

## Les revêtements de nickel-bore chimique en remplacement du chromage dur

Les revêtements de chrome dur à base de chrome hexavalent sont des technologies très populaires en raison de leurs atouts techniques et économiques : ils allient une mise en œuvre facile et un coût limité à une dureté élevée, une excellente résistance à l'usure et un faible coefficient de frottement. Leurs applications sont donc innombrables dans presque tous les secteurs industriels. Toutefois, depuis plusieurs décennies, ces dépôts sont une source d'inquiétude en raison de la toxicité des sels de chrome hexavalent utilisés pour leur mise en œuvre et sont visés par des législations environnementales, qui poussent les utilisateurs à chercher des alternatives à ces traitements. Toutefois, malgré de nombreuses années de recherche, il n'existe pas encore de solution unique pour le remplacement de ces revêtements et les utilisateurs sont contraints de se tourner vers des solutions multiples, selon les applications qui les concernent. Le projet Interreg France - Wallonie-Vlaanderen « Alt Ctrl Trans » s'est penché sur l'évaluation des besoins industriels en termes de solutions de remplacement du chromage et sur le développement de technologies alternatives, dont deux de TRL (Technology Readiness Level ou niveau de maturité de la technologie) élevées, basées sur les dépôts de nickel en voie liquide, les revêtements de nickel-bore chimique et les revêtements d'alliages de nickel [1].

### Les revêtements chimiques de nickel-bore

Petits-frères des revêtements de nickel chimique, les revêtements chimiques de nickel-bore ont longtemps souffert en industrie de la présence de sels de métaux lourds tels que le plomb ou le thallium dans les bains de traitement. En effet, cette technologie est basée sur la réduction en phase liquide de sels de nickel par un agent chimique présent dans la solution [2]. Le processus est donc basé sur des

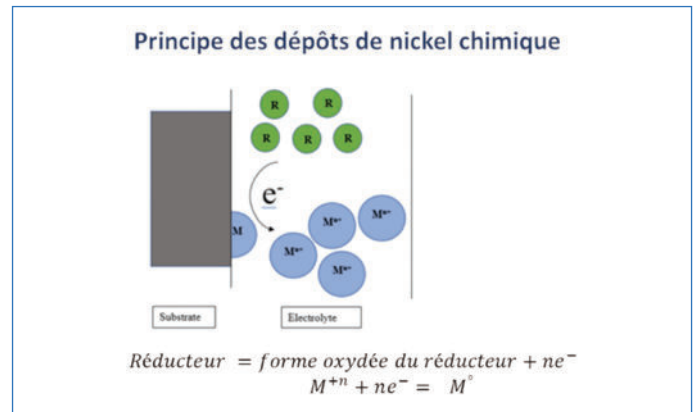


Figure 2 - Principe des dépôts de nickel chimique.

réactions spontanées et requiert deux conditions majeures : l'utilisation d'un agent dont le potentiel d'oxydo-réduction permet de réduire le métal d'intérêt (ici le nickel), et une activité catalytique suffisante du métal récemment réduit (et en début de process, du substrat), pour permettre l'oxydation du réducteur, qui est la première étape de la réaction [3]. La réaction est donc catalysée par la surface de la pièce à traiter, comme le montre la figure 2. La régulation de cette catalyse a longtemps été réalisée par l'addition des sels de métaux lourds susnommés. Des développements récents ont permis le remplacement et l'élimination de ces sels, rendant les bains nouvellement formulés accessibles pour des applications industrielles. Les formulations actuelles contiennent un ou des sels de nickel, un agent complexant destiné à en augmenter la solubilité (en général de l'éthylène diamine), un agent réducteur (contenant du bore, par exemple le borohydrure de sodium, pour les dépôts de nickel-bore), un régulateur de pH et, selon les cas, un agent stabilisant tel que des sels d'étain ou de bismuth [4-5].

