

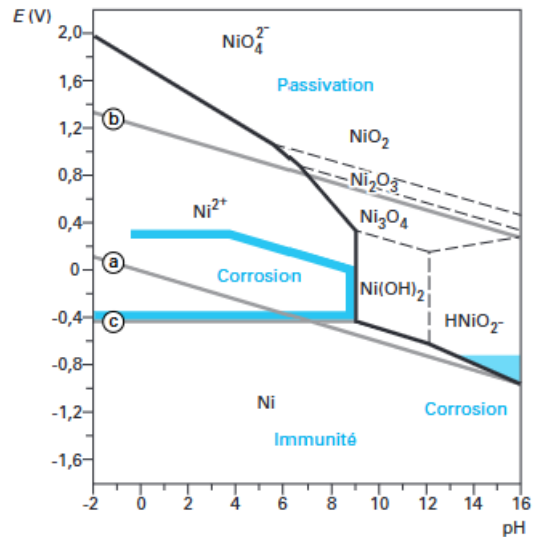
9èmes Etats Généraux des technologies sans Chrome VI

Dépôts électrochimiques à base de nickel nanocristallin

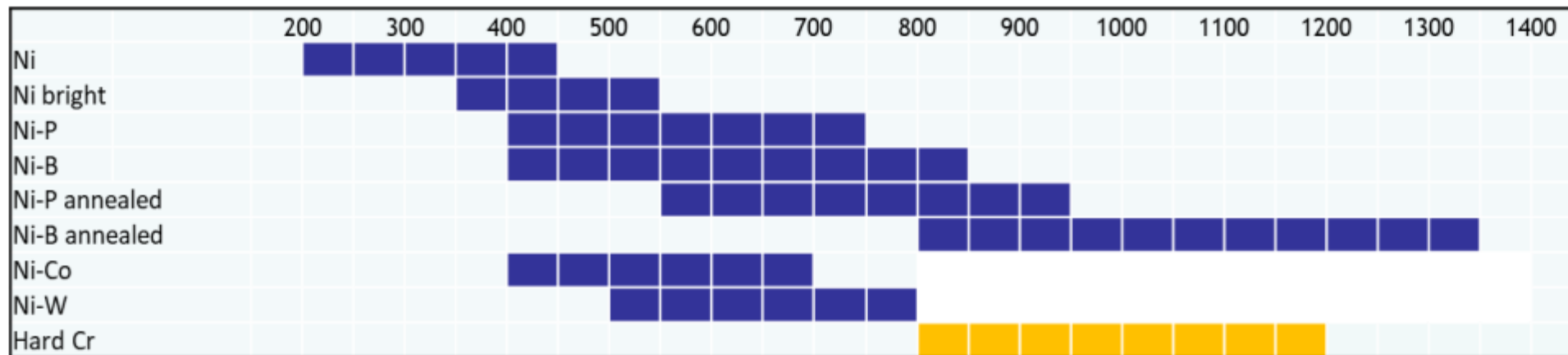
**Pr Véronique Vitry
Grégory Guilbert**

28/01/2026

Le nickel, comme alternative au Cr VI ?



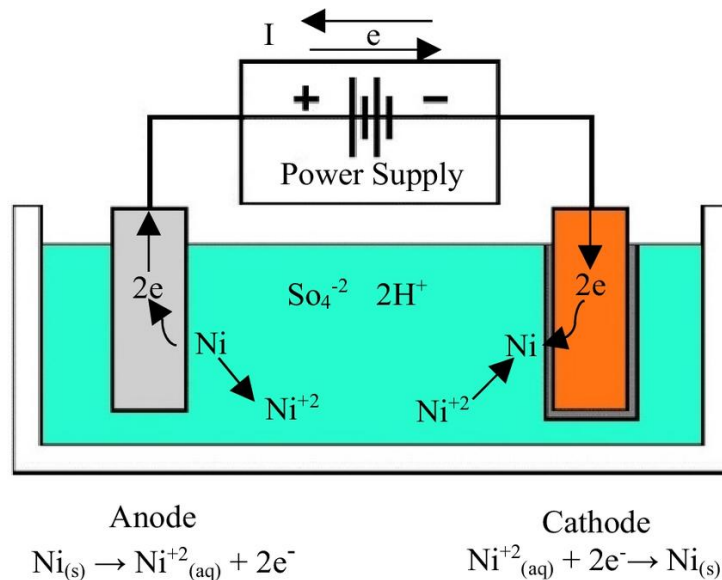
- Résistance à la corrosion :
 - Passivation facile donc bonne résistance chimique dans beaucoup de milieux (atmosphère marine, bases fortes, acides forts non oxydants)
 - Meilleure que chrome dur!
- Propriétés mécaniques : dureté et abrasion. Equivalentes, voire supérieures pour certains types de couches
- Propriétés magnétiques
- Catalyse
- Soudabilité, ...



**Dureté
Vickers**

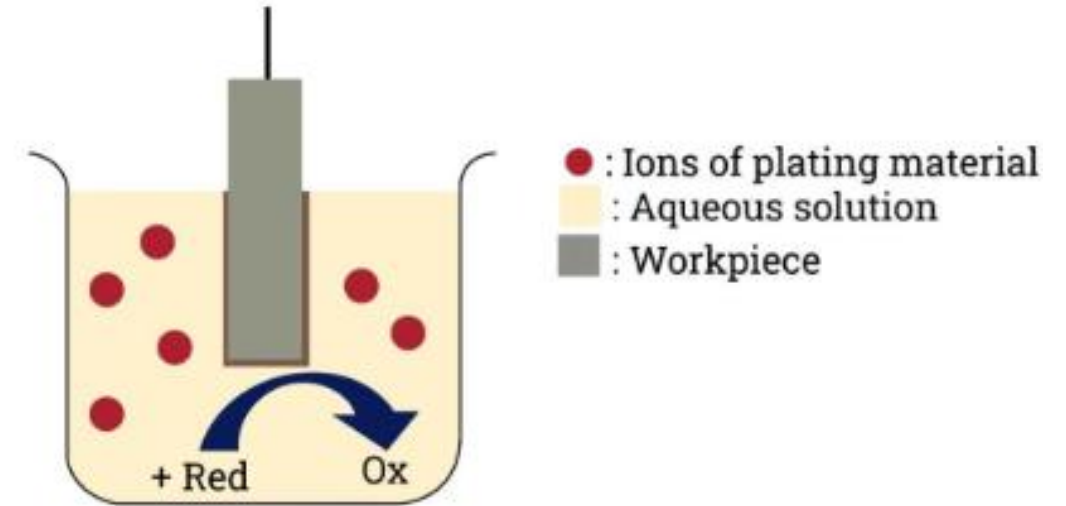
Comment réaliser un dépôt de nickel ?

Electrolytique



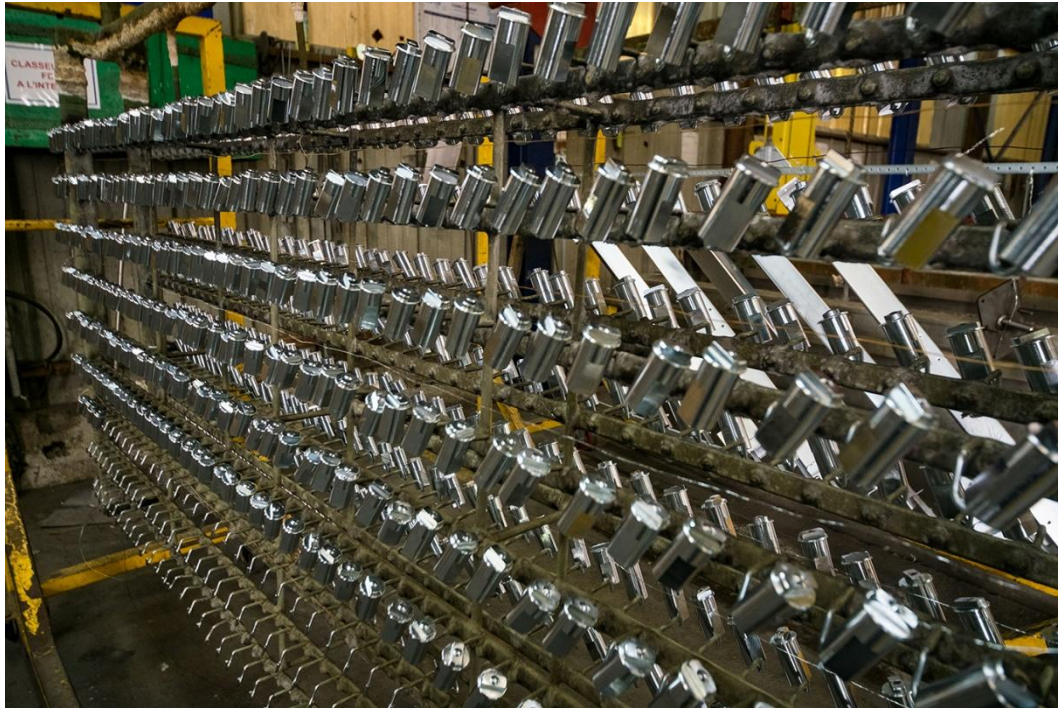
- Source de courant externe fournit les e-
- Substrats conducteurs et de forme simple
- Effets de bord
- Procédé économique, fiable et versatile

