

Dossier de veille

A 3D computational fluid dynamics (CFD) simulation of a propeller. The propeller is shown in a perspective view, with its blades colored in green and orange. The surrounding fluid flow is visualized with blue streamlines, showing complex flow patterns and vortices. The propeller is mounted on a blue shaft. The entire scene is enclosed in a blue rectangular frame.

 **cetim**



Chromes et alternatives aujourd'hui et demain: chrome VI, chrome III, PVD, conversions

Sommaire

- P. 4 Importance de la perception client
- P. 7 Chromage dur par chrome VI
- P. 11 Chromage dur par chrome III
- P. 17 Chrome PVD
- P. 19 Ni-W, Ni-CW, Ni- ou Co-carbure de chrome
- P. 21 Conversion par chrome III
- P. 25 Conversions sans Cr, anaphorèse



Le fini « chrome »: tout le monde en veut

Résumé

Le chrome dur à base de chrome VI continue à faire l'objet de solutions de continuité et de progrès en Suisse et en Allemagne. Le chrome III arrive aux premières étapes commerciales en Allemagne, aux Etats-Unis, en France (Airbus, Chrome Dur Industriel, L'Electrolyse, Mecaprotec, Nexter, Renault, Ovako, PSA, Satys; Ugitech, Verbrugge, etc). De nombreux résultats d'investigations de conversions sans chrome VI sur aluminium sont désormais accessibles, en particulier Cr III/Zr, base permanganate, amélioration par des tensioactifs, post-traitement pour les alliages haut cuivre, avec Top Coat sol-gel auto-cicatrisant. Des technologies sont valables aussi pour d'autres matériaux, comme l'anaphorèse E-Coat. Cette synthèse a été présentée en RVM Skype le 9 juin 2020.

Veille continue sur le Blog « RTS privé »

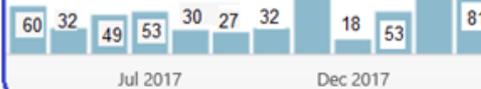
<https://rtsprive.wordpress.com>

Ca cartonne !

- ▶ 1960 vues sur une année glissante
- ▶ 114 → 190 connectés

Avril 2017-mars 2018

685 vues



Avril 2018-mars 2019

990 vues



Avril 2019-Mars 2020

1960 vues



Importance de la perception client

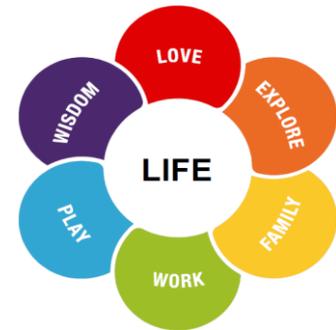
Positionnement des véhicules selon des valeurs

- ▶ Le client veut retrouver ses valeurs dans son véhicule: travail, famille, planète, amour, bon sens, jeu. C'est la Marguerite. Renault l'intègre pour chaque modèle selon le positionnement de gamme.
- ▶ Pétales traduits en textures, formes, sons, couleurs, lumières par des designers selon les lanceurs de tendance et les salons: Maison et Objet, Paris Design Week.

Puis interviennent les hommes de technique

- ▶ Peinture, texturation des outils moulants (injection, compression...), laser
- ▶ Roctool implante des inducteurs dans des moules pour obtenir des zones à aspects brillants ou structurés.
- ▶ Décors chromés complexes à partir de Cr^{3+} . Le chrome est 'tendance' par sa brillance et son toucher froid et est proposé avec des variations de formes, d'aspect et de contraste (Bia et Sarrel). Le laser, l'impression, un clearcoat (vernis) ajoutent des textures mixtes et des couleurs.

[Automobile : tendances des décors, matières, Designs et perception client](#)



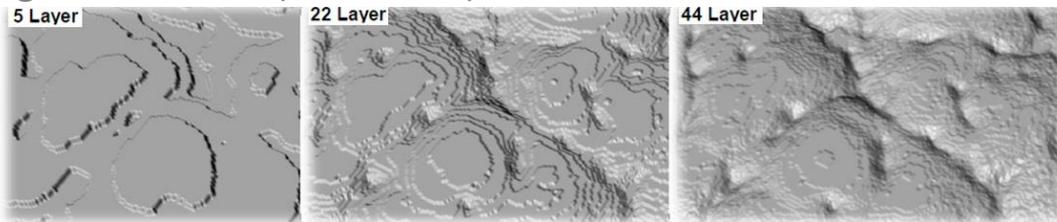
Marguerite Renault



Finitions chrome de la société Bia et Sarrel

Importance de la perception client - 2

- ▶ Assemblage de couches finies au laser (Plastivaloire)
- ▶ Superchrome PVD (Mankiewicz): aspect chromé et topcoat à polymérisation UV pour apporter la résistance mécanique de surface.
- ▶ Smart Metal Design, par électroformage: pièce à aspect métallique pour proto sans nécessiter d'investissement d'outils coûteux.
- ▶ Grainage des moules (Eschmann). Ci-dessous:

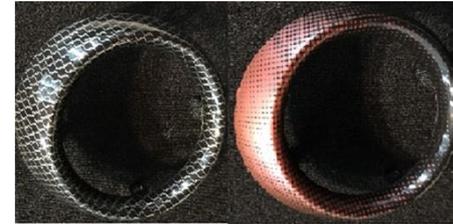
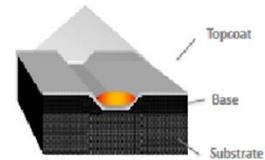


Gravure laser sur la surface de la partie moulante d'un moule d'injection

Les résultats sont étonnants, avec des aspects cuir, textile en passant par des représentations figuratives



Exemples de grainage proposés par la société ESCHMANN



Exemples de finitions proposées par la société PLASTIVALOIRE

[Automobile : tendances des décors, matières, Designs et perception client](#)

Chromage dur par chrome VI

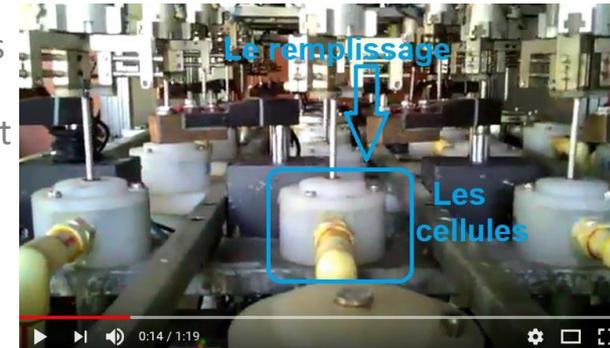
Suisse: le futur du chrome assuré

- ▶ La Suisse a une exception pour le chrome dur et brillant. D'innombrables objets de la vie quotidienne et pièces de machines sont chromés.
- ▶ Amendement pour les procédés où le chrome n'est pas présent sous forme hexavalente dans les produits finis (chrome métal)
- ▶ En contrepartie, nouvelle VLE des travailleurs au chrome(VI)
- ▶ Cela pourrait arriver de même dans l'UE...



