

Traitement de surface et réglementations : la saga du chrome hexavalent

i CRM Group
Jean-François Vanhumbecq

L'exemple récent le plus marquant qui illustre l'impact des réglementations sur la recherche en traitements de surfaces est celui du chrome hexavalent. En effet, la recherche de substituts aux procédés de traitement de surfaces utilisant le chrome hexavalent a été un sujet de recherche majeur au cours de la dernière décennie (et le reste encore), tant son utilisation est répandue, que ce soit pour la passivation, l'anodisation, le chromage dur ou la métallisation des plastiques. Cet article a pour objectif d'illustrer quelques enseignements de ces années de recherche et les méthodologies mises en œuvre pour sa substitution, en se focalisant sur une des utilisations du chrome hexavalent, le procédé de chromage électrolytique fonctionnel, plus connu sous la dénomination 'chromage dur'.

LE CHROMAGE DUR, UN PROCÉDÉ IRREPLAÇABLE ?

Le chromage dur est un procédé de galvanoplastie qui consiste à déposer une couche de chrome métal sur la surface d'une pièce métallique à partir d'un bain de trioxyde de chrome. Le revêtement de chrome obtenu par ce procédé présente une dureté élevée (typiquement 1000HV) et une excellente inertie chimique qui sont exploitées dans de nombreuses applications. Le premier marché en termes de volumes est celui des tiges d'amortisseurs et de vérins qui sont presque systématiquement chromées afin de leur assurer une excellente résistance à l'usure et à la corrosion atmosphérique. De nombreuses autres pièces mécaniques mobiles sont également chromées pour garantir des propriétés tribologiques stables en fonctionnement. Dans le domaine de la plasturgie, la combinaison de la résistance à l'usure du

chrome et de son inertie chimique en font un candidat parfait pour la protection des filières d'extrusion ou des moules d'injection des plastiques. Le chromage électrolytique est également très largement utilisé pour du rechargement de pièces mécaniques qui sont ensuite remises à cote par usinage. Enfin, le chrome dur présente une bonne stabilité thermique qui le rend compatible avec une utilisation à chaud (jusqu'à 650°C dans certaines conditions). Outre ses qualités fonctionnelles, le chrome dur présente également l'avantage d'être produit par un procédé simple, robuste et bon marché. Seule ombre au tableau (mais de taille !), le caractère fortement oxydant du chrome hexavalent qui le rend extrêmement toxique tant pour la santé humaine que pour l'environnement. Les opérateurs des bains, qui manipulent les sels de chrome hexavalent et sont potentiellement exposés aux vapeurs des bains sont les plus directement impactés par ce risque mais la contamination des eaux de surface et nappes phréatiques par les ions Cr(VI) représente également un risque majeur pour un public beaucoup plus large ainsi que pour la faune et la flore. C'est pour cette raison que l'ECHA a pris la décision en 2013 d'introduire les sels et oxydes de chrome hexavalent dans la liste des produits chimiques hautement préoccupants (SVHC) soumis à autorisation sur le territoire de l'UE depuis 2017 dans le cadre du REACH.

Au cours des dix dernières années, rien qu'en Belgique, plusieurs dizaines de projets soutenus par des financements régionaux ou européens ont été menés sur cette thématique, mobilisant une partie importante des capacités de recherche et développement des entreprises concernées, centres de recherches et universités. La principale conclusion sur laquelle toutes les recherches (également celles

menées dans d'autres pays) s'accordent est le fait qu'aucune solution de substitution ne permet de remplacer le procédé de chromage dur actuel dans toutes ses applications. Dans la majorité des cas, un substitut valable existe du point de vue technique, parfois avec un coût associé plus élevé ou une maturité plus faible. Pour certaines applications, il reste difficile de trouver une solution qui remplit le cahier des charges technique. On peut distinguer deux approches complémentaires dans la recherche sur la substitution du chromage dur. La première a pour objectif le développement de substituts les plus universels possible, répondant à un maximum de cahiers des charges, tandis que la seconde concerne la définition de la meilleure alternative possible pour une application donnée et, le cas échéant, la maturation de cette solution pour la rapprocher de l'industrialisation.