Electroless



- Agent réducteur fournit les e-
- Substrats conducteurs, et non conducteurs, y compris plastiques (via activation d'un catalyseur)
- Epaisseur homogène
- Catalytique (contrôle de la chimie du bain)
- Traitement thermique influence les propriétés

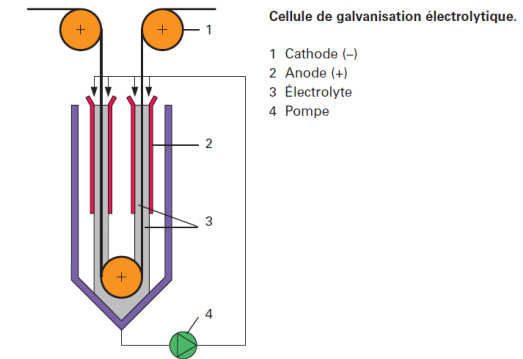
Nickelage électrolytique : les différentes technologies



Au rack



Au tonneau



En continu



Au tampon

Nickelage électrolytique : les éléments d'alliage

[illegible]

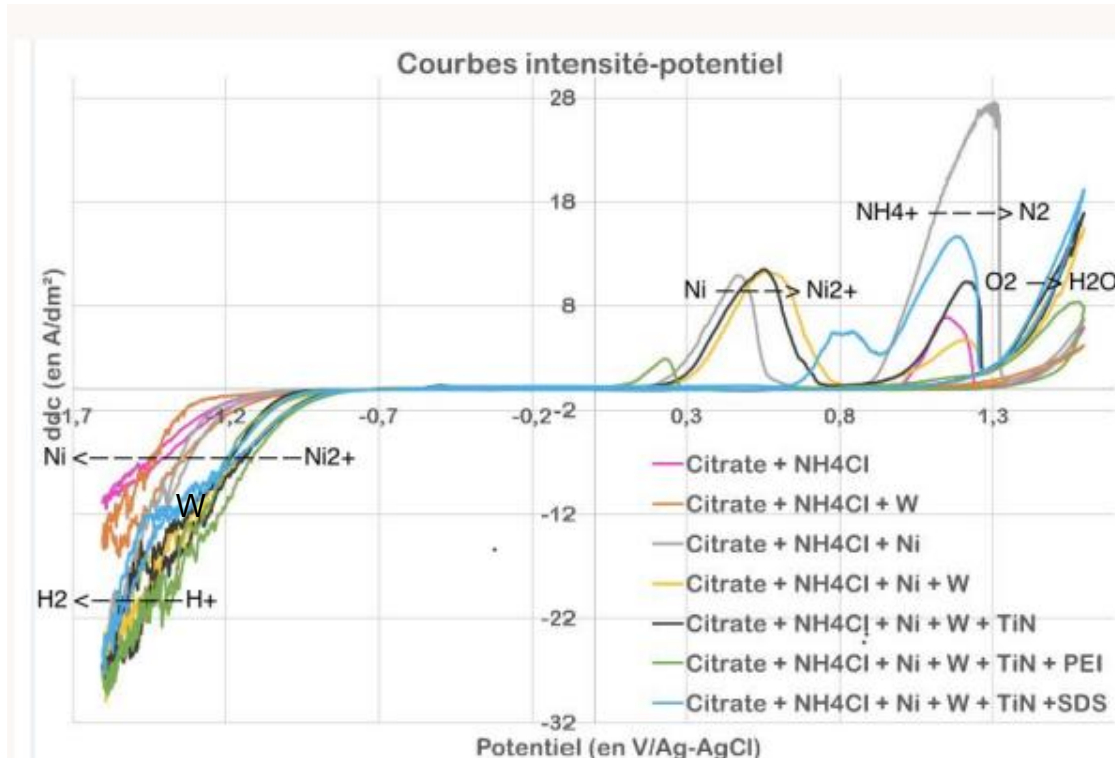
Quelques exemples d'applications :

- NiCr, NiW : revêtements résistants à la corrosion et à haute température (turbines, outils)
- NiP : moules de précision et applications anti-friction
- NiB : outils de coupe
- NiCo : propriétés magnétiques, applications électroniques
- NiSn : nickel « fumé » canon de fusil, applications décoratives

- ## Quelques exemples d'applications :
- NiCr, NiW : revêtements résistants à la corrosion et à haute température (turbines, outils)
 - NiP : moules de précision et applications anti-friction
 - NiB : outils de coupe
 - NiCo : propriétés magnétiques, applications électroniques
 - NiSn : nickel « fumé » canon de fusil, applications décoratives

Nickelage électrolytique : les éléments d'alliage

- Incorporation d'éléments d'alliage dans une matrice nickel pour amélioration des propriétés fonctionnelles du revêtement



- Pour réaliser un alliage « multi-éléments », leur potentiel de réduction doivent être suffisamment proche
 - Utilisation de complexants spécifiques/élément pour adapter les potentiels de réduction
 - Ajustement des concentrations des ions métalliques pour obtenir des réactions électrochimiques régies par la diffusion (souvent l'élément le plus noble),...



Voltamétrie cyclique

Alternatives considérées au Chromage dur

- **Alliages Nickel Tungstène:**

- Propriétés du Tungstène :

- Métal réfractaire → applications à hautes températures
 - Excellente résistance à la corrosion
 - Très bonnes propriétés mécaniques (dureté)

- W pur ne peut pas être déposé par voie électrolytique → codéposition induite avec Ni, Co, Fe

- Possible à partir de solutions alcalines

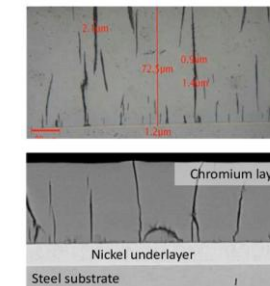
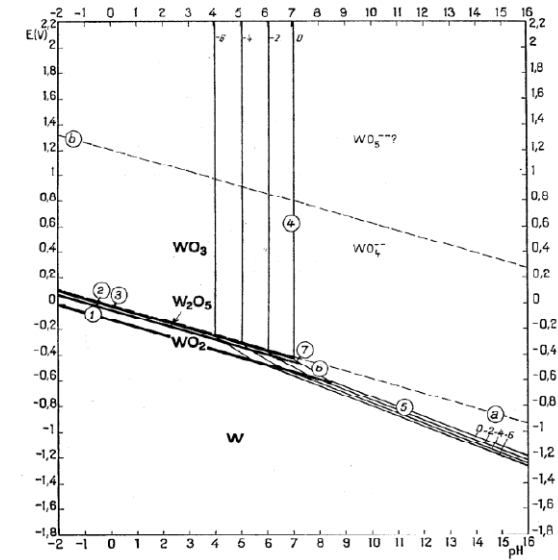
$$E = 0.049 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0098 \log [\text{WO}_4^{2-}]$$



