanisme	rue de la Golisse, 4	CH-1347	Le Sentier	+41 (0) 21 620 33 98	+41 (0) 679 69 60 40		jerome.levain@jaeger-lecoultre.com
LORGERAY	Virginie	Ingénieure R&D	Sarrel SAS	R&D	38 rue du Dr Paul Chevalier - BP 6	72260	Marolles les Braults	+33 (0) 243 31 55 73			v.lorgeray@sarrel.com
LUBIN	Sophie	Materials and Special Processes Manager	UTC Goodrich Actuation Systems	Actuation & Propeller Systems	13, avenue de l'Eguillette – BP 7186	95310	Saint-Ouen l'Aumône	+33 (0) 134 32 64 30	+33 (0) 613 14 85 28		sophie.lubin@utas.utc.com
LUNEAU	Serge	Professeur honoraire	Université de Franche-Comté		9 rue de Loisy	25000	Besançon		+33 (0) 689 45 71 70		s.luneau@free.fr
LUPU	Stelian	Professeur Invité	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 92			stelian@yahoo.com
MAIGROT	Alice	Plating Chemist	FCl Besançon	Global Plating Engineering	2 rue Lafayette	25050	Besançon	+33 (0) 381 54 60 17			alice.maigrot@fci.com
MANARANCHE-BOYES	Claire	Ingénieure R&D	Manufacture des Montres Rolex SA	Soutien Process	rue David Moning, 9	CH-2501	Bienne (Suisse)	+41 (0) 32 339 44 44			claire.manaranche-boyes@rolex.com
MANASTERSKI	Christian	Ingénieur métallurgiste, Président de la SST Romande	Swatch Group R&D	Division Asulab	rue des Sors, 3	CH-2074	Marin Cedex (Suisse)	+41 (0) 32 755 57 08	+41 (0) 76 428 45 06		cmanasterski@asulab.ch
MANCY	Jérôme	Global Key Account Manager	Société Akzonobel Aerospace Coatings		Parc les algorithmes, 17 avenue Didier Daurat	31703	Blagnac	+33 (0) 534 60 48 66	+33 (0) 685 27 64 52		jerome.mancy@akzonobel.com

Liste des participants au colloque TRICOAT IV - FINISHAIR

Nom	Prénom	Fonction	Société	Service	Adresse Rue	Code Postal	Ville	Tél. fixe	Tél. mobile	Télécopie	Mél
MANDROYAN	Audrey	Maître de Conférences	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 65		+33 (0) 381 66 68 58	audrey.mandroyan@univ-fcomte.fr
MARCARIE	Pierre	Assurance Qualité Produits Procédés	Messier-Bugatti-Dowty SAFRAN	Assurance Qualité	Usine de Bidos	64400	Oloron Sainte-Marie	+33 (0) 559 89 60 65	+33 (0) 681 29 08 08		pierre.marcarie@safranmbd.com
MATTE	Jean-Christophe	Ingénieur Technico-commercial	Kraft Powercon		Bruksvägen 4 PO Box 2102	44502	Surte Cedex Sweden	+46 (0) 31 97 97 00	+46 (0) 723 68 83 95	+46 (0) 31 97 97 97	jean-christophe.matte@kraftpowercon.com
MAZUÉ	Noémie	Doctorante	Université de Franche-Comté	UTINAM MSS UMR 6213 UFR ST	1 route de Villette	39600	Arbois		+33 (0) 787 05 78 42		noemie.mazue@edu.univ-fcomte.fr
MEUDRE	Charline	Doctorante - ATER Physique-Chimie	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 équipe SRS UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex	+33 (0) 381 66 20 22	+33 (0) 681 93 48 56		charline.meudre@laposte.net
MIALLET	Johanne	Ingénieur Matériaux	LISI Automotive	DR	2 rue Juvenal Viellard CS 50603 - Grandvillars	90023	Belfort	+33 (0) 384 58 49 42			johanne.miallet@lisi-automotive.com
