

# Alternatives durables au chrome hexavalent : dépôts nanocristallins à base de nickel

Un consortium transfrontalier et quatre technologies ont pour objectif d'accélérer la substitution du chromage dur et d'accompagner la transition écologique des traitements de surface industriels. Le projet ACHEVALD (Alternative au CHromE tri et hexaVALent pour Divers secteurs) a été lancé le 1<sup>er</sup> avril 2024 pour une durée de quatre ans.

Le projet ACHEVALD (Alternative au CHromE tri et hexaVALent pour Divers secteurs) est une initiative transfrontalière ambitieuse, cofinancée par le programme Interreg France-Wallonie-Vlaanderen. Lancé le 1<sup>er</sup> avril 2024 pour une durée de quatre ans, le projet vise à accompagner les industriels dans la transition vers des solutions de revêtement de surface plus respectueuses de l'environnement, en remplacement du chromage dur traditionnel. Dans ce cadre, plusieurs technologies sont développées par les partenaires du projet, dont deux technologies de revêtements en voie humide basées sur des dépôts de nickel nanocristallin.

## UN ENJEU ENVIRONNEMENTAL ET SANITAIRE MAJEUR

Le chromage dur traditionnel utilise du chrome hexavalent (Cr VI), une substance classée cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR). Depuis plusieurs années, les législations européennes et internationales restreignent progressivement son utilisation, notamment à travers le règlement REACH. Face à ces contraintes réglementaires croissantes, les industriels sont contraints de trouver des alternatives viables.

## OBJECTIFS DU PROJET

ACHEVALD s'adresse aux secteurs industriels tels que la métallurgie, l'automobile, l'aéronautique, la construction navale et le nucléaire, où les composants doivent résister à des contraintes sévères. Le projet propose quatre technologies alternatives au chromage dur, réparties en deux catégories :

- **Procédés en voie humide** : dépôts chimiques et électrolytiques à base de nickel, intégrant des particules dures ou autolubrifiantes pour améliorer les propriétés

mécaniques et anticorrosion sans recourir à des traitements thermiques énergivores.

- **Procédés en voie sèche** : techniques de projection thermique par plasma et de rechargement laser, permettant de déposer des revêtements résistants à l'usure et à la corrosion.

Pour atteindre ces objectifs, quatre partenaires sont mobilisés : **UMONS** pour le développement de dépôts chimiques de nickel-bore sans métaux lourds et caractérisation tribologique, mécanique et chimique ; **Materia Nova** pour la réalisation de dépôts électrolytiques composites et analyses de corrosion par tests au brouillard salin et mesures électrochimiques ; **PLATINIUM 3D** pour l'expertise en rechargement laser et analyse des besoins industriels ; **CRITT Matériaux Innovation** pour l'amélioration des dépôts existants par PTA et caractérisation des revêtements ; et **DCX Chrome** pour la fourniture de poudres de chrome pour les procédés en voie sèche.

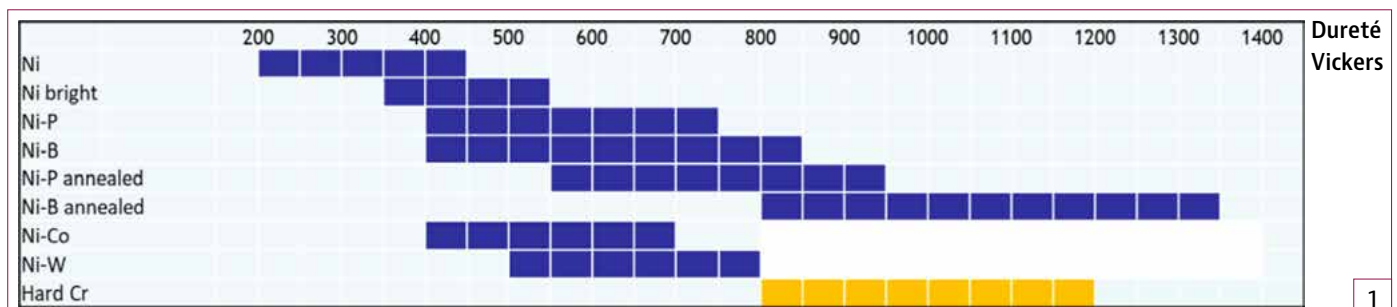
## LE NICKEL, UNE ALTERNATIVE AU CHROMAGE DUR ?

