

Le chromage dur trivalent inorganique, une alternative potentielle pour la substitution du chromage dur hexavalent

Utilisé pour ses très nombreux avantages dans le domaine de la galvanoplastie et du revêtement de métaux, il est reconnu comme cancérigène. Le procédé de fabrication de son substitut, le chrome 3, reste identique à celui du chrome 6, même si la chimie employée dans sa création est non-toxique et validée par la réglementation REACH.

1. REACH & BESOINS INDUSTRIELS DE FRAMATOME AUTOUR DU CHROMAGE DUR

La réglementation REACH va progressivement interdire l'utilisation du chrome VI pour les revêtements chrome dur. En Europe, l'interdiction totale du chrome VI a pris effet en 2017. Les sociétés doivent posséder une autorisation de la commission européenne pour continuer à utiliser cette substance. La majorité des autorisations prendra fin en septembre 2024. Le chrome dur est obtenu par la réduction du chrome VI dans des bains électrolytiques. Le revêtement de chrome dur est polyvalent. Il peut être déposé en couches fines (5 µm) ou épaisses (plus de 200µm). Il permet de traiter des pièces de toutes tailles et de toutes formes. Il n'a aucun impact sur le substrat.

Le chrome dur est largement utilisé dans les mécanismes de commande de grappe et sur certaines pièces des pompes primaires des centrales nucléaires fabriqués par Framatome Jeumont. Ainsi, Framatome a l'obligation de remplacer le chromage dur par un ou des revêtements proposant des propriétés au moins équivalentes pour conserver la durée de vie actuelle des pièces et la sécurité des infrastructures nucléaires. Framatome a engagé des travaux de recherche et de développement pour identifier des solutions alternatives au chromage dur dans ce contexte singulier (nucléaire).

Le chrome dur est utilisé pour des fonctions d'anti-usure, de frottement, d'anti-grippage... La taille des pièces varie de quelques centimètres à quelques mètres. Les zones à revêtir sont des diamètres internes et externes, des filetages et des trous d'axes. Le verrou attendant au remplacement du revêtement chrome VI électrolytique se matérialise par les nombreuses et intenses sollicitations de l'environnement du réacteur nucléaire des centrales. Par exemple, les pièces soumises au frottement doivent avoir une durée de vie égale à celle des mécanismes de commande de grappe intégrés dans la centrale, soit 8 millions de pas. La difficulté de notre projet est d'obtenir des solutions alternatives au chrome qui soient au moins aussi performantes que les solutions actuelles. Un exemple de pièce revêtue chrome dur est donné en **figure 1**. Il s'agit d'un tube support cliquet de transfert. Les diamètres externe et interne sont revêtus de 50-90µm de chrome, les trous d'axes (9mm de

diamètre) sont revêtus de 40-50µm de chrome dur et le filetage, d'un chrome dur de 5-9µm. Cette pièce combine les fonctions frottement, anti-usure et anti-grippage et possède des tolérances géométriques de 20µm (Cf. **figure 1**).



2. TECHNOLOGIES ÉVALUÉES PAR FRAMATOME POUR SUBSTITUER LE CHROMAGE DUR HEXAVALENT

Plusieurs solutions potentielles ont été identifiées :

- projection thermique plasma: diamètres internes;
- projection thermique HVOF: diamètres externes;
- chrome III électrolytique à ligands organiques: toutes pièces, sauf éventuellement les trous d'axes pour des problématiques d'accessibilité;
- chrome III sélectif électrolytique: trous d'axe de 8-10 mm;
- nitruration/cémentation;
- PVD/CVD;
- soudure;
- nickel électrolytique;
- nickel chimique;
- incrustation de graphite.

Un certain nombre de solutions a été écarté sans même être testé. C'est le cas des procédés de nitruration/cémentation. Les substrats sont en effet de l'acier inoxydable austénitique ou martensitique. L'acier inoxydable martensitique possède peu de chrome (13%), l'ajout d'azote ou de carbone consomme du chrome et sensibilise donc le substrat à la corrosion. Le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) permet de revêtir des formes complexes. Ce procédé est conduit sous vide, induisant des problématiques de tailles de pièces, peu de réacteurs existent pour revêtir des pièces de plusieurs mètres et le coût économique est élevé. De plus, le CVD ne permet que de déposer des couches minces, alors que les couches de chrome dur pour le frottement possèdent

Zoé Tebby, Ingénieur R et D, Senior Expert Traitements de Surface, Framatome.