MINARY	Jean-François	Responsable TS	FM Industries SA		2 rue des Marnières	25530	Vercel	+33 (0) 381 56 35 00		+33 (0) 381 58 36 27	ifminary@fm-industries.fr
MORARD	Jean-Louis	Responsable commercial	Ampere Industries - Ampere Alloys					+33 (0) 478 02 32 07	+33 (0) 608 73 83 96	+33 (0) 478 02 13 43	jean-louis.morard@ampere.com
NEVERS	Aymeric	Doctorant	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 66 49	+33 (0) 651 15 13 60		aymeric.nevers@univ-fcomte.fr
NICOLLET	Denis	Responsable Méthodes TDS	Amphenol Socapex	Traitement de Surfaces	948 Promenade de l'Arve - BP 29	74311	Thyez cedex	+33 (0) 450 89 28 86	+33 (0) 687 76 51 96		denis.nicollet@amphenol-socapex.fr
NSALAMBI	Hugues	Technicien R&D	Linxens	R&D Dept	37 rue des Closeaux	78200	Mantes-la-Jolie	+33 (0) 134 76 44 63			hugues.nsalambi@linxens.com
ORDINAIRE	Angéline	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie							angelina.ordinaire@edu.univ-fcomte.fr
PEDELMAS	David	Ingénieur TS	Alcoa Fastening Systems	Service Qualité	Bld Grand Castaing - Roques	31128	Portet sur Garonne	+33 (0) 561 51 82 30			david.pedelmas@alcoa.com
PERISSINOTTO	Joseph	Responsable de Production	Revetech	Production	rue Blaise Pascal - ZAEC RN19	77720	Mormant	+33 (0) 164 06 54 59		+33 (0) 164 06 53 84	contact@revetech.fr
PERRIER	Thomas	Chargé de Projets	Manufacture des Montres Rolex SA	Recherche & Développement	rue David Moning, 9	CH-2501	Bienne (Suisse)	+41 (0) 32 339 44 44			thomas.perrier@rolex.com
PETIBON	Alexandra	Ingénieur Process Engineering	Linxens	Process Engineering	37 rue des Closeaux	78200	Mantes-la-Jolie	+33 (0) 134 76 86 30			alexandra.petibon@linxens.com
PIAGET	Céline	Enseignante	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 94	+33 (0) 677 46 09 55	+33 (0) 381 66 68 58	celine.piaget@univ-fcomte.fr
PIERRÉ	Thierry	Ingénieur de recherche	IRT Saint Exupéry	Domaine Matériaux	MRV - 118, route de Narbonne - CS 4	31432	Toulouse Cedex 4	+33 (0) 561 00 67 98	+33 (0) 609 23 51 87		thierry.pierre@irt-saintexupery.com
POMMIER	Nicolas	Directeur Technique France	Coventya SAS		7 rue du Commandant d'Estienne d'Orves	92396	Villeneuve la Garenne	+33 (0) 147 15 73 40			npommier@coventya.com
PREIKSCHAT	Patricia	Global Product Management ELP Tech. Coordination	Surtec International GMBH		Neuhofstrasse 9	D-64625	Bensheim (Allemagne)	+49 (0) 6251 8695 218	+49 (0) 177 324 79 26		patricia.preikschat@surtec.com
QUACH-VU	Ngoc Chang	Ingénieur Traitement de Surface	Lisi Aerospace	R&D - Centre d'Etudes	14/16 Rue Saint Hilaire	95310	Saint-Ouen l'Aumône	+33 (0) 134 30 65 05		+33 (0) 134 48 31 25	ngoc-chang.quach-vu@lisi-aerospace.com
RAETZO	Patrick	Chargé de projet R&D Cadran	Rolex SA	Cadran et Céramique	Rte de Jussy, 19	CH-1225	Chêne-Bourg	+41 (0) 223 02 56 94			patrick.raetzo@rolex.com
