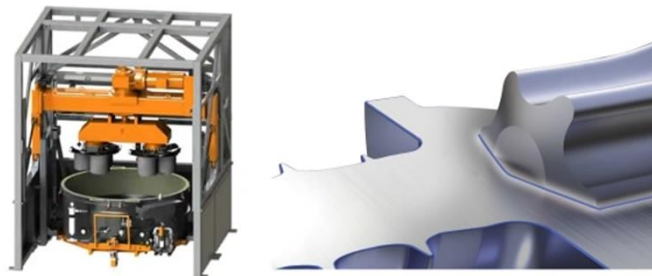


Dossier de veille

Revêtements et Traitements de Surfaces – Matériaux

Janvier 2023

Innovations récentes en revêtements et traitements de surfaces
Synthèse 2022



Cetim / Gister Innovation

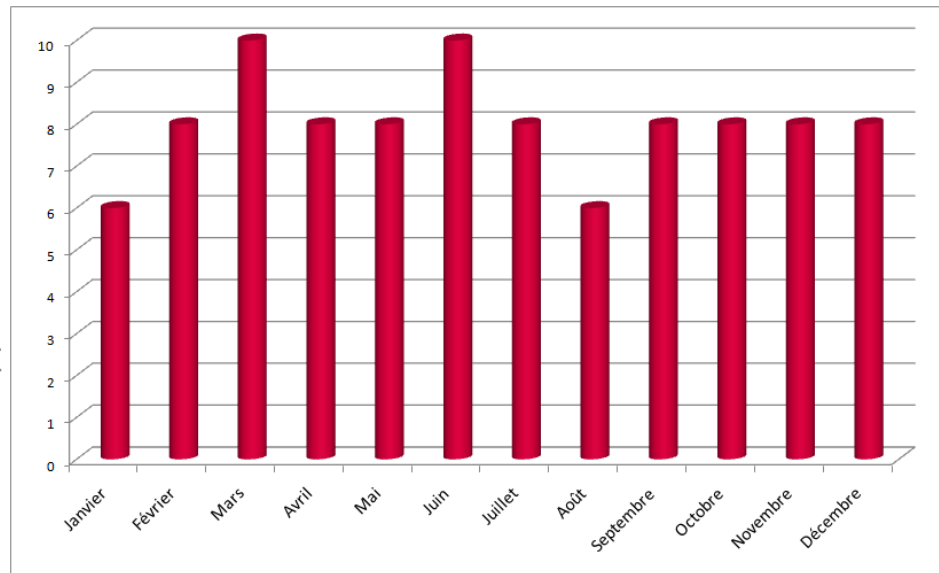


Éléments clés - Tendances

En quelques mots

Sources d'information / Fréquence des recherches

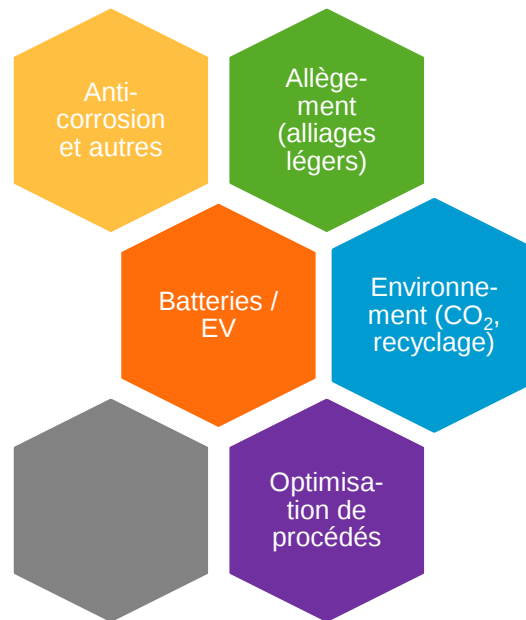
- ▶ Suivi janvier - décembre 2022
- ▶ ~ 100 articles / publications
- ▶ Recherche Internet
 - ▶ Sites spécialisés RTS
 - ▶ Sites spécialisés matériaux
 - ▶ Sites spécialisés environnement
 - ▶ Sites spécialisés mobilité
 - ▶ Cabinets d'études de marché
 - ▶ Sites d'entreprises