Éric Verger, Responsable de la R&D Produit & Process, Chef de Projet Alternative Cr VI, Framatome.

Jason Rolet, Responsable des Partenariats Industriels, IRT M2P. Joffrey TARDELLI, Expert Traitements et Revêtements de Surface, IRT M2P.

Pascal Lamesle, Directeur Scientifique et Technique, IRT M2P

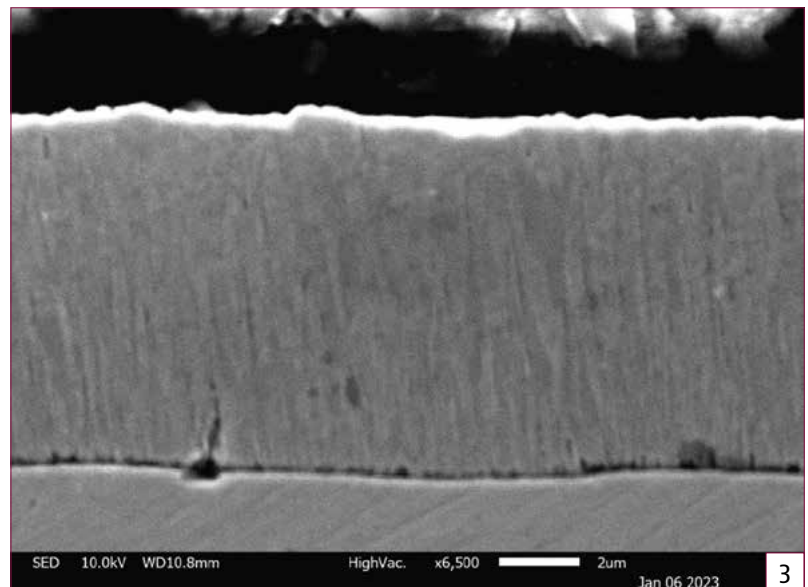
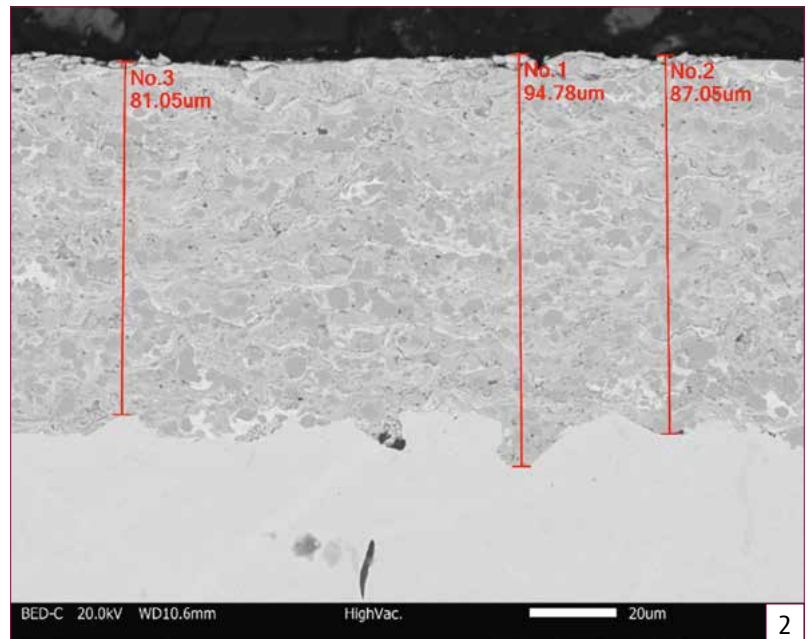
Figure 1. Tube support cliquet de transfert.

