

APLICAEN, élèves entrepreneurs, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de CAEN (ENSICAEN)

Association régie par la loi 1901

6 boulevard du Maréchal Juin, 14 050 Caen, Cedex 4 – www.aplicaen.fr

N° SIRET 492 352 398 00019 – APE 7320Z – N° URSSAF 257 701836816

N° TVA Intra-Communautaire FR85492352398

Membre de la Confédération Nationale des Junior-Entreprises

LIVRABLE

Etude bibliographique sur les traitements de surface

*Rédigé par les intervenants d'APLICAEN
Pour Normandie Aeroespace*

SOMMAIRE

I. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	6
1. Contexte de l'étude.....	6
2. Objectifs de l'étude.....	6
3. La réglementation REACH	6
II. LE CADMIAGE.....	7
1. Alternatives au cadmiage.....	7
a. Utilisation d'un revêtement zinc-aluminium	7
b. Utilisation d'un revêtement zinc-étain	7
2. Techniques de limitation des rejets du composé nocif	8
a. Utilisation de plante hyperaccumulatrice.....	8
b. Utilisation d'algues.....	9
1- Utilisation de l'alginate	9
2- Utilisation des microalgues	9
c. Utilisation de bactéries.....	10
d. Utilisation de champignons	10
e. Utilisation de l'amidon	10
f. Utilisation de la chitosane et de la chitine.....	11
g. Utilisation de charbons actifs	11
1- Utilisation de charbon actif seul.....	11
2- Utilisation de charbon actif et d'un biofilm bactérien	12
h. Utilisation d'argiles.....	12
i. Utilisation de carboxyméthyl dextrine	12
3. Conclusion	13
4. Références bibliographiques associées à chaque méthode	13

III. LE NICKELAGE.....	15
1) Techniques de limitation des rejets du composé nocif	15
a. Utilisation d'un catalyseur au nickel sur silicium	15
b. Utilisation de l'évaporation sous pression.....	15
c. Utilisation de l'osmose inverse	16
d. Utilisation d'un système osmotique avec flux intermédiaire.....	16
e. Récupération et réutilisation du nickel grâce à une résine échangeuse d'ions.....	17
f. Purification par assistance magnétique.....	18
g. Récupération du nickel par complexation avec de l'oxime	19
h. Adsorption du nickel sur GNS/ δ -MNO ₂	19
i. Adsorption du nickel sur graines de Sophora japonica.....	19
2) Alternatives au nickelage classique	20
a. Remplacement du NiP par FeB dans l'électrolyse par voie chimique.....	20
b. Le nickelage chimique Kanigen ©	20
3) Conclusion.....	21
4) Annexes.....	22
5) Références bibliographiques associées à chaque méthode	26

IV. LE CHROMAGE DUR.....	28
1) Alternative au chromage dur.....	28
a. Traitement de surface par projection	28
1- Projection HVOF	28
2- Projection Plasma	29
3- Projection par combustion	29
4- Projection à froid	29
5- Implantation ionique	30
b. Solutions électrolytiques de substitution	30
1- Technique de dépôts PVD.....	30
2- DLC.....	31
3- CVD	31
c. Traitement par voie humide	31
1- Galvanisation à chaud	31
2- Anodisation OAS.....	32
3- L'oxydation des microarcs.....	32
4- Chromage trivalent.....	32
d. Traitement par voie thermochimique	33
1- THERMI-SP	33
2- Cémentation	34
3- Carbonitruration.....	34
4- Nitruration	34
5- K-TECH	35
6- Corr-I-Dur ©	35

2) Techniques de limitation des rejets du composé nocif	36
a. Limitation des rejets au-dessus des bains	36
b. Réduction de la pollution par voie aérienne.....	36
1- Tensioactifs	36
2- Mousses.....	36
3- Billes de polypropène	37
4- Mesh pad eliminator	37
5- Utilisation d'un biofilm	37
c. Réduction de la pollution dans les émissions aqueuses.....	37
1- Drag-out Reduction Techniques	37
2- Amélioration de l'efficacité de rinçage.....	37
3- Techniques de récupération des produits chimiques	38
4- Extraction par solvant.....	38
5- Procédé d'absorption	38
6- Electrocoagulation.....	38
7- Précipitation chimique	38
8- Recyclage de l'eau	38
9- Positionnement des pièces sur le support	39
10- Changement de propriété des solutions de traitement.....	39
d. Utilisation de membranes liquides	39
3) Méthodes employées pour contrôler les émissions de chrome	40
a. Scheduled Monotoring Option	40
b. Performance-Oriented Option.....	40
4) Méthodes employées pour protéger le personnel	40
5) Conclusion.....	41
6) Annexes.....	42
7) Références bibliographiques associées à chaque méthode	43

I – CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

1. Contexte de l'étude

Il existe actuellement 3 grandes méthodes de protection contre la corrosion qui sont utilisées par les entreprises : le nickelage, le chromage dur et le cadmiage.

Cependant, une nouvelle réglementation a été mise en place par REACH et remet en cause ces 3 techniques, qui sont utilisées par certains des partenaires de la NAE.

2. Objectifs de l'étude

Au cours de cette étude, les intervenants d'APLICAEN ont eu pour objectifs :

- D'identifier en quoi étaient impactés les 3 procédés par REACH et de déterminer quelles sont les échéances calendaires des nouvelles dispositions réglementaires.
- De déterminer si le maintien de certains de ces procédés est envisageable notamment grâce à des améliorations/substitutions ou en limitant les rejets et sous quelles conditions.
- De rechercher des techniques alternatives déjà à l'étude ou en développement et de préciser pour chaque alternative le niveau de maturité et les entreprises qui les utilisent.
- D'étudier les opportunités de développement qui pourrait apparaître au cours de l'étude

3. La réglementation REACH de 2007

Le 1^{er} juin 2007 la réglementation REACH (Registration, evaluation and authorisation of chemicals) entre en vigueur. Les entreprises concernées ont alors jusqu'au 1^{er} janvier 2018 pour faire recenser et évaluer les substances chimiques fabriquées, importées et mises sur le marché européen dans des quantités supérieures à 1 tonne/an.

Notre étude portera sur les techniques de cadmiage, de nickelage et de chromage dur qui sont des techniques de traitement de surface utilisées afin de donner à un métal des propriétés de résistance à la corrosion.

II – LE CADMIAGE

Le cadmiage est un processus de traitement de surface qui permet d'augmenter la résistance d'un matériau et réduire les effets de la corrosion. Le dépôt de cadmium est réalisé par procédé électrolytique soit en bain mort soit en tonneau. Pour augmenter la résistance à la corrosion une finition bichromatée peut être apportée.

Cependant, même si cette technique apporte des propriétés intéressantes, il s'avère que son utilisation est de plus en plus restreinte par la réglementation REACH. En effet, elle stipule que la concentration en cadmium métal ne doit pas être supérieure à 0,01 % en poids de matière plastique ou métal selon le type de pièce.

1. Alternatives au cadmiage

a. Utilisation d'un revêtement Zinc-aluminium¹

Principe : Il est possible de remplacer le cadmiage par un revêtement zinc-aluminium. Afin de permettre une meilleure application du revêtement ainsi qu'une meilleure fixation de la solution d'organométaux mélangée avec l'aluminium, on peut utiliser une solution alcaline de dégraissage avec du sable.

Points positifs : Le zinc et le cadmium possèdent des propriétés identiques telles qu'une haute résistance à la corrosion ainsi qu'une bonne rigidité. De plus, le zinc présente une conductivité excellente et possède un coût très peu élevé.

Points négatifs : Le procédé n'est pas utilisé de manière régulière à l'échelle industrielle. L'aluminium semble cependant moins résistant face à l'hydrogène.

Il semblerait que l'utilisation d'un revêtement zinc-aluminium soit un bon moyen de substituer le cadmiage.

Entreprise utilisant cette méthode : SDSE <http://www.sdse.fr/>

b. Utilisation d'un revêtement Zinc-étain²

Point positif : Ce type d'alliage présente les mêmes propriétés anti-corrosives et de friction que le cadmium.

Niveau de maturité : Ce procédé est encore peu développé (2000) et est particulièrement étudié en Angleterre et aux Etats-Unis.

Le procédé Zinc-Etain semble posséder les meilleures caractéristiques pour remplacer cadmium.

2. Techniques de limitation des rejets du composé nocif

a. Utilisation de plantes hyperaccumulatrices ³

Principe : Une plante hyperaccumulatrice, est une plante capable de stocker dans ses tissus une quantité élevée, voire très élevée, d'un ou de plusieurs éléments, généralement en utilisant la bioaccumulation.

Dans le cas du cadmium, on dit d'une plante qu'elle est hyperaccumulatrice dès lors qu'elle possède une teneur en cadmium supérieure à 0,1mg par gramme de matière sèche.

Ils existent trois sortes de plantes hyperaccumulatrices pour le cadmium :

- Thiapsi caerulescens
- Arabidopsis halleri
- Solanum nigrum

On utilise l'écorce des plantes hyperaccumulatrices à la fin du processus de cadmiage, c'est à dire lorsque le cadmium est rejeté dans les eaux usées.

Des modifications chimiques peuvent être appliquées aux écorces d'arbre pour leur permettre d'accumuler davantage de cadmium. On peut voir dans le tableau qui suit que le taux d'absorption du cadmium dépend du PH et qu'il est préférable de se placer en milieu légèrement acide.

Tableau 10 : Influence du pH sur la quantité maximale de plomb et de cadmium adsorbée par les écorces brutes de sapin de Douglas.

pH	Plomb	Cadmium
	Quantité maximale adsorbée (méq.g ⁻¹)	Quantité maximale adsorbée (méq.g ⁻¹)
1	0,050	0,061
3	0,122	0,113
5	0,264	0,199
7	0,030	0,099

Il faut également veiller à choisir un contre ion possédant de mauvaises capacités complexantes, on peut par exemple utiliser le nitrate.

Points positifs : Les plantes hyperaccumulatrices possèdent une bonne capacité d'accumulation du cadmium et peuvent accumuler jusqu'à 116 µg de cadmium par gramme de matière sèche.

Niveau de maturité : Cette méthode n'est pas encore utilisée à l'échelle industrielle.

Ainsi, l'utilisation d'écorces dans des conditions particulières permettrait de limiter les rejets de cadmium.

b. Utilisation d'algues

L'utilisation des algues afin de limiter les rejets de cadmium est de plus en plus développée et montre des résultats très probants.

1) Utilisation de l'alginate⁴

Principe : Ce procédé met en jeu l'alginate qui est un polysaccharide biosorbant issu d'un polymère : l'alginate auquel on a substitué les protons du groupe carboxylique par des ions métalliques. L'alginate peut être préparé de deux manières différentes : une solution d'alginate de sodium et une seconde à laquelle on ajoute du PVA dans les proportions stoechiométriques. En effet, la solution d'alginate contenant du PVA est plus efficace que la solution d'alginate seule.