Les revêtements de nickel, qu'ils soient chimiques ou électrolytiques, présentent une bonne résistance à la corrosion dans de nombreux milieux, une dureté élevée et une bonne résistance à l'usure abrasive, qui les positionnent favorablement pour le remplacement du chromage dur hexavalent (voir **figure 1**). Outre ces propriétés, ils présentent des propriétés magnétiques et catalytiques, ainsi qu'une conductivité et une bonne soudabilité qui permettent d'envisager des applications non accessibles au chromage dur pour ces technologies. Les deux technologies sont similaires par le principe fondamental, qui repose sur la réduction en solution aqueuse d'ions nickel présents en solution, mais

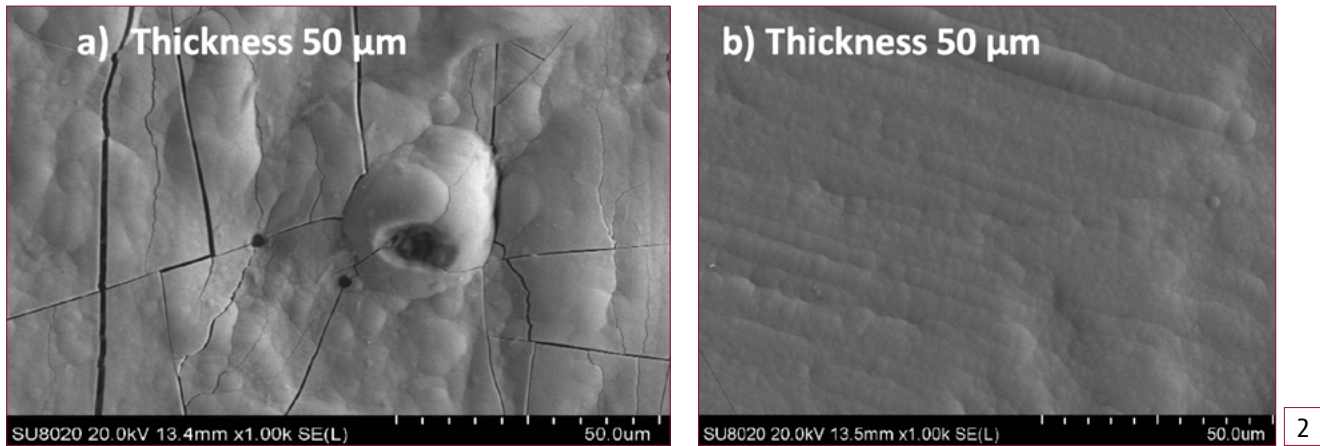
**Grégory Guilbert**,  
Materia Nova  
**Véronique Vitry**,  
Université de Mons  
(UMONS), service  
de métallurgie.

**Figure 1.**

Dureté de divers revêtements de nickel candidats au remplacement du chromage dur hexavalent.



1



2

diffèrent par la méthode employée pour la réduction : source externe de courant pour les dépôts électrolytiques et réactif chimique (dans le cas présent à base de borohydrure) pour les dépôts chimiques.

### DÉPÔTS ÉLECTROCHIMIQUES DE NICKEL

Les activités de Materia Nova portent sur le développement de **dépôts composites Nickel-Tungstène (Ni-W)**, certains incorporant des **particules dures ou autolubrifiantes comme, par exemple, des particules de nitrure de titane (TiN)**, en vue de remplacer le chromage dur par une solution plus durable et performante.

Les alliages à base de tungstène (W) sont déjà bien connus pour leur excellente résistance à la corrosion ainsi que pour leurs propriétés tribologiques remarquables. La dureté des alliages NiW obtenus par électrodéposition est nettement supérieure à celle du nickel pur, atteignant des valeurs environ deux à trois fois plus élevées<sup>[1,2]</sup>. En particulier, un alliage NiW contenant 10 % massique de W présente une micro dureté d'environ 600 HV, valeur qui peut atteindre 800 HV après un traitement thermique à 650 °C.

Le module d'élasticité du Ni-W (200-220 GPa) se rapproche de celui des substrats acier, limitant les problèmes de contraintes résiduelles et de fissuration observés fréquemment avec le chrome dur. De plus, l'utilisation de courants pulsés permet de supprimer totalement la fissuration (**figure 2**).