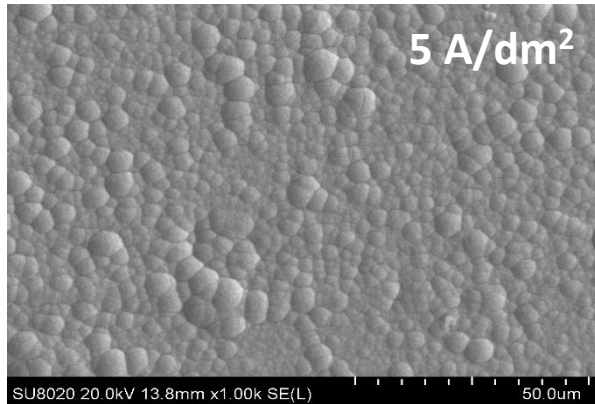
W → ↗ caractère amorphe du dépôt et sa résistance à la corrosion

- **Alliages Nickel Chrome :**

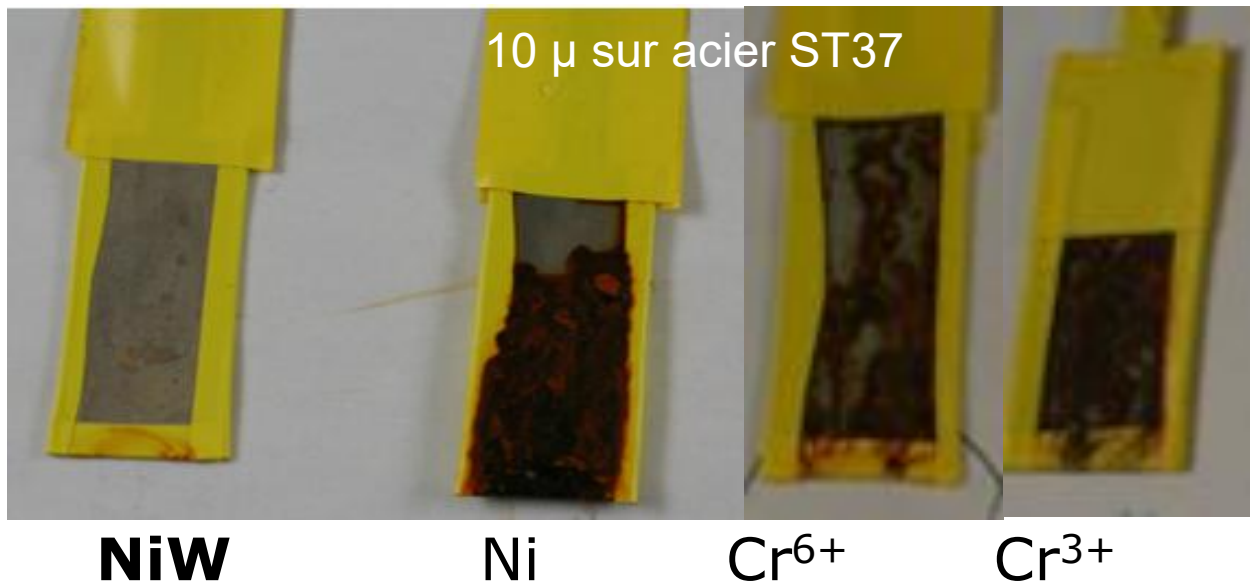
- Dépôt Cr dur à base de CrIII → structure macro-fissurée
 - Solution : ajout d'un élément d'alliage Ni
 - NiCr (CrIII)



NiW



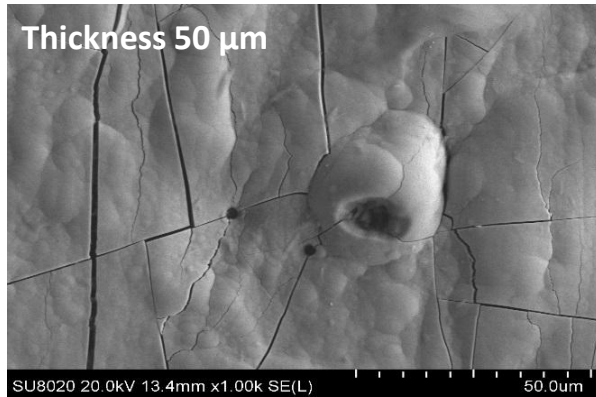
- Formulation base citrate
- Ni/W 60/40 wt% (épaisseur limitée à 10 µm en DC)
- Teneur en W plus élevée → dépôt cassant et microfissuré lié aux contraintes internes
- Utilisation des courants pulsés et de dépôts multicouches pour dépôt ductile à forte épaisseur



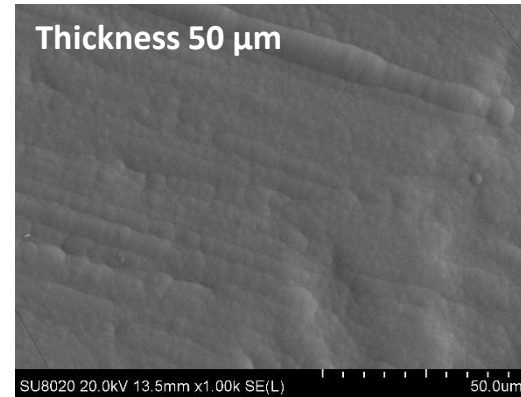
- 1000 h au BS
- Formation d'une couche passive performante grâce à la présence de W
- Pour dépôt de CrVI: besoin d'une sous couche Ni pour une meilleure protection contre la corrosion si épaisseur < 50 µm

Dépôts NiW de forte épaisseur

■ Forte épaisseur via **courants pulsés**



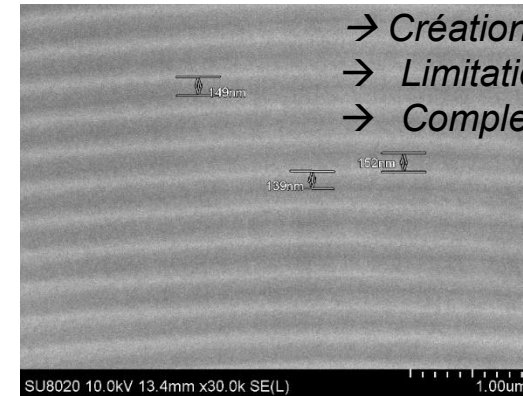
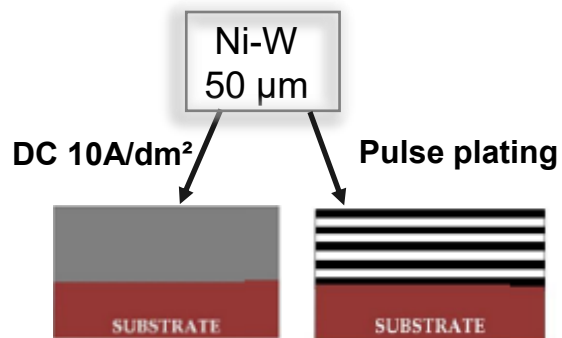
Classical



Pulse plating

- *Obtention de grains plus fins*
- *Moins de porosité → dépôt plus dense*
- *Réduction des contraintes*

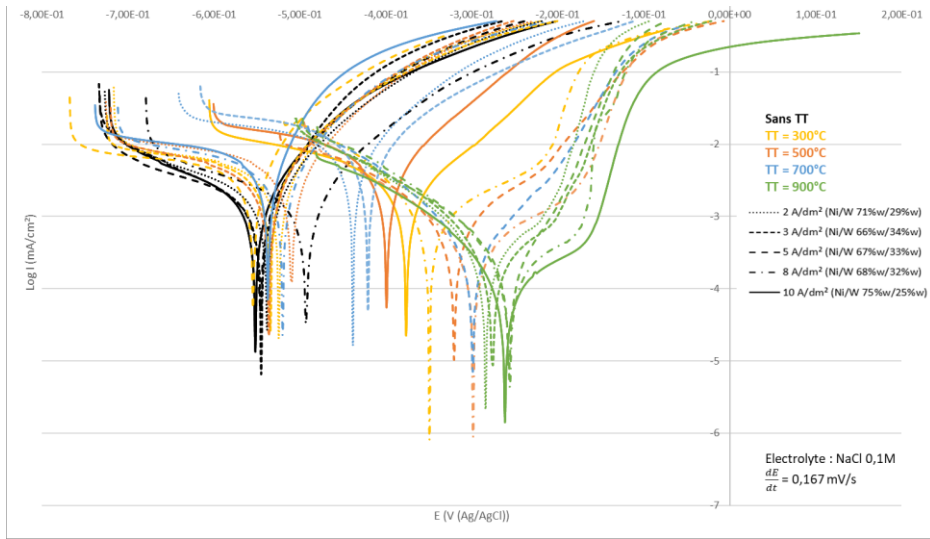
■ Forte épaisseur avec un dépôt multicouche