L'alginate est utilisé pour la dépollution des eaux usées contaminées par le cadmium.

Points positifs : L'alginate présente une capacité d'adsorption importante.

Points négatifs : Cependant le processus de diffusion, observé lors de l'adsorption et largement présent, limite l'adsorption de cadmium.

2) Utilisation des microalgues⁵

Principe : Cette technique de biosorption utilisant des matériaux issus de la culture marine, des algues.

Deux types d'algues sont utilisés :

- Ulva lactuca (ou laitue de mer)
- Gracilaria multipartita (issu de la famille des algues rouges).

Les algues sont utilisées pour décontaminer les eaux usées à la fin du processus de traitement de surface.

Points positifs : Les algues possèdent un temps de traitement rapide ainsi qu'un bon taux d'absorption des métaux lourds. De plus, ces algues possèdent un faible coût.

Points négatifs : On constate une perte d'efficacité pour des concentrations élevées en cadmium. D'autre part, il faut impérativement que le pH soit maintenu à 5 pour un maximum d'efficacité, ce qui peut être une contrainte supplémentaire.

c. Utilisation de bactéries⁶

Principe : Il s'avère que certaines bactéries possèdent la capacité d'adsorber les ions métalliques et notamment le cadmium. En effet, ces bactéries possèdent des sites réactifs membranaires impliquant le soufre et permettant la rétention du cadmium. Les bactéries les plus étudiées étant *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans* CH34.

Ces bactéries sont utilisées pour dépolluer les eaux usées contaminées par le cadmium.

Point positif : Les résultats montrent qu'une forte quantité de cadmium peut se fixer sur les bactéries, cependant, nous n'avons pas accès à la quantité de cadmium qui peut se fixer sur les bactéries.

Niveau de maturité : Il s'agit d'une technique en voie de développement qui n'est pas utilisée à l'échelle industrielle.

d. Utilisation de champignons⁷

Principe : *Aspergillus fumigatus* est un champignon qui est capable de se développer dans des milieux pollués par les métaux lourds tel que le cadmium. Ce champignon permet donc de décontaminer les eaux usées polluées par le cadmium.

Points positifs : *Aspergillus fumigatus* possède cinq cycles de régénération et est efficace pour de forte concentration. Il possède également un taux d'adsorption du produit avoisinant les 100% et reste efficace pour des concentrations égales à 1g/L en cadmium.

Point négatif : Il faut impérativement que le pH soit maintenu constant pour obtenir un maximum d'efficacité, ce qui peut être une contrainte supplémentaire.

e. Utilisation de l'amidon⁸

Principe : L'amidon est un polymère naturel composé de 15 à 30 % d'amylose et de 70 à 85 % d'amylopectine qui peut être utilisé pour décontaminer les eaux usées.

Pour pouvoir être le plus efficace possible, l'amidon doit être modifié chimiquement, ce qui peut être réalisé de trois façons différentes :

- la réticulation selon la méthode de Simkovic (1996)
- l'acétylation selon la méthode de Sathe et Salunke (1981)
- l'acétylation selon la méthode de Caldwell (1949)

Rendement obtenu pour chaque modification chimique :

Amidon natif	Amidon réticulé	Amidon acétylé S	Amidon acétylé C
74,62 %	84,73 %	89,91 %	84,10 %

On observe une biodégradabilité du taux de cadmium de 20% avec lorsque l'on utilise l'un de ces amidons chimiquement modifiés.

Points positifs : On constate que la modification chimique de l'amidon améliore nettement le rendement de l'adsorption, notamment pour l'amidon acétylé selon la méthode de Sathe et Salunke. De plus, l'amidon est un adsorbant naturel, abondant, peu coûteux et qui peut être régénéré.

Niveau de maturité : C'est une méthode qui est très peu voire pas du tout utilisée actuellement.

f. Utilisation de la chitosane et de la chitine⁹

Principe : Certaines recherches portent également sur l'utilisation des produits chitineux tels que la chitine ou la chitosane.

La chitine se trouve principalement dans l'exosquelette des arthropodes, l'endosquelette des céphalées, dans les cuticules des insectes, dans la plupart des champignons et enfin dans les algues. La chitosane quant à elle, est produite par désacylation de la chitine.

Les recherches ont montrées que la chitosane était d'une grande efficacité dans l'élimination du zinc, du cadmium et du cuivre.

Points positifs : Les composés chitineux sont des produits peu coûteux, biodégradables et biorésorbables.

Points négatifs : Les résultats n'ont pas été probants pour décontaminer les eaux usées possédant des concentrations en cadmium trop faibles.

Niveau de maturité : Cette technique n'est pas utilisée à l'échelle industrielle.

Entreprise produisant le produit : France chitine <http://www.france-chitine.com/>

g. Utilisation de charbons actifs

1) Utilisation de charbons actifs seuls¹⁰

Point positif : Les charbons actifs possèdent d'excellentes propriétés de complexation avec le cadmium et restent efficaces quelque soit la quantité de cadmium à adsorber.

Point négatif : Ce procédé n'est pas utilisable à l'échelle industrielle et possède un coût important.

2) Utilisation de charbons actifs et d'un biofilm bactérien¹¹

Principe : Pour limiter les rejets du cadmium dans l'environnement on peut utiliser un biofilm bactérien constitué de *Arthrobacter viscosus*, qui est un bon producteur d'exopolysaccharide, et porté par un charbon granulaire actif (GAC).

Points positifs : L'exopolysaccharide présente une très bonne capacité d'adhésion notamment avec les ions métalliques et le GAC présente une grande capacité d'adsorption.

Cette méthode est très efficace dans le cas du cadmium, et permet d'atteindre un taux d'adsorption de 100% à de très faible concentration.

Points négatifs : Cependant, faible durée d'efficacité pour le biofilm bactérien.

h. Utilisation d'argiles¹²

Principe : Cette technique est basée sur la capacité des argiles bentonitiques à piéger le cadmium, il en existe deux sortes :

- l'argile bentonites de Maghnia
- l'argile bentonites de Mostaghanem

Les argiles de Mostaghanem semblent posséder un pouvoir absorbant plus important. On constate également que le pouvoir absorbant est d'autant plus élevé que le pH l'est.

Points positifs : On constate que la réaction de fixation est rapide (environ une vingtaine de minute) ainsi qu'un rendement élevé : presque 100 % de rendement. Les argiles possèdent un bon pouvoir absorbant vis à vis du Cadmium

Point négatif : Un relargage des ions Cadmium est observé au delà de 20 min.

i. Utilisation du carboxyméthyl dextrine¹³

Principe : Le carboxyméthyl dextrine est un polysaccharide biodégradable.

Points positifs : Le polymère utilisé est biodégradable et utilisable à l'échelle industrielle

Point négatif : On observe avec le temps une saturation de la solution en cadmium

3. Conclusion

La majorité des solutions que nous avons trouvées, pour palier au problème de cadmiage, sont centrées sur la possibilité d'éviter les rejets toxiques dus au cadmium. Ces procédés semblent appropriés et intéressants, car ils présentent un double avantage économique et environnemental. Toutefois, les techniques les plus intéressantes semblent être celles faisant appel aux algues pour traiter les eaux usées ou encore l'utilisation de polymère à base de chitosane ou chitine.

Lors de nos recherches nous avons trouvé peu de techniques alternatives au cadmiage, parmi elles nous avons trouvé des techniques qui semblent particulièrement efficace en alternative au cadmiage. Toutefois comme elles font appel au nickel nous ne les avons pas exposées ici, si ces techniques vous intéressent tout de même, nous vous conseillons de vous rapprocher des entreprises Coventya et de leur procédé : Performa 280, ainsi que de Mecaprotec qui utilise déjà une technique zinc-nickel pour Boeing et Airbus.

4. Références bibliographiques associées à chaque méthode

[1] : Lamellar zinc aluminium coating as a replacement for cadmium, A. Viola, H.-J. Minas, Ch. Fauchet, L. Bourges, M. D'Angello, 2006

<http://www.a3ts.org/membres/bordeaux2006/pdf/session3/viola.pdf>

[2] : CRITICAL REVIEW ON ALLOY PLATING: A VIABLE ALTERNATIVE TO CONVENTIONAL PLATING, MALATHY PUSHPAVANAM, 2000,

<http://cecri.csircentral.net/992/1/35-2000.pdf>

[3] : Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique, Cédric ASTIER, 2010

<http://epublications.unilim.fr/theses/2010/astier-cedric/astier-cedric.pdf>

[4] : The Effect of Poly(vinyl Alcohol) on Cadmium Adsorption and Desorption from Alginate Adsorbents, E. Klimiuk, M. Kuczajowska-Zadrożna, 2002

<http://www.6csnfn.pjoes.com/pdf/11.4/375-384.pdf>

[5] : DECONTAMINATION D'UNE SOLUTION DE CADMIUM PAR DES BROYATS D'ALGUES DE *Ulva lactuca* ET DE *Gracilaria multipartita*, S. EL HANI 1, E. H. RIFI, H. AGNAOU, N. MOKHTAR, R. BENGUEDDOUR, 2011

<http://www.interscholar.org/wjbr/4-1/elhani.pdf>

[6] : Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange par *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans* en colonnes de sable d'Hostun, Aurelien Desaunay, 2012

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00716409/document>

[7] : Biosorption characteristics of *Aspergillus fumigatus* in removal of cadmium from an aqueous solution, Saleh M. Al-Garni, Khaled M. Ghanem and Abdulaziz S. Bahobail, 2009
<http://www.ajol.info/index.php/ajb/article/viewFile/62347/50329>

[8] : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES DÉRIVÉS DE L'AMIDON : APPLICATIONS À LA RÉTENTION DU CADMIUM CONTENU DANS LES EFFLUENTS D'EAUX RÉSIDUAIRES, I. Aroun, L. B. Chabane, S. Semsari, 2010
<http://share.ensh.dz/index.php/ljee/article/viewFile/507/219>

[9] : LA DÉCONTAMINATION DES EAUX USEES SUR UN SUPPORT NATUREL, Mr BENSABA Sofiane, 2010
<http://core.kmi.open.ac.uk/download/pdf/15683078.pdf>

[10] : Développement de la bio adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental, Bertrand SANCEY, 2011
<http://indexation.univ-fcomte.fr/nuxeo/site/esupversions/6f4adefd-c522-4b97-a0e7-638c49a0bf5c>

[11] : Removal of chromium(VI) and cadmium(II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon, C. Quintelas, T. Tavares, 2001
<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/1483/1/2001-25%5B2%5D.pdf>

[12] : ÉLIMINATION DU CADMIUM PAR ADSORPTION SUR BENTONITES SODIQUES ET CALCIQUES, S. ACHOUR, L. YOUCEF, 2003
<http://larhyss.net/ojs/index.php/larhyss/article/viewFile/30/28>

[13] : Influence de cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques de carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisé, J-P SAGOU, 2008
http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2008_SAGOU_S_J_P.pdf

III – LE NICKELAGE

Le nickelage est une technique de traitement de surface utilisée afin de donner à un métal des propriétés de résistance à la corrosion. Le nickel est déposé par traitement électrolytique utilisant le principe d'oxydoréduction. Le métal à traiter est plongé dans un bain contenant le Nickel sous forme de sels. On impose alors un courant électrique afin de forcer la réaction, le Nickel venant se déposer sous forme solide sur le métal.