Allemagne: chromage à grande vitesse

- ▶ Le groupe Holzapfel propose le Fast Plating Process (FPP)
- ▶ Composants non pas sur châssis ou en tambour, mais revêtus individuellement, dans des cellules relativement petites et fermées
- ▶ Automatisation → grandes quantités: injecteurs, soupapes d'admission et d'échappement, composants pour cylindres de frein et amortisseurs
- ▶ Densités de courant plus élevées, temps de revêtement nettement plus courts (quelques secondes même pour des composants complexes)
- ▶ Anodes spécifiques adaptées au composant. Les faces AV et AR peuvent être d'épaisseurs différentes. Revêtements sélectifs possibles
- ▶ [Vidéo Youtube de Prasad Patwardhan](#) (ITD Cementation India Ltd) →



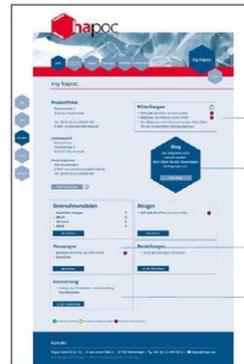
Chromage texturé (plusieurs infos)

Chromage dur par chrome VI - 2

Allemagne: Vecco et hapoc s'engagent dans l'autorisation de clusters

- ▶ Rumeurs selon lesquelles certains formulateurs se retireraient, laissant les utilisateurs sans acide chromique ni autorisation
- ▶ **Vecco** (association pour l'utilisation du trioxyde de chrome) et **hapoc** (spécialiste d'approvisionnement) se retrouvent dans une situation de coopération. La marche à suivre est une description de toutes les entreprises qui veulent se référer à l'agrément hapoc. Cela rencontre déjà des commentaires favorables de l'ECHA
- ▶ Une base de données sur Internet est en train d'être constituée
- ▶ Vecco sera responsable du côté utilisateur et hapoc agira en tant que fournisseur de produits chimiques. Cela permet de ne fournir que les entreprises qui remplissent les conditions d'autorisation et de documenter l'utilisation prévue de l'ECHA. L'initiative un moyen transparent et simple de traverser la jungle de REACH.

L'interface utilisateur de la base de données pourrait ressembler à ceci



Profil individuel de la société

Atelier

Données process et produit

Données mesurées



Chromage dur par chrome VI - 3

Traduction de: Composés de chrome(VI) – évitables ou sans alternatives ?

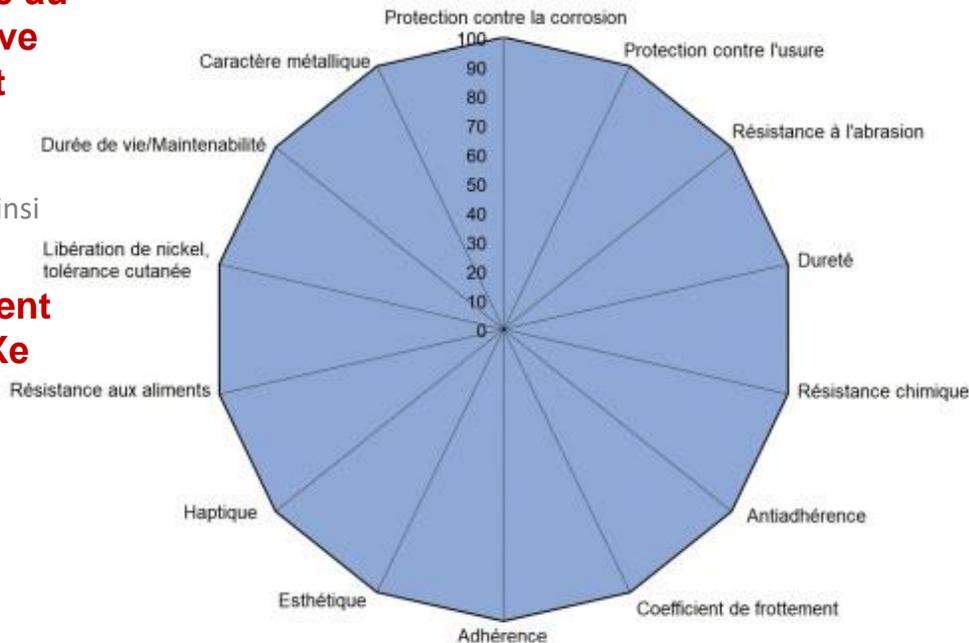
Chrom(VI)-Verbindungen – verzichtbare oder alternativlose Arbeitsstoffe?

Institut fédéral de la sécurité et de l'hygiène au travail: « une alternative n'est une alternative que si elle est techniquement appropriée et économiquement viable »

- ▶ Le chrome métal est efficace depuis presque 100 ans
- ▶ Nous rencontrons tous chaque jour des composants ainsi revêtus

Les recherches sur le chrome(III) ne montrent pas de meilleurs résultats qu'à la fin du XIXe siècle. Même dans le domaine décoratif, il reste des problèmes comme l'aspect non uniforme de la couleur

Le cercle des constructeurs automobiles (Kreis der Automobilhersteller) stipule explicitement qu'aucune des alternatives disponibles ne dispose d'une version finale en série



Quelques propriétés intrinsèques les plus importantes du chrome (VI)

Chromage dur par chrome VI - 4

Certaines technologies en parallèle dans des segments de niche

Projection thermique

- ▶ En automobile, pour des pièces cylindriques symétriques ou géométriquement simples
- ▶ Certains chromeurs l'utilisent comme technologie parallèle, en fonction de leurs besoins
- ▶ Structure en couches lamellaires, plus ou moins poreux, en aucun cas sans pores comme le chrome dur
- ▶ La production de poussières fines peut s'éviter par projection de plasma sous vide
- ▶ La projection ne remplit les propriétés requises que pour des applications spécifiques, par exemple aérospatiales

Traitements thermochimiques

- ▶ La disponibilité et le coût d'un acier à agents nitrurants (Al-Cr-Zr-Nb-Ti-V), la forme de la pièce et les coûts de production n'offrent pas une recette à toutes les applications. Les nuances facilement revêtues de chrome sont bien plus nombreuses
- ▶ La plupart des composants traités (arbres à cames, vilebrequins, éléments de transmission) ne sont pas exposés. La résistance à la corrosion des pistons de freins est obtenue par un matériau à teneur élevée en chrome
- ▶ Sensible/charges ponctuelles et linéaires → pas pour hydraulique (tiges de piston d'amortisseur, essieux à bras triangulaires)

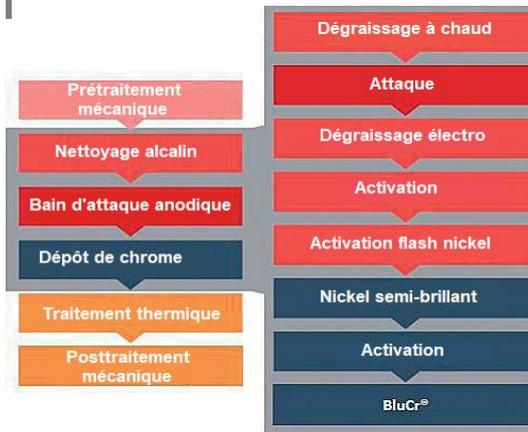
Couches minces

- ▶ PVD: outils de coupe, décoratif (pièces plastiques), isolation thermique, couche optique
- ▶ N'est économique que pour des composants petits, simples et faciles à revêtir
- ▶ Prétraitement important. L'adhérence dépend d'une interface sans contamination. Couche intermédiaire souvent nécessaire
- ▶ Les cibles PVD en chrome sont produites à l'aide d'électrolytes contenant du chrome(VI)
- ▶ Les parois ou les feuilles factices intégrées à la chambre doivent être décapées, ce qui produit des déchets
- ▶ Temps 6 à 10h, plus des temps d'évacuation, chauffage, gravure plasma, couche intermédiaire, refroidissement. Il en résulte un temps de traitement total de 15 à 20h, que la chambre soit complète ou non (chromage dur de 30 μm : 0,25 à 0,5h)
- ▶ CVD: plus simple, mais pas une vraie alternative au chrome déco
- ▶ Cercle des constructeurs automobiles: pas de système **base coat-PVD-top coat** homologué, et en aucun cas pour l'extérieur