Tendances

Thèmes des publications

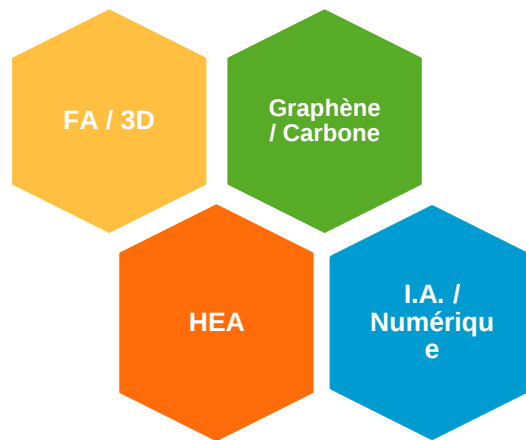
- ▶ Du point de vue des fonctions l'anticorrosion reste la problématique majeure suivie de la biocompatibilité et des propriétés anti-microbiennes
- ▶ Les alliages légers (aluminium notamment) sont très présents du fait de la recherche d'allègement
- ▶ On relève de nombreux travaux sur les batteries
- ▶ L'environnement devient une problématique globale majeure
- ▶ Recherche d'optimisation des procédés



Tendances

Tendances en progression / Nouvelles Tendances

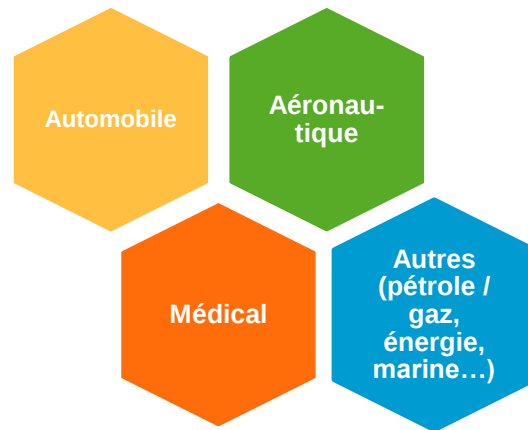
- ▶ FA / 3D
- ▶ Graphène/Carbone
- ▶ HEA
- ▶ I.A. / Numérique



Tendances

Domaines d'application

- ▶ Automobile
- ▶ Aéronautique
- ▶ Médical (biocompatibilité / bioactivité / revêtements anti-microbiens)
- ▶ Étude ChemQuest Group



Trends and drivers for functional coatings

- Fire-retardant coatings that protect electric vehicle batteries.
- A new generation of heating inks for more energy-efficient seat heating systems.
- Coatings that maximise near-infrared reflectivity to improve a vehicle's detectability by the radar/lidar sensors of autonomous vehicles.
- Easy-to-clean coating technology that allows dirt and water to be quickly and easily washed off sensor lenses and improve driving safety.
- Coatings for indoor air purification are needed to reduce pollutants present in indoor air. The coatings should not only emit chemicals, but they should also make a positive contribution to indoor air quality.
- Easy-to-clean and even antimicrobial coatings are also a focus area to improve hygiene and reduce the risk of disease transmission. Smog/exterior pollution can also be reduced through the use of photocatalytic exterior coatings.

Publications

Allègement

Nouveau procédé PEO pour alliages légers

- ▶ Guardian PEO
- ▶ Procédé Cirrus Materials Science (Auckland, New Zealand)
- ▶ Procédé basse tension et durable
 - ▶ Coûts énergétiques réduits
 - ▶ Chimie de bain non toxique
- ▶ Bonne épaisseur, excellente adhérence, bonne résistance à la corrosion
- ▶ La fonctionnalité du revêtement peut être ajustée en fonction des additifs utilisés