Cette méthode de galvanoplastie est remise en cause par REACH du fait de la nocivité des sels de Nickel. En effet les sels les plus courants comme le sulfate de nickel (NiSO_4) et le chlorure de nickel (NiCl_2) sont catégorisés comme cancérigènes et dangereux pour l'environnement (R49, R48/23, R50-53 selon la directive 67/548/CEE).

1. Techniques de limitation des rejets du composé nocif

a. Catalyseur au Nickel sur silicium, 2003¹

Principe : Piéger par adsorption les ions Nickel présents à l'aide d'une surface de nickel placée sur un support (silice, alumine, carbone...) recouverte d'hydrogène. Ce dernier est alors très réactif et réduit les ions Ni^{2+} qui se retrouvent alors fortement adsorbés sur la surface du catalyseur. La réaction provoque un relâchement d'ions hydronium (H_3O^+) en substitut de l'ion polluant. Ce procédé qui peut être utilisé dans le cadre du traitement des ions Nickel, Cadmium et Chrome.

Le schéma relatif à cette méthode est en annexe 1 : [Schéma de la catalyse au nickel sur silicium](#).

Points positifs :

- Procédé sélectif et inédit.
- Matériaux peu onéreux (Nickel et Silicium)

Points négatifs :

- La pollution par autre métal comme le Zinc peut affecter le rendement
- L'utilisation de H_2 implique des mesures de sécurité
- Utilisation d'hydrogène

Cette méthode ne possède pas d'applications industrielles, et provient d'une demande de brevet (Brevet W002072483 et Brevet FR0210519) du Pr Jp Candy (candyjp@free.fr) de l'université de Lyon.

b. Evaporation sous pression²

Principe : Le procédé est très simple, il suffit de faire évaporer les eaux de rinçage des bains sous pression afin d'économiser en énergie thermique. Il peut être couplé à une unité d'osmose inverse.

Points positifs :

- On récupère l'eau de rinçage et l'efficacité du procédé ne dépend pas de la concentration du soluté.

Point négatif :

- Très coûteux

c. Osmose inverse^{2,3}

Principe : Il consiste à faire passer sous pression une solution concentrée en métaux lourds (pour nous en Nickel) à travers une membrane.

Le schéma relatif à cette méthode est en annexe 2 : [Schéma relatif à l'osmose inverse](#).

Point positif :

- Rendement d'environ 95 %

Point négatif :

- Besoin de nettoyer régulièrement la membrane qui se bouche.

Entreprise produisant le produit :

- TIA (Technologies Industrielles Appliquées) :
http://www.tia.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=67&Itemid=89&lang=fr

Niveau de maturité : Procédé largement utilisé en industrie

d. Système osmotique avec flux intermédiaire⁴

Ce système d'osmose inverse se différencie du système classique par la présence d'un flux intermédiaire et d'un jeu de pression cherchant à optimiser la fonction des membranes. Par soucis de simplicité d'appréhension, le tout sera ici présenté sous la forme d'un schéma se trouvant en annexe 3 : [Système osmotique avec flux intermédiaire](#).

Résumé du système :

Le système proposé contient un premier module d'osmose puis un module d'osmose inverse, une pompe alimentée par un moteur électrique ainsi qu'un capteur de pression. Le premier module reçoit un flux à traiter ainsi qu'un flux concentré et produit alors un flux intermédiaire. Ce flux est ensuite pressurisé par la pompe et se rend vers le module d'osmose inverse. Ce dernier produit un flux traité et renvoie un flux concentré vers le premier module d'osmose. Le capteur de pression permet de calibrer la pression appliquée au flux intermédiaire par le moteur électrique.

Points positifs :

- Produit un bon rendement et le système est peu coûteux

Point négatif :

- Dépend des membranes, leur qualité et leur durée de vie sont déterminantes
- Méthode provenant d'une demande de brevet
Référence : WO2014144704 Date : 18 Septembre 2014, Inventeurs : C.Benton, O.Bakajin, C. Lundin, Société déposante : Porifera inc. (USA)

e. Récupération et réutilisation du nickel grâce à une résine échangeuse d'ions⁵

Principe : Il s'agit d'une technique de traitement/réutilisation des bains de Nickelage chimique à l'aide d'une membrane et d'ions hypophosphites comme agent réducteur, ce qui permet de régénérer le Nickel et de le réutiliser dans un bain de Nickelage chimique.

La méthode consiste à:

- 1) Déposer le nickel présent dans le bain sur un substrat
- 2) Maintenir une concentration convenable en ion Nickel et hypophosphite dans la solution.
- 3) Réutiliser le bain pour plusieurs dépôts.
- 4) Faire passer la moitié du bain utilisé dans une résine échangeuse d'ions afin de séparer le nickel du reste de la solution. Cette dernière contiendra alors du phosphite d'ammonium, de l'hypophosphite d'ammonium, une petite concentration d'acide organique ainsi que du phosphite de potassium. Cette solution pourra être utilisée comme engrais.
- 5) On régénère la résine avec de l'acide hypophosphorique afin d'obtenir une solution diluée de phosphite de nickel avec un excès d'acide.
- 6) On augmente la concentration en nickel de la solution obtenue en ajoutant du carbonate de nickel, de l'hydroxyde de nickel ou encore de l'oxyde de nickel.
- 7) On réutilise alors cette solution dans l'étape 2 pour maintenir la concentration en nickel dans le bain de nickelage

Il faudra éviter l'ajout de sodium et de sulfate, et donc préférer l'ajout de carbonate de nickel dans l'étape 6. Le pH sera maintenu autour de 4 pendant l'étape 5 et entre 4 et 6 pendant le reste de la procédure. La température des bains sera maintenue entre 85 °C et 95°C.

Point positif :

- Correspond exactement à un besoin industriel avec une méthode simple et peu coûteuse.

Point négatif :

- Repose sur la résine échangeuse d'ions, il faudrait faire une étude pour savoir laquelle correspond le mieux et est la plus efficace.
- Méthode provenant d'une demande de brevet
Référence : WO2008118246A1, Date : 10 janvier 2008, Inventeurs : T. Pearson, P. Bray, Société Déposant : MacDermid Acumen Inc (USA)

Entreprises produisant le produit :

- Lenntech
<http://www.lenntech.fr/procedes/lourd/metaux-lourds-traitement.htm>
- DLK Technologies
<http://www.dlk.ch/index.php?/Traitement-des-eaux-residuaire/elimination-des-metaux-lourds.html>

f. Purification par assistance magnétique⁶

Principe : Le but de la méthode est de capter un polluant présent dans l'eau par des composites magnétiques.

Il existe deux méthodes de conception de ces composites :

- a) Particules magnétiques encapsulées dans une matrice de polymère (Taille : 1/10-1000)
- b) Recouvrir un matériau poreux ayant des affinités avec le polluant par des particules magnétiques (Oxyde de fer, taille < au mat) + Champs magnétique élevés pour les extraire.

Les méthodes de conception sont schématisées en annexe 4 : [Représentation schématique des deux types de composites](#).

Le processus de purification par assistance magnétique se déroule en 3 étapes :

- 1) Adsorption du polluant (Ni^{2+}) sur les nanoparticules magnétiques (Oxyde de fer + double couche de surfactant, l'acide oléique pour assurer suspension en milieu aqueux)
- 2) Séparation magnétique : captage des nanoparticules par microparticules. Présence d'un champ magnétique externe, donc d'un fort gradient de champ à la surface des microparticules qui attirent les nanoparticules grâce aux forces magnétiques. Les microparticules sont confinées dans le champ, l'eau est donc dépolluée en sortie.
- 3) Régénération des particules en changeant le pH de la solution, ce qui modifie la charge en surface des particules. Le polluant est alors rejeté.

Un schéma relatif au processus de purification se trouve en annexe 5 : [Schéma du processus de purification par assistance magnétique](#).

Point positif:

- Pas de matériel à changer, ou à entretenir.

Point négatif :

- Besoin d'une étude pour développer cette méthode à l'échelle industrielle.

g. Récupération du Nickel par complexation avec oxime ⁷

Principe : Le procédé consiste à faire réagir le Nickel appauvri présent dans les bains de nickelage chimique afin de former un complexe, le nickel diméthylglyoxime. Celui-ci est ensuite décomposé par de l'acide sulfurique, afin d'obtenir une solution en ions Ni^{2+} qui pourra être réutilisée dans le bain de Nickelage.

Le schéma réactionnel relatif à la complexation avec l'oxime se trouve en annexe 6 : [Schéma réactionnel de la complexation de l'oxime et de du Nickel](#).

Points positifs :

- Récupération du Nickel à 99% et réactions à température ambiante

Point négatif :

- Ajout d'acide, qui demande des mesures de protections
- Méthode provenant d'une demande de brevet
Référence : WO2011027094 A1 datant du 23 août 2010, Inventeurs : D. Joseph, P. Hogg, Déposants : Hill, M. John, Brown, D. William

h. Adsorption du Nickel sur GNS/ δ -MnO₂ ⁸

Principe : Ce procédé est une amélioration du procédé classique d'adsorption des ions Ni^{2+} sur MnO_2 en améliorant cet adsorbant avec des nanocomposites de graphènes. La synthèse de ces composites se déroule comme suit : On réduit à l'hydrazine l'oxyde de graphène afin d'obtenir un graphène simple et on lui fait subir une oxydoréduction avec le dioxyde de manganèse sous irradiation de micro-ondes. On obtient alors le composite voulu.

L'avantage de ce composite est qu'il présente une vitesse et un maximum d'adsorption plus élevés que le MnO_2 utilisé seul. Ceci serait dû à une plus grande disponibilité des sites actifs de MnO_2 alors disposés sur les feuillets de graphène.