Chromage dur par chrome III

Atotech BluCr

- ▶ **Procédé industriel de chromage dur trivalent**, offrant résistance à l'usure et protection contre la corrosion. Il est exempt de chrome hexavalent et d'acide borique. Il utilise des anodes à base d'oxyde métallique mixte ou d'anodes inertes au graphite. Il présente vitesse de placage rapide, une grande stabilité du bain, une grande dureté. [Article](#)
- ▶ [Alternatives à l'utilisation de procédés à base d'acide chromique \(Cr 3\)](#)



Processus Cr(VI) (gauche) et Cr(III) BluCr® (droite) (Source: Atotech Deutschland)

BIA agrandit ses capacités de chrome III

- ▶ BIA a terminé sa modernisation en février 2020. Des surfaces de chrome III et de chrome VI peuvent être produites en Allemagne, Slovaquie, Chine, bientôt Mexique
- ▶ Plus difficile en Allemagne, ne partant pas de sites vierges à Forst et à Solingen
- ▶ BIA est positionné pour le passage de l'automobile au chrome III
- ▶ "En outre, pour la première fois, nous pouvons désormais promettre à nos clients un approvisionnement en composants de Chrome III en provenance d'Allemagne". [BIA-Gruppe erweitert Chrom-III-Kapazitäten](#)

[Thyssenkrupp investiert in neue Chrom\(III\)-Veredlungsanlage](#) (acier d'emballage)



Pièces chromées (BIA)

Chromage dur par chrome III - 2

USA

- ▶ [Trion's Safe Chrome is Positioned to Replace Hexavalent Chromium](#) (p.38) (fonctionnel et décoratif)
- ▶ [Nucor investit dans le chromage Trion Coating](#)
- ▶ [GM Materials Approves Coventya's Tristar 300](#) in accordance to GM Specification (plutôt décoratif)
- ▶ [Summary Report on USCAR Field Test for Trivalent Chromium](#) (plutôt décoratif)
- ▶ [Webinar Looks at Trivalent Chromium Process Capability Study for OEMs](#) (Columbia Chemical)
- ▶ [Hexavalent to Trivalent: Making the Switch](#) (Columbia Chemical)
- ▶ Chrome trivalent décoratif au tonneau ([Hex-A-Gone Revolution](#) de Pavco)
- ▶ [Cardinal Plating \(US\): sa ligne de chrome 3](#)



Trion (US)



Chrome III au tonneau (Pavco, US)



Cardinal Plating (US)

Chromage dur par chrome III – 3 (Coventya Duratri 240)

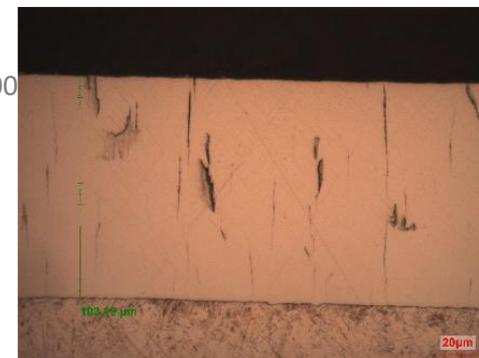
France Verbrugge – Bilan des recherches

- ▶ 40 personnes. Automobile, pétrole, mécanique, BTP. Pièces neuves ou réparation, petites grandes séries
- ▶ Mise en place 20 mai 2019. 800 L. Dim.: 1,2 m * 0,75 m * h 0,9 m (800 l). Chauffage, régulation, agitation (+venturi), ventilation. Redresseur 500A/12V DC
- ▶ Campagnes: chrome mince; chrome épais; avec sous-couche de nickel
- ▶ Le chromage trivalent direct sur acier fonctionne
- ▶ Paramètres et matériel «voisins» du Cr6 (redresseur, cuverie, préparation...), mais gammes et chimie plus compliquées. Vitesse de dépôt environ de 1µm/mn
- ▶ Adhérence correcte même sans préparation mécanique. Dureté bonne, même sans traitement thermique, même à basse ddc. Jusqu'à 90µ, les courants pulsés semblent ne pas s'imposer
- ▶ L'aspect de la couche de chrome est bon (pas de macro-fissuration, couleur, brillance). Un bel état de surface s'impose (sablage, polissage...) pour éviter les piqûres



France Chrome Dur Industriel

- ▶ 18 personnes. Aéronautique, spatial, nucléaire, moules et filières, mécanique de précision. Pièces neuves ou réparation, petites séries et pièces unitaires
- ▶ Mise en place 25 juin 2019. Cuve pilote 285 litres utiles. Redresseur : **Courants pulsés MICRONICS 500** Pompe circulation SIEBEC M100
- ▶ Essais sur tiges ou plaques. Matériaux : Acier / Inox / 15CDV6 / 55NCDV7 / Inconel 718
- ▶ Procédé chromage DC pour faible épaisseur et en courants pulsés au-delà
- ▶ La prise en main du bain est facile. Traitement du bain sur résines pour réduction de la pollution métallique (Fe, Cu...)
- ▶ Aspect du dépôt OK. Tests d'adhérence (rectification et choc thermique) satisfaisants
- ▶ Cinétique 15 à 50 µm/h. Les épaisseurs déposées sont de 30 à 120 µm.
- ▶ Les tests se poursuivent avec des pièces prototypes plus complexes.



Dépôt uniforme d'environ 100 µm (CDI)

Chromage dur par chrome III – 4 (Coventya Duratri 240)

Projet HCTC, piloté par IRT M2P → électrolyte de chrome trivalent formulé par Coventya

- ▶ Dépôt plutôt fragile (Cr VI plutôt ductile), fissures traversantes jusqu'à 100 μm d'épaisseur (le Cr VI n'est que microfissuré), présence de C et d'O dans la couche (très peu d'impuretés dans le revêtement Cr VI) → Maintenance du bain plus exigeante
- ▶ Le niveau de maturité technologique dépend des cahiers des charges qui sont très variables selon le secteur d'activité et l'application ciblée. globalement plus avancé en automobile et mécanique générale qu'en aéronautique et armement
- ▶ Testé sur de nombreux aciers: ok

Projet CRONOS 2024

- ▶ Industrialisation du procédé DURATRI 240
- ▶ Poursuite R&D pour les CdC plus compliqués
- ▶ Installations existantes: Verbrugge; Chrome Dur Industriel
- ▶ Installations prochaines: L'Electrolyse; Nexter; Satys; Ugitech



Cylindre d'imprimerie



Corps de vanne



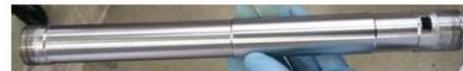
Cylindre de laminoir



Tiges d'amortisseur ferroviaire



Pièces de roulement



Piston



Crochets de porte d'avion Airbus en inox 15-5-PH, chromage de la partie interne (30 μm)



Tiges d'amortisseurs avec PSA et Renault (épaisseur de 15 à 20 μm)

Chromage dur par chrome III – 5 (Atotech BluCr®)