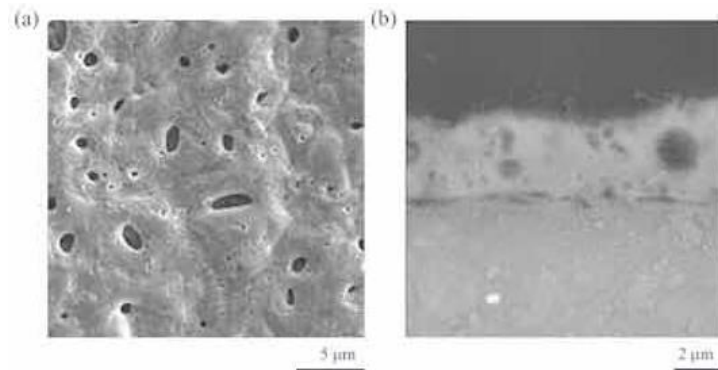


Figure 3: Surface (a) and cross-section (b) images of Guardian PEO coatings on AZ80 Mg alloys showing reduced porosity and no observable micro-cracking.

Étude de marché Stratview Research

- ▶ Le marché des traitements anticorrosion devrait atteindre 41,25 milliards de dollars US d'ici 2028 soit un taux de croissance annuel moyen de 4,86 % sur la période 2022-2028
 - ▶ **Matériaux acryliques** : plus de 41 % du marché en 2021 (polyuréthane majoritaire : durabilité, temps de durcissement court)
 - ▶ **Bases solvants** (45 % du marché en 2021) : ralentissement (réglementations environnementales) ⇒ augmentation de l'utilisation des revêtements base aqueuse
 - ▶ **Industries du pétrole et du gaz** : plus de 35 % du marché en 2021
 - ▶ **Région Asie-Pacifique** : plus de 35 % des parts de marché en 2021 (principalement du fait du développement des acteurs en Chine)

Market Growth**4.86%**

(2022-2028)

Dominant Product Type

Acrylic material

Dominant end-user type

Oil & gas

Dominant Application Type

Solvent-based

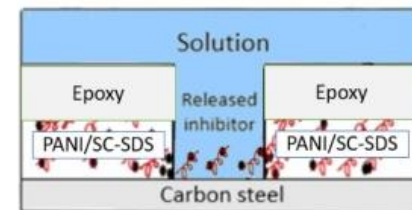
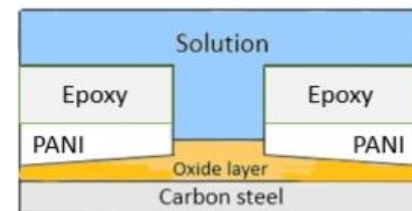
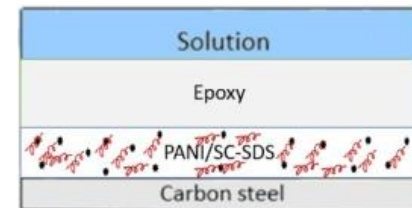
Market Size**US\$41.25Bn**

(in 2028)

Anticorrosion

Protection anticorrosion « intelligente » des aciers au carbone en environnement marin

- ▶ Université McGill (Quebec)
- ▶ Revêtement anticorrosion **intelligent PANI/époxy**
 - ▶ Couche interne de polyaniline (PANI)
 - ▶ Couche externe
 - ▶ La couche PANI incorpore du caprylate de sodium (SC) et du dodécylsulfonate de sodium (SDS)
- ▶ Mécanisme de protection « intelligente » dû à la libération du dopant (SC-SDS) à l'endroit endommagé
- ▶ Récupération quasi complète des propriétés anticorrosives après rayure



Batteries / EV

Étude de marché Markets and Markets

- ▶ Le marché du revêtement des batteries devrait passer de 329 millions USD en 2022 à 658 millions USD d'ici 2027 soit un TCAC de 14,9 %
 - ▶ Croissance stimulée par la production élevée de véhicules électriques, Full Hybrid et PHEV (Plug-in Hybrid) et la demande croissante d'appareils intelligents et d'appareils électroniques grand public
 - ▶ Composants : le segment du revêtement d'électrodes devrait connaître le taux de croissance le plus élevé (batteries lithium-ion)
 - ▶ Matériaux : le **PVDF (fluorure de polyvinylidène)** devrait connaître le taux de croissance le plus élevé
 - ▶ Les batteries au **graphène** devrait connaître la croissance la plus rapide du marché
 - ▶ L'Asie-Pacifique devrait connaître le taux de croissance annuel le plus élevé