Aussi, les essais en brouillard salin neutre selon ASTM B117 démontrent une excellente tenue des dépôts Ni-W, avec apparition de corrosion rouge après 1000 heures, qui est corrélée à la formation d'oxydes de tungstène protecteurs en surface.

Ces alliages ont trouvé de nombreuses applications industrielles, notamment comme revêtements barrières en électronique, ainsi que pour la protection contre la corrosion et l'usure de divers outils et composants d'ingénierie. Les alliages NiW sont également utilisés dans les procédés de fonderie et de moulage par injection, où l'emploi de microstructures métalliques comme inserts de moule nécessite des matériaux présentant une dureté élevée et une excellente résistance à l'usure, afin d'assurer une réplification fidèle. Les avantages process incluent une cinétique de déposition légèrement plus rapide que le procédé de chromage traditionnel au chrome

hexavalent (15 à 25 µm/h), une répartition de courant favorable permettant ainsi de traiter des géométries complexe sans passer par des outillages spécifiques d'anodage complémentaire.

L'incorporation de particules de renfort dans la matrice NiW permet d'obtenir des revêtements présentant des propriétés mécaniques nettement améliorées, notamment en termes de dureté et de résistance à l'usure, sans recourir à un traitement thermique post-dépôt. Cette amélioration est principalement attribuée aux mécanismes de durcissement par dispersion, à une modification de la microstructure mais également au blocage du mouvement des dislocations, induits par la présence homogène des particules au sein du dépôt<sup>[3]</sup>.

La co-électrodéposition de ces particules pose plusieurs défis techniques. En particulier, la stabilité de l'électrolyte est critique : sans contrôle adéquat, les particules de TiN tendent à s'agglomérer et à sédimenter, compromettant l'homogénéité du dépôt. Pour garantir une dispersion stable, l'ajout de surfactants spécifiques est nécessaire, permettant de limiter les phénomènes d'agglomération et d'assurer une répartition uniforme des particules dans le dépôt, depuis l'interface jusqu'à la surface externe (voir **figure 3**).

**Figure 2.**

Dépôts électrochimiques de NiW.

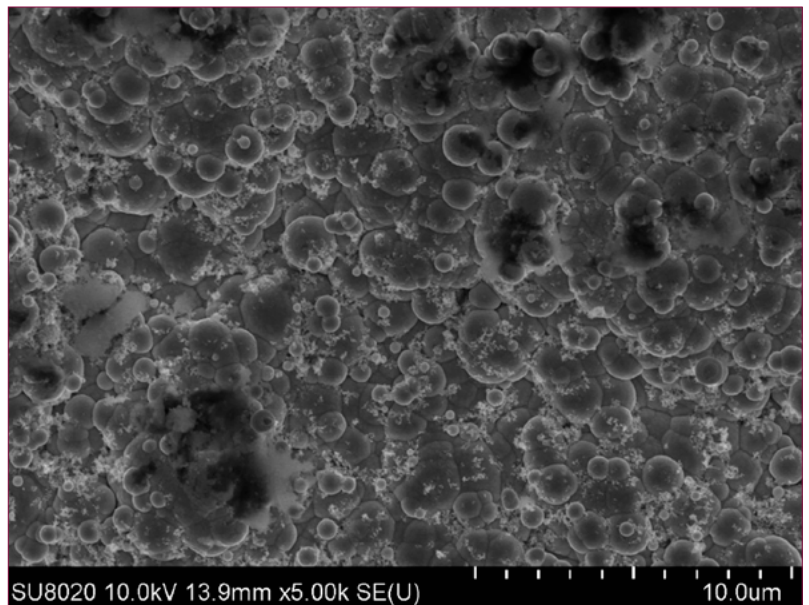
a : dépôt réalisé en courant continu.

b : dépôt réalisé avec un courant pulsé.