des épaisseurs de l'ordre de la centaine de microns. Si une usure d'une couche micronique se produit, cela peut entraîner des conséquences importantes sur site. En outre, si l'épaisseur de couche est modifiée, alors l'épaisseur de pièce initiale est également à modifier, entraînant une nouvelle qualification et de nouveaux calculs de sureté. Le PVD (Physical Vapor Deposition) permet aussi de déposer des revêtements durs de quelques microns ou dizaines de microns d'épaisseur. De la même façon, il s'agit de dépôts sous vide avec la contrainte de ne déposer que sur une surface en vis-à-vis de la cible (à vol d'oiseau). Le revêtement de diamètres extérieurs est possible et quelques fournisseurs disposent de petites cibles capables de revêtir des diamètres internes. Le PVD chrome a été retenu néanmoins pour des applications d'anti-grippage, pour remplacer le chrome dur 5-9 μ m. La soudure a été écartée puisque ce sont des couches épaisses millimétriques. La température de dépôt risque également de déformer les pièces qui possèdent des tolérances géométriques de l'ordre de 20 μ m. Des essais physico-chimiques et mécaniques ont été effectués sur les revêtements retenus. Ces essais sont souvent spécifiques au milieu nucléaire et aux sollicitations des pièces. Il s'agit d'analyses de corrosion généralisée par électrochimie en milieu borée, de corrosion cavernueuse, de résistance en eau à 290°C, 155bars, d'essais de frottement plan/plan, d'usure de trous d'axes, de fretting, d'essais anti-grippage, d'essais de frettage en azote liquide...

Le carbure de chrome déposé par HVOF a donné satisfaction lors de tous les essais. Ce revêtement ne peut pas être déposé en couches minces, ce qui l'exclut des applications d'anti-grippage. Il s'agit d'un revêtement épais et compact (**figure 2**). De plus, il n'est pas possible de revêtir des diamètres internes de l'ordre de 60mm ou des trous puisque la torche est relativement grande et doit se trouver à bonne distance du substrat. L'autre technique de projection thermique, la projection plasma d'oxyde de chrome, a également passé tous les essais. De la même façon, il n'est pas possible d'obtenir des couches minces.

Du fait de la distance moindre entre la torche et le substrat, le revêtement de diamètres internes de l'ordre de 60mm est possible avec une petite torche. En revanche, il n'est pas possible de revêtir des diamètres internes de 54mm (diamètres internes de design EPR). Lors d'un essai de revêtement d'une pièce réelle (tube support cliquet de transfert), la pièce est fortement déformée après essai de revêtement HVOF et plasma. Une optimisation est donc à effectuer pour revêtir des pièces de taille moyenne avec de faibles tolérances géométriques. En revanche, la projection thermique convient pour les pièces massives de pompes primaires pour des applications à revêtement épais (frottement) comme les arbres, broches et paliers (Cf. **figure 2**).

Le PVD chrome a été testé. Ce revêtement fin (**figure 3**) convient pour des applications d'anti-grippage et se dépose de façon conforme (uniforme) sur les filetages. En revanche, le dépôt sur les diamètres internes est à mettre au point avec une cible spécifique. Le dépôt PVD chrome montre des performances satisfaisantes



en anti-grippage et en résistance au milieu nucléaire. Cependant, les couches restent fines et de dureté modérée (500 HV), ce qui limite son usage à l'anti-grippage (Cf. **figure 3**).

Le nickel chimique et le nickel électrolytique ont été testés. Le nickel électrolytique est une couche peu dure, utilisé comme sous-couche pour le chrome dur. Il aurait pu convenir pour des applications d'anti-grippage. Le nickel chimique se dépose par réduction catalytique (sans courant électrique) dans un bain. Il permet de revêtir des géométries complexes sans effet de bord. Ces revêtements ont été testés en corrosion en milieu borée. Une forte corrosion a été observée, excluant leur utilisation en milieu nucléaire.

Le chrome III électrolytique à ligands organiques a été testé. Le revêtement 50-90 μ m est fortement fissuré et n'a pas résisté aux essais de frottement. De plus, lors des essais de résistance hydrothermale dans l'eau à 290°C, 155bars, le revêtement fin 5-9 μ m s'est fissuré et

Figure 2.
Cliché MEB
du revêtement carbure
de chrome HVOF.

Figure 3.
Cliché MEB
du revêtement
PVD chrome.



Figure 4.
Chrome III
électrolytique à ligands
organiques après essai
en eau à 290°C.