- *Création d'interfaces*
- *Limitation de la propagation des fissures*
- *Complexification des chemins de diffusion*

NiW + Traitement thermique

Potentiodynamic polarization behavior of NiW coatings at different current densities and heat treatments



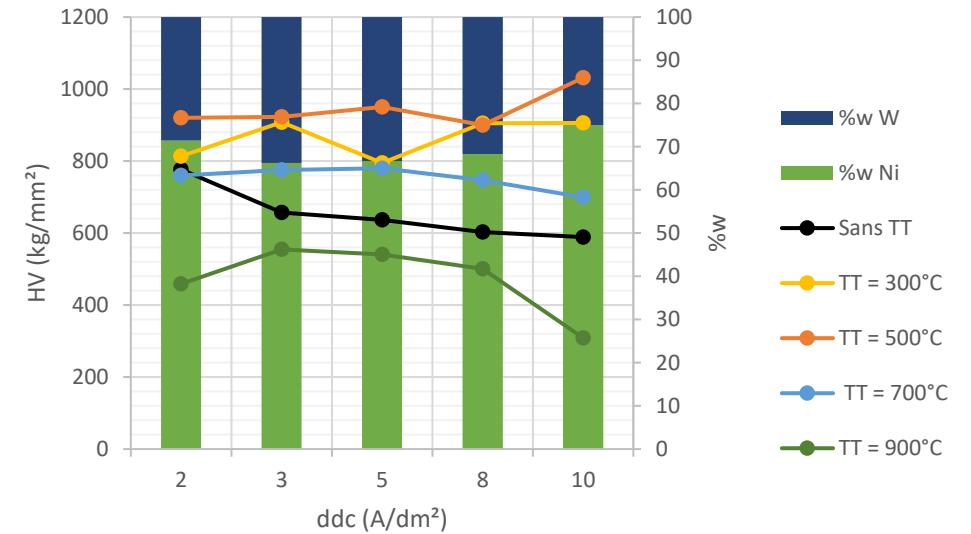
- Potentiel de corrosion plus noble et courant de corrosion plus faible pour NiW TT 900°C
- Palier de passivation plus prononcé pour NiW TT 900°C

→ Basé sur les résultats de résistance à la corrosion et de dureté :
5 A/dm² et 500 °C sont les meilleures conditions

Traitement thermique 1h (Ar95%/H₂5%)

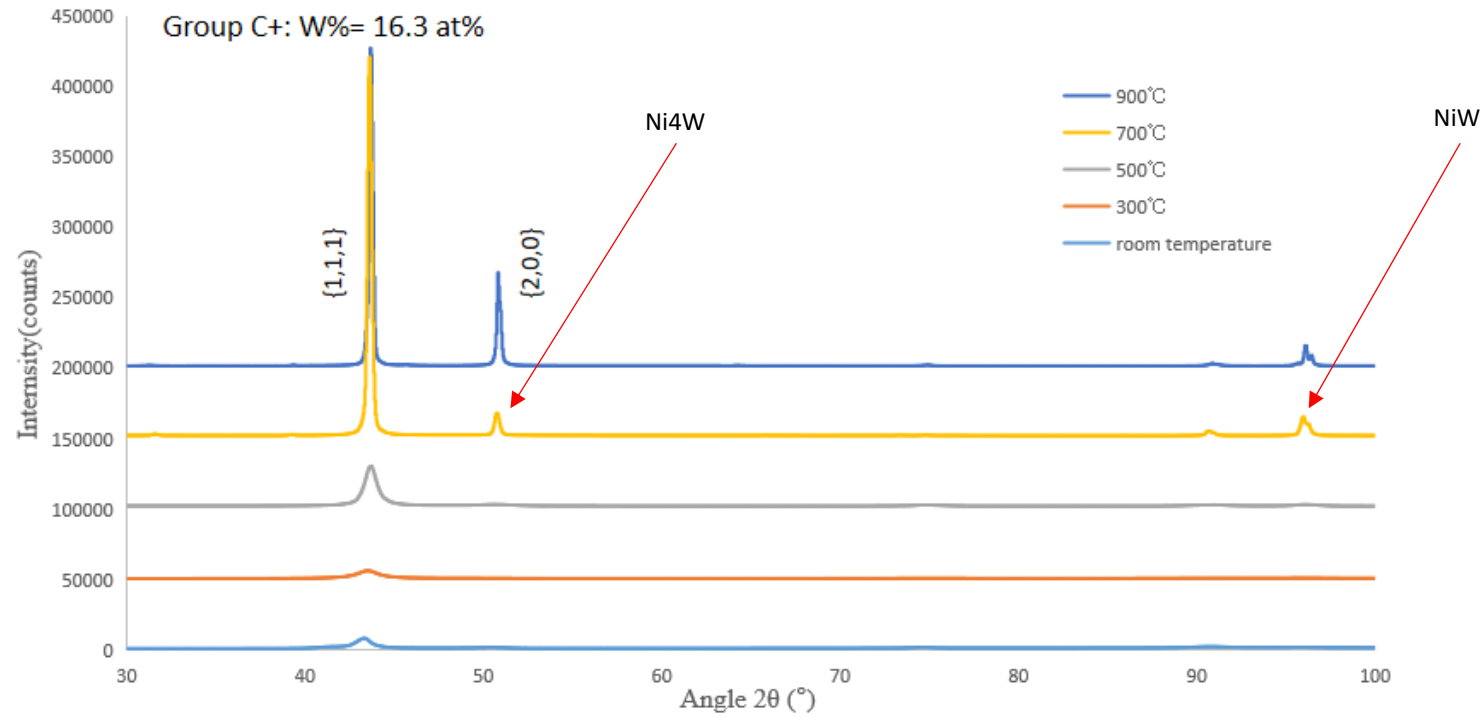
- Sans TT
- 300°C
- 500°C
- 700°C
- 900°C

Evolution of microhardness in function of current density and heat treatment



- Augmentation progressive de la dureté pour des températures de TT jusqu'à 500°C
- Diminution de la dureté à partir de 700°C avec des valeurs à 900°C plus faibles que le NiW sans Traitement Thermique → croissance de la taille des grains

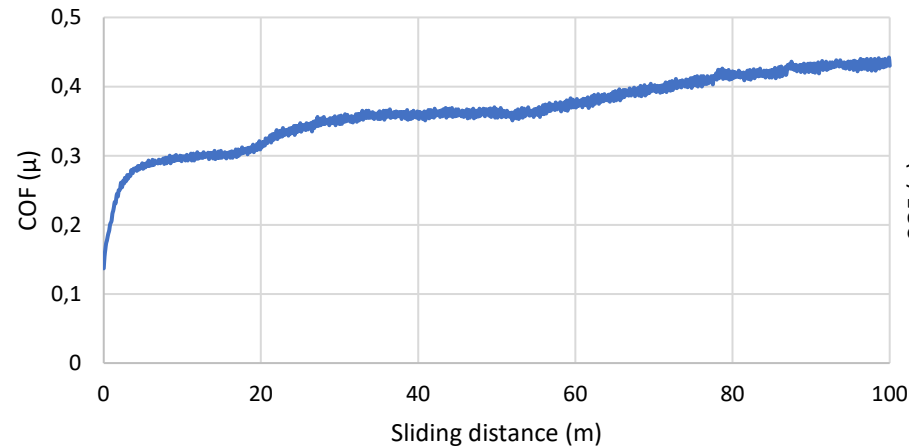
NiW + Traitement thermique



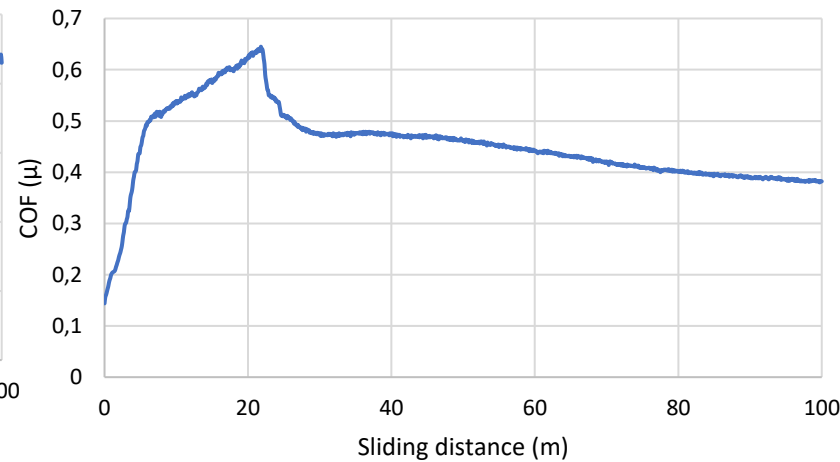
- Bonne stabilité thermique jusqu'à 500°C
- Les transformations de phase se produisent entre 500 et 900°C → Précipitation des phases intermétalliques Ni₄W et NiW à 700°C
- Relâchement des contraintes dû au traitement thermique → Augmentation de la hauteur du pic, diminution de la largeur du pic, et augmentation de la taille du cristallite