### Mise en œuvre et développements en cours

Les revêtements de nickel-bore chimique sont réalisés industriellement sur des lignes de productions très similaires aux lignes de galvanoplastie classique, exemptes toutefois d'alimentation électrique, et équipées de systèmes de chauffage et d'agitation, et, dans la plupart des cas, de contrôle en ligne de la composition des bains. Le maintien d'une température constante (de l'ordre de 95 °C) et l'agitation permettent de garantir un dépôt homogène et de bonne qualité. Les étapes de préparation de surface sont également très importantes pour la bonne mise en œuvre des dépôts en raison de la nature catalytique du procédé. En effet, les surfaces doivent d'une part être très propres et exemptes d'oxydes et de résidus graisseux et doivent d'autre part présenter une activité catalytique pour l'oxydation de l'agent réducteur (qui peut être naturelle ou induite par un traitement spécifique).

Le tableau 1 présente une composition de bain stabilisé sans sels métalliques, et un bain standard stabilisé aux sels de plomb.

Les recherches concernant l'optimisation des process de dépôt de nickel-bore chimique sont toujours en cours et diverses méthodes, telles que l'utilisation d'ultrasons et de surfactants pour améliorer la microstructure des dépôts ou l'incorporation de particules dures et/ou lubrifiantes pour en modifier les propriétés mécaniques, sont toujours en cours [7].



Figure 1 - La zone d'action du projet « Alt Ctrl Trans » et les 8 partenaires du projet.

Tableau I - Conditions opératoires de bains de nickel chimique [5, 6].

Rôle	Composé	Bain stabilisé sans sels métalliques	Bain stabilisé au plomb
Sels de nickel	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	24 g/L	24 g/l
Agent réducteur	NaBH <sub>4</sub>	0,4 g/L	0.48 g/l
Complexant	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (ED)	160 g/L	59 g/L
Stabilisant	PbWO <sub>4</sub>		0.021 g/l
Ajusteur de pH	NaOH	120 g/L	39 g/l
Température		95 ± 1 °C	95 ± 1 °C
Agitation		Mécanique	Mécanique

Tableau II - Principales propriétés des revêtements de nickel-bore comparées au chromage dur hexavalent.

Propriété Revêtement	Chrome dur (épais)	Chrome dur (mince)	ENB-Pb	ENB	ENB HT	ENB-Sn
Épaisseur (µm)	50 (hétérogène)	10	25	14	14	18
Rugosité (Ra) (µm)	1.2	0.92	0.30	0.28	0.28	0.62
Structure	Amorphe	Amorphe	Amorphe	Amorphe	Cristallin	Amorphe
Dureté de surface (hv50)	1050		896 ± 57	933 ± 62	1277 ± 181	842 ± 59
Composition (% masse)			93.5 Ni ; 5.5 B ; 1 Pb	96 Ni ; 4 B	96 Ni ; 4 B	94 Ni ; 5 B ; ~1 Sn
Première trace de corrosion en brouillard salin (h)	150	24	24	48	12	48

## Propriétés des revêtements de nickel-bore chimique et comparaison au chromage dur hexavalent

Les revêtements de nickel-bore chimique présentent, selon la méthode de stabilisation utilisée, des morphologies pouvant aller de presque lisse (pour des revêtements exempts de stabilisant métallique) à des textures fractales marquées en « chou-fleur » (voir figure 3). Ces revêtements présentent, comme tous les dépôts chimiques, une excellente homogénéité d'épaisseur, qui permet dans de nombreux cas de se passer de rectification, même pour des pièces aux tolérances dimensionnelles strictes. Leur dureté, qui est de l'ordre de 800 hk<sub>50</sub> à l'état brut, peut atteindre des valeurs dépassant les 1100 hk<sub>50</sub> après un traitement thermique adapté (en général de l'ordre de 30 minutes à 4 heures entre 350 °C et 450 °C). Leur résistance à l'usure est également excellente, et certains dépôts (la résistance à la corrosion est influencée par le mode de stabilisation) présentent d'excellentes performances en brouillard salin. Ils constituent donc une excellente alternative au chromage dur pour des applications à température ambiante ou modérée. Le tableau II résume les propriétés principales des dépôts de nickel-bore chimique et des revêtements de chrome dur hexavalent. Ces dépôts présentent donc, pour la majorité des propriétés, des valeurs similaires ou proches de celles observées pour les dépôts de chrome dur à base de chrome hexavalent.