Point positif :

- La capacité d'adsorption est 1.5 fois plus élevée (Environ 760 mg/g contre 400mg/g pour le MnO_2 seul)

Point négatif :

- Il faut synthétiser le composite, cela engendre donc des coûts supplémentaires.

i. Adsorption sur graines de Sophora japonica ⁹

Principe : La technique développée ici est un procédé d'adsorption sur une graine d'arbre, le *Sophora japonica*. On parle alors de biosorption. Le contrôle du pH (entre 5 et 6) est impératif afin d'obtenir une adsorption optimale, on atteint alors un maximum d'adsorption de 39.22mg/g.

En comparaison avec la technique précédente, cette valeur n'est pas très élevée, mais l'utilisation de ces graines ne nécessite aucune synthèse chimique, ce qui en fait un procédé très peu onéreux.

La graine de *Sophora japonica* est donc un potentiel concurrent aux adsorbants classiques car ce procédé rassemble l'aspect écologique et financier.

2. Alternatives au nickelage classique

a. Remplacement du NiP par FeB dans l'électrolyse par voie chimique¹⁰

Principe : Il serait également possible de substituer le NiP par du FeB dans le processus chimique de la protection du cuivre. Les essais concluent à des propriétés équivalentes. En effet, la structure cristalline serait similaire ainsi que la résistance à la corrosion.

C'est une voie éventuellement exploitable.

b. Le nickelage chimique Kanigen^{® 11}

Principe : Il s'agit d'une méthode de nickelage chimique selon un procédé bien particulier et breveté par la société Kanigen. Cette entreprise utilise un mélange Nickel-Phosphore qui est appliqué selon un procédé auto-catalytique, appelé procédé Kanigen[®].

Point positif :

- Ce procédé et Kanigen Group respectent la réglementation REACH

Point négatif :

- Le nom est toujours protégé et est la propriété de Kanigen Group

Entreprises utilisant cette technique :

- Kanigen Group
<http://www.kanigen.eu/fr/traitements-de-surface-chimique/nickel-chimique/>
- Verbrugge
http://www.verbrugge.fr/competences/nickelage/fiche_technique.html

3. Conclusion

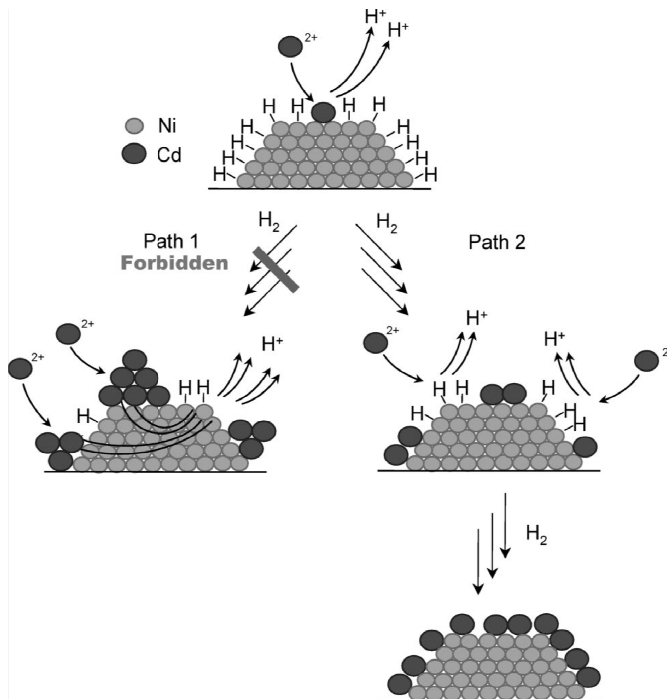
Le but de la présente étude sur le nickelage était de proposer des alternatives ou des améliorations au procédé de nickelage afin de satisfaire à la directive REACH. Dans cette optique nous avons mis en évidence deux axes : d'une part le traitement des eaux de rejets des bains de nickelage et d'autre part la mise en place d'un procédé de substitution au nickelage.

Le traitement des eaux de rejets présente le double avantage d'être moins coûteux que le changement de procédé et d'être plus écologique. Une des techniques nous paraissant être l'une des plus pertinentes est l'adsorption sur graines de *Sephora japonica* puisque c'est un procédé efficace, écologique, économique et qui n'est pas encore développé dans l'industrie. Les procédés utilisant des membranes pour éliminer les cations métalliques de l'eau semblent aussi être une voie possible, il s'agit aussi bien de l'utilisation de l'osmose inverse que de l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions.

Il existe actuellement peu de techniques de substitution au nickelage, le nickelage n'étant pas assez utilisé dans l'industrie pour faire l'objet de recherches spécifiques. Nous avons tout de même pu mettre en évidence le remplacement du NiP par du FeB pour la protection du cuivre.

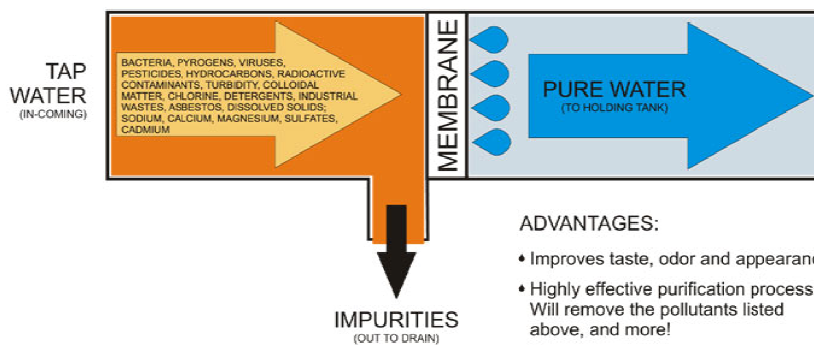
4. Annexes

1) Schéma de la catalyse du Nickel sur Silicium



1) Schéma relatif à l'osmose inverse

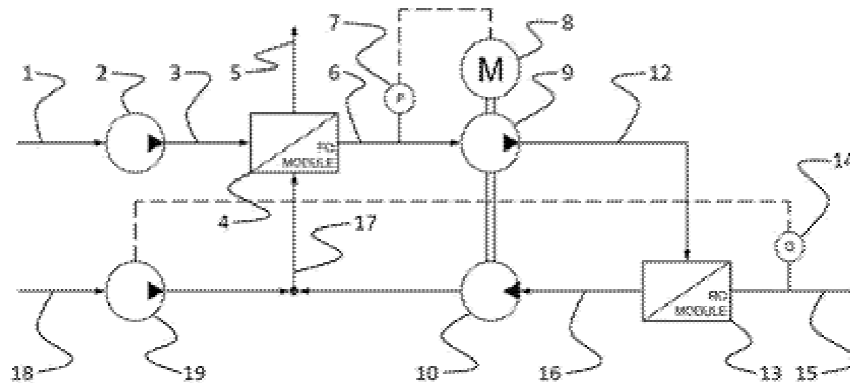
FROM TAP WATER TO PURE WATER



ADVANTAGES:

- Improves taste, odor and appearance
- Highly effective purification process. Will remove the pollutants listed above, and more!
- Consumes no energy
- Very convenient
- Flushes away pollutants, does not collect them
- Easy to keep clean
- Low production cost - gives you water of a guaranteed quality for pennies per gallon

2) Système osmotique avec flux intermédiaire



Légendes :

Forward osmose :

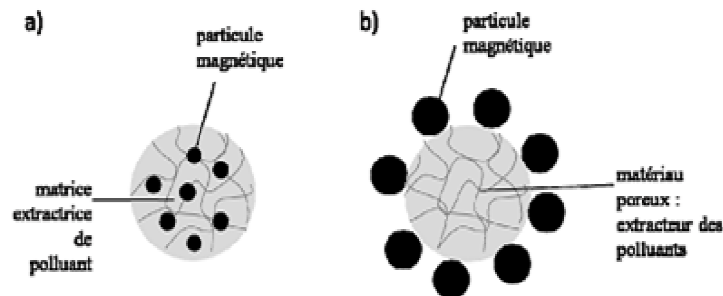
- 1 : Flux à traiter (Feed stream)
- 2 : Pompe, pressurisation.
- 3 : Flux à traiter pressurisé
- 4 : Membrane osmotique
- 5 : Flux concentré rejeté (Reject feed stream)
- 6 : Flux intermédiaire
- 8,9 : Pompe, pressurisation
- 17 : Flux concentré

Reverse osmose :

- 10 : Pompe, pressurisation
- 12 : Flux intermédiaire pressurisé
- 13 : Module(s) d'osmose inverse
- 15 : Flux traité
- 16 : Flux concentré (Draw stream)
- 18 : Flux concentré, apporté périodiquement pour stabiliser le système
- 19 : Pompe, pressurisation

3) Représentation schématique des deux types de composites

- a) matériau magnétique introduit dans une matrice possédants des affinités avec les polluants, b) matériau poreux introduit dans un matériau magnétique



4) Schéma du processus de purification par assistance magnétique

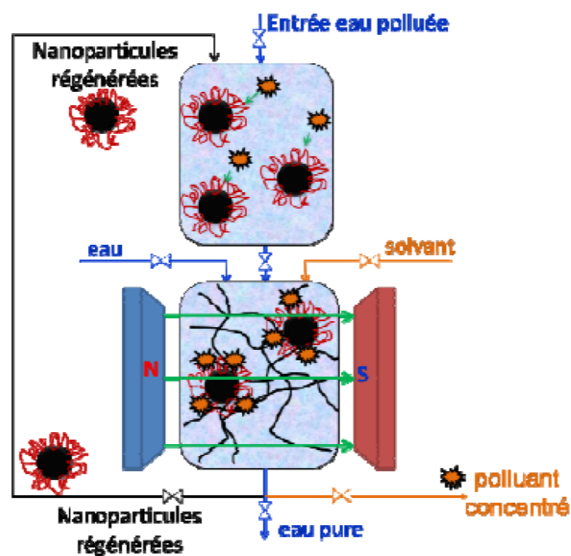
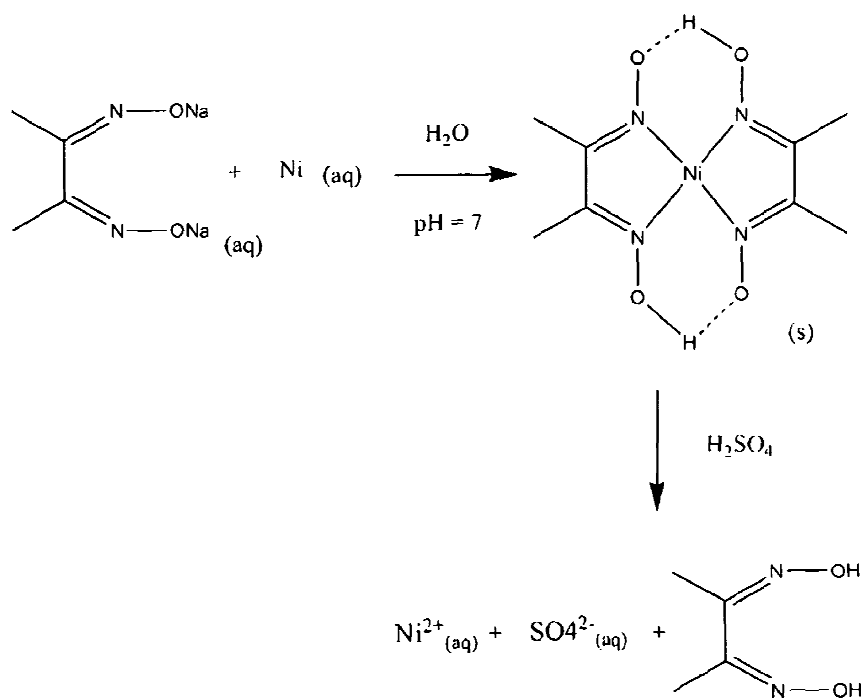