Tests tribologiques NiW

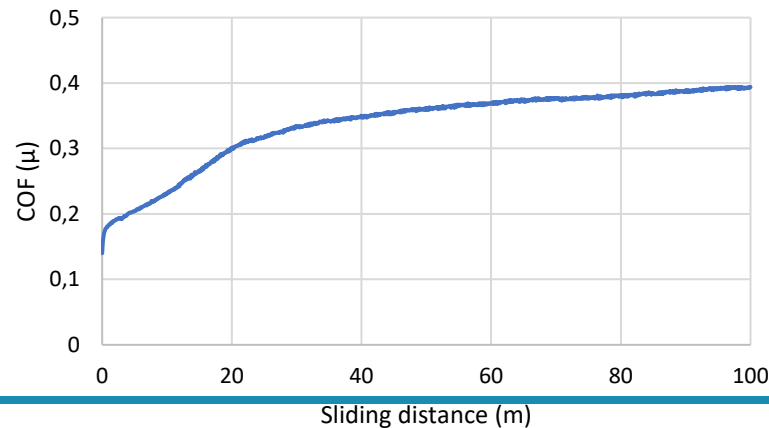
Cr⁶⁺



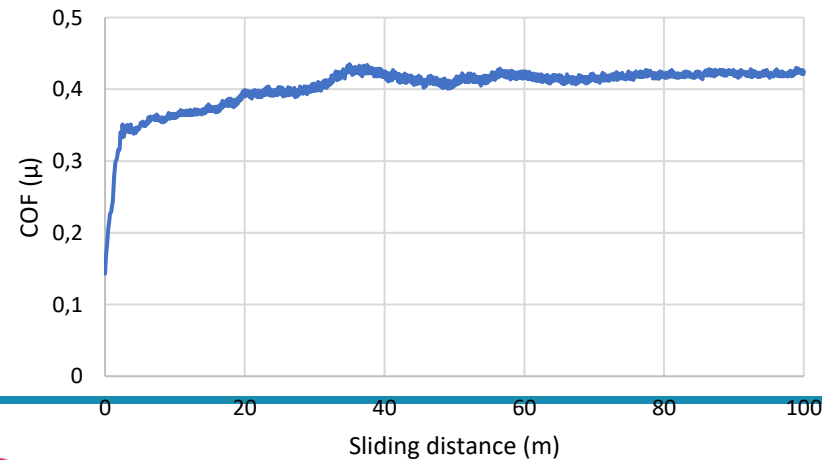
NiCr83/17



NiW as deposited



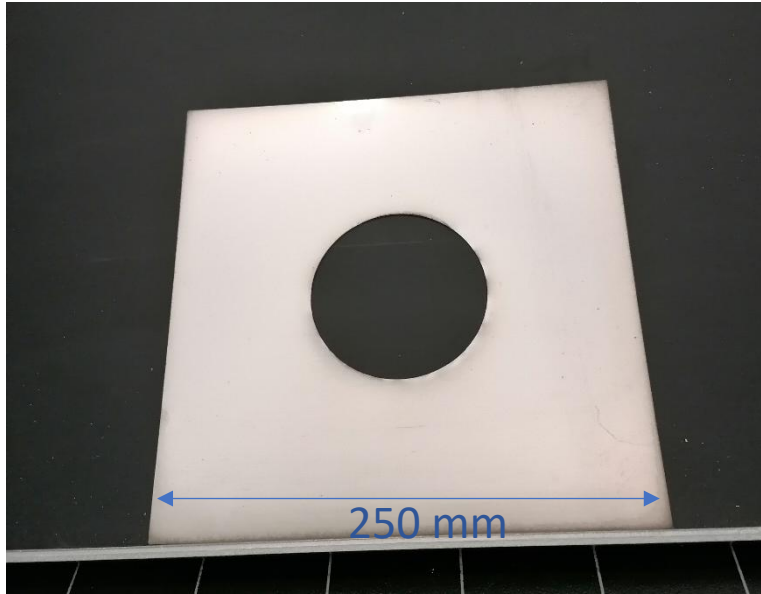
NiW HT 500°C



Parameters	
Load (N)	2
Sliding speed (cm/s)	10
Sliding distance (m)	100
Counter body	Al ₂ O ₃
Counterbody diameter (mm)	6
Wear track (mm)	3 (radius)
Environment	Ambient

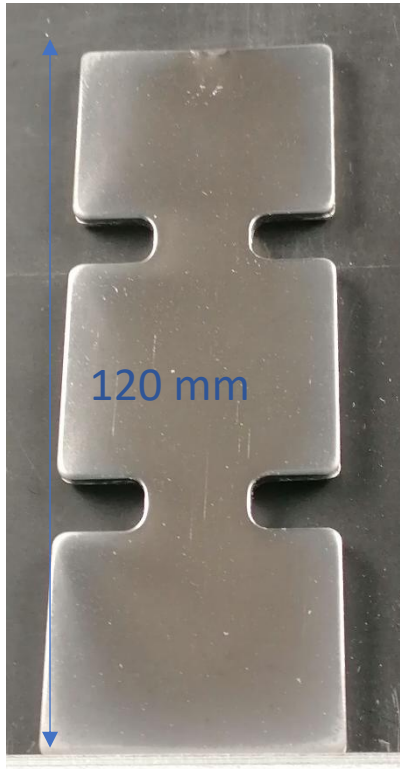
- Coefficient de friction du NiW similaire à celui du CrVI
- Stabilité accrue du COF pour NiW après un TT à 500°C

Quelques exemples de réalisations de pièces client

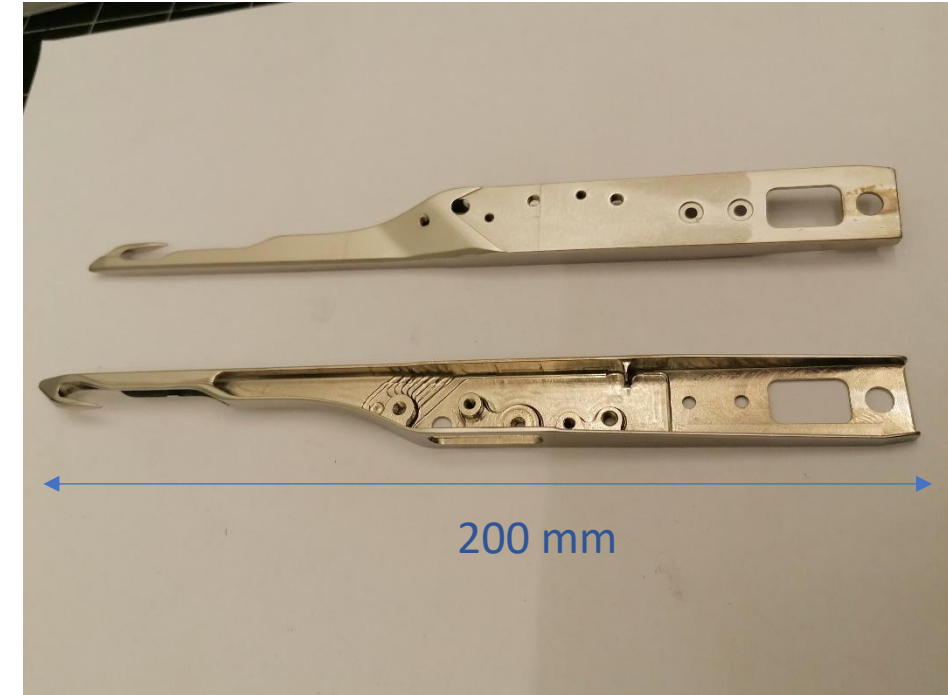


$1\ \mu\text{ Ni Wood} + 10\ \mu\text{ NiW}$
(substrat : Inox 316L)