RAKOTOSON	Voahirana	Rédactrice en Chef	Revue Galvano-Organo Traitements de Surface	E-T-A-I Antony Parc 2	10 Place du Gén. De Gaulle	92160	Antony	+33 (0) 177 92 95 82			vrakotoson@etai.fr
REBETEZ	Michel	Professeur des Universités	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 94	+33 (0) 677 46 09 55	+33 (0) 381 66 68 58	michel.rebetz@univ-fcomte.fr
RICHARD	André	Directeur	Richard André SA	Service Commercial	ZI 4 rue Désiré Granet BP 50156	95105	Argenteuil cedex	+33 (0) 130 25 89 59	+33 (0) 683 23 09 78		ar@richardandre.com
RIETMANN	Michaël	Ingénieur d'Études	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex	+33 (0) 381 66 62 85	+33 (0) 681 25 88 44	+33 (0) 381 66 68 58	michael.riemann@univ-fcomte.fr
ROBERT	Claude	Directeur Commercial	Groupe Galvanoplast	Zindel	17 rue de la Tuilerie BP3 Les Aynans	70201	Les Aynans - Lure cedex	+33 (0) 384 63 90 00	+33 (0) 675 65 40 96		claudio.robert@zindel.fr
ROBIN	Franck	Directeur des Ventes	Mac Dermid France		15 porte du Grand Lyon	01700	Neyron	+33 (0) 472 01 88 80	+33 (0) 674 35 99 36		frobin@macdermid.com

Liste des participants au colloque TRICOAT IV - FINISHAIR

Nom	Prénom	Fonction	Société	Service	Adresse Rue	Code Postal	Ville	Tél. fixe	Tél. mobile	Télécopie	Mél
ROIZARD	Xavier	Maître de Conférences	Université de Franche-Comté	FEMTO ST IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 62		+33 (0) 381 66 68 58	audrey.mandroyan@univ-fcomte.fr
ROLET	Jason	Doctorant	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex		+33 (0) 664 85 99 90		jason.rolet@edu.univ-fcomte.fr
ROTTY	Chloé	Doctorante	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9		+33 (0) 643 57 18 56		chloe.rottty@hotmail.fr
ROUGIER	Agathe	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	5B rue Georges Gaudot	25000	Besançon		+33 (0) 633 33 43 53		rougier.agathe@gmail.com
ROY	Bruno	Responsable Technique WRC	Enthone SAS	Wear Resistance Coating	19 Rue Léon Jouhau CS 30605 Croissy Beaubourg	77437	Marne-la-Vallée Cedex 2	+33 (0) 160 05 93 60	+33 (0) 607 03 61 44		broy@enthone.com
ROY	Florian	Doctorant	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 équipe SRS UFR ST	49, grande rue	25000	Besançon		+33 (0) 647 93 83 88		florian.roy02@gmail.com
RUIMI	Michel	Ingénieur, Expert Européen	Finishair		14 rue du Terrage	75010	Paris		+33 (0) 684 47 64 68		titane@noos.fr
SANCEY	Bertrand	Responsable laboratoire	Electrolyse Abbaye d'Acey		Electrolyse Abbaye d'Acey	39350	Vitreux	+33 (0) 384 81 07 13	+33 (0) 682 47 11 85	+33 (0) 384 81 09 15	chimie@electrolyse-acey.com
SCHNEIDER	Éric	Materials and Processes	Thalès Avionics Electrical Systems	BE/Avionics	41 Boulevard de la République - BP 53	78401	Chatou Cedex	+33 (0) 134 80 74 49	+33 (0) 682 00 08 06		eric.schneider@fr.thalesgroup.com
SENERGUES	Camille	Ingénieur R&D	Protection des Métaux d'Arenc	Service Projet Développement	540 chemin de la Madrague ville	13015	Marseille	+33 (0) 491 03 94 45			c.senergues@bonnans.fr
