

TRISTAR, un procédé de revêtement pour applications décoratives

i COVENTYA
Nicolas Pommier

Les revêtements de chrome sont utilisés pour des applications décoratives ou techniques. COVENTYA est un fournisseur responsable et qui, à ce titre, développe des produits «verts» de spécialités chimiques pour le traitement de surface. Parmi ceux-ci, le procédé TRISTAR 300, alternatif aux procédés à base de chrome hexavalent.

Le chrome dur ou technique a une épaisseur de quelques microns à plusieurs dixièmes de millimètres et est utilisé notamment dans l'industrie aéronautique, nucléaire et mécanique pour sa grande résistance à l'usure et à la corrosion ainsi que pour son faible coefficient de frottement.

Le chrome décoratif repose sur l'élaboration d'un revêtement très mince de 0,1 à 1 µm afin d'obtenir une surface brillante avec une bonne résistance à l'usure et à l'abrasion ainsi qu'une résistance au ternissement. Les dépôts de chrome sont en général réalisés sur une sous-couche de nickel brillant et sont, la plupart du temps, appliqués sur des substrats en acier, aluminium, alliages de cuivre, zamak ainsi que sur des matières plastiques. Les dépôts de chrome décoratifs sont utilisés dans l'industrie automobile, sanitaire et cosmétique. Les revêtements électrolytiques de chrome décoratifs ont été utilisés avec succès depuis plus de 70 ans. La plupart des applicateurs utilisent aujourd'hui des solutions à base de chrome hexavalent. Le revêtement de chrome métal ne présente pas de caractère dangereux, mais le procédé électrolytique utilisé pour l'élaboration de ces dépôts fait intervenir du chrome hexavalent qui sous cette forme est néfaste pour l'environnement et dangereux pour la santé. Le chrome hexavalent est classé en tant que composé CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) et est soumis à autorisation à partir du 21 septembre 2017. Il s'avère donc primordial de protéger les opérateurs en contact avec le Cr^{VI} (manipulations, aérosols) et de limiter les rejets en traitant les effluents. C'est pourquoi de nombreuses études ont été

réalisées pour développer des procédés de substitution au chrome hexavalent.

I. LES ENJEUX DU PROCÉDÉ TRISTAR

Une des alternatives consiste à utiliser des électrolytes à base de chrome trivalent ou Cr^{III}, les autres étant celles à base d'étain/nickel et d'étain/cobalt. Les premiers dépôts obtenus à partir d'électrolytes à base de Cr^{III} étaient beaucoup plus sombres que les dépôts réalisés avec du Cr^{VI}. Les recherches effectuées ces dernières années ont permis de développer des procédés à base de chrome trivalent produisant des dépôts dont la couleur est relativement proche de celle obtenue avec des solutions à base de Cr^{VI} (1,2). Cependant, l'inconvénient majeur de ces procédés réside dans leur très forte sensibilité aux impuretés métalliques. En effet, les bains à base de Cr^{III} sont relativement sensibles aux très faibles concentrations en impuretés métalliques. La qualité du dépôt de chrome s'altère très rapidement lorsque des impuretés métalliques comme le zinc, le cuivre et le nickel sont présentes dans le bain à hauteur de 10 à 50 mg/L. Ceci limitait donc l'application et l'expansion des

procédés à base de Cr^{III}. Le procédé TRISTAR 300, développé par COVENTYA et utilisé en combinaison avec la nouvelle résine échangeuse d'ions TRISTAR 300 Resin 02, permet de pallier efficacement cette faiblesse et de proposer ainsi aux applicateurs une alternative viable aux procédés à base de chrome hexavalent. L'utilisation de cette nouvelle technologie permet non seulement d'augmenter la durée de vie des bains de chrome trivalent, mais aussi de produire des dépôts de chrome avec une qualité constante de brillance, d'uniformité et de couleur.