Application : moulage
(contact caoutchouc)



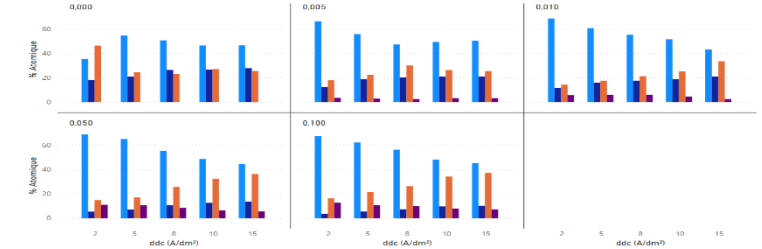
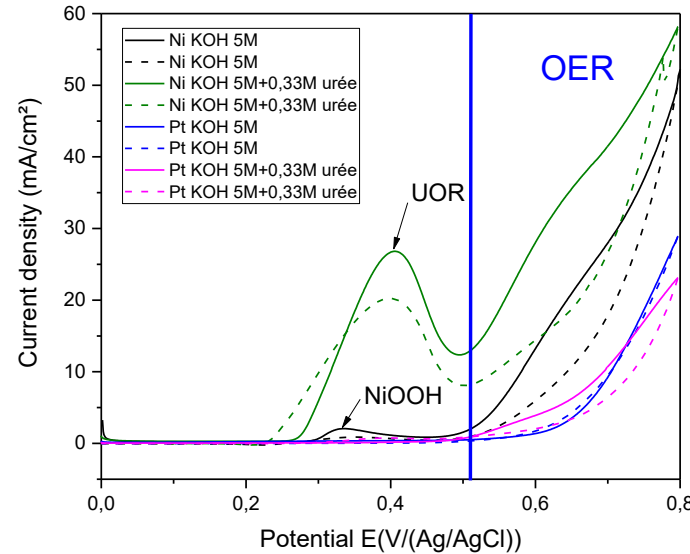
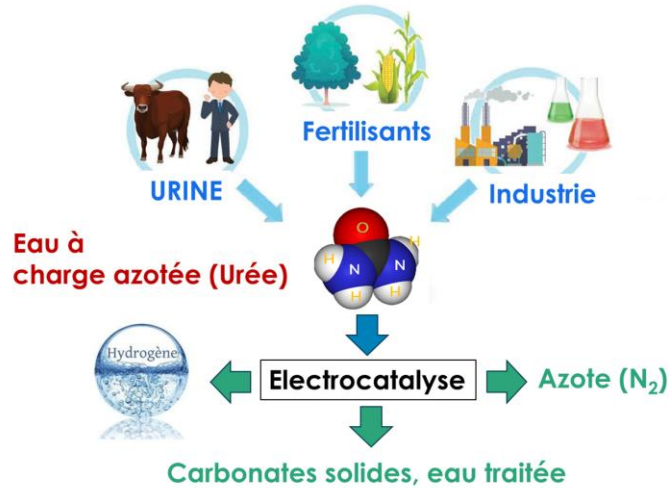
$20\ \mu\text{ NiW} + TT\ 500^\circ\text{C}$
(substrat : acier C55)



$10\ \mu\text{ NiW} + TT\ 500^\circ\text{C}$ (substrat : 42 CrMo4)

Application : textile

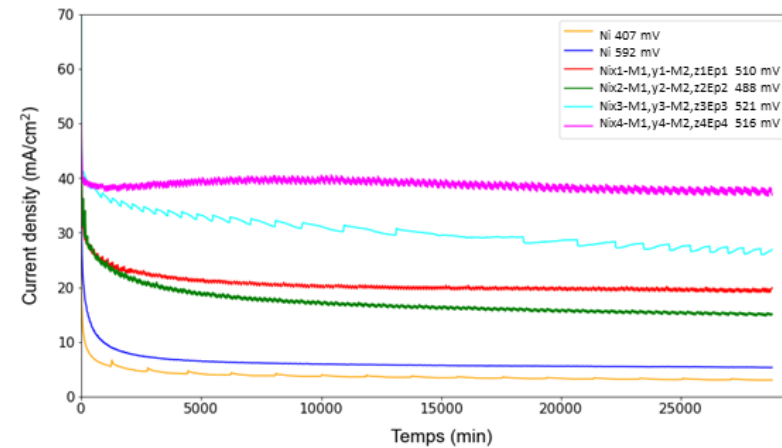
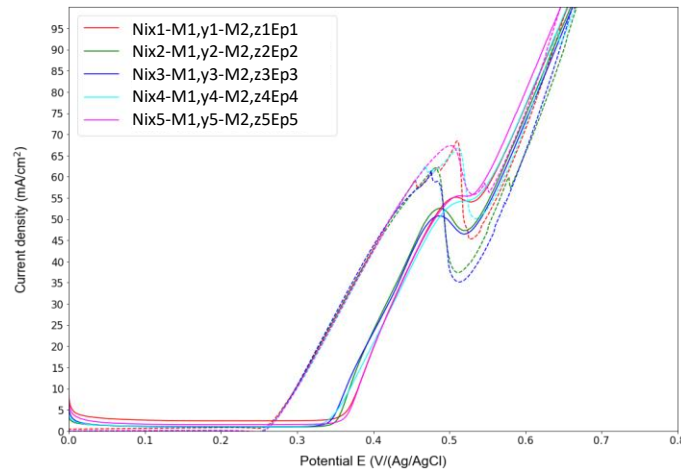
Alliages quaternaires à base Nickel et Tungstène pour applications électrocatalytiques



≠ compositions chimiques

Alliages quaternaires base Ni

- Augmentation de la densité de courant de l'UOR (Urea Oxidation Reaction) ($\times 2/Ni$)
- Faible surtension d'activation
- Stabilité de l'activité catalytique au cours du temps ($/Ni$)
- Excellente Résistance à la corrosion



1 1,0 H Hydrogène	Numéro atomique → 1 1,0 ← Masse atomique Nom → H ← Symbole atomique																2 4,0 He Hélium
3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon
11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon
19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 51,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 63,5 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Galium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,5 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton
37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,3 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99,0 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon
55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum		72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon
87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium		104 267 Rf Rutherfordium	105 268 Db Dubnium	106 271 Sg Seaborgium	107 272 Bh Bohrium	108 270 Hs Hassium	109 276 Mt Meitnerium	110 281 Ds Darmstadtium	111 280 Rg Roentgenium	112 285 Cn Copernicium	113 284 Uut Ununtrium	114 289 Uuq Ununquadium	115 288 Uup Ununpentium	116 293 Uuh Ununhexium	117 294 Uus Ununseptium	118 294 Uuo Ununoctium

Composants

Sels métalliques

Agent réducteur

Agent complexant

Stabilisant

Régulateur de pH

Possibilité d'alliages ternaires et/ou quaternaires.