**Figure 3.**

Morphologie de la surface d'un dépôt NiW avec incorporation de particules de TiN (image en microscopie électronique à balayage)

3



L'optimisation des conditions opératoires a porté sur les paramètres suivants :

- **Densité de courant** : Une fenêtre opératoire optimale a été identifiée pour favoriser l'incorporation des particules sans générer de morphologies de dépôt défavorables (pitting, rugosité excessive). Une densité de courant trop élevée entraîne des dépôts hétérogènes avec une « exfoliation » des particules, tandis qu'une densité trop faible limite la vitesse de dépôt.
- **Agitation** : Le contrôle de l'agitation du bain électrolytique s'est révélé déterminant pour éviter la sédimentation des particules et favoriser leur transport vers la cathode. Des régimes d'agitation modérés à élevés ont été testés, permettant d'améliorer le taux d'incorporation sans endommager la structure du dépôt.

Les dépôts de nickel tungstène composite développés présentent les propriétés suivantes après optimisation : **dureté supérieure à 750 HV (Vickers)**; **résistance à la corrosion** : potentiel de corrosion légèrement plus noble et courant de corrosion identique au NiW.

Figure 4.

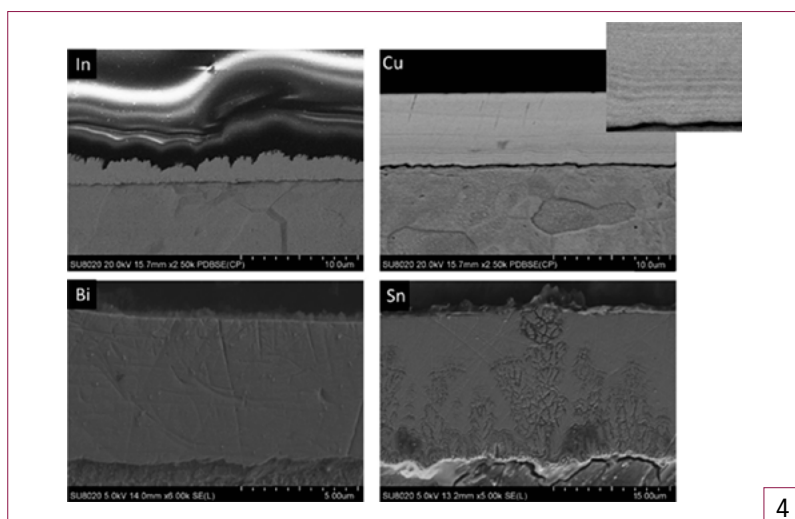
Morphologie en coupe de revêtements de nickel-bore chimique stabilisés par divers sels métalliques.

Tableau 1.

composition, vitesse de dépôt, et propriétés de revêtements de nickel-bore.

### DÉPÔTS CHIMIQUES DE NICKEL-BORE

Les activités de l'UMONS portent sur l'industrialisation et le transfert technologique de dépôts chimiques de nickel-bore exempts de métaux lourds développés au sein du laboratoire<sup>[4]</sup>. Les revêtements développés sont stabilisés par des additions de métaux non-toxiques tels que l'étain ou le bismuth, ou par des modifications de pH et de composition des solutions. La disponibilité de plusieurs formulations différentes permet d'accéder à des propriétés variées pour ces dépôts, mais également des morphologies différentes, celle-ci étant liées à l'incorporation des éléments stabilisants dans le dépôt en cours de formation (figure 4).



4

Toutefois, les duretés atteintes dépassent systématiquement 800hk<sub>50</sub> et un traitement thermique approprié (4 h à 300°C) permet d'atteindre une dureté proche des 1200 hk<sub>50</sub> au détriment des propriétés de résistance à la corrosion (tableau 1). En effet, le durcissement des dépôts chimiques est permis par la cristallisation du revêtement, accompagnée par la formation de joints de grains qui constituent des sites privilégiés pour l'initiation de la corrosion.

Comme dans le cas des revêtements électrochimiques, il est possible de modifier la morphologie et les propriétés des revêtements en modifiant certaines conditions de travail, notamment par l'utilisation d'agitation ultrasonore ou l'ajout de surfactants dans le bain de dépôt. Dans les deux cas, la vitesse de dépôt et la compacité sont améliorées.

À l'heure actuelle, des pièces de quelques cm peuvent être revêtues, au moyen des nouvelles technologies, de dépôts de nickel-bore. Certaines petites pièces sont déjà au stade des essais industriels. L'upscaling et l'étude du vieillissement des bains sont les deux défis que nous sommes en train de relever sur le chemin de l'industrialisation de ces nouvelles formulations. L'addition de particules de TiN dans les revêtements de nickel chimique est également en cours d'étude, dans l'optique d'obtenir des propriétés de dureté similaires à celles des revêtements de chrome les plus durs sans devoir recourir à des traitements thermiques, et donc sans altérer la résistance à la corrosion des revêtements.