2. COMPOSITION DES BAINS À BASE DE CHROME TRIVALENT

Les bains de chrome trivalent à base de sulfate ou de chlorure et utilisant des anodes en graphites sont largement répandus. Ils contiennent du sulfate de chrome ou du chlorure de chrome, des agents complexants, des composés réducteurs pour éviter l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI}, de l'acide borique comme agent tampon ainsi que des sels conducteurs comme le sulfate de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure d'ammonium. Les agents

	Chrome hexavalent (Cr^{VI}) Chrome 200	Chrome trivalent (Cr^{III}) TRISTAR 300
Chrome (g/L)	200 g/L	20 g/L
Temperature (°C)	25°- 35°C	25°- 30°C
Cathode current density (A/dm ²)	6 -12 A/dm ²	8 -12 A/dm ²
pH	< 1	2.4 - 2.8
Deposition speed (µm/min.)	0.03 - 0.05	0.07 - 0.12
Anodes	Insoluble Pb/Sn or Pb/Sb	Insoluble graphite
Filtration	Not necessary	Necessary
Agitation	Not necessary	Air
Main parameters to check	Cr ^{VI} /Sulphate ratio Temperature	pH Concentration of Cr ^{III} Temperature
Critical contaminants	Chlorides Cr ^{III} > 2 g/L	Nickel > 50 mg/L Copper - Zinc > 10 mg/L Iron < 80 mg/L

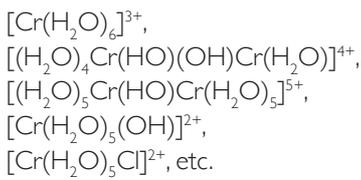
▲
Tableau 1: Comparaison des paramètres opératoires Cr^{VI}/Cr^{III}

complexants jouent un rôle majeur dans l'obtention de revêtements de chrome de bonne qualité. Sans ces agents complexants, il est impossible d'obtenir un dépôt de chrome à partir d'une simple solution contenant du chrome trivalent. Le tableau 1 montre la différence entre un procédé à base de Cr^{VI} (Chrome 200) et la nouvelle technologie à base de Cr^{III} (TRISTAR 300).

3. PROCESSUS DE DÉPÔT

COMPLEXATION DU CR^{III} ET RÉACTIONS À LA CATHODE

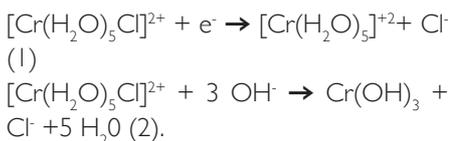
Mandich⁽³⁾ a publié de nombreux articles sur la chimie du chrome trivalent dans lesquels il décrit précisément les processus d'hydrolyse, d'olation, de polymérisation et d'oxolation du chrome trivalent. En solution aqueuse, le chrome trivalent (Cr³⁺) existe sous la forme de complexes de chrome³ variés comme:



Lorsque des agents complexants ou ligands (Lig.) sont présents en solution, une ou plusieurs des molécules de H₂O, Cl⁻ ou OH⁻ présentes dans le complexe avec le chrome trivalent peuvent être remplacées par un ligand organique et former un complexe avec le chrome comme:



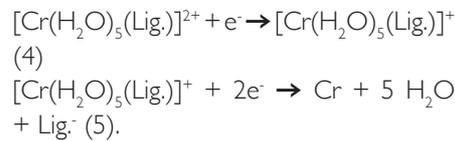
Si le ligand est respectivement un ion formiate ou acétate, les réactions de réductions suivantes sont possibles en l'absence d'agents complexants:



Le complexe [Cr(H₂O)₅]²⁺ formé à partir de l'équation (1) est stable et inerte. Il ne peut donc pas se réduire à la cathode⁽⁴⁾. Lorsque le pH de la solution est supérieur à 4,5, des hydroxydes de chrome trivalent se forment selon l'équation (2). En présence d'agents complexants⁽⁵⁾ ou de ligands organiques (Lig.), les ions [Cr(H₂O)₅Cl]²⁺ sont convertis en complexes de chrome

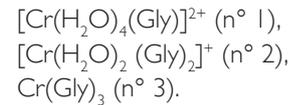
trivalent de la forme [Cr(H₂O)₅(Lig.)]²⁺. La réaction suivante a alors lieu en solution: [Cr(H₂O)₅Cl]²⁺ + Lig⁻ → [Cr(H₂O)₅(Lig.)]²⁺ + Cl⁻ (3).