DU CHROMAGE SANS CR(VI)

En ce qui concerne la première approche, le chromage à partir de bains au chrome trivalent a focalisé une grande attention. En effet, au vu de la combinaison d'avantages unique du chrome dur, le fait de pouvoir produire le même dépôt de chrome à partir de chrome trivalent, nettement moins préoccupant au niveau toxicologique que sa forme hexavalente (et non soumis à autorisation dans REACH), est évidemment une approche alléchante. Les bains de chromage électrolytique formulés à base de chrome trivalent sont étudiés depuis des dizaines d'années mais le règlement REACH a clairement remis la recherche sur ce sujet au niveau des premières priorités. Il y a 10 ans, il n'existait encore sur le marché aucun bain destiné au chromage dur formulé à partir de Cr(III). A l'heure actuelle, presque tous les formula-

teurs de bains proposent ce produit. Les dépôts de chrome produits à partir de ces bains présentent une belle qualité, qui leur permet de répondre à un nombre croissant de cahiers des charges, combinée à une consommation énergétique plus faible (il ne faut plus que 3 électrons par atome de Cr au lieu de 6). Ils présentent cependant également des différences importantes qui les rendent moins versatiles que leurs cousins produits à partir de bains au Cr(VI). La principale différence est le fait que les dépôts de chrome déposés à partir de bains au Cr(III) contiennent une quantité importante de carbone (typiquement ~2% en poids). Celui-ci provient des complexants organiques présents dans le bain en grande quantité et indispensables pour pouvoir réduire les ions Cr(III) en chrome métal en milieu aqueux. La présence du carbone dans le dépôt induit une fissuration du revêtement, plus importante que celle qu'on retrouve classiquement dans des dépôts de chrome dur produits en technologie Cr(VI). Par conséquent, une sous-couche est souvent nécessaire pour obtenir une tenue comparable à la corrosion. La présence des complexants organiques rend également la gestion du bain plus délicate et sensible aux contaminants, ce qui engendre une augmentation des coûts opératoires et requiert davantage de précautions dans la mise en œuvre du procédé. Enfin, le carbone contenu dans le dépôt engendre la précipitation de carbures dès 200°C, qui conduit à un élargissement des fissures et fragilise le dépôt. Pour cette raison, les dépôts de chrome produits à partir de chrome trivalent sont généralement réservés aux applications à



FIGURE 1 :
Micrographie en coupe d'un dépôt de chrome obtenu à partir d'un bain au chrome trivalent. Un alliage de nickel est utilisé comme sous-couche pour améliorer la tenue à la corrosion (Image : CRM).

température ambiante. Mais le Cr(III) n'a pas dit son dernier mot et la recherche sur le sujet se poursuit.

REVÊTEMENTS COMPOSITES : L'UNION FAIT LA FORCE

Les revêtements composites électrodéposés constituent un autre exemple de substitut potentiel au chrome dur. Ceux-ci se composent d'une matrice métallique renforcée par une seconde phase céramique, généralement des carbures. Développés dans les années 80 pour la protection de blocs moteurs de formule I (procédé Nikasil), ces revêtements ont jusqu'ici été réservés à des applications de niche. Ils présentent cependant des caractéristiques très intéressantes, qui peuvent par ailleurs être ajustées par un choix approprié de la matrice métallique et de la seconde phase.

Ces revêtements ont été largement étudiés au CRM dans le cadre des projets NoChrome et HEI-Coat, du point de vue de l'optimisation de leur composition et des méthodes d'élaboration. Il a pu être démontré que des composites électrodéposés à base nickel renforcés par des carbures présentent une dureté et une résistance à l'usure comparables à celles d'un chrome dur, combinées à une excellente résistance à la corrosion. Un traitement thermique est nécessaire pour atteindre ces performances, ce qui les rend moins universels que le chrome dur. Le traitement thermique engendre également un surcoût. Pour des revêtements à matrice base nickel, on estime que le coût de mise