France Retour d'expérience chez Ovako

- ▶ Depuis 2 ans chez Ovako, sans Cr6, sans acide borique, sans anode en plomb
- ▶ Dépôt macrofissuré généralement avec sous-couche nickel qui assure les performances anticorrosion
- ▶ Dureté après TTH 950Hv (légèrement inférieure au Cr6); Rugosité > en sortie de bain (usinage ensuite)
- ▶ Sortie de bain satiné mat, après polissage (couleur plus grise)
- ▶ Chromage grande longueur 6-7m² (200 000 m² par an)
- ▶ Même gamme que CrVI. Répartition de 3µm au m, 0,95 µm/min => comparable au Cr6
- ▶ Bain + complexe à piloter, notamment le pH (suivi avec pompe doseuse), les complexants peuvent se titrer, le chrome par photométrie. Assez sensible aux contamination métalliques: fer, cuivre (protection des amenées de courant)
- ▶ Ni-Chrome: Ni30µ+Cr30µ 500 AASS ou 1500h BSN

Propriétés et usages

Corrosion:

- ▶ Avec 45 µm de nickel > 800h AASS, 4200h BSN, CASS 312h zéro point de corrosion
- ▶ Essai *saline drop test*: Cr6 apparition de tachee noire après 6j; CrIII, pas de tache (le CrIII est un alliage Cr-C)
- ▶ Inférieur au cr6 sur corrosion en direct et sur double chrome (chrome sur chrome brut)

Usages:

- ▶ Aujourd'hui 256 barres traitées, 108m², 450000 A.h
- ▶ Juge de paix en tribo, fatigue, avec joint, en conditions réelles (mine d'or en Australie, mine de cuivre en Pologne)
- ▶ Prix plus élevé
- ▶ Soudage (pas de cloque) et usinage ok
- ▶ Pour la lubrification des surfaces, pas de raisons que cela différents, pas de point négatif a priori

[DV-Du neuf pour les traitements sur aluminium \(CrIII-Zr, Mn, sol-gel\) et le chrome dur à base de Cr trivalent](#) (Journées A3TS Nantes)

Chromage dur par chrome III - 6 (Collins Aerospace et Mecaprotec)

Projet Chromaero

- ▶ Procédé électrolytique avec du chrome trivalent, à partir d'une solution aqueuse, ayant les mêmes performances que le Cr(VI): de l'échelle de laboratoire à l'échelle semi-industrielle
- ▶ Barrières surmontées: éliminer les macro-fissures; compréhension de la chimie des bains et des mécanismes de dépôt; performances identiques pour tous les matériaux aéronautiques (adhérence)

Properties	Test	Requirements	Cr(VI) Reference	Cr(III)	
				ChromEco	ChromAero
Morphology	SEM observations	No macro cracks	😊	😡	😊
Porosity	Copper Sulfate test	comparable to Cr(VI)	😊	😡	😊
Adhesion	Grinding wheel Test	No scaling	😊	😞	😊
	Must resist to thermal shock	No detachment after 3 cycles	😊	😊	😊
Hardness	Vickers hardness	Higher than 800 Hv (Load 100 g)	😊	😊	😊
Grinding	Thickness removed > 20 µm	No detachment	😊	😊	😊

Laboratory scale – 3L



Pilot scale – 100 L



Semi-Industrial scale – 500 L



Supply Chain



Operation sheet

Degreasing

Rinse

Etching

Rinse

Cr(III)
Treatment

Rinse

Baking
3h at 190°C

Chrome PVD

Pour la tribologie

- ▶ **La technologie IHI Hauzer Cromatipic®** consiste en une couche de base de laque UV avec une couche PVD dessus., développée dans le centre de compétence de Barcelone. Protection contre l'usure, toucher métallique, nombreuses exigences techniques de l'automobile, éléments de design translucides ou transparents, plus grande variété de substrats, flexible, ne nécessite pas de masquage pour le placage partiel, résistance à la corrosion, même en combinaison avec l'écaillage par choc.
- ▶ **Oerlikon Balzers Balinit C (WC/C)**: de plus en plus utilisé dans l'aérospatial dont Airbus. Des options à base de carbone offrent une combinaison de dureté, faible coefficient de frottement et protection corrosion. La couche s'applique sur des roulements et des pièces de châssis; réduit la corrosion par piqûres et par frottement sur pièces coulissantes ou mobiles d'avions, actionneurs, systèmes de volets, pompes, pièces sans lubrification.

Pour l'aspect

- ▶ **Système flexible Singulus Polycoater**: grande variété de produits dont composants 3D pour l'industrie cosmétique. Sous-traitants de l'automobile: composants en optique chromée pour commandes (boutons poussoirs, leviers de changement de vitesses). Le système de revêtement est conçu comme une machine en ligne. Par rapport à la production en série conventionnelle avec évaporation sous vide, cette solution automatise le processus et réduit les coûts de production grâce aux temps de cycle courts de la production en ligne

- ▶ 8.3.2018 [Nanogate: revêtement look chrome et s'associe avec Oerlikon Balzers](#)

Nanogate est le premier au monde à mettre en service un système de métallisation des plastiques basé sur la technologie ePD d'Oerlikon Balzers



Chrome dur dans des trains d'atterrissage (Oerlikon)



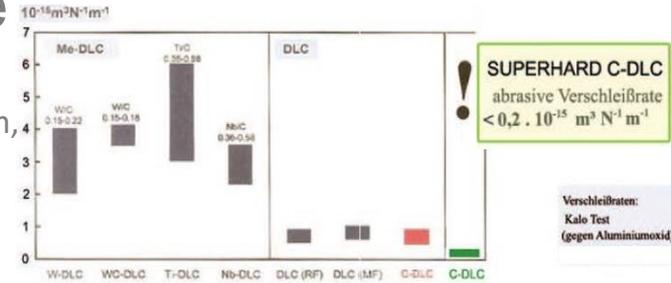
Machine de chrome optique sous vide de Singulus Technologies AG



Surfaces tribologiques; dépôts sous vide

C-DLC superdur à comportement record à l'usure

- ▶ Pulvérisation magnétron déséquilibré HIPIMS optimisé par SYSTEC Vacuum, Fraunhofer IST, Sheffield Hallam University et université d'Illinois
- ▶ Usure 20 fois < Me-DLC (contenant des métaux), 5 fois < DLC non Me.



C-DLC superdur: record vs usure



Dépôt plasma polymère PACVD sur joint élastomère 3D

- ▶ L'installation accepte 3200 pièces par lot. Jusqu'à 22 millions de pièces/ an
- ▶ Projet allemand Pegasus: une dizaine d'acteurs coordonnés par BMW.

PVD d'or blanc 18 carats

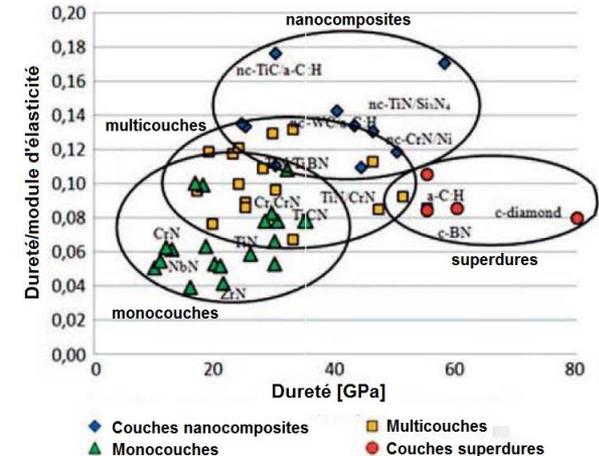
- ▶ Alliage avec tungstène (- coûteux que palladium) pour produire du 750 millièmes blanc brillant. [Daumet](#) cherche à implémenter le procédé sur machine pour bijouterie fantaisie haut de gamme

Revêtement HiPIMS Alucon® de CemeCon (TiB₂)

- ▶ Pour alliages titane-aluminium en aéronautique, difficiles à usiner
- ▶ La dureté des borures est nettement supérieure à celle des autres

DLC additivé de particules de carbure de chrome (Cr₂C)

- ▶ Très bas coefficient de frottement des DLC permettant une large applicabilité.
- ▶ Mais le problème des a-C:H est leur faible ténacité en rupture.
- ▶ Ajout de Cr₂C ↑ résistance à la rupture sans gros impact sur le frottement.
- ▶ Déposé par pulvérisation magnétron. Optimisé pour autolubrification et contact à sec en automobile, aérospatial et outillage.