écaillé (**figure 4**): du carbone s'incorpore dans la couche de chrome lors du dépôt. Ce carbone fragilise la couche surtout à haute température. Un dépôt de chrome III par électrolyse sélectif (tampon chrome) a également été testé avec une sous-couche nickel. Le procédé de dépôt s'est révélé très long, donc non industriel. De plus, ce revêtement présente des fissures traversantes et une oxydation du substrat après essai de résistance hydrothermale (**figure 5**).

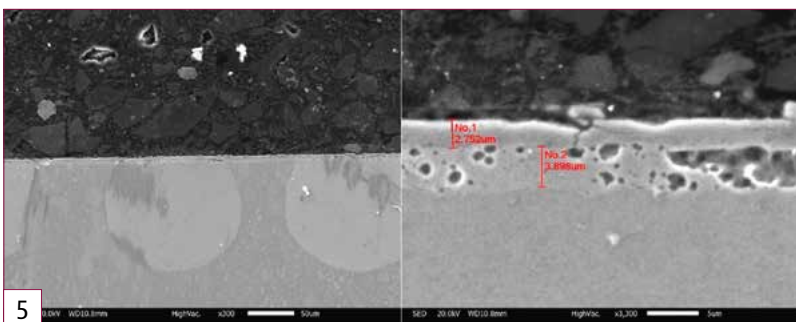


Figure 5.
Tampon chrome sur
sous-couche nickel
après essai à 290°C
dans l'eau.

À la vue des résultats, on constate qu'aucune solution universelle n'a été trouvée. Le HVOF pourrait convenir pour certaines pièces des pompes primaires. Mais pour les pièces des mécanismes de commande de grappe, une optimisation de la déformation des pièces doit être menée pour le plasma et HVOF. Il doit également être prouvé que le revêtement plasma soit satisfaisant pour des diamètres internes de 54mm (EPR), puisque à ce jour, il n'est possible de descendre que jusqu'à 60mm (limite fournisseur). Le PVD chrome pourrait convenir pour les applications anti-grippage à condition de développer une cible permettant de revêtir les diamètres et filetages internes. De plus, aucune solution n'a été identifiée pour les trous d'axe de 8-10mm.

Les premiers essais avec le chrome III à ligands organiques n'ont pas donné satisfaction en température ni en essai de frottement. Néanmoins, il serait souhaitable, pour des raisons industrielles, d'éviter de remplacer le chrome dur par une multitude de revêtements pour ne pas alourdir la supply chain.

3. ENJEUX INDUSTRIELS EN LIEN AVEC LA SUBSTITUTION DU CHROMAGE DUR HEXAVALENT

Le remplacement de la route industrielle du chrome dur par la voie du chrome hexavalent est un enjeu industriel à plusieurs titres.

Dans la recherche de substitutions, deux aspects doivent être pris en compte: l'investissement nécessaire pour la mise en place du ou des nouveaux processus de substitution et également les flux industriels complexes inhérents.

Le dépôt de chrome dur actuel est polyvalent, mais il permet avec un seul traitement de couvrir la totalité des fonctions demandées sur les différents composants, autrement dit:

- le flux industriel est simple et le nombre d'interlocuteurs limités;
- les interactions avec d'autres produits de traitement de surface sont nulles.

Dans les divers programmes de substitutions mentionnés plus haut, les chromeurs vont devoir investir dans plusieurs nouveaux moyens de production très onéreux. Si les solutions de substitution sont une combinaison de PVD, CVD ou HVOF par exemple, la question sur la rentabilité industrielle de tels investissements est légitime et lorsque l'on analyse le tissu industriel des sociétés de chromage, il apparaît que les investissements ne pourront pas être supportés financièrement. Mais avant de parler d'investissements, il faudra un programme de R&D extrêmement coûteux pour gérer la performance de chacun des nouveaux traitements et également leurs possibles interactions.

Il apparaît donc évident que les axes de recherche à privilégier doivent porter sur un traitement unique et polyvalent afin de minimiser les investissements, limiter les interactions et garder une rentabilité viable pour les acteurs du secteur de dépôt de chrome dur. Il y aura déjà énormément d'adaptation et d'innovation tout au long de cette voie pour développer les nouveaux bains, les nouveaux outillages, les anodes spécifiques et adapter l'ensemble de l'environnement industriel autour de nouveaux procédés.