SERZINS	Franck	Directeur Commercial	Thermocompact		ZI route de Sarves - Metz Tassy	74371	Pringy	+33 (0) 450 27 49 46	+33 (0) 687 81 19 30	+33 (0) 450 27 17 37	fsorzins@thermocompact.com
SIMONIN	Romain	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	3 avenue Charles de Gaulle	70440	Servance		+33 (0) 673 81 72 77		romain.simonin2@laposte.net
SOCIÉ	Manon	Etudiant IUT LP TSGE	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	6A rue de Trepillot	25000	Besançon		+33 (0) 604 15 08 31		manon.socie@gmail.com
SOULI	Rania	Doctorante	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 UFR ST	16 route de Gray	25030	Besançon Cedex		+33 (0)381 66 20 30		rania.souli@gmail.com
STORTZ	Yvon	Professeur Agrégé	Université de Franche-Comté	IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 94		+33 (0) 381 66 68 58	yvon.stortz@univ-fcomte.fr
TACQUART	Lucie	Chimiste spécialisée dans le TS	TSG (Traitement de Surface Giromagny)		4 rue Germain Lambert	90200	Giromagny	+33 (0) 384 29 36 93	+33 (0) 669 20 07 81		contact@tsg-giromagny.fr
THERY	Denis	Délégué Général	Union des Industries des Technologies de Surfaces (UITS)		La Défense	92308	Paris la Défense	+33 (0) 147 17 64 33	+33 (0) 622 74 81 48		dthery@uits-france.com
TOMASZEWSKI	Pierre	Technician	FCI Besançon	Global Plating Engineering	2 rue Lafayette	25050	Besançon	+33 (0) 381 54 60 23			pierre.tomaszewski@fci.com
TOURNIER	Nicolas	Technicien chimiste	LEGENi	Laboratoire	5 rue Louis Pasteur	25410	Mercey le Grand	+33 (0) 381 80 59 37			direction@legeni.fr
TOUYERAS	Francis	Maître de Conférences, Responsable licence TSGE	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 62	+33 (0) 681 73 08 80	+33 (0) 381 66 68 58	francis.touyeras@univ-fcomte.fr
VELLOZZO	Thierry	Directeur commercial	CORELEC Equipements		9 chemin de Thil	01700	St Maurice de Beynost	+33 (0) 478 54 56 57	+33 (0) 686 27 69 21	+33 (0) 472 34 56 96	thierry.vellozzo@corelec.fr
VENON	Florian	Ingénieur R&D	Linxens	R&D Dept	37 rue des Closeaux	78200	Mantes-la-Jolie	+33 (0) 134 76 46 83			florian.venon@linxens.com
VIENNET	Rémy	Maître de Conférences	Université de Franche-Comté	UTINAM SRS UMR 6213 IUT département Chimie	30 avenue de l'Observatoire, BP 1559	25009	Besançon Cedex 9	+33 (0) 381 66 68 57		+33 (0) 381 66 68 58	remy.viennet@univ-fcomte.fr
VIONNET	Charlotte	Electroplaste	Vaucher Manufacture Fleurier		chemin du Righi, 2	CH-1214	Fleurier (Suisse)	+41 (0) 32 862 00 59	+33 (0) 645 88 28 97		charlotte.vionnet@vauchermanufacture.ch
WAFFLART	Bruno	Technologue REACH Coordinateur	Amphénol Air LB	Engineering	ZAC de We - 2 rue Clément Ader	08110	Carignan	+33 (0) 324 22 78 73			b.wafflart@amphenol-airlb.fr
WEIGELT	Corinna	Research & Development Metal Pre-Treatment	Surtec International GMBH		Neuhofstrasse 9	D-64625	Bensheim (Allemagne)	+49 (0) 6251 171 770		+49 (0) 6251 171 844	corinna.weigelt@surtec.com