Types de DLC en dureté (axe x) vs dureté/module d'élasticité (axe y) (Source : Johanneum Research, AT)

Nickel-tungstène, Ni-CW, Ni- ou Co-carbure de chrome

Ni-W

- ▶ [Nickel-tungstène par placage sélectif](#) (SIFCO)
- ▶ Le Ni-W possède une variété de caractéristiques comparables
- ▶ Il est spécifié AMS2451C, MIL-STD-2197 A (SH), MIL-STD-865D
- ▶ Revêtement à la brosse de dépôts composites à matrice métallique:
 - ▶ Nickel-carbure de tungstène
 - ▶ Nickel-carbure de chrome Cr_3C_2
 - ▶ Cobalt-carbure de chrome Cr_3C_2



Ni-W (SIFCO)

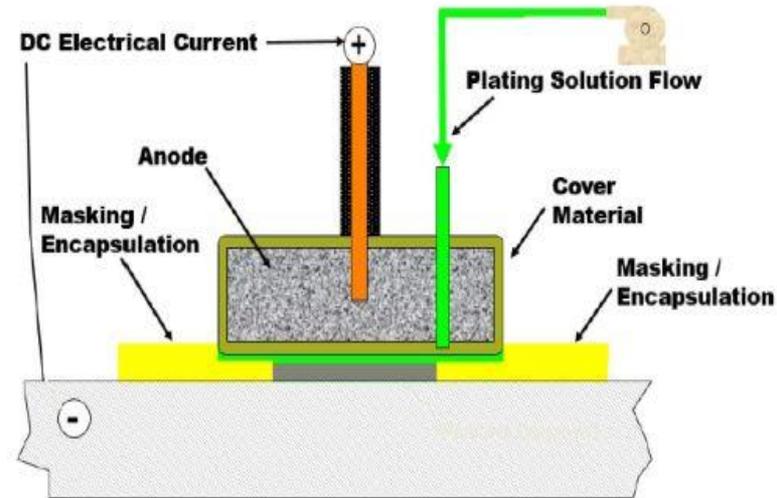
Revêtements CMM

- ▶ Les revêtements CMM apportent renforcement structurel, résistance à l'usure, coefficient de frottement et protection contre l'oxydation à haute température
- ▶ Aujourd'hui, le principal objectif est de produire une alternative au chrome dur
- ▶ Les applications sont nombreuses, notamment les surfaces de roulement, les tubes et les buses transportant des particules abrasives, ainsi que les pales de rotor et les aubes de stator.

Revêtement à la brosse de dépôts composites à matrice métallique

Procédé

- ▶ L'électrodéposition à la brosse, qui ne nécessite pas l'utilisation de cuves et qui utilise une brosse pour délivrer la solution aux cathodes, permet le dépôt de composites à matrice métallique (MMC)
- ▶ L'action de brossage perturbe la couche limite hydrodynamique à la surface, ce qui entraîne un mouvement plus rapide de la solution. La vitesse élevée de la solution permet également de reconstituer plus rapidement les ions métalliques à la surface.
- ▶ Le brossage nivelle le dépôt au fur et à mesure qu'il se forme. Ainsi, le placage sélectif permet une efficacité élevée et une application facilement contrôlable. [Version pdf](#); [Powerpoint](#).



Un électrolyte contenant des ions métalliques est introduit entre une anode chargée + et une pièce/composant chargés -

Autre article de SIFCO pour automatiser l'opération

- ▶ [Automate Your Brush Plating Operation](#)

Conversions Cr III / Zr sur alliages d'aluminium 7000 (Nexter)

Besoins en véhicules blindés et systèmes d'artillerie

- ▶ Plus de 1000 pièces avec une conversion Cr VI (Alodine 1200™)
- ▶ Mise à la terre électrique à l'état de livraison et dans les niveaux de corrosivité C3 et C5
- ▶ Protection contre la corrosion pour éviter les piqûres de corrosion
- ▶ Capacités de peinture selon NORMDEF 0003 (terrestre) et NORMDEF 0002 (marine)



VBCI

Efforts réalisés

- ▶ Autorisations ECHA pour l'Alodine 1200™ (2017 - 2024) pour le procédé d'immersion de l'usine de Roanne et pour le procédé de pulvérisation de l'usine de Tulle
- ▶ Plus de 15 conversions sans CrVI testées, et études approfondies avec SURTEC 650 et LANTHANE 613,3



NARWHAL

Résultats sur 7075 T6 pour l'immersion et pour la pulvérisation

- ▶ Deux sites: la prochaine usine de Roanne; MODERTECH
- ▶ Performances évaluées
 - ▶ La résistance à la corrosion dépend du processus pour tout type de conversion. De meilleurs résultats avec l'Alodine 1200
 - ▶ Perte de conductivité électrique après exposition SSE en fonction de la conversion. De meilleurs résultats avec l'Alodine 1200
 - ▶ De bonnes capacités de peinture pour toutes les conversions
- ▶ Importance de la préparation mécanique de surface. Avec process Nexter:
 - ▶ La résistance à la corrosion ne dépend pas du type de conversion. Bonne résistance jusqu'à 1000 heures d'ESS
 - ▶ Pas de perte de conductivité électrique entre l'état de livraison et 1000 heures SSE pour toutes les conversions
 - ▶ Bonnes capacités de peinture pour toutes les conversions. Petits défauts proches de la ligne de rayure pour les conversions CrIII

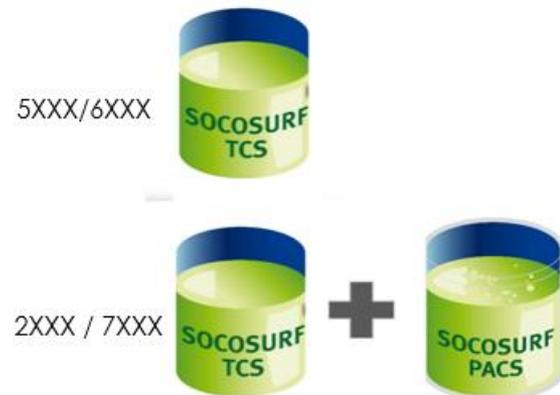


Site de pulvérisation de Roanne

Conversion TCP + PACS (Socomore)

Les produits

- ▶ Sels de Zr et solutions à base de Cr trivalent (TCP Trivalent Chromium Pretreatment)
- ▶ Pour aluminiums à faible teneur en cuivre (5000 et 6000, moins sensibles à la corrosion), le procédé en 1 étape suffit. Pour ceux à haute teneur (2000 et 7000), la conversion au chrome trivalent doit être renforcée par un post traitement.
- ▶ Le Socosurf TCS peut être utilisé en conversion et aussi en colmatage des anodisations
- ▶ Où sont-ils déjà qualifiés: Collins, Dassault, Liebherr, en colmatage anodique et conversion en fonction du cas. Bombardier, Embraer, Leonardo H et AC, Thalès, sont en qualification finale, parmi de nombreux autres, principalement pour la conversion.
- ▶ Il existe déjà des lignes industrielles chez Aeroprotec, Collins Aerospace Poland, GIT, Mecaprotec, et de nombreuses autres en évaluation