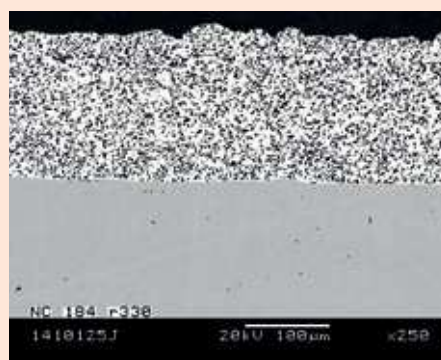


FIGURE 2 :
Micrographie en coupe d'un revêtement composite obtenu par électrodéposition, étudié au CRM comme substitut au Cr dur.

en œuvre devrait se situer entre 1.5 et 2x celui du procédé de chromage dur actuel.

LE CHOIX DU BON SUBSTITUT

En ce qui concerne la seconde approche, la difficulté consiste à identifier l'alternative la plus appropriée parmi une offre extrêmement large de revêtements et traitements de surfaces (traitements thermo-chimiques, projection thermique, nickelage chimique, laser-cladding...). Ceci implique la prise en compte des critères non seulement techniques mais également économiques, environnementaux et logistiques (approvisionnement, productivité). Dans les cas les plus simples, un procédé disponible commercialement peut tout à fait répondre à la demande. Dans de nombreux autres cas, une solution technique existe mais elle n'est pas appliquée à l'heure actuelle en raison d'un positionnement plus avantageux du procédé de chromage au Cr(VI).



Afin de guider le choix d'une solution de substitution, il est fondamental de comprendre en détails les besoins liés à l'application considérée, de développer des tests simples de laboratoire permettant de réaliser un screening de différentes solutions et, enfin, de pouvoir valider les substituts présélectionnés avec une méthodologie de test qui soit réellement représentative de l'application. La mise au point de ces procédures d'évaluation constitue généralement une partie importante du travail. C'est cette approche qui a été suivie dans le cadre du projet HEI-Coat, mené dans le cadre M-Eranet en collaboration entre RINA-CSM (IT), l'Université de Limoges (FR), TCPP (FR), Schoonbroodt Hydraulics (BE) et le CRM. Ce projet s'intéressait à la substitution du chromage dur pour les tiges de vérins, qui sont au cœur de l'activité de Schoonbroodt Hydraulics. Pour cette application, les propriétés tribologiques du revêtement sont capitales. En effet, l'étanchéité du vérin est condi-

tionnée par l'absence d'usure au niveau du contact entre la tige revêtue et le joint d'étanchéité. La tenue à la corrosion du cylindre revêtu est également un facteur clé. Le projet a débuté par l'analyse du cahier des charges du chrome pour cette utilisation. Une série de critères de performances ont été définis, qui ont permis de sélectionner une procédure de screening. Celle-ci s'est basée sur des tests d'usure accélérés de type pion-disque et de tests de tenue à la corrosion en brouillard salin. Cette seconde phase a permis de présélectionner une série de revêtements candidats élaborés par RINA (cold-spray), TCPP (projection thermique) et le CRM (galvanoplastie). La troisième phase du projet a ensuite consisté en l'évaluation des performances des revêtements sélectionnés au contact de différents matériaux de joints sur un banc de test construit et opéré par Schoonbroodt Hydraulics et composé de plusieurs vérins en parallèle. Ces essais en conditions réelles constituent une étape capitale pour améliorer la compréhension des performances et des limites de chaque type de revêtement. A titre d'exemple, la facilité avec laquelle les différents revêtements peuvent être rectifiés afin d'atteindre les spécifications en termes de rugosité s'est révélée être un paramètre très impactant pour les performances.



FIGURE 4 : Banc de test conçu et opéré par Schoonbroodt Hydraulics dans le cadre du projet HEI-Coat (M-Eranet) pour l'évaluation de substituts au chromage dur pour les tiges de vérins (à gauche) et tige avec revêtement carbure en cours de test.