Figure 2: Schéma du processus de purification par assistance magnétique

5) Schéma réactionnel de la complexation de l'oxime et de du Nickel



5. Références bibliographiques associées à chaque méthode

[1] « Procédé d'élimination des métaux toxiques de l'eau », Document de l'université de Lyon, Pr Jp Candy http://www.dr7.cnrs.fr/IMG/pdf/fiche_tremplin_candy.pdf

[2] « Recycling Nickel Electroplating Rinse Waters by Low Temperature Evaporation and Reverse Osmosis », WMRC Reports, Timothy C. Lindsey & Jacqueline M. Peden, University of Illinois, January 1994
http://www.istc.illinois.edu/info/library_docs/tr/tr13.pdf

[3] « How Do Reverse Osmosis Filter Systems Work & What Do They Do ? » publié sur le site internet de la société esp water products
<http://espwaterproducts.com/about-reverse-osmosis.htm>

[4] « ADVANCEMENTS IN OSMOTICALLY DRIVEN MEMBRANE SYSTEMS INCLUDING LOW PRESSURE CONTROL », Demande de brevet WO2014144704 datant du 18 Septembre 2014, Inventeurs : C.Benton, O.Bakajin, C. Lundin, Société déposante : Porifera inc. (USA)
http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=worldwide.espacenet.com&I=5&ND=3&adjacent=true&locale=fr_EP&FT=D&date=20140918&CC=WO&NR=2014144778A1&KC=A1

[5] « Method of recycling electroless nickel waste », Demande de brevet WO2008118246A1 datant du 10 janvier 2008, Inventeurs : T. Pearson, P. Bray, Société Déposant : MacDermid Acumen Inc (USA)
<https://www.google.com/patents/EP2125624A1?cl=en&dq=recycling+nickel+baths&hl=fr&sa=X&ei=Rk5BVPadHc7oaMSwgrgl&ved=0CC8Q6AEwAg>

[6] Procédé tiré de la Thèse intitulée « Mécanisme de capture de nanoparticules magnétiques : application à la purification de l'eau », Soutenue par Cécile Magnet le 20 Décembre 2013 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00932715v2/document>

[7] « Nickel recovery from waste material with oxime complexants » Demande de brevet WO2011027094 A1 datant du 23 août 2010, Inventeurs : D. Joseph, P. Hogg, Déposants : Hill, M. John, Brown, D. William
<https://www.google.com/patents/WO2011027094A1?cl=en&dq=nickel+waste+elimination+nickel+plating&hl=fr&sa=X&ei=pbtCVJKiKZDhaMj1gLAG&ved=0CBwQ6AEwADgU>

[8] « Removal of Nickel from Waste Water Using Graphene Nanocomposite », article de l'IJCPS écrit par S. Varma, D. Sarode, S. Wakale, B. A. Bhanvase, M. P. Dersarkar. Chercheurs de l'institut de technology de Vishwakarma (Inde)
<http://www.ijcps.org/sp1/P14.pdf>

[9] « Kinetic and Thermodynamics of Biosorption Ni(II) Ions From Electroplating Wastewater onto Sophora japonica Seeds Powder », document de l'Arab Journal of Physical Chemistry, écrit par Akl M. Awwad et Ahmad L. Ahmad akl.awwad@yahoo.com

<http://aphyschem.org/ups/APC-2014-4-Kinetic%20and%20Thermodynamics%20of%20Biosorption%20Ni%28II%29%20Ions%20From%20Electroplating%20Wastewater%20onto%20Sophora%20japonica%20Seeds%20Powder.pdf>

[10] « Direct Electroless Plating of Iron-Boron on Copper », Tiré d'une publication écrite par : J. Blicjensderfer, P. Altermare, K-O. thiel, H-J. Schreier, R. Akolkar.

<http://ma.ecsdl.org/content/MA2014-01/9/519.short>

[11] Site de Kanigen Group

<http://www.kanigen.eu/fr/traitements-de-surface-chimique/nickel-chimique/>

Document portant sur les membranes

<http://www.fndae.fr/documentation/PDF/fndae14.pdf>

IV – LE CHROMAGE DUR

Les dépôts de chrome dur sont connus pour leur résistance à l'usure et à la corrosion, leur rapport qualité/prix et leurs propriétés tribologiques. Ce qui les rend très appréciés dans l'industrie notamment mécanique. La technique qui est principalement utilisée est le bain de chromage : il s'agit de tremper la pièce à chromer dans un bain fait à partir d'acide chromique et d'acide sulfurique. Le procédé employé est alors l'électrodéposition sous courants pulsés.

Cependant, l'acide chromique CrO_3 et plus généralement le chrome sous forme hexavalente, a été classé en 2008 parmi les substances cancérigènes de catégories T1 par le règlement REACH (*Registration and Authorization of Chemical Substances*). Ce dernier avait prévu une réduction progressive voire une élimination du chrome hexavalent pour fin 2010, néanmoins les dépôts de chrome ont fait l'objet de bon nombre de dérogations dû à leurs fortes utilisations. Des mesures plus profondes sont attendues d'ici 2018 qui laissent penser que ce produit sera tout simplement interdit en Europe.

1. Alternatives au chromage dur

a. Traitement de surface par projection

1) Projection HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel*)^{1, 2, 10}

Principe : Ce procédé consiste à projeter des composés fondus ou demi fondus (dans notre cas de l'oxyde de chrome III) sur le matériau à revêtir à l'aide d'un courant gazeux. Ils peuvent être de natures très variées : métaux, alliages, céramiques, plastiques et composites. Il s'agit d'un procédé en général automatisé qui réalise des revêtements épais. Cette technique se caractérise par une grande vitesse de projection.

Points positifs : C'est une méthode rapide qui est adaptée à la production de gros volumes. Elle présente une grande résistance à l'usure et à la corrosion, une faible porosité des dépôts, une faible rugosité de surface, de très bonnes propriétés électriques ainsi qu'une très bonne adhérence au matériau. Elle est tout aussi (voir plus) efficace que le chromage dur.

Points négatifs : Les propriétés tribologiques sont mitigées. Ses applications sont limitées dans l'aéronautique en raison de la déformation du matériau de base. En effet cette méthode impose des contraintes géométriques et ne peut donc pas s'appliquer sur tous les matériaux.

C'est une méthode qui est couramment utilisée industriellement et qui est peu coûteuse.

Cette méthode est employée par les entreprises Benitis, CAMFIL FARR APC, APLIMECA, Bodycote, ADVANCED COATING, CITRA, Metallisation Nord Industrie.

2) Projection de Plasma^{1,10}

Principe : L'utilisation de cette technologie consiste à projeter un métal ou une céramique sous forme de poudre ou de fil, sur de nombreux matériaux. C'est une méthode qui nécessite des températures très élevées et la création d'un milieu très conducteur. Le matériau d'apport est instantanément partiellement fondu et soufflé par un arc produit par une décharge électrique entre cathode et anode refroidie à l'eau, traversé par les gaz plasmagènes. Dans notre cas, elle consiste à projeter à très haute température un oxyde de chrome III sur la pièce à traiter.

Points positifs : Cette technique permet d'obtenir une faible porosité des dépôts, une bonne adhérence, une résistance à la chaleur et l'oxydation ainsi qu'une bonne résistance à l'usure.

Point négatif : Elle présente moins d'efficacité que la méthode HVOF.

C'est une méthode qui est couramment utilisée industriellement et qui présente un rapport qualité/prix intéressant.

Cette méthode est employée par les entreprises Benitis, CAMFIL FARR APC, APLIMECA, Bodycote, ADVANCED COATING, CITRA.

3) Projection par combustion¹²

Principe : Le processus repose sur la réaction chimique entre l'oxygène et un carburant de combustion pour générer une source de chaleur. La source de chaleur crée un courant gazeux avec une température supérieure à 3000 °C qui chauffe un matériau consommable (généralement une poudre ou un fil) et le propulse sur un substrat pour former un revêtement.

Points positifs : Elle constitue une alternative efficace et économique pour l'application de revêtements métalliques et céramiques dans un environnement moins exigeant.

Méthode employée par l'entreprise Bodycote.

4) Projection à froid (cold-spray)¹

Principe : Elle se caractérise par une température inférieure à la température de fusion et une grande vitesse de projection des particules. Cette projection est applicable à tous les matériaux ayant une phase ductile ainsi qu'aux matériaux composites (non ductiles mélangés à un matériau ductile). Il s'agit ici de projeter de l'oxyde de chrome III.

Points positifs : Les matériaux ductiles sont facilement déposables. Le revêtement qui est de forte épaisseur (plusieurs mm) présente peu (ou pas) de porosité et une faible rugosité. Cette méthode ne nécessite pas de transformer la structure du matériau projeté donc celui-ci conserve ses propriétés de base. Cette méthode présente des avantages écologiques.

Point négatif : Les matériaux fragiles sont difficilement déposables.

C'est une méthode qui est peu utilisée industriellement et est potentiellement une alternative aux procédés beaucoup plus compliqués et onéreux de revêtement.

Méthode employée par les entreprises CAMFIL FARR APC, ADVANCED COATING, CRITT MDTs.

5) Implantation ionique¹¹

Principe : C'est un processus qui consiste à bombarder la surface du matériau afin d'en changer ses propriétés physiques. L'implantation se fait dans une chambre sous vide (< 10⁻⁴ mbar) avec une énergie comprise entre 50 et 200 KeV. Les ions pénètrent la surface du matériau violemment, puis s'arrêtent et perdent leur énergie à la suite de collisions en cascades avec les atomes.