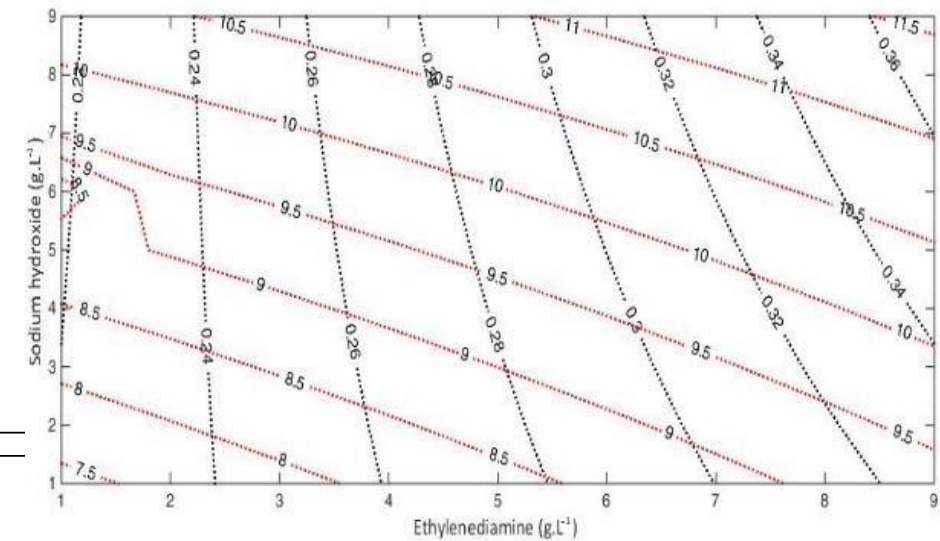
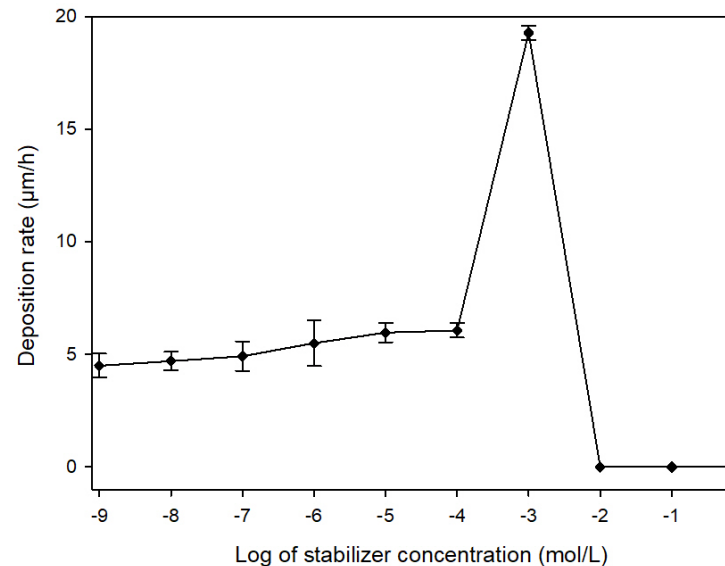
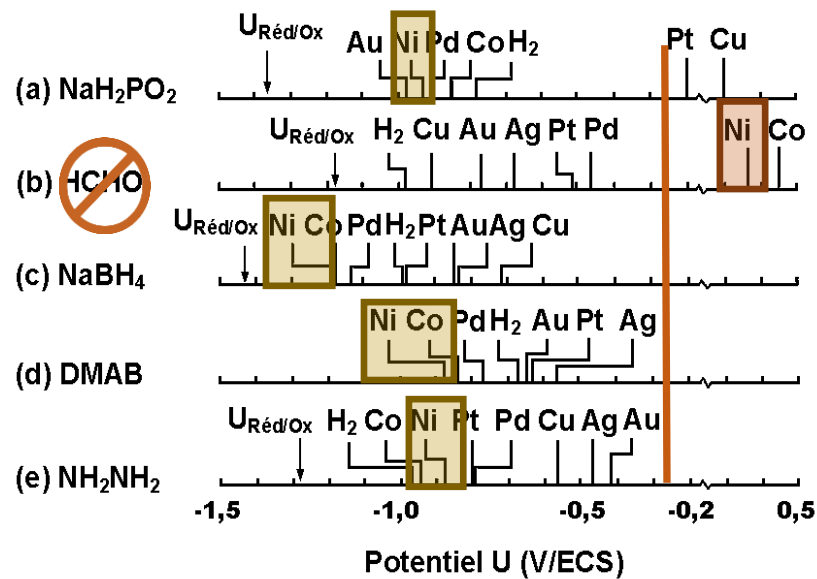
- Mêmes principes et concepts que pour le nickel électrolytique
- Complexité de mise en œuvre (complexation, adaptation des concentrations, ...)

Agent stabilisant, agent réducteur ET éléments d'alliages co-déposés

Nickelage chimique : mise au point des bains

Plusieurs étapes nécessaires

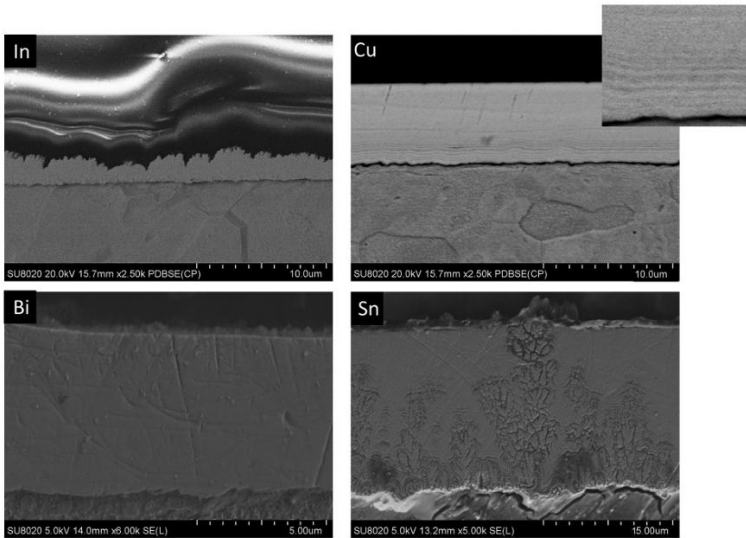
- Sélections d'un agent réducteur approprié (utilisation des potentiels rédox, surtensions, ou voltamétrie cyclique)
- Sélection d'un stabilisant adapté et d'une gamme de concentration (volcano plots, tests)
- Ajustement des concentrations de tous les réactifs (optimisation en fonction de la vitesse de dépôt ou des propriétés)
- Si nécessaire, optimisation du traitement thermique (durée, température)



Nickelage chimique : effet des stabilisants

Modification des stabilisants:

- ✓ **Soutenabilité (élimination Pb, Tl)**
- ✓ **Adaptation des propriétés**
- Microstructure et résistance à la corrosion modifiées par l'incorporation des stabilisants
- Effet sur les propriétés mécaniques et tribologiques



	NiB-Pb	NiB	NiB-Bi	NiB-Sn	Hard chrome
	6 wt.% B 0.1 Wt.% Pb	8 wt.% B		5 wt.% B ~1 wt. Sn	
Cross section hardness hk50	847	800	839	842	750-1000
Roughness Ra (μm)	0.32	0.22	0.26	0.62	0.3-0.5
Critical load for first damage Lc (N)	25	23	16	30	?
Plating rate (μm/h)	16.2	10	15	18.3	
Corroded surface %	21.1	3.9	32.6	17.6	?

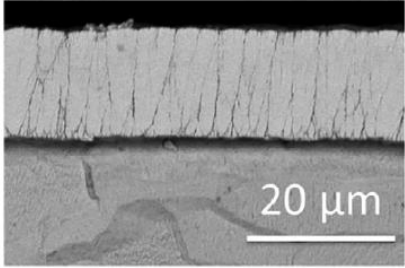
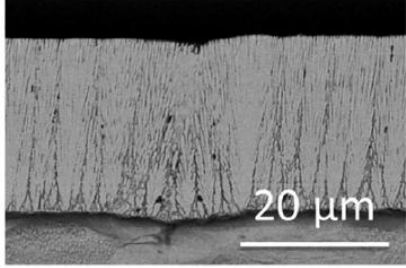
Nickelage chimique : ultrasons et surfactants

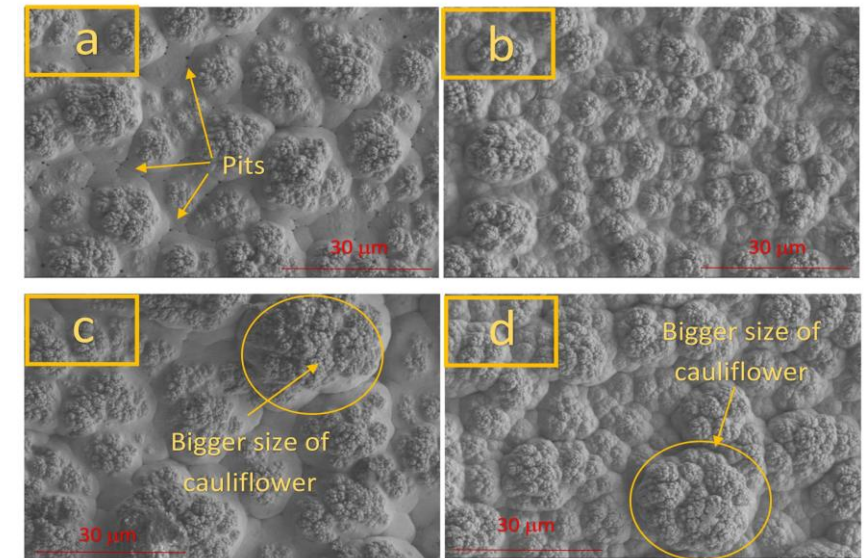
Effets des ultrasons sur les dépôts chimiques:

- Augmentation de la vitesse de dépôt et de la dureté
- Amélioration de la résistance à l'usure et de l'adhérence
- Diminution de la porosité
- Affinement de la microstructure
- **Diminution de la stabilité du bain**

Effets des surfactants sur les dépôts chimiques:

- Augmentation de la vitesse de dépôt
- Diminution de la rugosité
- Élimination des 'piqûres' liées au dégagement d'hydrogène donc meilleure adhérence et résistance à la corrosion.

