



PROfil

Traitements de surface des matériaux par voie humide

**Dysfonctionnements :
Origines, effets, solutions**

Michel Ruimi

Traitements de surface des matériaux par voie humide

**Dysfonctionnements :
origines, effets et solutions**

Michel Ruimi

Imprimé en France
ISBN : 978-2-7598-0967-7

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2013

Sommaire

Remerciements	7
Préface	11
Avant-propos	13
Chapitre 1 • Technologies des traitements de surface par voie humide.....	15
1.1 Préparations de surface	16
1.2 Revêtements électrolytiques	32
1.3 Électrolyse au tampon ou métallisation électrochimique sélective	87
1.4 Anodisation des alliages d'aluminium	90
1.5 Nickelage chimique	98
1.6 Métallisation chimique et électrolytique sur matériaux non conducteurs.....	102

Chapitre 2	• Évolution des solutions en fonctionnement.....	107
2.1	Bains chimiques et électrolytiques.....	108
2.2	Électrolyse au tampon	117
2.3	Anodisation des alliages d'aluminium	118
2.4	Nickel chimique au phosphore [5], [8]	119
2.5	Métallisation chimique sur non-conducteurs [23].....	121
Chapitre 3	• Influence des conditions opératoires de travail.....	125
3.1	Revêtements électrolytiques : généralités	125
3.2	Électrolyse au tampon	136
3.3	Anodisation sulfurique des alliages d'aluminium.....	137
3.4	Nickel chimique au phosphore	140
3.5	Métallisation chimique sur non-conducteurs	144
3.6	Importance des rinçages.....	145
Chapitre 4	• Contamination des bains de traitements de surface	153
4.1	Effets des bains contaminés sur la qualité des revêtements.....	154
4.2	Procédés de purification des bains de traitement de surface.....	171
Chapitre 5	• Gammes de préparations de surface.....	179
5.1	Gammes de préparations de surface des matériaux métalliques	180
5.2	Gammes d'électrolyse au tampon.....	198
5.3	Gamme de nickelage chimique	199
5.4	Gamme de métallisation chimique appliquée sur matériaux non conducteurs ABS	200
Chapitre 6	• Principaux défauts des revêtements rencontrés en traitements de surface par voie humide	203
6.1	Défauts les plus fréquents	203
6.2	Défauts observés par types de revêtements électrolytiques.....	219
6.3	Défauts constatés au cours d'une anodisation sulfurique sur des alliages d'aluminium	279
6.4	Principaux défauts d'un revêtement de nickel chimique au phosphore	285
6.5	Principaux défauts en métallisation chimique des matériaux non conducteurs.....	289
Chapitre 7	• Principaux moyens de contrôle des revêtements	291
7.1	Contrôles assurance qualité.....	291
7.2	Méthodes d'analyse et de contrôle des constituants des bains de traitements de surface.....	296

7.3	Méthodes de contrôles des propriétés des bains de traitements de surface	301
7.4	Moyens de contrôle des revêtements chimiques et électrolytiques	311
7.5	Électrolyse au tampon.....	363
7.6	Anodisation des alliages d'aluminium.....	363
7.7	Nickel chimique	368
7.8	Métallisation chimique + électrolytique sur matériaux non conducteurs.....	371
Chapitre 8	• Environnement : solutions alternatives des procédés de traitements de surface par voie humide touchés par les contraintes environnementales	373
8.1	Solvants organiques chlorés.....	374
8.2	Substitution du cadmium électrolytique	385
8.3	Substitution du chrome hexavalent.....	388
8.4	Procédés spéciaux	402
8.5	Accréditations pri-nadcap pour le secteur aéronautique	403
8.6	Aperçu du règlement européen R.E.A.CH.....	408
Conclusions		413
Bibliographie		417

Vj ku'r ci g'kpvgpvkpcmf 'hgh'dncpm

Remerciements

Qu'il me soit permis de remercier de nombreuses personnalités des traitements de surface, aussi bien sur le plan professionnel, qu'au niveau de l'Éducation nationale.