### CONCLUSION ET AUTRES ACTIVITÉS DANS LE CADRE DU PROJET :

Les revêtements de nickel, tant électrolytiques que chimiques, présentent des propriétés qui les profilent comme des candidats sérieux pour le remplacement des revêtements de chrome dur hexavalent, d'autant plus qu'il s'agit de technologies basées sur des principes similaires, qui permettent d'envisager une conversion d'ateliers existants. D'autres alternatives existent, comme les technologies en voie sèche qui sont également étudiées dans le cadre du projet ACHEVALD.

Celles-ci permettent notamment le rechargement localisé et la réparation, qui ne sont pas encore accessibles aux revêtements de nickel. Toutefois, étant basées sur des technologies radicalement différentes, il n'est pas envisageable de procéder à une conversion d'atelier existant pour leur intégration industrielle.

Au-delà du développement technologique, ACHEVALD propose un accompagnement complet aux entreprises, notamment à travers les actions suivantes :

	NiB-Pb	NiB	NiB-Bi	NiB-Sn	NiB +TT	Hard chrome
<b>Composition</b>	6 wt.% B 0.1 Wt.% Pb	8 wt.% B		5 wt.% B ~1 wt. Sn	8 wt.% B	
<b>Dureté en coupe hk50</b>	850	800	840	840	1190	750-1000
<b>Rugosité Ra (µm)</b>	0.32	0.22	0.26	0.62	0.22	0.3-0.5
<b>Charge critique d'adhérence Lc (N)</b>	25	23	16	30	-	-
<b>Vitesse de dépôt (µm/h)</b>	16.2	10	15	18.3	10	-



**Figure 5.**  
Lignepilote de galvanoplastie utilisée dans le cadre du projet ACHEVALD

- **Formations théoriques et pratiques** sur les quatre solutions alternatives, les moyens de caractérisation et les études d'Analyse du Cycle de Vie (ACV), ouvertes aux industriels et aux étudiants, favorisant le transfert de connaissances et la sensibilisation aux enjeux environnementaux.
- **Application des dépôts sur pièces réelles**, et accompagnement des entreprises. Les pièces réalisées dans ce cadre subissent une évaluation industrielle des performances permettant de comparer les résultats aux standards existants, afin de valider concrètement l'intérêt des technologies proposées. La lignepilote de dépôts électrochimiques de Materia Nova (**figure 5**) est utilisée pour valider les formulations et gammes de traitements de surface à échelle industrielle. Actuellement, cette installation est en capacité de réaliser des revêtements de nickel et nickel-tungstène sur des pièces industrielles. La réalisation de revêtements de nickel chimique sera possible avant la fin du projet. ■

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. W. Zhang, Q. Fu, Z. Shi, C. Ji, B. Li, and H. Chu, "Microstructure, surface characteristics and properties of Ni-W composite coatings reinforced by nanoparticles fabricated by electrodeposition route," vol. 9, no. 1, p. 015010, 2021.
2. Gu Z., Wu J.-Y., Jiang Y., Kurioka T., Chen C.-Y., Lin H.-E., Luo X., Yamane D., Sone M. & Chang T.-F.M. (2024). *Influence of Pulsed Reverse Electrodeposition on Mechanical Properties of Ni-W Alloys*. *Electrochem*, 5(3), 287-297. DOI: 10.3390/electrochem5030018
3. Choi, Jin & Gyawali, Gobinda & Dhakal, Dhani Ram & Joshi, Bhupendra & Lee, Soo. (2020). *Electrodeposited Ni-W-TiC Composite Coatings: Effect of TiC Reinforcement on Microstructural and Tribological Properties*. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 33. 10.1007/s40195-019-00996-y.
4. Bonin, L., Vitry, V., Delaunois, F. *Inorganic salts stabilizers effect in electroless nickel-boron plating: Stabilization mechanism and microstructure modification* *Surface and Coatings Technology*, 2020, 401, 126276 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.12627

**Plus d'infos sur le projet :**  
<https://www.achevald-interreg.eu/>