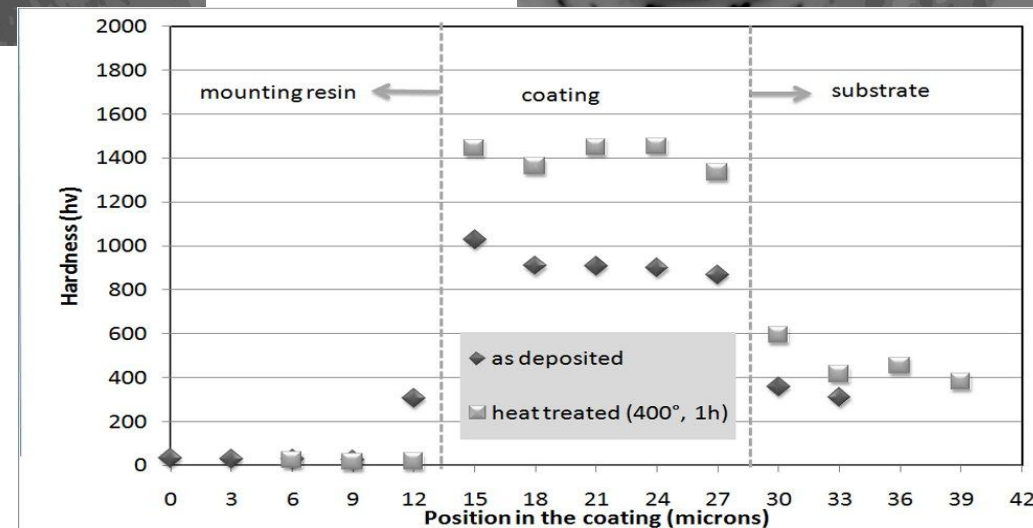
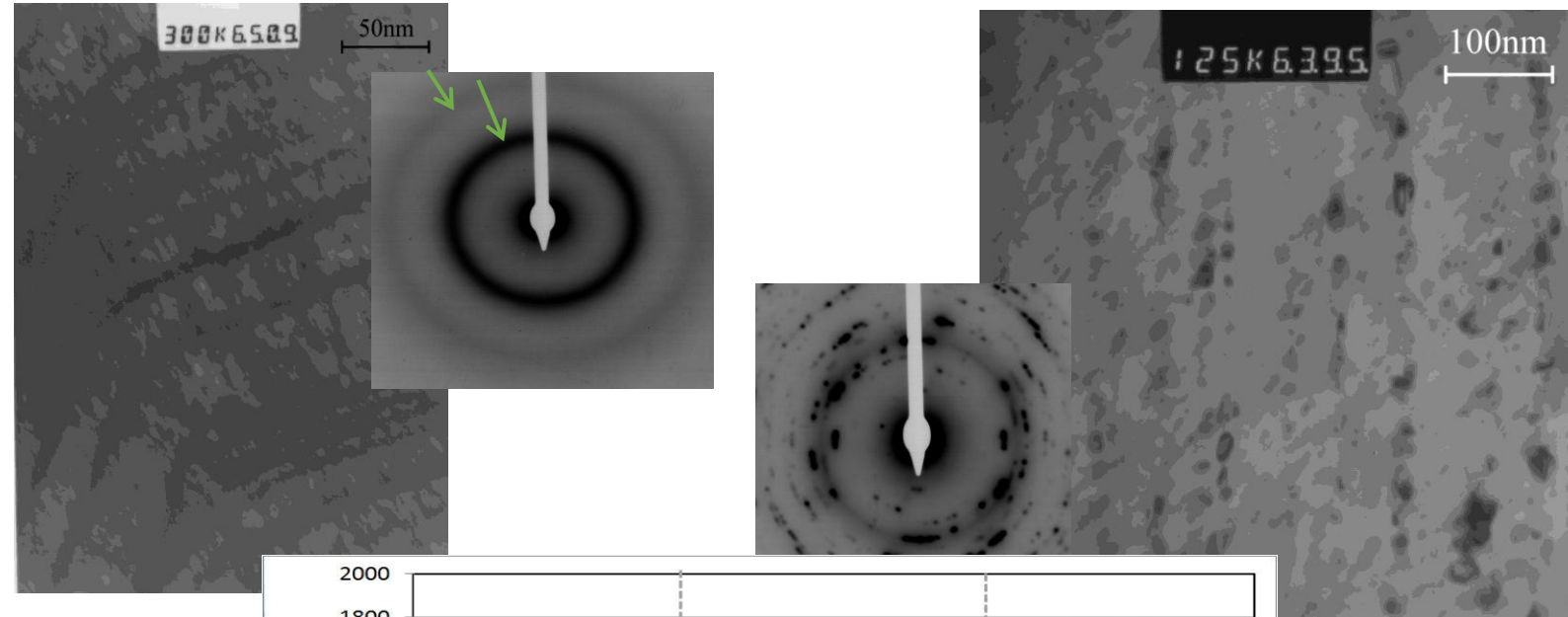
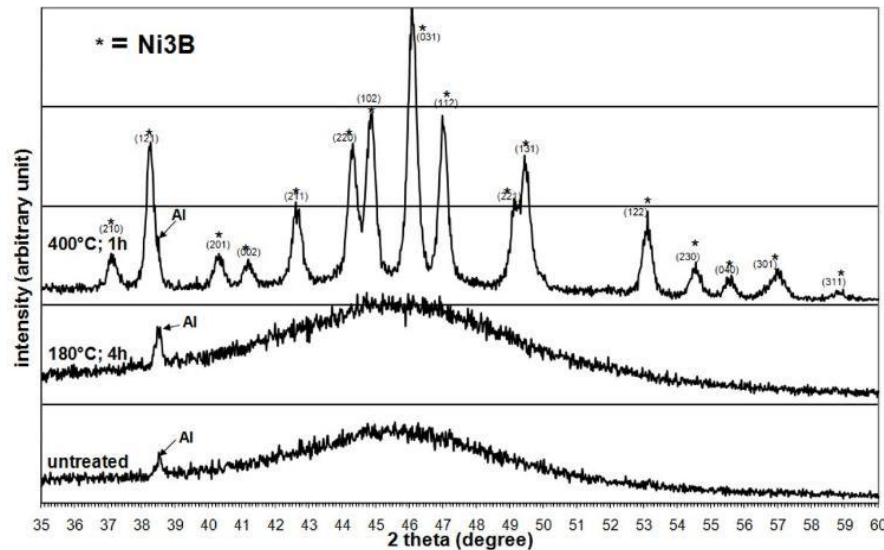
	Mechanical agitation	Ultrasound assistance
85°C	a 	b 



Nickelage chimique : traitement thermique

Effet principal: évolution de la structure

- Dépôts Ni-B généralement amorphes ou 'quasi-amorphes'
- Crystallisation contrôlée lors d'un traitement thermique: formation d'une structure nanocristalline mono ou polyphasée
- Amélioration de la dureté



Tant en nickel électrolytique qu'en nickel chimique

- Procédés matures (TRL légèrement supérieur en électrolytique)
- Nombreuses possibilités d'adaptation des propriétés
- Il reste des voies à explorer pour l'amélioration des performances
- Technologies similaires au chromage dur, peu d'adaptations des installations.

Merci pour votre attention