Batteries / EV

Des batteries Li-ion à l'état solide sans revêtement

► Équipes du MIT et du Brookhaven National Laboratory

- Les revêtements spéciaux pour améliorer la liaison entre les couches (électrolyte solide et électrodes) entraînent des coûts supplémentaires
- Résultats équivalents ou supérieurs à la durabilité des surfaces revêtues
- Élimination du dioxyde de carbone présent lors de l'étape de frittage dans l'oxygène
- Recherche soutenue par le U.S. Army Research Office par le biais de l'Institute for Soldier Nanotechnologies
- Toyota s'intéresse au procédé



Environnement

BMW mise sur les revêtements à base de biomasse de BASF

- ▶ Objectif : réduire les émissions de CO₂ de plus de 15 000 tonnes d'ici 2030
 - ▶ Revêtement **CathoGuard 800 ReSource e-coat** de **BASF Coatings**
 - ▶ Usines de Leipzig en Allemagne et de Rosslyn en Afrique du Sud
 - ▶ Vernis iGloss mat ReSource
 - ▶ Dans toute l'Europe.
 - ▶ Remplacement des précurseurs à base de pétrole par des matières premières renouvelables issues de déchets organiques dès les premières étapes de production des peintures



The matt clearcoat of the new BMW i4 M50 in Frozen Portimao Blue was produced without fossil raw materials and is based on organic waste. (Photo: BMW Group)

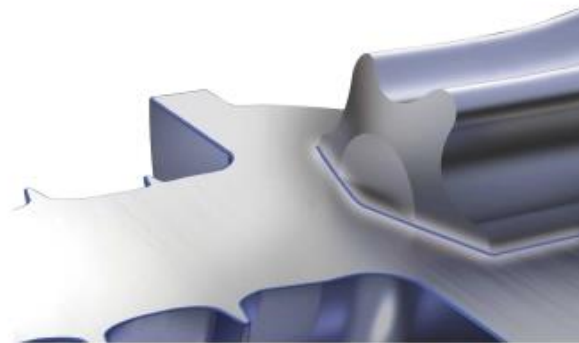


The e-coat at the BMW Leipzig plant is based on biomass and contributes to the reduction of CO₂ emissions. (Photo: BMW Group)

Environnement

Nouveau procédé de zinc lamellaire pour petites pièces de fixation

- ▶ Réduction des émissions de CO₂ de 30%
 - ▶ Projet EJOT, WMV, Dörken
 - ▶ **Procédé PULZ®** (planetary circulation coating centrifuge)
 - ▶ Performances améliorées (résistance aux influences climatiques extrêmes)
 - ▶ Brevet en cours d'homologation
 - ▶ Revêtement de très petites pièces pouvant présenter un corps creux



Environnement

Limitation des PFOS en TS

► Solutions alternatives Outre-Rhin

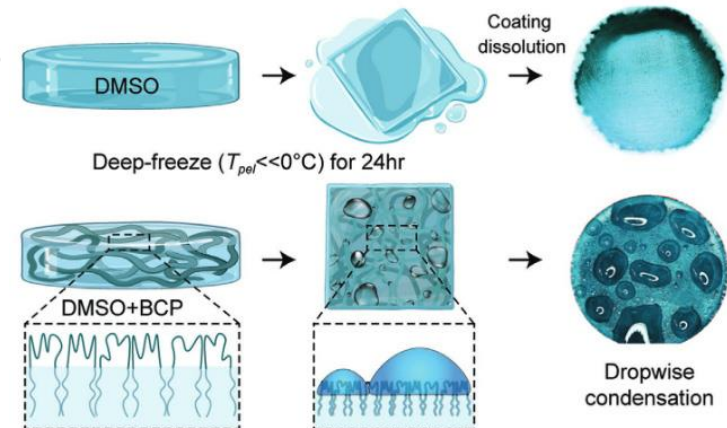
- Agence fédérale de l'environnement allemande « Umwelt bundesamt »
- Rapport de 230 pages sur les meilleures techniques disponibles pour la substitution des PFOS dans le domaine des traitements de surface des métaux et des plastiques
- Caractérisation de l'industrie du TS Outre-Rhin
- Utilisation de ces substances et émissions par type d'application (chrome décoratif...)
- Nouveaux procédés sans fluor
- Accessible gratuitement en anglais