Quelques applications



Réparation de zones peintes ou rayées



Protection de zones conductrices



© Mecaprotec

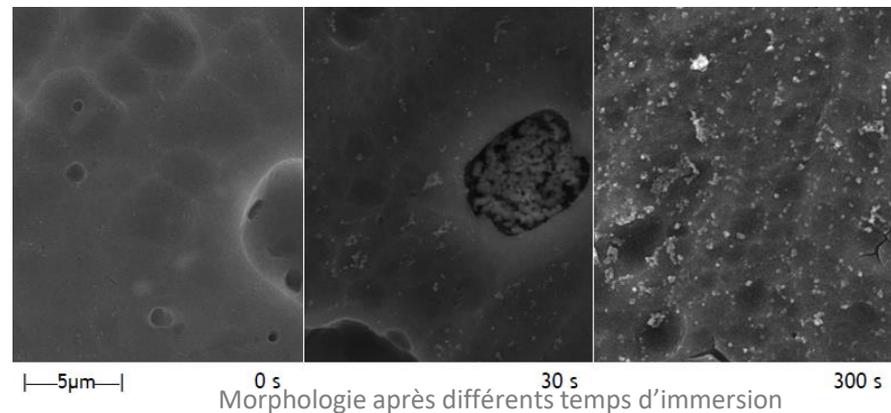
- ▶ Crayon avec solution à base de Cr trivalent et de Zr coloré



Passivation au chrome trivalent: 650 + 650 A (SurTec)

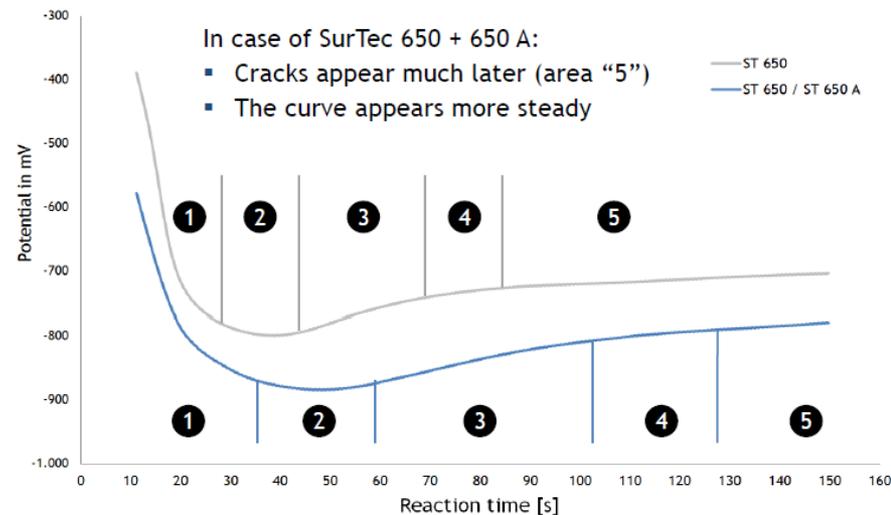
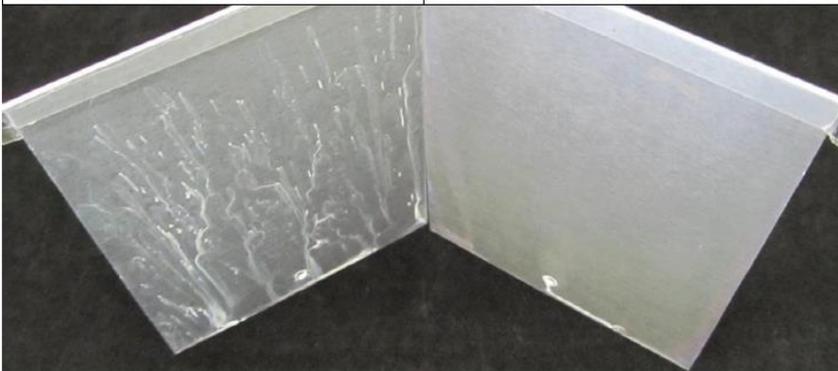
Amélioration de la formation de la couche par des substances tensioactives

- ▶ Additif SURTEC 650 A: mélange d'agents tensioactifs
- ▶ Une seule cuve pour le traitement de conversion
- ▶ Dépôt de couches plus uniformes
- ▶ Moins de fissures sur une période plus longue
- ▶ Processus robuste et reproductible
- ▶ La courbe de potentiel électro-chimique est meilleure avec le 650 A
- ▶ La surface est intacte après 168h NSS (si-dessous, à droite)



Bare corrosion protection after 168 h NSS; EN-AW 2024 T3

SurTec 650 (20 %v/v)	SurTec 650 + 650 A (20+5 %v/v)
30 °C, pH 3.8, 5 min	30 °C, pH 3.8, 5 min
Drying: 60 °C, 20 min	Drying: 60 °C, 20 min



Courbe de potentiel électrochimique

Conversion par CrIII

9 juin 2020



Troubleshooting Chromium Conversion Coatings on Aluminum

Boeing

- ▶ [Troubleshooting Chromium Conversion Coatings on Aluminum](#)
- ▶ Outil de dépannage lorsque les traitements de conversion sont défectueux
- ▶ Les problèmes communs abordés sont les revêtements inégaux entraînant des stries ou des taches, de couleur brun terne ; les manques ou les amas de matière; la défaillance au brouillard salin.
- ▶ Les causes possibles sont dans l'ordre des étapes du processus: nettoyage, désoxydation, revêtement de conversion, rinçage, séchage. D'autres facteurs, comme la mise en rack, les conditions d'essai, l'état de surface de la pièce avant le traitement, figurent également.

Autres infos

- ▶ [Columbia Chemical: trivalent chromium based passivations](#)
- ▶ [CHEMEON eTCP™ : the first trivalent chromium conversion coating and anodic seal with distinct color for visual verification](#)
- ▶ [3M: New Chromic Acid Anodizing Masking Tape that Works](#)
- ▶ [Formation des couches de passivation du chrome trivalent](#)
- ▶ [La passivation au chrome\(III\) remplit les exigences Qualicoat](#)

A = Selective Coatings; B = Loose Coatings (Powdery); C = Dull Brown Color; D = Salt Spray Failure