Ce principe est illustré dans l'annexe 1 : [Implantation ionique](#)

Points positifs : Cette technique permet d'acquérir un bon coefficient de frottement, elle augmente la dureté du matériau et lui octroie une bonne résistance à l'usure et la corrosion.

Méthode brevetée et employée par la société Bodycote.

b. Solutions électrolytiques de substitution

1) Technique de dépôts PVD (*Physical Vapor Deposition*)^{1, 4, 10}

Principe : On condense des vapeurs métalliques (à températures relativement basses) sur les matériaux à protéger que l'on met ensuite dans une enceinte hermétique.

L'élément à déposer qui nous intéresse sera le chrome dopé à 1% de carbone (CrC).

Points positifs : Ce revêtement présente une bonne résistance à l'usure, une bonne tenue à la corrosion, une adhérence excellente, de bonnes propriétés tribologiques et des coefficients de frottements supérieurs à celui du chrome. Cette méthode est utilisable pour de nombreux substrats.

Points négatifs : L'épaisseur du dépôt est plus faible que celle créée grâce au chromage dur ce qui peut entraîner soit des ruptures, soit des risques de corrosion galvanique. Ce procédé est deux fois plus cher que les traitements par voie humide et n'est pas adapté aux grandes pièces ni aux formes complexes.

C'est une méthode qui a été approuvée d'un point de vue technique, elle est très utilisée dans l'industrie notamment celle du luxe. Néanmoins la technique PVD est susceptible d'être attaquée à son tour par le règlement REACH sur le long terme.

Méthode employée par les entreprises CITRA, EIFELER France, OERLIKON BALZERS COATING France, CRITT MDTs, Métallisation Nord Industrie, Techniques Surfaces.

2) DLC (Diamond Like Carbon)^{4,10}

Principe : Le carbone amorphe (aussi appelé DLC) est un matériau obtenu en couches minces par des techniques de dépôt sous vide. Cette technique est applicable à tous types de pièces métalliques via un traitement à basse température sous certaines conditions géométriques et d'états du matériau à revêtir.

Points positifs : Elle propose une multitude de propriétés intéressantes telles qu'une bonne tenue à l'oxydation à haute température, un coefficient de frottement bas, une très bonne résistance à l'usure et la corrosion, une dureté élevée, ainsi que de bonnes propriétés d'isolant électrique. De même, ses bonnes propriétés tribologiques réduisent les risques de grippage.

Cette méthode se développe de plus en plus et présente un avantage économique non négligeable.

Méthode employée par le groupe THERMI-LYON.

3) CVD (Chemical Vapor Deposition)¹⁰

Principe : Cette technique permet de réaliser par réaction chimique en phase vapeur des dépôts solides sur différents supports métalliques.

Points positifs : Cette méthode permet d'obtenir un revêtement relativement épais très homogène et uniforme même sur des formes complexes. Il y a une très bonne adhérence entre le revêtement et le matériau à protéger et le coefficient de frottement de ces derniers est faible.

Points négatifs : Elle n'est pas applicable à tous les matériaux : il est nécessaire qu'ils soient durs et peu compressibles afin qu'ils ne se déforment pas lors des cycles thermiques.

Méthode employée par les entreprises CITRA, EIFELER France, OERLIKON BALZERS COATING France, CRITT MDTs, Métallisation Nord Industrie.

c. Traitement par voie humide

1) Galvanisation à chaud¹⁶

Principe : La galvanisation consiste à recouvrir une pièce d'une couche de zinc afin de la protéger contre la corrosion. Pour cela, on plonge le matériau dans un bain de zinc fondu à une température avoisinant les 450 °. On crée ainsi un revêtement dont l'épaisseur est comprise entre 45 µm et 250 µm.

Points positifs : Cette méthode a un coût faible et permet un dépôt d'épaisseur importante. Elle offre une protection longue durée ainsi qu'une résistance à la corrosion. Ce revêtement est non fragilisant

Points négatifs : Des déformations sont possibles ainsi que des chocs thermiques possibles. On peut observer une sur-épaisseur dans les cavités.

Cette méthode est très utilisée en industrie.

Méthode employée par les entreprises SurTec France, Galva Union, Electropoli, ATS (Angoulême Traitement de Surface).

2) Anodisation OAS (Oxydation Anodique Sulfurique) ⁴

Principe : L'anodisation est utilisée pour générer des couches d'oxyde protectrices sur l'aluminium, tout en améliorant la résistance à la corrosion et à l'usure.

L'anodisation peut être chromique, sulfurique, phosphorique ou dite « dure ». Dans notre cas il s'agit d'employer l'anodisation « dure » ou sulfurique qui permettent d'obtenir un revêtement d'épaisseur allant de quelques dizaines à une centaine de microns. Pour cela, on place la pièce à protéger dans un bain acide et on la relie à l'anode d'un générateur de courant continu.

Ce principe est illustré en annexe 2 : [Anodisation OAS](#)

Points positifs : Ce procédé augmente la durée de vie de la pièce. Celle-ci dispose d'une protection contre la corrosion, d'une bonne résistance à l'usure, d'un coefficient de frottement réduit et de propriétés diélectriques.

Pont négatif : Elle ne s'applique uniquement à l'aluminium.

Cette méthode tend à être remplacée par l'oxydation des microarcs cependant elle reste intéressante (dans une certaine mesure) dans ses utilisations « sulfuriques ».

Méthode employée par les entreprises BODYCOTE, CORELEC.

3) L'oxydation des microarcs ²

Principe : C'est la principale méthode électrochimique de traitement de surface dans le domaine des alliages légers. Le procédé s'apparente à l'anodisation. La surface de la pièce, plongée dans un bain électrolytique, se transforme en oxyde d'aluminium - ou alumine - sous l'effet d'un courant alternatif dans un bain électrolytique à base aqueuse. De plus, le procédé s'applique également au magnésium et au titane.

Points positifs : Le revêtement est plus épais que celui de l'anodisation chromique et possède une bonne adhérence au substrat ainsi qu'une très faible porosité. Cette technique améliore à la fois la durabilité et les propriétés de démoulage de la surface.

Les couches affichent une bonne résistance aux cycles thermiques et à l'usure. Ces propriétés sont obtenues en une seule étape de traitement, contrairement au procédé d'anodisation. Cette méthode est économique et utilise des électrolytes basiques aqueux non polluants. Ce procédé possède surtout l'avantage d'être non polluant et de répondre aux normes écologiques les plus contraignantes.

Méthode employée par des entreprises telles que Keronite, Mofratech ou GIT (Galvanoplastie Industrielle Toulousaine).

4) Chromage trivalent^{4,10}

Principe : Cette méthode suggère de remplacer le dépôt de chrome hexavalent par du chrome trivalent. On utilise une solution organique ou mi-aqueuse mi-organique de chrome trivalent à la place d'une solution aqueuse d'acide chromique concentré (chrome hexavalent) en présence d'ions catalyseurs.

Point positif : Les rejets du composé sont moins toxiques. Le revêtement à base Cr(III) se révèle aussi bon voir meilleur que celui du Cr(VI) au niveau de la dureté et de l'efficacité. Cette technique est moins chère et peut couvrir environ 50% du marché du chrome hexavalent.

Points négatifs : Les caractéristiques mécaniques et physiques sont inférieures à celles du chrome hexavalent dû à l'épaisseur plus fine. Cette technique peut poser des problèmes d'adhérence sur certains matériaux, elle ne s'applique que sur des formes simples.

Méthode employée par la société Faraday Technology, Inc.

d. Traitement par voie thermochimique

1) THERMI-SP¹⁵

Principe : Il s'agit d'un traitement thermochimique basse température (< 500 °C) permettant de durcir la surface d'aciers inoxydables sans dégrader leur résistance à la corrosion. Le durcissement est obtenu par saturation de la surface grâce à la diffusion d'atomes sur une profondeur de 10 à 30 µm.

Points positifs : Il permet l'augmentation de la dureté et une forte résistance à l'usure ainsi qu'au grippage.

Point négatif : Ce traitement s'applique essentiellement sur des petites pièces.

Méthode employée et brevetée par Thermi-Lyon.

2) Cémentation^{4, 10}

Principe : C'est un traitement thermochimique qui consiste à enrichir un acier en carbone afin de le transformer un acier fortement carburé susceptible d'être trempé. Cet enrichissement se fait par mise en contact avec un milieu carburant pulvérulent, pâteux, liquide ou gazeux.

Points positifs : Cette méthode présente une bonne tenue à la fatigue, à la corrosion et à l'usure.

Points négatifs : La résistance à la corrosion est faible. Cette technique est applicable uniquement sur les aciers et difficile à mettre en œuvre pour de pièces de grandes dimensions ou de géométries complexes.

Cette méthode est couramment utilisée dans l'industrie et est employée par les entreprises Bodycote et THERMI-LYON.

3) Carbonitruration¹⁰

Principe : Cette technique est analogue à la cémentation. On enrichit la surface de certains aciers en carbone et azote dans un four ou dans un bain (grâce à une atmosphère gazeuse appropriée).

Points positifs : La surface présente une grande dureté, une bonne résistance à l'usure, à l'abrasion et à la fatigue.

Points négatifs : Si l'azote augmente la trempabilité de l'acier, cela nuit aux caractéristiques mécaniques, à la tenue en fatigue et à la stabilité dimensionnelle des pièces.

Méthode employée par les entreprises Bodycote, THERMI-LYON, Métallisation Nord Industrie.

4) Nitruration¹⁰

Principe : La nitruration est également une technique d'enrichissement en azote à basse température : elle consiste à plonger des pièces en alliages ferreux spéciaux (aciers au chrome-aluminium) dans un milieu susceptible de céder de l'azote (de type $\text{NH}_3 + \text{NO}_2 + \text{N}_2$).

Points positifs : L'usure des pièces est limitée, de plus la couche de combinaison a de bonnes propriétés de glissement. Les déformations du substrat sont faibles. Cette technique présente une grande dureté et une bonne résistance à la corrosion.

Points négatifs : La durée des opérations est très longue, la couche nitrurée ne peut supporter aucune déformation plastique.

Méthode employée par les entreprises Bodycote, OERLIKON BALZERS COATING France.

5) K-Tech¹³

Principe : On recouvre les matériaux d'un revêtement en céramique formé thermo chimiquement.

Points positifs : Ce revêtement apporte aux matériaux une dureté accrue, un coefficient de frottement réduit, une durée de vie plus longue ainsi qu'une résistance à la corrosion et à l'usure. Cette méthode est applicable à des alésages à géométries complexes et internes et pour tous types de surface.

Cette méthode trouve une multitude d'applications industrielles.

Méthode employée par l'entreprise Bodycote.