4. PROJET NEPTUNE PILOTÉ PAR L'IRT M2P

Depuis 2014, l'Institut de Recherche Technologique Matériaux, Métallurgie et Procédés (IRT M2P) travaille sur le développement d'un procédé de chromage dur électrolytique à partir de chrome trivalent. Deux projets ont ainsi été conduits, HCTC (2014-2018) et CRONOS 2024 (2018-2022), dans lesquels les travaux réalisés ont permis la commercialisation d'un procédé de chromage dur trivalent DURATRI 240 par la société MacDermid. Ce procédé, éprouvé jusqu'à une échelle de 3000 litres, permet de produire des dépôts de chrome métallique d'épaisseurs variables dont les principales caractéristiques sont résumées dans le **tableau 1** et comparées à celles des dépôts produits à partir de chrome hexavalent.

Au travers des installations disponibles à l'IRT M2P et chez certains de nos partenaires, de nombreuses pièces réelles ont pu être chromées démontrant la capacité du

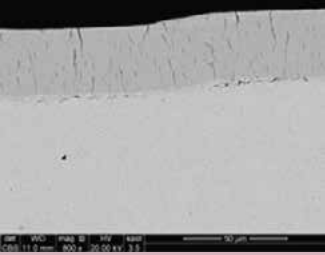

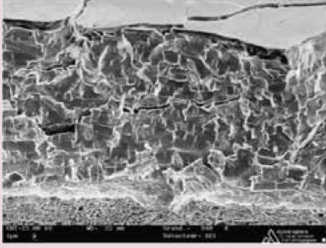
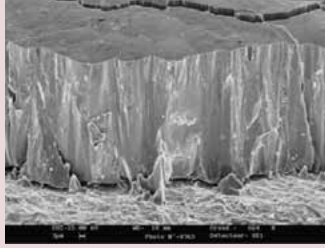
Propriétés	Procédé HEEF 25 (électrolyte à base de CrVI)	Procédé DURATRI 240 (électrolyte à base de CrIII)
Cinétique de déposition	30-60 µm/h	30-60 µm/h
Dureté (en sortie de bain)	800-1000 HV0,1	800-950HV0,1
Aspect des dépôts	Brillant	Brillant
Adhérence des dépôts	Conforme aux tests d'adhérence par pelage adhésif (NF EN ISO 2409), par indentation lente (NF EN ISO 2819 04/95) et par chute de masse (NF EN ISO 6272-1 10-11)	Conforme aux tests d'adhérence par pelage adhésif (NF EN ISO 2409), par indentation lente (NF EN ISO 2819 04/95) et par chute de masse (NF EN ISO 6272-1 10-11)
Composition chimique	Cr : 99.1 wt% C : 0.02 wt% O : 0.77 wt% H : 0.12 wt% N : < 0.01 wt%	Cr : 95.4 wt% C : 1.80 wt% O : 2.20 wt% H : 0.40 wt% N : 0.20 wt%
Morphologie des dépôts	 Microfissurés : ~30 fissures/mm / Largeur fissure < 50 nm	 Fissures moins nombreuses mais plus larges (250-400 nm) et parfois traversantes
	 Dépôt plutôt ductile	 Dépôt fragile
Structure cristalline	Dépôt cristallisé de structure cubique centré	Dépôt quasi amorphe
Résistance à la corrosion (sans sous-couche nickel)	Apparition de rouille dès 24h d'exposition brouillard salin (ISO 9227)	Corrosion quasi généralisée après 24h d'exposition brouillard salin (ISO 9227). Tenue BS supérieure à 500h avec une sous-couche de nickel de 10 µm
Tenue en fatigue (flexion rotative)	Limite d'endurance d'environ 350 MPa à 107 cycles	Limite d'endurance d'environ 400 MPa à 107 cycles avec et sans sous-couche de nickel
Fragilisation H2 (ASTM F 519)	Conforme	Conforme avec et sans sous-couche de nickel
Tenue à l'abrasion Taber (ASTM D4060)	WI compris entre 1 et 2	WI compris entre 1 et 2