DEFECT CAUSE	A	B	C	D	DEFECT CAUSE	A	B	C	D
Solvent Cleaning: incomplete removal of inks	Conversion Coating Rinse: misaligned spray nozzles
Emulsion Degrease: Na2SiO2 too low <100ppm	Conversion Coating Rinse: clogged spray nozzles
Emulsion Degrease: excessively long immersion time	Conversion Coating Rinse: high ambient temperature
Alkaline Cleaner: incomplete removal of grease/lube	Conversion Coating Rinse: low pH in first rinse <4.0
Alkaline Cleaner: concentration too low	Conversion Coating Rinse: excessive spray velocities
Alkaline Etch: immersion time too long	Conversion Coating Rinse: TDS too high >1,000ppm
Alkaline Etch: immersion time too short	Dryer: temp. high >130°F
Deoxidizer: concentration too low	Dryer: temp. low <90°F
Deoxidizer: mixed acid deoxidizer	Dryer: dirty FOD blows onto wet part
Deoxidizer: non-Cr deoxidizer (not recommended)	Racking: contact of parallel surfaces
Deoxidizer: pH is too high	Racking: entrapped solution draining down part
Deoxidizer: immersion time low	Racking: dirty hooks
Deoxidizer: immersion time high	Racking: Panels: mylar residue not fully removed
Ion Contamination: Cl concentration low <12ppm	Testing: Panels: unseal micropitting storage issue
Ion Contamination: Cl concentration high >350 ppm	Testing: Panels: ungloved hands
Ion Contamination: high Al >11,000ppm	Testing: Panels: roll code not fully removed
Ion Contamination: high Cu >50ppm	Testing: Panels: cleaning with acetone
Ion Contamination: high Zn	Testing: Panels: storage in desiccator
Ion Contamination: high Fe	Testing: Panels: wet panels on brown Kraft paper
Ion Contamination: low sulfate <1,000ppm	Testing: Panels: short age times <48 hours
Ion Contamination: too many adds	Testing: operator variation
Ion Contamination: use of sulfuric based deoxidizers	Testing: rust in salt spray chamber
Ion Contamination: high mineral content in water	Testing: rough handling during transport
Ion Contamination: green color	Testing: spray impingement
Ion Contamination: stray current	Testing: condensate splatter during lid opening
Ion Contamination: etch rate too high	Part Condition: work hardened uneven Zn surface
Conversion Coating: pH low	Part Condition: inclusions
Conversion Coating: pH high	Part Condition: geometry susceptible to coating fracture	.	.	.	**
Conversion Coating: agitation low	Part Condition: heavy surface oxide
Conversion Coating: agitation high	Part Condition: use of soap as media for Vibra Debur
Conversion Coating: Fluoride concentration low	1. Scale not fully removed
Conversion Coating: Fluoride concentration high	2. Smut not fully removed
Conversion Coating: solution concentration low	3. 6061 needs longer times
Conversion Coating: solution concentration high	4. Especially for high Al, aged solutions
Conversion Coating: Cr ⁶⁺ /Cr ³⁺ ratio is low <1.0	5. For low Al, new solutions
Conversion Coating: ion contamination, high Fe ²⁺	6. With long immersion times
Conversion Coating: Cl concentration <12ppm	7. Dump when adds equal tank volume
Conversion Coating: Cl con. >43ppm for new solutions	8. Nitric-based recommended
Conversion Coating: Cl concentration >100ppm	9. For Cr-based deoxidizers
Conversion Coating: Cl concentration >400ppm	10. Can also cause surface roughness
Conversion Coating: Al concentration low	11. When Al is low
Conversion Coating: Al concentration high >250ppm	12. Better if 3:1
Conversion Coating: combined Cl+SO ₄ high >400ppm	13. When F is high
Conversion Coating: sulfate con. high >400ppm	14. Al can be much higher 2.5g/L for K ₄ [Fe(CN) ₆] conversion coatings
Conversion Coating: nitrate con. high >200ppm	15. PO ₄ can be much higher 2,000 ppm for K ₄ [Fe(CN) ₆] conversion coatings
Conversion Coating: Cu concentration high >30ppm	16. Especially if preceded by long deox time
Conversion Coating: Zn concentration high >10ppm	17. A6061 best for tubing
Conversion Coating: Ca concentration high >25ppm
Conversion Coating: phosphate high >25ppm
Conversion Coating: DI water for solution make-up
Conversion Coating: new bath was not seeded
Conversion Coating: immersion time low
Conversion Coating: immersion time high
Conversion Coating: temperature low
Conversion Coating: temperature high
Conversion Coating: excessive transfer times
Alkaline Clean Rinse: transfer time too slow
Alkaline Clean Rinse: long immersion time in first rinse
Alkaline Clean Rinse: TDS too high
Alkaline Clean Rinse: contam. that causes micropitting
Deoxidizer Rinse: less than 50ppm TDS avoid DI
Deoxidizer Rinse: contaminated final rinse
Deoxidizer Rinse: long immersion time



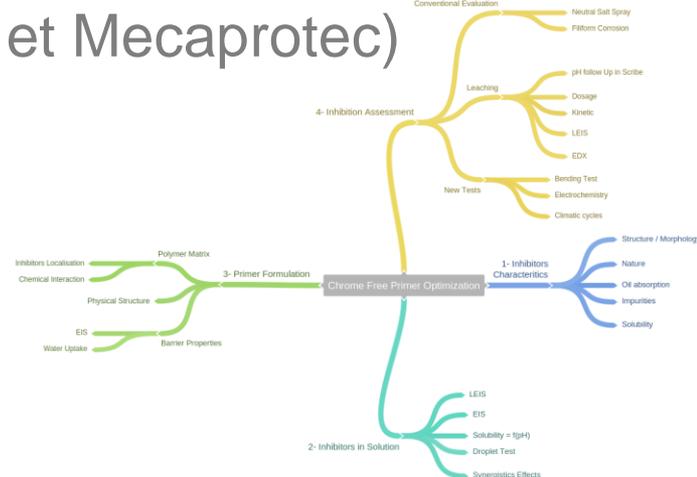
Conversion sans Cr et sol-gel (Mapaero et Mecaprotec)

Projet **NEPAL** (Nouvelles Protection des ALuminiums)

- ▶ Développer un traitement de conversion totalement exempt de chrome, innovant et unique pour alliages d'aluminium aéro
- ▶ Approche exhaustive concernant les primaires et les inhibiteurs
- ▶ Attente de l'évaluation de compatibilité avec les nouveaux TS

Projet **POSEIDON** (POSITIONnement En Intérieur utilisant la Diversité à l'émission)

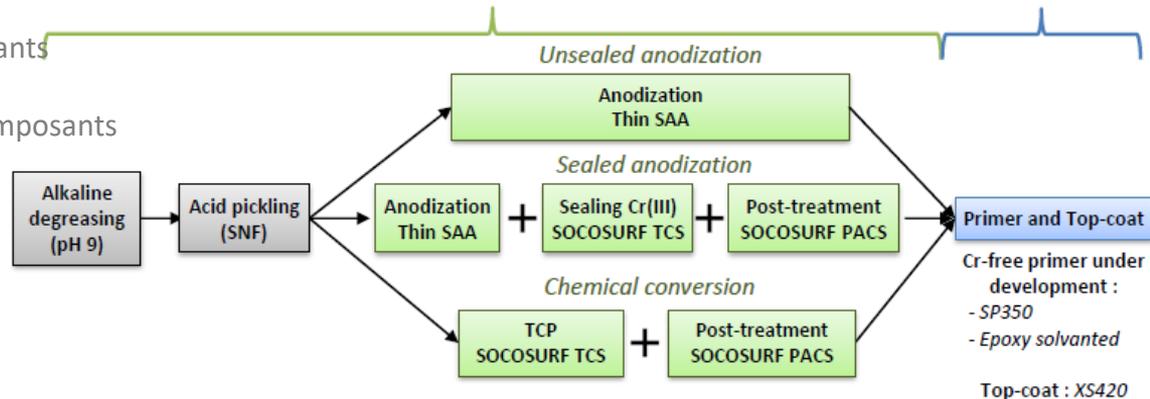
- ▶ Développement d'un revêtement sol-gel sans chromate innovant capable d'apporter une auto-cicatrisation équivalente aux systèmes chromatés, la possibilité d'appliquer directement sur substrat décapé en vue de simplifier la gamme de traitement.
- ▶ Additifs pour opacifier, améliorer l'adhérence, la flexibilité, l'effet barrière (3000h NSST)
- ▶ Faisabilité industrielle validée sur composants (spraying) (manuel et automatique)
- ▶ Validation de la production du sol en 3 composants
- ▶ Evolution court terme: nouveaux primaires époxy solvantés
- ▶ Evolution moyen terme: nouveaux primaires époxy à base d'eau (sol-gel)