Des complexes à base de Cr^{III} se forment et peuvent par conséquent se réduire à la cathode selon les réactions suivantes:

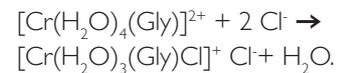


La réaction de réduction du complexe à base de Cr^{III} en complexe à base de Cr^{II} est une étape indispensable dans le processus de réduction du chrome trivalent. Cependant, tous les ions [Cr(H₂O)₅(Lig.)]⁺ formés à la cathode ne sont pas ensuite réduits selon l'équation (5). Certains sont transportés par convection vers la solution. Il est alors possible qu'une quantité importante d'ions [Cr(H₂O)₅(Lig.)]⁺ soit décomposée en ions [Cr(H₂O)₅]²⁺, espèces stables et électrochimiquement inertes.

MacDougall⁽⁶⁾ a montré que lorsque l'électrolyte contient de la glycine (Gly=NH₂CH₂COO⁻) en tant qu'agent complexant, la réaction de complexation avec le chrome entraîne la formation de trois complexes:



En fonction du rapport Glycine/Cr^{III}, ces trois espèces sont plus ou moins prédominantes dans le bain de chrome trivalent. MacDougall a représenté, sur le graphique de la figure 1, la concentration théorique de ces différentes espèces: (a) Cr^{III} non complexé, (b) complexe n° 1, (c) complexe n° 2 et (d) complexe n° 3 en fonction du rapport Glycine/Cr^{III}. Les ions chlorure Cl⁻ présents dans la sphère externe du complexe peuvent entrer dans le complexe formé selon la réaction suivante:



De plus, McDougall a montré que le rapport entre le chrome trivalent et la glycine

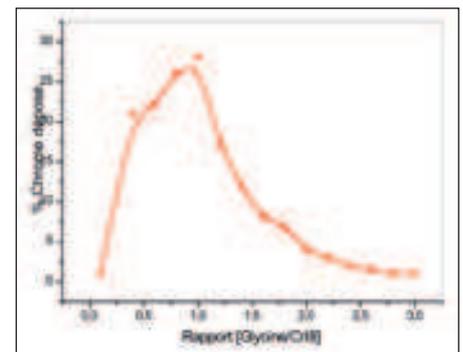


Figure 2: pourcentage de chrome déposé en fonction du rapport: [Glycine/Cr^{III}].

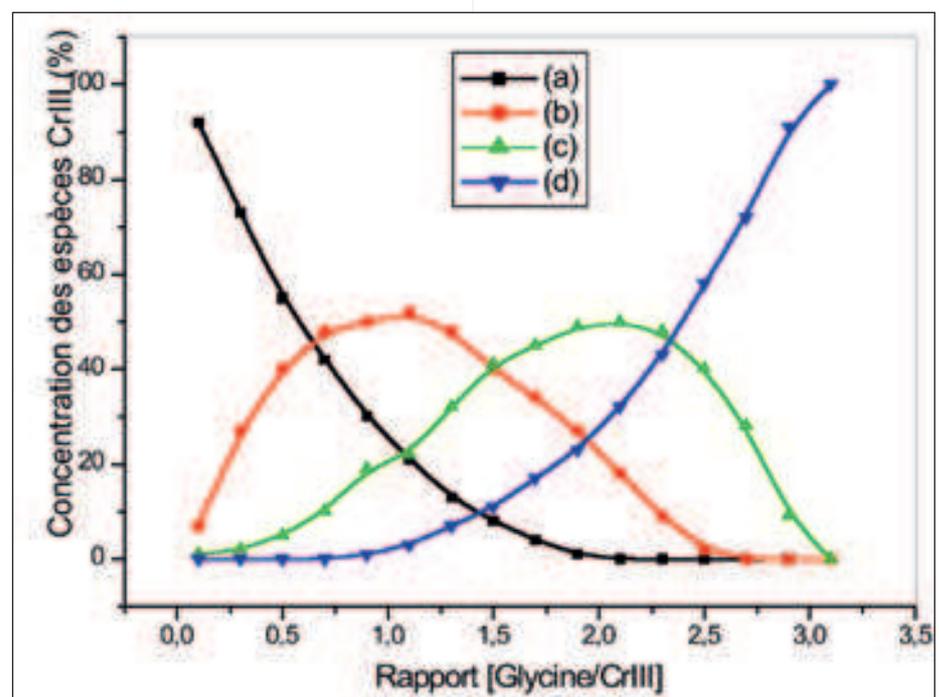


Figure 1: évolution de la concentration des espèces Cr^{III} en fonction du rapport: [Glycine/Cr^{III}].