Cette démarche est également appliquée au CRM dans le cadre de l'étude de la substitution du chromage dur pour le secteur du laminage. Ici, la couche de chrome en surface des cylindres de laminage protège le cylindre de l'usure sous les pressions de contact extrêmement élevées rencontrées dans un laminoir. Dans le cadre de cette

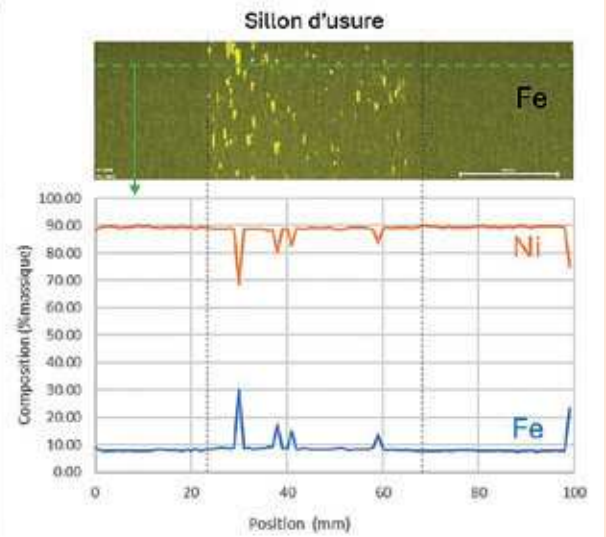


FIGURE 5 : Simulateur 3-disques développé par le CRM et utilisé (entre autres) pour l'évaluation de solutions de substitution au chromage dur des cylindres de laminage (à gauche) et mapping et analyse XRF linéaire de l'échantillon révélant des sites d'endommagement ponctuels du revêtement dans le sillon d'usure (à droite).

application, la phase de screening des solutions se base sur l'analyse des caractéristiques mécaniques des revêtements (dureté, module d'Young) par nanoindentation. Cette technique nous donne une vue partielle sur les performances, permettant d'anticiper le comportement du revêtement soumis à de fortes contraintes de compression. L'étape suivante de validation des performances se fait sur un banc de test dédié (simulateur 3-disques développé par le CRM), permettant de reproduire les conditions tribologiques rencontrées dans un laminoir. Ce simulateur permet de reproduire les pressions de contacts appliquées entre les cylindres de travail, d'appui et la bande, ainsi que les efforts de cisaillement et les conditions de lubrification. L'usure du revêtement peut être suivie de manière non destructive par fluorescence des rayons X (XRF). Ce banc d'essais, assez unique en son genre, permet de faire varier de manière indépendante les différentes conditions d'essais et ainsi d'apporter une compréhension fine des mécanismes de dégradation des revêtements et des caractéristiques critiques qui influencent ceux-ci.

UN REVIREMENT INATTENDU

Au début de cette année, l'ECHA a annoncé un changement inattendu de stratégie. Les sels de chrome hexavalents

pourraient prochainement quitter la liste de la fameuse 'Annexe XIV', reprenant les produits soumis à Autorisation, pour rejoindre l'Annexe XV des composés soumis à Restriction. Même si la nuance entre ces deux catégories peut sembler floue, il s'agit d'un changement de statut important. En effet, dans le cas des produits soumis à autorisation, toute entreprise peut introduire une demande d'autorisation, accompagnée d'un dossier démontrant le besoin pour une application donnée, l'absence de substituts valables, la stratégie de recherche de substituts et les mesures prises pour minimiser l'exposition. L'autorisation pourra ou non être accordée, et l'autorisation est toujours limitée dans le temps. En revanche, les composés soumis à restriction sont interdits d'utilisation à l'exception (éventuelle) d'une série d'utilisations prédéfinies. Dans ce cas, la décision est sans appel et les entreprises n'ont pas de possibilité de recours contre la liste des utilisations autorisées ou non. C'est donc vers ce nouveau statut que l'ECHA s'oriente pour les sels de chrome hexavalents. A l'heure actuelle, les éventuelles exceptions pour lesquelles l'utilisation deviendrait permise (et assortie vraisemblablement de conditions) n'est pas encore connue et va évidemment impacter fortement les utilisateurs. Affaire à suivre, donc.