Tableau 1. Comparaison des principales caractéristiques des dépôts de chrome dur obtenus avec les procédés à base de chrome hexavalent (référence industrielle) et DURATRI 240 à base de chrome trivalent

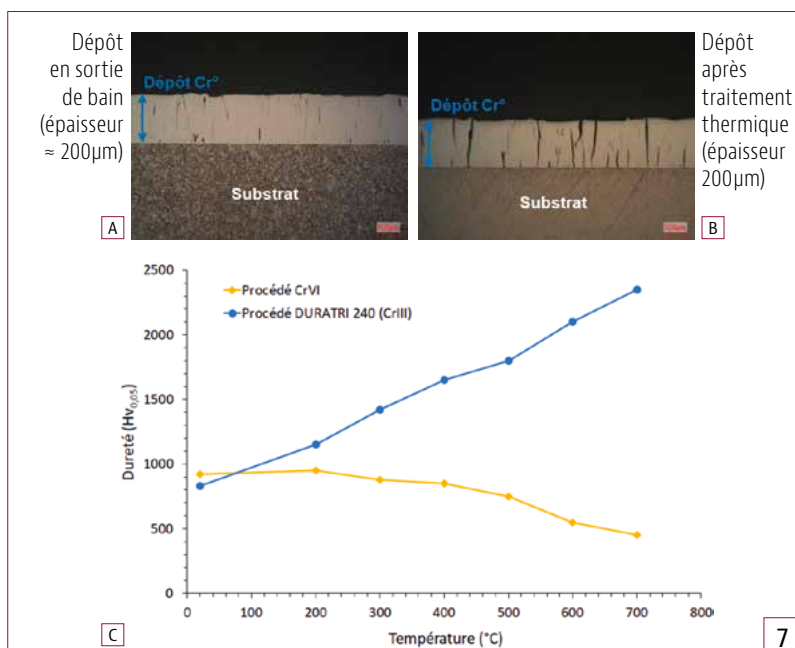


Figure 6.
Illustration de pièces chromées avec le procédé DURATRI 240.

Figure 7.
Évolution de la morphologie (a,b) et de la dureté (c) des dépôts de chrome produits à partir du procédé DURATRI 240 (comparativement à celle des dépôts produits à partir de CrVI – courbe orange)

procédé DURATRI 240 à répondre aux besoins des industriels. La figure 6 illustre le traitement de certaines pièces réalisées ces quatre dernières années.

Toutefois, si pour un certain nombre de propriétés (aspect, dureté, adhérence, résistance à l'usure abrasive, comportement en fatigue, aptitude à éliminer le risque de fragilisation par l'hydrogène), les dépôts produits à partir du procédé DURATRI 240 sont similaires à celles des dépôts produits à partir de chrome hexavalent, il s'avère que pour d'autres, des écarts peuvent être observés. En particulier, le comportement des dépôts en température est très différent avec une fissuration exacerbée (figures 7 a-b) qui impacte la résistance à la corrosion des pièces chromées et une augmentation quasi linéaire de la dureté des dépôts en fonction de la température contrairement à celle des dépôts produits à partir de chrome hexavalent qui tend à diminuer (figure 7c).



6

Du fait de ces écarts et comme cela a été évoqué précédemment, les dépôts de chrome dur trivalent produits à partir du procédé DURATRI 240 ne sont pas en mesure de remplir l'entièreté du cahier des charges des secteurs industriels les plus exigeants tels que le nucléaire. Les investigations menées au cours du projet CRONOS 2024 ont permis d'expliquer ces écarts par l'incorporation de carbone dans les dépôts produits à partir du procédé DURATRI, rendue possible par la composition chimique de l'électrolyte, qui utilise des molécules organiques pour permettre la réduction du chrome trivalent en chrome métallique à la surface des pièces. Ainsi, afin d'être en mesure de proposer une solution alternative pour ces secteurs industriels, l'IRT M2P et sa filiale Ineosurf, avec le support de l'Institut UTINAM, ont formulé un nouvel électrolyte de chrome trivalent, exempts de molécules organiques, qui permet de limiter l'évolution des propriétés des dépôts en température (fissuration et dureté principalement) : il s'agit du procédé INEOCHROME (FR FR3110606 A1). Le déploiement à l'échelle pilote de 65 litres de ce procédé à l'issue du projet CRONOS 2024 a permis de confirmer les résultats obtenus à l'échelle laboratoire avec des dépôts de chrome dont la morphologie (figures 8 a-b) et la dureté (figure 8c) n'évoluent pas lors de l'application d'un traitement thermique, évitant notamment la formation de fissures traversantes.