Ils m'ont soutenu et encouragé vivement à rédiger cet ouvrage technique. Je leur adresse toute ma plus vive gratitude, je voudrais citer :

- Laurent Theret (Coventya France) ;
- Stéphane Chaumeil (Galion) ;
- Axel Negre (Aubert Bertin) ;
- Didier Corrand (Corelec) ;
- Éric Aumenier (Micronics Systems) ;
- Jean-Marc Cattenot (Surface Synergie Groupe) ;
- Denis Thery (UITs) ;
- Nabil Somai (Cee Bee) ;
- Fabrice Lallemand (IUT chimie de Besançon) ;
- Jean Louis Baudoin (Atotech France) ;
- Philippe Lely (Sifco France) ;
- Yohann Lesieur (TMN).

Mes remerciements, vont également aux amis, qui ont bien voulu me fournir des photographies et des micrographies nécessaires à l'illustration de ce livre, je leur adresse toute ma grande sympathie :

- Jean Reby (Cetim) ;
- Jean-Luc Vermeulen (SGI) ;
- Philippe Delame (Electropoli) ;
- Frédéric Raulin (Coventya France) ;
- Laurent Levasseur (Inventec).

Je voudrais saluer et transmettre mes amitiés à mes nombreuses relations :

- Béatrice Becherini et Voahirana Rakotoson (rédactrices en chef des revues professionnelles *Traitements & Matériaux* et *Galvano Organo* – traitements de surface) ;
- Bruno Costes (Airbus) ;
- Gilles Cholvy (Nexter) ;
- Pierre-Olivier China (Technett) ;
- Bertrand Day (Dassault-Aviation).

Mes amis de Snecma, Groupe Safran ainsi que ceux du monde aéronautique :

- Jean-Michel Cuntz et Bernard Sutter (Cetim) ;
- Jacques Halut (expert français) ;
- Antoine Gosse (Electropoli) ;
- Didier Marchandise (Groupe Chatard) ;
- Frédéric Lescure (Socomor) ;
- Joseph Zarka (École Polytechnique) ;
- Ivan Guillot (CNRS) ;
- Christophe Le Niniven (ENSIL) ;
- Michel Jeandin (École des Mines de Paris).

Que ceux que j'ai oublié de nommer veuillent bien me pardonner.

Je ne saurais oublier :

- toutes les promotions d'étudiants en traitements de surface issues de ENSIL Limoges, ESCOM Compiègne, UTSL Lille 1, IUT chimie de Besançon, Créteil et Vitry, en espérant que cet ouvrage leur sera utile ;
- les divers corps enseignants : Brigitte Mutel, Barbara Laïk, Jean-Philippe Couzinie, Francis Touyeras, Michel Rebetez, Jean-Yves Hihn, Lassaad Dammak, Pascal Tristan, Armelle Vardelle, Christelle Dublanche-Tixier, Cédric Jaoul ;
- Tiberio Arias, un de mes étudiants, qui a su brillamment gravir tous les échelons pour devenir un vrai professionnel des traitements de surface ;
- Monique Persuy pour sa disponibilité, ses conseils et son écoute ;
- Jean-Marc Belot toujours aussi serviable ;

- Alain Le Cleac’h, mon bienveillant ami ;
- Serge Lallenec, mon fidèle complice toujours présent, qu’il reçoive le gage de mon amitié.

Enfin un grand clin d’œil à Louis Lacourcelle dit « Loulou », mon père spirituel dans le monde des traitements de surface. Il a toujours été mon point de référence, je lui adresse toute mon affection.

Je dédie cet ouvrage à Carla et à mes filles Delphine et Jennifer.

Michel Ruimi

Vj ku'r ci g'kpvgpvkpcmf 'hgh'dncpm



Préface

Cet ouvrage apporte des données utiles dans le cadre des traitements de surface hautement techniques, à dominante aéronautique et spatiale.

Michel Ruimi, fort de son expérience en recherche et développement dans ce domaine, nous transmet son capital de connaissances accumulées au cours de sa carrière. Par ses actions et interventions, Michel Ruimi est connu et reconnu, non seulement par la profession des traitements de surface, mais aussi par le monde universitaire.

Si on prend en considération que cette profession apporte une réponse aux économies d'énergie et de matières premières, ceci grâce à la pérennité qu'elle procure aux ensembles métallurgiques, cet ouvrage répond aux exigences du monde moderne.

De grands progrès restent à faire dans les développements scientifiques et techniques des traitements de surface. Les performances des revêtements visées étant de plus en plus drastiques, elles réclament l'amélioration des propriétés et la mise au point de nouveaux revêtements.