6) Corr-I-Dur ©¹⁴

Principe : Ce procédé consiste à protéger les matériaux grâce à une couche de fer nitrure-oxyde. Cette dernière est créée en diffusant de l'azote et du carbone dans des métaux ferreux sous température critique.

Points positifs : La dureté, la résistance à la fatigue et à la corrosion sont augmentées. En comparaison avec les processus de cémentation à température élevée, cette méthode déforme peu les matériaux.

Méthode brevetée et employée par la société Bodycote.

2. Limitation des rejets du composé nocif

a. Limitation des rejets au-dessus des bains³

- Mettre en place un système de ventilation afin de capter à la source les polluants issus des bains et des différentes phases du processus. Il est nécessaire de vérifier et entretenir régulièrement ce système de ventilation.
- Afin de limiter la formation de poussière et la diffusion de chrome, il est conseillé d'utiliser le plus possible des produits en solution et éviter la création d'effervescence. De plus, il convient d'utiliser des bains avec des concentrations en chrome les plus faibles possibles.
- Privilégier la manipulation mécanisée des pièces et la mise en place des couvercles au-dessus des bains.
- Préparer les réactifs dans un local muni d'un captage à la source. Confiner les zones émissives comme les surfaces d'évaporation (exemple : cuve des effluents) avec des capots, des billes de plastique et des agents mouillants. Égoutter suffisamment longtemps les pièces avant toute manipulation. *Privilégier la création du chromage par voie humide plutôt que par projection.*

b. Réduction de la pollution par voie aérienne

Les techniques suivantes utilisent des supprimeurs de fumées chimiques qui sont ajoutés aux bains dans le but de réduire la brumisation d'acide hexavalent. Le supprimeur chimique se base sur le principe de réduction de la surface de tension entre le bain et la brume qui s'en dégage. Il peut se présenter sous différentes formes :

1) Tensioactifs⁶

Les tensioactifs réduisent la tension de surface du chrome des solutions qui se trouvent dans les bains, permettant ainsi de réduire la formation d'hydrogène et d'oxygène. Néanmoins, cette technique est peu fiable lorsque l'on manipule avec des couches de chrome d'épaisseurs comprises entre 25 et 100 pm : la solution laisse s'échapper du chrome hexavalent. On constate également une diminution du rendement pour des épaisseurs de 13 à 25 pm.

2) Mousses⁶

Le supprimeur chimique génère de la mousse qui emprisonne les gaz toxiques. Les mousses ne réduisent et n'éliminent pas l'acide chromique mais arrivent seulement à le piéger. Il y a un fort danger d'explosion qui n'est pas à ignorer si l'épaisseur de la mousse est trop grande. Inversement si l'épaisseur de la couche est trop petite, elle laissera s'échapper du chrome. De plus, il est déconseillé d'utiliser un système de ventilation de l'air trop important dans la salle des bains afin de ne pas diminuer la couche de mousse.

3) Billes de polypropène⁶

Elles ne sont généralement pas utilisées dans les opérations d'anodisation. Les billes ont tendance à être poussées à l'écart des anodes et des cathodes où la surface du bain est agitée par le gaz, réduisant ainsi leur efficacité d'inhibition de la formation de buée.

4) Mesh pad eliminator⁶

On utilise des systèmes éliminateurs de tampon à mailles afin de capturer les brouillards d'acide chromique et les recycler dans un bain. Cette technique utilise très peu d'eau (« épurateur à sec ») et permet de capturer le chrome dans le but de le réutiliser directement. Il peut capturer jusqu'à 95 % des émissions.

5) Utilisation d'un biofilm⁵

Une autre solution pour réduire la pollution aérienne est l'utilisation d'un film au-dessus des bains. Ce principe consiste à utiliser une texture granuleuse à base de carbone actif dans le but d'absorber le chrome hexavalent.

Le biofilm est un matériau à structure poreuse, il est souple et a une grande surface de contact avec les solutions ce qui lui permet d'avoir une bonne qualité d'absorption. Il peut être encore plus efficace si on le soumet à des traitements physiques ou chimiques (par exemple un traitement de surface par H₂O₂ ou par HNO₃).

Cependant il est capable d'éliminer les émissions de chrome uniquement pour des solutions en possédant en faibles concentrations.

c. Réduction de la pollution dans les émissions aqueuses

1) Drag-out Reduction Techniques⁶

En réduisant le volume des solutions dans les bains, on réduit directement la charge massique des polluants à l'écoulement des réservoirs. Les tensioactifs utilisés pour réduire les émissions atmosphériques de chrome en abaissant la tension de surface (technique expliquée dans le paragraphe précédent) pourraient également aider à réduire les émissions de chrome dans les eaux usées. L'installation de pare gouttes entre les réservoirs qui transportent les eaux usées et le rinçage de ces pièces se révèlent aussi efficace.

2) Amélioration de l'efficacité de rinçage⁶

Réduire le débit de l'eau de rinçage permet la récupération des produits chimiques plus concentrés dans les eaux usées et améliore le traitement de celles-ci.

3) Techniques de récupération des produits chimiques⁶

Les techniques d'entretien des bains peuvent également être utilisées pour éliminer les impuretés et prolonger la durée de vie des bains. Elles encouragent l'utilisation d'évaporateurs qui sont généralement utilisés pour éliminer l'eau ajoutée à la cuve de placage de chrome à partir de l'eau de rinçage circulant à l'encontre des bains. Ainsi que l'utilisation de pot poreux qui est un pot de membrane céramique et utilisé comme filtre pour éliminer les contaminants.

4) Extraction par solvant⁷

On utilise des liquides tels que le diéthyléther, l'isobutyl cétone, l'acétate d'éthyle, le tri-n-butylphosphate (TBP), l'amine tertiaire Alamine, l'amine quaternaire (Aliquat) et l'oxyde de phosphine (Cyanex) afin d'extraire le chrome en solution aqueuse.

L'aliquate 336 se relève très efficace pour des solutions ayant un PH compris entre 2 et 6, ainsi, 100% du chrome est extrait.

5) Procédé d'absorption⁷

Des échanges d'ions ont lieu entre les ions en solutions et des ions présents dans des liquides non miscibles appelés résines échangeuses d'ions. Pour l'élimination du chrome, on utilise des résines spécifiques : l'Amberlite IRA-96 et Dowex 1x8. Leurs taux d'élimination du chrome peuvent aller jusqu'à 95% pour des solutions à faibles concentrations de chrome.

6) Electrocoagulation⁷

Cette technique utilise une électrode en Fer ou en Aluminium. L'action du courant entre deux électrodes forment des hydroxydes métalliques $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$ qui génèrent la formation de floccs. Cette méthode peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques. Elle est peu chère, très efficace mais peut former des boues toxiques pour l'environnement.

7) Précipitation chimique⁷

Le principe consiste dans une première étape à réduire le Cr(VI) en Cr(III) en milieu acide et ensuite à précipiter ce dernier pour former l'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$. Cette technique n'est utilisée que pour des solutions peu minéralisées et à forte concentration en chrome

8) Recyclage de l'eau¹⁰

L'air émis des bains est aspiré et passe par un séparateur de goutte et dans une tour de lavage. Ainsi on réduit la consommation d'eau et le taux d'eau polluée. De plus, on installe des bains morts près des bains principaux qui sont ainsi utilisés pour réajuster les bains principaux de traitement.

Point positif : très bonne efficacité.

Point négatif : technique chère.

Méthode utilisée par la société Chrome Dur Industriel Dufresnoy depuis 2000.

9) Positionnement des pièces sur support¹⁰

Le bon positionnement des pièces sur le support permet l'écoulement de la solution et évite les rétentions sur les pièces qui demandent plus de rinçage.

10) Changement de propriété des solutions de traitement¹⁰

En augmentant la température des bains, on réduit la viscosité des solutions et donc on réduit l'entraînement de celles-ci. Une diminution de concentration de chrome réduit la concentration, la tension superficielle et la viscosité des eaux polluées. Si on ajoute un agent mouillant, on arrive à réduire la tension superficielle.

d. Utilisation de membrane liquide

Elles permettent de séparer deux phases aqueuses et homogènes grâce à un transporteur qui est dissous dans la phase organique. Elles sont très appréciées car elles permettent de récupérer des métaux. Il en existe trois types :

1) Membranes liquides volumiques (MLV)⁷

Elle est constituée d'une phase organique et de deux phases aqueuses en contact. Le triphénylphosphine est un extracteur efficace pour transporter le chrome sous la forme anionique H_2CrO_7 en milieu fortement acide.

2) Membranes liquides à émulsion (MLE)⁷

Celle-ci est constituée d'une phase aqueuse mise en contact avec un tensioactif et l'extracteur.

3) Membranes liquides supportées (MLS)⁷

Cette dernière est constituée d'un solide poreux ou des polymères contenant la phase organique.

3. Méthodes employées pour contrôler les émissions de chrome

a. Scheduled Monitoring Option⁹

Contrôle initial : contrôle de l'exposition des employés au chrome hexavalent. On prélève un échantillon de la zone de respiration des salariés sur une durée de 8 heures afin de déterminer le taux de toxicité. Ce contrôle est appliqué à chaque poste et à chaque salarié.

Contrôle permanent : Il existe 3 cas de figure :

_ si le contrôle initial révèle un niveau de chrome inférieur à 2.5 µg/m³, un deuxième contrôle a lieu 7 jours plus tard. Si le deuxième contrôle est négatif, la surveillance peut être interrompue.

_ si le contrôle initial révèle un niveau de chrome entre 2.5 µg/m³ et 5 µg/m³, un contrôle aura lieu tous les 6 mois.

_ si le contrôle initial révèle un niveau de chrome supérieur à 5 µg/m³, un contrôle aura lieu tous les 3 mois.

Contrôle supplémentaire : en cas de changement dans le processus de production, matières, équipement. Tout facteur pouvant entraîner des expositions nouvelles au chrome hexavalent.

b. Performance-Oriented Option⁹

Ce contrôle se fait également sur 8 heures et mesure le taux de toxicité grâce à une combinaison que porte le salarié, qui enregistre les données de l'air. Tout comme la Scheduled Monitoring Option, l'employeur doit réévaluer l'exposition des travailleurs si un quelconque changement se fait lors du processus de production.

4. Méthodes employées pour protéger le personnel

Aménagement des locaux : ^{3,4}

Il est fortement recommandé de créer deux locaux distincts, séparés par des douches, afin que dans l'un soient stockés les vêtements de ville et dans l'autre ceux réservés au travail. Les équiper systèmes de ventilation et les garder fermés afin d'éviter toute migration de poussière. Ces locaux doivent être réalisés en surface lisse afin de faciliter le nettoyage. De plus il est conseillé d'équiper les sanitaires de brosses à ongles, savon liquide à distributeur fermé, essuie-tout jetables ainsi que de robinets à commande au pied.