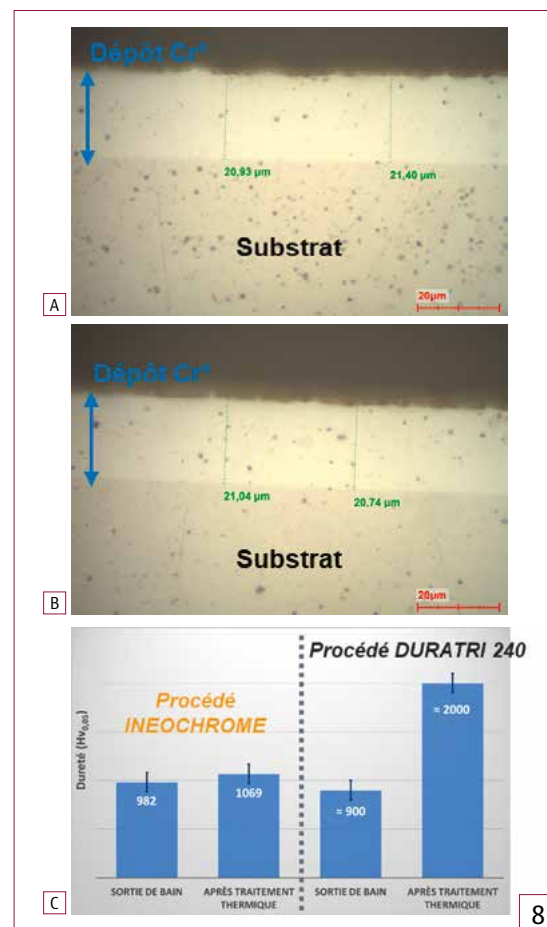


Figure 8. Évolution de la morphologie (a,b) et de la dureté (c) des dépôts de chrome produits à partir du procédé INEOCHROME (comparativement à celle des dépôts produits à partir du procédé DURATRI 240)

Du fait des résultats très encourageants obtenus avec les procédés DURATRI 240 et INEOCHROME, un nouveau projet a été lancé en avril 2023 par l'IRT M2P. Il s'agit du projet NEPTUNE (2023-2027), composé de 28 partenaires industriels et de 2 laboratoires académiques (figure 9), pour un budget global de 4,3 M€.

Ce projet est structuré autour de deux axes :

- Le premier concerne la montée en maturité du procédé DURATRI 240 et son déploiement industriel en vue d'adresser les applications qui ne travaillent pas à haute température ;
- Le second concerne, quant à lui, les cahiers des charges les plus sévères, comme celui de la société Framatome, dont certaines applications travaillent à haute température (> 250 °C) et requièrent des propriétés d'anti-usure, d'anti-grippage, de tenue à la corrosion en milieu borée, un maintien de la dureté lors du fonctionnement des pièces en service... Pour cela, l'optimisation et la montée en maturité du procédé INEOCHROME seront réalisées.

Pour parvenir à ces deux objectifs, la mise en place d'un atelier de chromage constitué de 3 cuves de traitement



(1 de 275 litres et 2 autres de 800 litres) chez l'un des chromeurs du projet sera au cœur du projet NEPTUNE. La stratégie adoptée consistera à mutualiser les efforts de R&D et à centraliser l'ensemble des traitements de chromage en vue de capitaliser les bonnes pratiques, discutées et partagées par les chromeurs du projet, et de les déployer in fine chez l'ensemble des applicateurs en vue de l'industrialisation du chromage dur trivalent avec la volonté de créer un nouveau standard comme l'est actuellement le chromage dur à base de hexavalent. ■

Figure 9.
Écosystème du projet NEPTUNE.