Dans un proche avenir, il est envisageable que plusieurs procédés seront associés, comme par exemple, un revêtement obtenu par voie sèche (projection thermique plasma), suivi d'un revêtement électrolytique par voie humide. Gageons que la volonté des professionnels y parviendra, en dépassant sans conteste ce qui est connu pour atteindre des performances nouvelles.

Toutes les questions traitées dans ce manuscrit peuvent servir de référence aux applications futures.

Des photographies apportent un éclairage précis aux défauts rencontrés et à leurs origines.

Je souhaite le meilleur impact pour cet ouvrage qui, sans aucun doute, rencontrera le succès qu'il mérite.

Louis Lacourcelle
Expert traitements de surface

Avant-propos

Les dysfonctionnements et/ou pannes des bains de traitements de surface ont un impact direct sur la qualité des revêtements. L'origine de ces anomalies est le plus souvent imputable à :

- la mauvaise conduite des bains en fonctionnement suite à un déséquilibre des constituants de base ;
- des conditions opératoires mal appliquées ;
- la présence d'impuretés métalliques et/ou organiques ;
- rarement, les réactions chimiques secondaires irréversibles pouvant entraîner la dégradation des produits, voire leur transformation ;
- l'absence d'entretien et de purification des bains pollués ;
- les mauvais contacts électriques des systèmes anodiques et cathodiques ;
- la mauvaise position des pièces dans les bains ;
- ...

Mis à part les pannes des bains, il convient de noter aussi des paramètres non négligeables à considérer comme :

- le matériau de base des pièces et son histoire métallurgique ;
- la conception et la forme géométrique des pièces ;

- les préparations de surface ;
- les risques de phénomènes par déplacement.

Le contrôle des revêtements est un gage de qualité, aussi est-il indispensable que chaque atelier de traitements de surface soit capable, par divers moyens d'investigations, de contrôler la qualité des protections réalisées, conformément aux cahiers des charges imposés par les donneurs d'ordre ou les normes en vigueur.

La sanction finale d'un examen de contrôle nécessite une certaine prudence quant à l'interprétation des résultats. Si besoin est, on aura intérêt à pratiquer d'autres types de contrôles pour confirmer les premières conclusions avancées.

Dans le cadre de cet ouvrage, il est proposé à partir d'une synthèse bibliographique non exhaustive de :

- donner un aperçu des différentes « pannes » des bains et des principaux défauts rencontrés sur plusieurs types de revêtements réalisés par voie humide. On s'attachera à indiquer, si possible, l'origine des défauts, leurs effets sur les propriétés des revêtements et les moyens d'y remédier ;
- relater quelques anomalies observées sur des pièces en service ;
- passer en revue les principaux moyens de contrôles des bains et des revêtements.



Technologies des traitements de surface par voie humide

L'obtention de revêtements « sans défauts », qu'ils soient électrolytiques et/ou chimiques ou encore obtenus par procédé d'anodisation des alliages d'aluminium, est relativement complexe. En effet, les difficultés rencontrées sont dues non seulement au non-respect des gammes de préparations de surface, mais aussi à la composition des bains, à leurs dérèglements et à leurs états comme, par exemple, la présence d'impuretés en solution, ou encore les mauvaises conditions d'applications des revêtements.

Il faut souligner l'influence non négligeable du passé métallurgique des pièces devant recevoir un traitement. On rappellera que les protections de surface appliquées aux matériaux interviennent au stade final de la fabrication des pièces, et de ce fait, se révèlent comme une étape capitale ultime. En fabrication, les contrôles des revêtements s'effectuent soit par prélèvement, soit sur 100 % des articles traités en fonction de leur niveau de criticité. Il est à souligner que 90 % des échecs rencontrés (mauvaise adhérence...) proviennent d'une préparation de surface insuffisante ou inadaptée. Aussi, la connaissance de quelques principes fondamentaux et le respect de certaines règles conformes aux décrets en vigueur doivent permettre de maîtriser la plupart des problèmes courants.

Les techniques de traitements de surface sont pluridisciplinaires et font appel principalement à la connaissance physico-chimique des solutions, des surfaces avec

les notions de métallurgie indispensables pour appréhender les interfaces revêtements/substrats.

Des caractéristiques de revêtements inappropriées entraînent fatalement des risques sur la durée de vie des pièces (fragilisation par l'hydrogène, corrosion sous contraintes, chute de fatigue...).

Le choix d'une protection de surface répondant à des critères techniques spécifiques et durables sera facilité si l'on tient compte des éléments suivants :

- finalité du revêtement à appliquer,
- nature du substrat à traiter,
- compatibilité revêtement/substrat,
- conditions de service, environnement.