## Perspectives

Le remplacement du chromage dur hexavalent dans l'industrie est un problème complexe auquel il n'existe pas à l'heure actuelle de solution unique. Toutefois, les revêtements de nickel-bore chimiques proposent une alternative qui peut convenir pour des applications où la dureté de surface et la corrosion sont essentielles. Les technologies de dépôt de nickel-bore chimique ont été brevetées aux USA il y a de nombreuses années. Les développements récents utilisant des métaux moins toxiques sont également protégés par des brevets et sont en cours d'industrialisation aux États-Unis. Les dépôts exempts

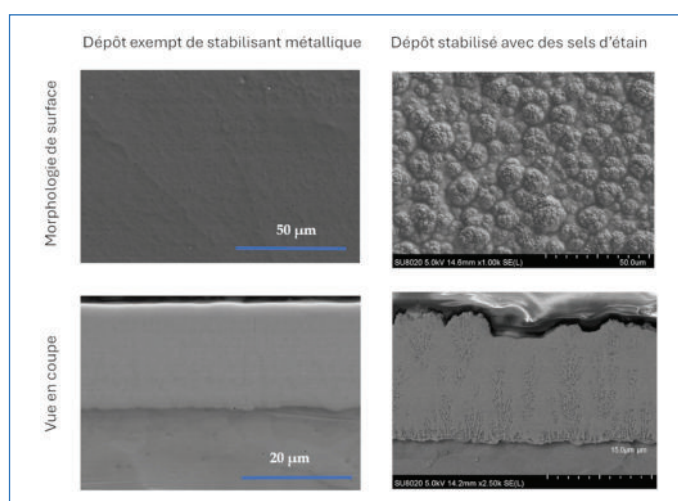


Figure 3 - Morphologie en surface et en coupe de revêtements de nickel-bore de dernière génération.

de stabilisant métallique, quant à eux, seront industrialisés dans le cadre d'un projet Interreg VI qui démarre en 2024, le projet ACHEVALD.

- [1] <https://interreg5.interreg-fwwl.eu/fr/alt-ctrl-trans> (consulté le 27/03/24).
- [2] F. Delaunois, V. Vitry, L. Bonin, *Electroless nickel plating: fundamentals to applications*, 2019, CRC Press.
- [3] W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*. ASM International, Metals Park, 1991.
- [4] L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois, The tin stabilization effect on the microstructure, corrosion and wear resistance of electroless NiB coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2019, 357, p. 353-363.
- [5] M. Yunacti, A. Megret, M. Staia, A. Montagne, V. Vitry, Characterization of electroless nickel-boron deposit from optimized stabilizer-free bath, *Coatings*, 2021, 11(5).
- [6] V. Vitry, *Electroless Nickel-Boron deposits: Synthesis, formation and characterization; Effect of heat treatments; Analytical modeling of the structural state*, thèse de doctorat, Université de Mons, 2010.
- [7] V. Vitry, J. Hastir, A. Megret, S. Yazdani, M. Yunacti, L. Bonin, Recent advances in electroless nickel-boron coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2022, 429, 127937.

Cette fiche a été réalisée par **Véronique VITRY**, Professeur, Service de métallurgie, Université de Mons ([veronique.vitry@umons.ac.be](mailto:veronique.vitry@umons.ac.be)). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON ([jpfoulon@wanadoo.fr](mailto:jpfoulon@wanadoo.fr)). Elles sont regroupées en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).