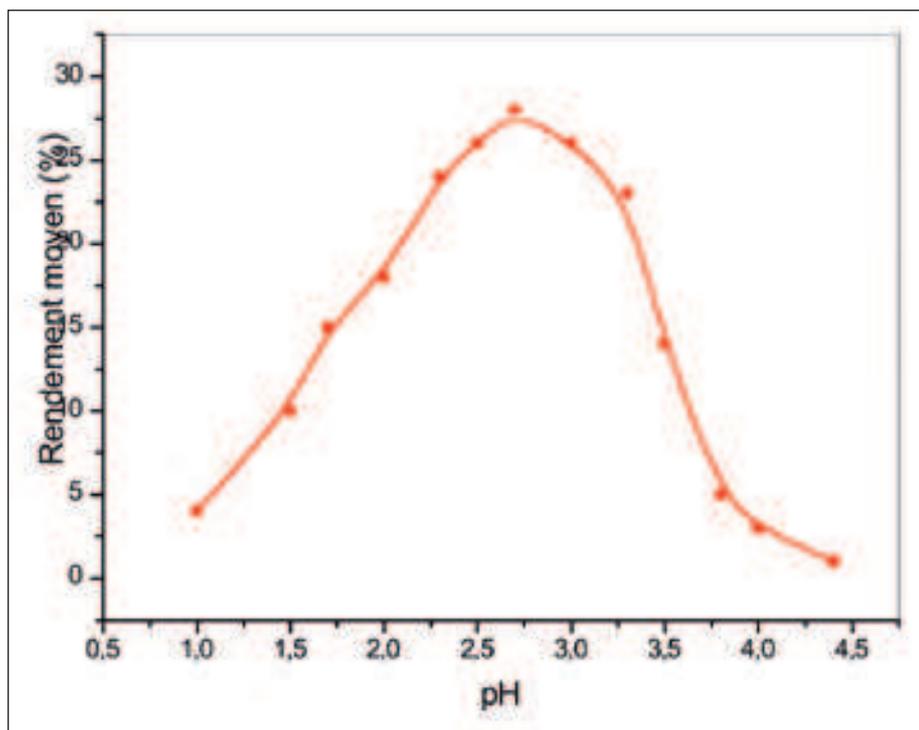


Figure 3: influence du pH sur le rendement moyen du bain de chrome trivalent.

a une influence sur les performances du bain⁽⁶⁾. La figure 2 représente le pourcentage de chrome métal déposé en fonction du rapport Glycine/Cr^{III}. Ce graphique montre clairement que la quantité maximale de chrome déposée correspond à un rapport Glycine/Cr^{III} d'environ 1,0. Ceci suggère que les seules espèces en solution permettant de déposer du chrome est le complexe [Cr(H₂O)₄(Gly)]²⁺ (complexe n° 1). Avec un rapport de 2,0, l'espèce prédominante est [Cr(H₂O)₂(Gly)₂]⁺ (complexe n° 2), mais il existe cependant en solution une faible quantité du complexe n° 1: [Cr(H₂O)₄(Gly)]²⁺. C'est pourquoi, pour des rapports Glycine/Cr^{III} différents de 1,0, il est encore possible de déposer du chrome, mais à un rendement beaucoup plus faible. B. Li a montré que le pH du bain a une grande influence sur le rendement⁽⁷⁾.

Comme on peut le voir sur la figure 3, le rendement des bains de chrome trivalent varie avec le pH. Le rendement augmente avec le pH pour atteindre un maximum à pH 2,8 environ. Ensuite, le rendement diminue lorsque le pH augmente. Pour des valeurs de pH d'environ 4,5 il n'est plus possible de déposer du chrome. Par conséquent, le choix d'agents complexants adaptés est très important pour obtenir des dépôts d'une bonne qualité.