1.1 Préparations de surface

L'idéal d'une bonne préparation de surface est de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à réaliser, ou de conduire à une surface suffisamment active chimiquement pour faciliter les réactions (exemple : traitements de conversion). Il est donc impératif que toute surface métallique soit parfaitement débarrassée de toutes impuretés superficielles pouvant provenir d'origines très diverses, films gras, oxydes, calamines, produits de corrosion [1]...

La figure 1 montre le nettoyage par cosolvant de prismes et de lentilles optiques en verre.



Figure 1 Gamme de nettoyage cosolvant sous ultrasons – produit à base de HFE IPA (30 %) – document Inventec [50].

Pour préparer une surface métallique, il existe de nombreux procédés dont le choix dépend intrinsèquement de plusieurs facteurs comme :

- le degré de propreté recherchée, intimement lié à la nature et à l'importance des contaminants de surface,

- la nature du matériau et son histoire métallurgique,
- l'origine des contaminants présents en surface (donnée difficile à appréhender en raison des différentes accumulations subies au cours du process de fabrication),
- le mode d'assemblage des pièces (ensemble soudé, ensemble inamovible...),
- la dimension et la géométrie des pièces,
- l'innocuité des préparations de surface par voie chimique et/ou électrolytique vis-à-vis du substrat (absence de corrosion intergranulaire, fragilisation par l'hydrogène, chute de la limite en fatigue...),
- le prix de revient.

Les principales techniques mises en œuvre pour préparer une surface métallique se déclinent en deux cycles distincts à savoir :

- ❶ le nettoyage de la surface par diverses opérations de dégraissage (pré-dégraissage aux solvants, dégraissage chimique alcalin au trempé, dégraissage électrolytique de finition) ;
- ❷ la mise à nu ou mise à blanc des surfaces par différents procédés de décapage (chimiques, électrolytiques, polissage chimique, polissage électrolytique, mécanique, mécano-chimique, thermique, thermochimique...).

Nous retiendrons que pour préparer une surface métallique, il n'existe pas de procédure universelle. Les gammes opératoires mises en place et figées impliquent des séquences en deux temps. D'abord, et impérativement, les opérations de nettoyage-dégraissage, et ensuite, les opérations de décapage du matériau contaminé ou pas.

90 % des échecs rencontrés en traitements de surface sont imputables à une mauvaise préparation de surface. Il est donc impératif d'éliminer toutes substances nuisibles des surfaces.

1.1.1 *Importance des contaminations de surface*

Toutes les opérations de mise en forme d'un matériau métallique jouent un rôle fondamental selon la nature et la formation des couches superficielles. De façon générale, la surface des pièces est toujours plus ou moins souillée par des polluants d'origines et de natures très variées qui s'accumulent au cours des différentes étapes de la fabrication, élaboration, mise en forme du matériau, déformation à froid et à chaud (emboutissage, étirage...), traitements thermiques, usinage à l'outil, soudage, stockage..., et aussi après fonctionnement en service.

Parmi les produits contaminants (liste non exhaustive), on peut trouver des :

- poussières,
- particules métalliques,
- corps gras, graisses, émulsions,

- huiles¹ sous forme liquides ou solides, parfois cokéfiées,
- protections temporaires de stockage (courtes, moyennes, longues durées),
- agents démoulants, produits siliconés, produits fluorés,
- produits de corrosion,
- sels minéraux et vapeurs condensées à partir d'une atmosphère contenant de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone (CO₂),
- des combinaisons métalliques contenant des sulfures, soit des films fins d'oxydes, soit des calamines beaucoup plus épaisses formées au cours des différents traitements thermiques.

La formation de calamines d'épaisseurs irrégulières dépend en partie de la composition des substrats, de la nature et de l'importance des éléments d'addition, mais aussi des conditions de traitements thermiques imposées, à savoir la gamme de température, les atmosphères mises en jeu, les vitesses et les milieux de refroidissement, et enfin, élément à ne pas négliger, les propriétés internes des fours de traitements thermiques.

La résistance à la corrosion des différents matériaux est très fortement influencée par leurs états de surface. C'est la raison pour laquelle les diverses préparations de surface d'un matériau métallique sont d'une importance capitale.