Nettoyage des locaux : ⁴

Il est nécessaire de nettoyer régulièrement toutes surfaces en contact avec le personnel : portes de poignées, tables, claviers d'ordinateur... Ne pas utiliser le matériel de nettoyage des locaux de travail pour les locaux sociaux afin d'éviter tout transfert de pollution.

Vêtements :^{4,9}

En contact avec la peau ou les yeux le chrome hexavalent provoque des effets secondaires, c'est pourquoi l'employeur doit fournir des vêtements de travail appropriés. Les salariés doivent quitter les vêtements de protection contaminés lors de la fin de leur travail ou la fin d'une tâche importante. Ces derniers doivent être entreposés et transportés dans des contenants scellés, sacs imperméables ou autres, des récipients étanches fermés. Il est conseillé d'utiliser des sacs hydrosolubles pour mettre les vêtements sales destinés à la société de nettoyage.

Protection respiratoire :⁹

Les employeurs sont tenus de fournir le matériel respiratoire nécessaire afin que leurs employés ne soient pas exposés au chrome hexavalent.

Formation du personnel :⁴

Former les salariés sur le port et entretien des EPI, les sensibiliser sur la séparation stricte entre vêtements de travail et effets personnels.

Mesure d'hygiène personnelle :⁴

Utiliser systématiquement les douches à la sortie des locaux, ne pas manger dans les ateliers ou bien en tenue de travail, changer fréquemment de tenue de travail. Limiter la génération d'aérosols en évitant le séchage à la soufflette et le rinçage des pièces au jet d'eau au-dessus de la cuve de chromage. Limiter la surface d'évaporation des bains.

5. Conclusion

Si la méthode HVOF est la plus employée comme moyen de substitution au chromage dur c'est toutefois l'utilisation du chrome trivalent qui semble la plus appropriée. En effet, ce dernier présente les mêmes caractéristiques que le chrome hexavalent et n'est pas nocif pour les personnes qui y sont exposées.

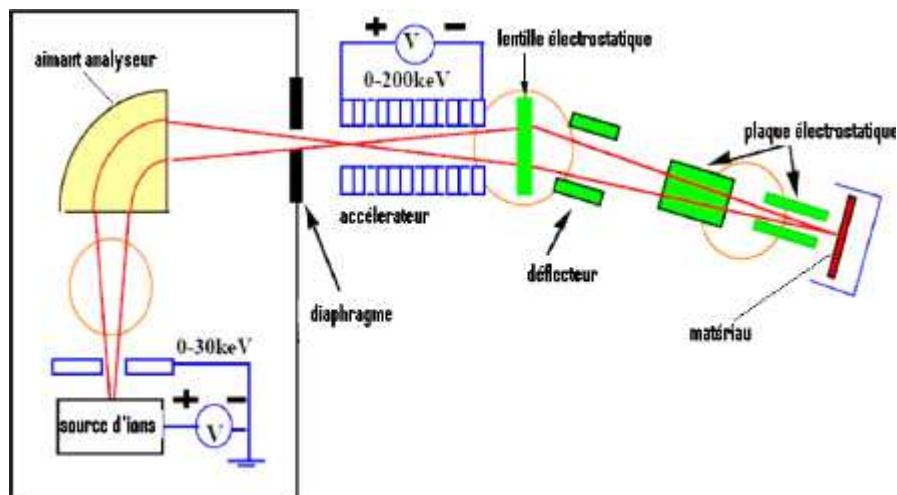
La méthode s'affranchissant de cette limitation et étant en plein développement (amélioration continue) est l'oxydation des microarcs qui en plus d'offrir de meilleurs résultats que l'anodisation est une méthode non-polluante.

Enfin l'utilisation du Diamond Like Carbon (DLC) semble une piste intéressante car elle subit encore aujourd'hui des améliorations visant à optimiser son utilisation en la rendant économiquement plus attrayante ainsi qu'applicable à des pièces de plus en plus grandes.

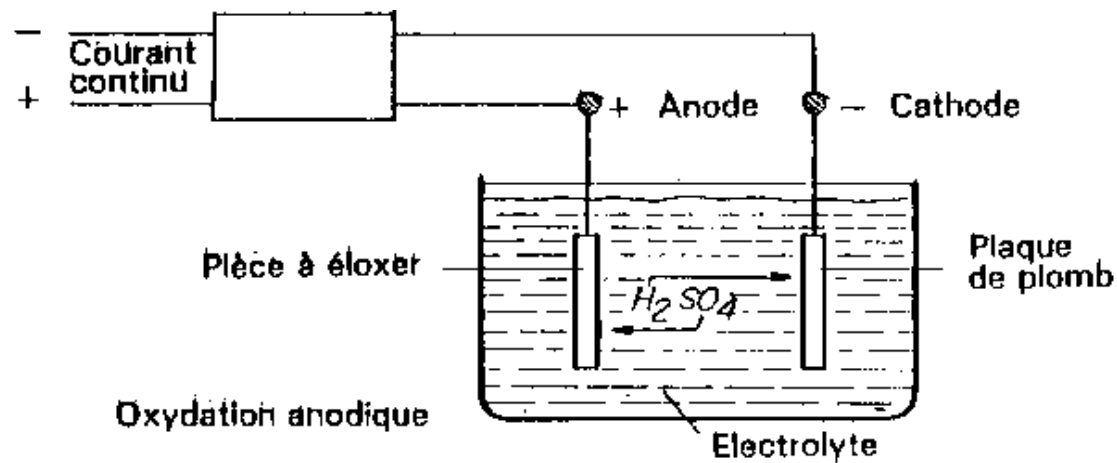
En ce qui concerne les limitations des rejets nocifs, c'est la précipitation chimique qui semble être la plus efficace. Mais comme la plupart de ces méthodes, elle s'applique à des solutions à faible teneur de chrome hexavalent.

6. Annexe

Annexe 1 : Implantation ionique



Annexe 2 : OAS



7. Références bibliographiques associées à chaque méthode

[1] **SERRES, Nicolas.** « Réalisation et caractérisation de revêtements épais éco-respectueux réalisés par voie sèche destinés à remplacer des dépôts électrolytes ». Thèse soutenue à l'université de Strasbourg, 274p

http://scd-theses.u-strasbg.fr/1949/01/SERRES_Nicolas_2010.pdf

[2] **J. Henshaw; G. Armstrong.** « Aerospace Use of Hexavalent Chromium and Soluble Nickel in Relation to REACH ». Document PowerPoint réalisé par l'entreprise GoodRich et Rolls-Royce, 14p

http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CckQFjAB&url=http://www.materialsfinishing.org/attach/Aerospace_use_of_Hexavalent_Chrome_Oct_09_Final.ppt&ei=6h85VOGJDcrdarLJgqAO&usq=AFQjCNEaswoL2LtTPGIUUmJu2Am8YX0XEA&bv m=bv.77161500,d.d2s&cad=rja

[3] **F. Leray ; A Jacq ; R. Lebreton ; S. Nicolas; C. Le Trionnaire.** « Chrome IV en milieu de travail ». Etude née de la collaboration entre la Fédération des Services de Santé au Travail et la Carsat de 2009 à 2013, 48p

https://www.carsat-pl.fr/telechargements/pdf/entreprises/risque_chimique_chrome_6.pdf

[4] « Traitement de surface - Substituer ou à défaut, réduire et maîtriser l'exposition au chrome hexavalent ». Etude menée par la Caisse Régionale d'Assurance Maladie d'Ile-de-France, édité en 2010, 45p.

<http://www.cramif.fr/pdf/risques-professionnels/dte-220-traitement-de-surface.pdf>

[5] **C. Quintelas ; T. Tavares.** « Removal of chromium(VI) and cadmium(II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon ». Etude menée à l'université de Minho, publié en 2001, 5p.

<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/1483/1/2001-25%5B2%5D.pdf>

[6] « Pollution prevention in the chromium electroplating industry ». Document traitant des limites d'émissions, 15p.

<http://infohouse.p2ric.org/ref/28/27898.pdf>

[7] **Ikhlass Marzouk Trifi.** « Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée ». Thèse soutenue à l'université de Tunis El-Manar en 2012, 168p

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00807936>

[8] « Replacement of Toxic Hexavalent Chromium in the Plating Process ». Etude l'entreprise Faraday Technology, Inc publié en 2013, 2p.

<http://epa.gov/ncер/sbir/success/pdf/replacement.pdf>

[9] **C. Berry; A. McNeely; K. Beauregard; J. Edgar Geddie; Ph.D.** « A guide to hexavalent chromium for industry ». Etude de N.C. Department of Labor, publié en 2013, 16p.

<http://www.nclabor.com/osha/etta/indguide/ig45.pdf>

[10] **J.-M. BRIGNON; A. GOUZY.** « Chrome et ses composés ». Etude faite par INERIS, publié en 2010, 97p.

www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/3041

[11] «Services BODYCOTE – Traitement thermique – Implantation Ionique ». Fiche descriptive de la méthode d'implantation ionique utilisée par l'entreprise BODYCOTE. (Brevetée Implantec®)

<http://www.bodycote.com/fr-FR/services/heat-treatment/ion-implantation.aspx>

[12] «Services BODYCOTE – Traitement des surfaces – Projection par Combustion ». Fiche descriptive de la méthode de projection par combustion utilisée par l'entreprise BODYCOTE.

<http://www.bodycote.com/fr-FR/services/surface-technology/combustion-spraying.aspx>

[13] «Services BODYCOTE – Traitement des surfaces – K-Tech ». Fiche descriptive de la méthode de revêtement K-Tech utilisée par l'entreprise BODYCOTE.

<http://www.bodycote.com/fr-FR/services/surface-technology/k-tech.aspx>

[14] «Services BODYCOTE – Traitement thermique – Corr-I-Dur ». Fiche descriptive de la méthode Corr-I-Dur® utilisée par l'entreprise BODYCOTE. (Brevetée)

<http://www.bodycote.com/fr-FR/services/heat-treatment/case-hardening-without-subsequent-hardening-operation/corr-i-dur.aspx>

[15] « THERMI®-SP - DURCISSEMENT DE SURFACE DES ACIERS INOXYDABLES ET DES SUPER ALLIAGES ». Fiche technique concernant la méthode par diffusion d'atome brevetée par le groupe TERMI-LYON.

<http://www.groupe-thermi-lyon.com/wp-content/uploads/2013/02/Plaque-THERMI-SP-all%C3%A9g%C3%A9e.pdf>

[16] **Christophe HOLTERBACH** « Les Traitements de Surface ». Cours sur les traitements de surfaces de Christophe HOLTERBACH (CETIM-CERMAT).

www.usinages.com/ressources/file/139389