New processes for fluorine-free chromium plating and plastic etching	121
6.1 PFOS substitution by using other mist suppressants	121
6.1.1 Other mist suppressants in functional chromium plating	121
6.1.2 Other mist suppressants in decorative chromium plating	121
6.1.3 Other mist suppressants in plastic etching	122
6.2 PFOS substitution through the use of modified wet chemical processes	122
6.2.1 Decorative chromium plating - PFOS substitution by replacing chromium VI with chromium III processes	122
6.2.1.1 Decorative chromium-III based chromium plating in plastic electroplating	123
6.2.1.2 Decorative chromium plating with sulfate-based chromium(III)	124
6.2.1.3 Decorative chromium plating with chromium (III) on chloride basis	124
6.2.1.4 Limits of chromium(III) processes for decorative chromium plating	124
6.2.1.5 Problems with the treatment of wastewater from chromium(III) electrolytes	125
6.2.2 Functional chromium plating – wet chemical PFOS substitution	128
6.2.2.1 PFOS substitution by replacing chromium VI with chromium III processes	128
6.2.2.2 PFOS substitution by replacing chromium layers with nickel-combination layers	129
6.2.2.3 Functional chromium plating from ionic liquids	130
6.2.3 Plastic etching - PFOS substitution by using other oxidising agents	131
6.2.3.1 Plastic etching with potassium permanganate and phosphoric acid	131
6.2.3.2 Plastic etching with manganese (III) base	132
6.2.3.3 ABS plastic activation by microporous foaming	133
6.2.4 Functional chromium plating in a closed reactor at negative pressure	133
6.3 Substitution of PFOS by using technological alternatives to wet chemical chromium plating	135
6.3.1 High-speed flame spraying (HVOF process)	135
6.3.2 Physical vapor deposition (PVD)	138
6.3.3 Plasma Nitriding	139
6.3.4 Laser Metal Deposition (LMD)	141
6.3.5 Extreme high-speed laser metal deposition (LMD)	141
6.3.6 Sulfonation of plastics with sulphur trioxide in the gas phase	142
6.3.7 Plasma etching as an alternative etching process for the pretreatment of ABS plastics	143

Environnement

Revêtements anti-givre non polluants

- ▶ Département Ingénierie Mécanique et Industrielle de l'UIC (University of Illinois Chicago)
- ▶ Brevet : US 2021/0395588 A1
- ▶ Publication dans la revue Advanced Materials, Avril 2022 « *A family of frost-resistant and icephobic coatings* »
- ▶ DMSO-Gels (Dimethyl sulfoxide)
- ▶ Efficacité 45 à 80 supérieure aux hydrogels
- ▶ Application visée : aéronautique