Approche exhaustive concernant les primaires et les inhibiteurs

Treated by  **MECA-PROTEC**
Inaugurés

Applied by  **MAPAERO**
CREATING COATINGS



Conversions chimiques Cr-free (INEOSURF et IRT-M2P)

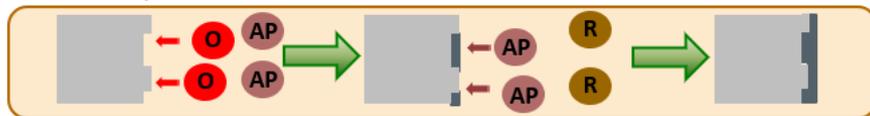
Projet Everest (Evolution and Enhancement of corrosion REsistant Surface Treatment)

- ▶ Développer une nouvelle solution de conversion chimique sans Cr pour les alliages d'aluminium du domaine de l'aéro
- ▶ Maîtriser la physico-chimie de la solution - Être compatible avec la supply-chain - 17 partenaires

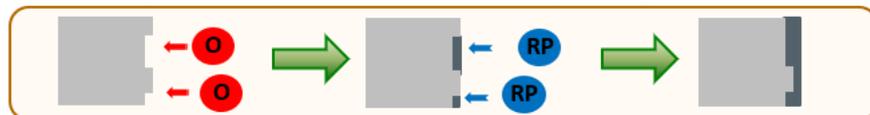
Deux grandes voies de conversion chimique

- ▶ Mécanisme proche du Cr^{III}/Zr, à base de terres rares
- ▶ Mécanisme proche du Cr^{VI}, à base de permanganate

Mécanisme proche du Cr^{III}/Zr : Solutions à base de terres rares



Mécanisme proche du Cr^{VI} : Solutions à base de permanganates



○ Oxydant AP Agent précipitant RP Réducteur précipitant R Réducteur

Résultats

- ▶ Pas du tout 168h de tenue BSN sur toutes les nuances. CdC de tenue BSN réalisé par type de nuance
 - ▶ CCCrVI reste meilleure pour les 2024 T3 et permet d'atteindre les 168h de tenue BSN de façon reproductible
 - ▶ CCCrIII est équivalente pour d'autres nuances Voire meilleure sur 5XXX & 6XXX
- ▶ Suite: Couche Copacabana sans Cr 3, à base de Mn
 - ▶ Couche poreuse: utilisation d'un colmatage
 - ▶ Possibilité de monticules aux sites cathodiques
 - ▶ Présence de craquelures sur les particules larges ou à leurs interfaces,
 - ▶ Structure bi-couche (Répartition homogène Mn)

Oxydes de manganèses (MnO₂ majoritairement, Mn₂O₃, Mn₃O₄)

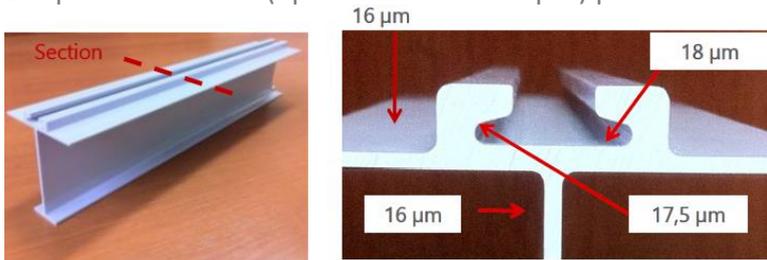
Mélange d'oxydes d'aluminium et manganèse

Substrat d'aluminium

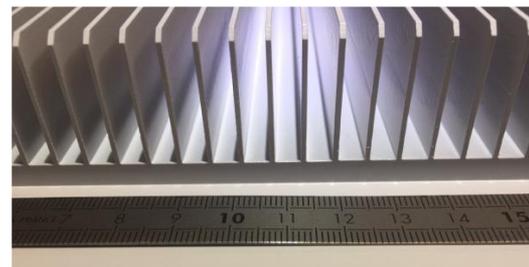
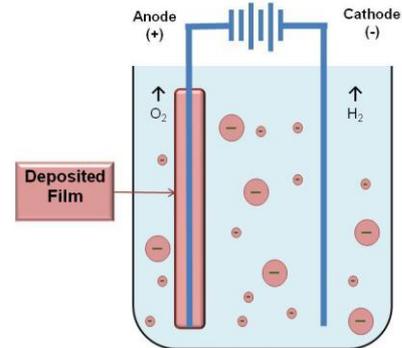
Anaphorèse E-Coat (SGL et Safran)

Le procédé

- ▶ Remplace à la fois l'anodisation chromique et le primaire
- ▶ Le procédé Aerocron développé par PPG est une forme spécifique de cette technologie, à partir de celle largement utilisée dans l'automobile depuis les années 70
- ▶ La pièce est connectée au pôle positif (anode). Elle est immergée dans une solution avec des résines, pigments, additifs, chargés négativement. Sous l'effet du courant, la résine devient plus acide et s'électrocoagule sur la pièce.
- ▶ Les pièces revêtues (épaisseur de 5 à 35 μm) peuvent alors être durcies au four



Cross section micrograph Average values



Echangeur de chaleur

Industrialisation et usages

- ▶ Large éventail de matériaux : alliages d'aluminium, fonte d'aluminium, alliages de titane, aciers inoxydables, Inconel, magnésium et fabrication additive
- ▶ Possibilité de combiner différents prétraitements, comme le SAA sur le titane ou la conversion chimique + Ecoat; de combiner différents pré ou post-traitements, comme le TSA avant l'Ecoat par exemple, ou CCC, SAA et Hard anodizing après Ecoat
- ▶ Capacité à réparer ou à produire des couches en 2 étapes pour les grandes pièces (en retournant la pièce par exemple)
- ▶ Masquage possible

Nouvelle ligne de 3 m³ à Villers-Cotterêts



Dossiers de veille

[Best Of + du Blog « RTS privé » 2020](#)

[Chrome, Industrie 4.0, fabrication additive, principales préoccupations 2020](#)

[DV-Du neuf pour les traitements sur aluminium \(CrIII-Zr, Mn, sol-gel\) et le chrome dur à base de Cr trivalent](#)

[Les traitements de surface, incontournables pour l'industrie du futur](#)

[Best Of+ du Blog « RTS privé » 2019](#)

[RTS 2019-1 Galvanotechnique, chrome, liquides ioniques, nickel, sol-gel, zinc](#)

[DV Synthèse de la veille technologique pour les revêtements et traitements de surface 2017-2018](#)

[Automobile : tendances des décors, matières, Designs et perception client](#)

50.

The logo for CETIM, featuring a stylized red 'C' composed of three curved segments, followed by the word 'cetim' in a bold, lowercase, black sans-serif font.

Vers le futur

Malgré le soin apporté à la réalisation de cette note, certains liens hypertextes peuvent ne pas fonctionner correctement, notamment en raison de modifications des sites internet ciblés (ex : « page not found ») ou d'options de sécurité de certains viewers de PDF.

Contact : Jean-Marc Belot - sqr@cetim.fr - 09 70 82 16 80