RÉACTION À L'ANODE

La réaction prédominante à l'anode est la production de chlore selon l'équation suivante:



L'ajout de composés réducteurs est nécessaire pour éviter l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} à l'anode.

4. CARACTÉRISTIQUES DES DÉPÔTS DE CHROME

COULEUR DES DÉPÔTS DE CHROME

Afin de mieux apprécier la couleur des dépôts de chrome, nous avons réalisé des mesures de couleur à l'aide d'un spectrophotomètre. Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectrophotomètre Minolta 500 sous un angle de 10°, avec un illuminant standard D65 représentant la lumière du jour. Dans l'espace de couleur L*a*b*, L* indique la clarté tandis que a* et b* sont les coordonnées de chromatisme. Ainsi, dans le diagramme de chromatisme, +a* va vers le rouge, -a* vers le vert,

+b* va vers le jaune et -b* vers le bleu. Les valeurs obtenues pour un dépôt réalisé avec le procédé Chrome 200 et un dépôt réalisé avec le procédé TRISTAR 300 sont représentées dans le tableau 2.

Ainsi, les dépôts obtenus à partir d'électrolytes à base de chrome hexavalent produisent des dépôts ayant un aspect blanc-bleuté considéré comme la couleur standard des dépôts de chrome. Les dépôts de chrome obtenus à partir du procédé TRISTAR 300 ont une couleur qui est relativement proche de la couleur obtenue avec du Cr^{VI}. La couleur apparaissant tout de même moins bleue et légèrement plus jaune.

STRUCTURE DES DÉPÔTS DE CHROME TRIVALENT

L'étude de la morphologie de surface des dépôts de chrome obtenus avec le procédé TRISTAR 300 a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage pour des densités de courant et des épaisseurs différentes.

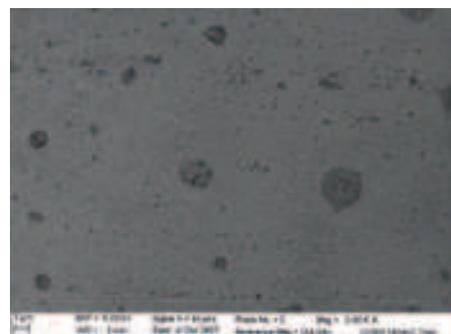


Figure 4: 7 A/dm² - épaisseur 0,12 μm



Figure 5: 7 A/dm² - épaisseur 0,65 μm

	L*	a*	b*
Chrome 200 (Cr^{VI})	85,90	-1,0	-1,1
TRISTAR 300 (Cr^{III})	80,20	0,02	0,82

Tableau 2: comparaison des dépôts Cr^{VI}/Cr^{III} dans l'espace de couleur L*a*b*.

Chrome deposit thickness	Hexavalent chrome Chrome 200	Trivalent chrome TRISTAR 300
0.3 μm	No microcracks	Microporous
0.3 - 0.5 μm	No microcracks	Microporous and microcracked
> 0.5 μm	No microcracks	Microcracked

Tableau 3: comparaison de la structure des dépôts $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$.

A 7 A/dm² pendant 7 minutes, les dépôts obtenus semblent microporeux et ne présentent pas de nodules. Pour des épaisseurs de l'ordre de 0,65 μm on constate la présence de microfissures (figures 4 et 5). En revanche, à 25 A/dm² pendant 3 minutes, les dépôts obtenus présentent des microfissures et des nodules comme on peut le voir sur les figures 6 et 7. Il est évident que la présence de microfissures est aussi en relation avec l'important dégagement d'hydrogène se produisant à la cathode. Le tableau 3 compare la structure des dépôts de chrome obtenus avec du chrome hexavalent (Chrome 200) et trivalent (TRISTAR 300).

DURETÉ DES DÉPÔTS DE CHROME TRIVALENT

La dureté des dépôts de chrome obtenus avec le procédé TRISTAR 300 est similaire à celle obtenue avec du chrome hexavalent et est d'environ 700 à 1000 HV.