Biocompatibilité / Bioactivité

Revêtements bio-actifs pour prothèses médicales

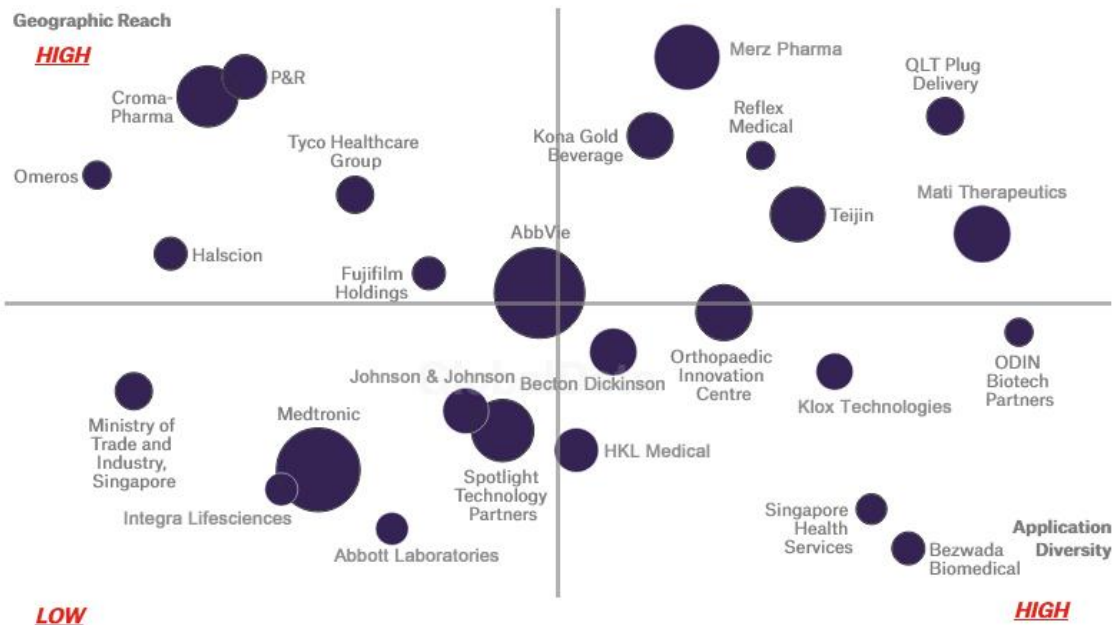
► Principaux innovateurs

- Étude GlobalData sur plus de 500 000 brevets 2010-2021
- Plus de 150 domaines d'innovation façonneront l'industrie des dispositifs médicaux
- Domaines en accélération (courbe en S)
 - Les revêtements de prothèse bioactifs

	Emerging	Acceleration	Maturing
1	Biopsy tract ablation device	Cardiovascular implant materials	Capillary blood collection devices
2	Interactive nutrition monitoring and management	Sonophoresis	Microfluidic sampling devices
3	Patch type monitors	Cardiothoracic surgery instruments	Bioresorbable stent coating
4	Neurostimulation therapy	Tissue reconstruction implants	Microneedle-based drug delivery
5	Handheld Ultrasound Systems	Surgical Biopsy Tracking and Markers	Cardiovascular prostheses manufacturing
6	Smart physiotherapy devices	Prosthetic cardiac valves	Ultrasonic stimulation devices
7	Ultrasonic atomizers	Inhalation devices	Cryogenic tissue treatment
8	Real-time IR thermographic imaging	Precision radiotherapy	Cardiac defibrillators
9	Medical image analysis automation	Therapy compliance monitoring systems	
10	Robotic suction and irrigation	Cardiovascular implant fixation devices	
11	Ventilator flow controllers	Cardiovascular implant delivery catheters	
12	Orthodontic imaging system	Electric atomisers	
13	Programmable ablation devices	Flow cytometry instruments	
14	Surgical system safety arrangements	Oculography instruments	
15		Customized prostheses 3D Printing	
16		Syringe pump controls	
17		Intermittent pneumatic compression (IPC) devices	
18		Genetic variance analysis	
19		Nebulizers and atomisers	
20		Vital Signs Measuring Devices	
21		Endoscopic biopsy	
22		Iontophoresis	
23		Bio-active prosthesis coating	
24		Endoscopic imaging	
25		Optical stimulation sleeping aids	
26		Programmed medical infusion system	
27		Fluorescence imaging	
28		ML-guided microscopy	
29		Pressure infusion devices	
30		Anesthesia delivery system	

[Lien article](#)

Key players in bio-active prosthesis coating – a disruptive innovation in the medical devices industry



- Bubble size = patent volumes between 2010 and 2021

- 'Application diversity' and 'geographic reach' scores are normalised and ranked on a scale between 0 and 1

Source: GlobalData Patent Analytics

Diversité des applications : mesure le nombre d'applications différentes identifiées pour chaque brevet pertinent et répartit les entreprises en innovateurs « de niche » ou « diversifiés »

Portée géographique : fait référence au nombre de pays différents dans lesquels chaque brevet pertinent est enregistré et reflète l'étendue de l'application géographique envisagée, allant de « mondiale » à « locale »