Les huiles végétales (exemple : huile de colza) sont utilisées pour les lubrifiants hydrauliques et les huiles solubles pour l'usinage des métaux.

Les produits minéraux et synthétiques sont les plus employés dans l'industrie de la mécanique de précision en raison de leur résistance à l'oxydation et surtout de leur grande stabilité sous pression.

1.1.2 Pré-dégraissage aux solvants

Le pré-dégraissage aux solvants est une opération impérative avant toutes applications (traitements de surface, soudage, collage, traitement plasma...). Les solvants contribuent à solubiliser, puis à éliminer les contaminants à base d'huiles et de graisses de natures et d'origines diverses.

Comme nous l'avons déjà souligné, ces huiles sont très souvent combinées du fait de leur accumulation au cours des diverses étapes de la fabrication. Les solvants organiques chlorés employés en phase vapeur sont particulièrement efficaces (grand pouvoir solvant), pour éliminer la majorité des contaminants. Cependant, l'emploi des solvants organiques chlorés est aujourd'hui sévèrement réglementé du fait de leur toxicité reconnue (phrases de risque R40 – Xn – S23 – S36 – S37), et d'autre part, la norme de rejet du trichloréthylène est de 2 mg/m³ d'air rejeté.

1. Les lubrifiants actuels sont majoritairement formulés à partir d'huiles minérales (paraffiniques, naphéniques, aromatiques) et des huiles synthétiques (esters phosphoriques et aliphatiques, polyglycols, silicones, fluorés...) avec des additifs anti-usures et/ou antioxydants, des inhibiteurs de corrosion, des produits dispersants et des produits détergents (≈ 5 à 30 %).

À ce jour, aucune installation, même étanche ou capotée sous vide, ne permet de respecter cette norme. Depuis juillet 2002, le trichloréthylène est classé en phrase de risque R45 « peut provoquer le cancer ». En conséquence évidente, les installations utilisant le trichloréthylène sont prosrites par le législateur.

S'agissant des autres solvants organiques chlorés comme le dichlorométhane (chlorure de méthylène) et le perchloréthylène, les normes de rejets ont été fixées à 20 mg/m³ d'air rejeté, si le débit massique est supérieur à 0,1 kg/heure.

Le chlorure de méthylène présente un bon pouvoir solvant. Quant au perchloréthylène, sa température d'ébullition élevée lui confère une grande efficacité de dégraissabilité sur de nombreux contaminants à base d'huiles et/ou de graisses. Il est adapté au nettoyage des alliages d'aluminium, mais à proscrire sur les alliages de titane en raison des risques de fragilisation par l'hydrogène (formation d'hydruure de titane (TiH₂)).

Pour mémoire, nous rappelons que :

- le trichloréthane T.111, de même que les chlorofluorocarbonés (CFC) sont interdits d'utilisation depuis le 1^{er} janvier 1996 (T.111) et 1999 (CFC) en raison de leur nocivité reconnue vis-à-vis de la couche d'ozone ;
- les hydrofluorocarbonés (H-CFC) substitués des CFC ont été touchés par la réglementation (2003-2004), du fait de leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement ;
- les hydrocarbures aliphatiques (White spirit, kérosène...) sont des produits très inflammables ;
- les hydrocarbures aromatiques (benzène, xylène, toluène...) sont des produits très toxiques soumis à la législation.

Remarques : Après pré-dégraissage aux solvants, les surfaces restent hydrophobes (absence de mouillabilité), il se forme en surface une couche macromoléculaire. De ce fait, le dégraissage réalisé est considéré comme insuffisant. Pour obtenir une surface hydrophile, il est nécessaire de réaliser à la suite, un dégraissage chimique en milieu alcalin (voir § 1.1.3.). Au chapitre 8.1 seront évoquées les solutions alternatives aux solvants organiques chlorés.

1.1.3 Dégraissage chimique alcalin au trempé

Cette opération est immédiatement réalisée après l'opération de pré-dégraissage aux solvants. Les bains de dégraissage chimique au trempé sont constitués de produits minéraux qui forment le squelette du dégraissant, de produits organiques à base de tensio-actifs et d'agents complexants. L'élimination des films gras est associée à l'intervention d'un processus physico-chimique complexe visant pour l'essentiel à assurer les actions suivantes.

- *Saponification* : une réaction exothermique qui se produit en présence d'une base forte (potasse, soude). Elle permet de transformer les graisses solubles en savons insolubles selon la réaction suivante :