Figure 6: 25 A/dm² - épaisseur 0,6 μm

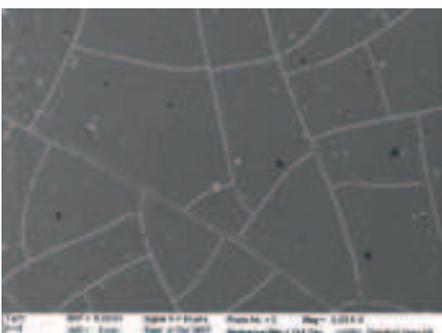


Figure 7: 25 A/dm² - épaisseur 1,3 μm

5. POURQUOI UTILISER LA RÉSINE TRISTAR 300 RESIN 02?

La faiblesse majeure des bains de chrome à base de chrome trivalent est leur très grande sensibilité aux impuretés métalliques comme le cuivre, le zinc et le nickel. En effet, le cuivre provoque des dépôts gris/sombres aux fortes densités de courant alors que le zinc, à des concentrations de l'ordre de 10 - 15 ppm, entraîne une forte diminution de la pénétration et modifie l'aspect du dépôt (manque d'uniformité). Le nickel crée des dépôts parsemés de taches noires/sombres pour des concentrations supérieures à 50 ppm. Lorsque les concentrations en impuretés métalliques sont trop élevées, le bain de chrome doit absolument être traité afin de retrouver ses performances optimales. Pour traiter le bain de chrome trivalent, on peut ajouter dans le bain un additif pour précipiter les impuretés métalliques ou alors réaliser une épuration sélective comme pour les bains de nickel. Ces deux techniques ont cependant leur limite. La précipitation chimique est longue et difficile à réaliser. De plus l'utilisation d'un excès de précipitant entraîne un changement de couleur du dépôt de chrome. L'électrolyse sélective est limitée au zinc et au cuivre et est très longue à réaliser. De plus, ces deux techniques imposent d'arrêter la production pendant plusieurs heures pour traiter le bain. L'utilisation d'une résine échangeuse d'ions spécifique permet d'éliminer rapidement et efficacement le cuivre, le zinc, le nickel et le fer sans perturber la production. COVENTYA S.A.S. a sélectionné une résine échangeuse d'ions TRISTAR 300 Resin 02 capable d'éliminer efficacement du bain de TRISTAR 300 le cuivre, le zinc et le nickel tout en maintenant l'équilibre entre le Cr^{III} et les agents complexants. Un faible volume de résine TRISTAR 300 Resin 02 est installé dans une colonne à proximité du bain de

TRISTAR 300. Le bain est injecté directement dans la résine et retourne ensuite dans la cuve. Le traitement du bain a lieu en même temps que la production. Le système de résine échangeuse d'ions peut fonctionner en continu ou une à deux fois par semaine en fonction de la vitesse d'accumulation des impuretés métalliques dans le bain de TRISTAR 300.

6. CONCLUSIONS

Le procédé TRISTAR 300 est une réelle alternative aux procédés de chrome décoratifs hexavalent. L'utilisation combinée avec la résine TRISTAR 300 Resin 02 permet de maintenir une qualité constante des dépôts de chrome et d'augmenter la durée de vie du bain. Cette technologie donne ainsi aux applicateurs une nouvelle opportunité pour mettre en place et utiliser des bains à base de chrome trivalent pour des applications décoratives. La perspective de remplacement des procédés à base de Cr^{VI} par des procédés à base de Cr^{III} est par conséquent très encourageante. Nous souhaitons remercier tout particulièrement l'UPRI5, Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques à Vitry-sur-Seine pour nous avoir permis de réaliser les clichés MEB.

RÉFÉRENCES

1. D.L. Snyder, Product Finishing, December 90, 42-48
2. D. Crawford, V. Opaskar, Metal Finishing, January 91, Vol. 91, 49-51
3. S.K. Ibrahim & Al., TIMF, 76, 4, 1998, 156
4. Mandich, Plating Surf. Finishing, 84, 5, 1997, 108
5. Y.B. Song, Electrochimica Acta, 48, 2002, 349-356
6. McDougall & Al., Journal of Applied Electrochemistry, 28, 1998, 929-934
7. B. Li & Al., Surface & Coatings Technology, 2006