Fabrication Additive / Impression 3D

Développement de machines FA / 3D

► PostPro3D de Protolabs

- Partenariat Protolabs, AMT (Additive Manufacturing Technologies)
- Procédé « Vapor Smoothing »
- Pièces en PA-12 et TPU-01 + Autres matériaux à l'étude
- Réduction du temps consacré au post-traitement
- Finition de surface similaire au moulage par injection classique : surfaces lisses
- Amélioration de l'allongement à la rupture, de l'étanchéité et de la résistance à l'impact
- Pièces allant jusqu'à 500 mm x 300 mm x 300 mm

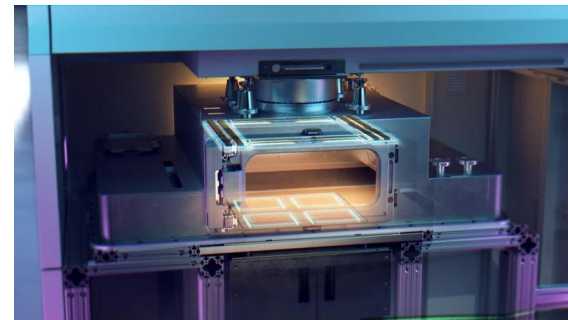


Fabrication Additive / Impression 3D

Développement de machines FA / 3D

► EOS INTEGRA P 450

- Objectif : développement de nouveaux matériaux polymères pour la fabrication additive
- Traitement jusqu'à 300°C
 - Nouveaux matériaux (composites : nylons chargés de fibres de verre et de carbone)
 - Nouvelles applications : aéronautique, automobile, médecine (exigences élevées en termes de propriétés mécaniques et de résistance thermique/chimique)
- Système de chauffage à quartz à 8 zones indépendantes
- Architecture logicielle ouverte : accès à tous les paramètres de traitement de la machine
 - Optimiser les matériaux existants
 - Développer de nouveaux matériaux



8-zone quartz heating system

Fabrication Additive / Impression 3D

De la 3D à la 4D

► PINT

- LEM3 (Laboratoire d'Études des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, Unité Mixte de Recherche CNRS – Université de Lorraine – Arts et Métiers)
- Procédé Laser Powder Bed Fusion (LBPF)
- Alliages de titane biomimétique à mémoire de forme pour implants osseux
 - Éléments bio-inertes
 - Élasticité (par opposition aux implants traditionnels)
- Nitinol (Ni-Ti à mémoire de forme)

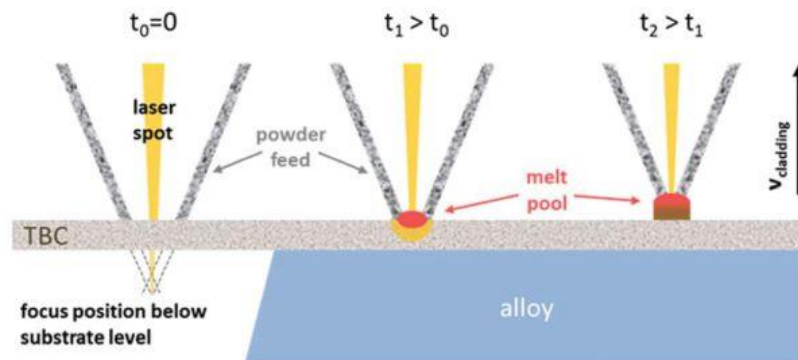
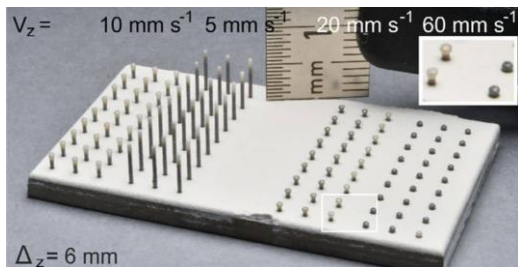


Fabrication Additive / Impression 3D

Réparation de TBC

► FZJ (Forschungszentrum Jülich)

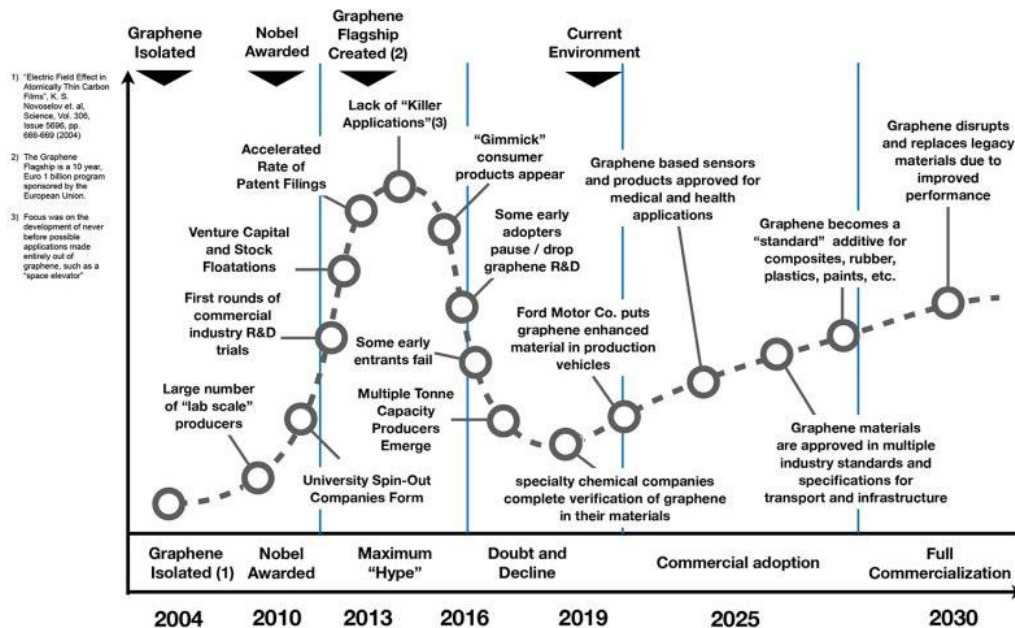
- Revêtements micro-colonnaires de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium
- Procédé de laser cladding : Clad2Z
- Test sur Inconel 738 (superalliage base nickel)
- Suppression de la formation de fissures dues aux contraintes thermomécaniques
- Réparation des dommages localisés de barrières thermiques



Graphène / Carbone

Cycle Hype du graphène

► Graphene Council



Note:

The evolution of a "hype cycle" is not uniform and is a gradual process where stages often overlap.

The dates indicated are based on our observations of the global graphene research and production environment.

Some geographic markets and industry sectors move faster than others and are therefore at different stages accordingly.

Source: The Graphene Council

Graphène / Carbone

Revêtements au graphène pour rotors d'hélicoptères

► Nova Graphene (Canada)

- Contrats dans le cadre du programme IDEaS (Innovation for Defense Excellence and Security) du ministère de la Défense nationale du Canada
 - Développement de revêtements de protection pour l'ensemble de la pale du rotor
 - Développement d'un revêtement de protection du bord d'attaque
- Protection contre l'érosion et l'usure (exposition au sable, à la glace et à l'eau)
- Limiter la maintenance des revêtements polymères et des bandes de protection (protection contre les expositions accidentelles)
- Augmenter la durabilité des revêtements afin de limiter les défaillances qui entraînent une augmentation des vibrations du rotor (impact sur la sécurité du vol)



Nova Graphene™
We Make It Better

PRESS RELEASE

**NOVA
GRAPHENE
AWARDED TWO
DEFENSE
CONTRACTS TO
DEVELOP
CORROSION-
RESISTANT
MATERIALS FOR
HELICOPTER
ROTORS**

Alliages à Haute Entropie

Avantages / Inconvénients de différentes techniques de dépôt d'alliages HEA

► Étude bibliographique Russie / Allemagne Autriche / Norvège

- IME Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University
- Tableaux de synthèse techniques de dépôt pour différents systèmes dépôts/substrats
- La pulvérisation magnétron est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour le dépôt de films minces HEA
- Un dopage azote bien maîtrisé augmente les propriétés des revêtements : propriétés mécaniques, résistance à la corrosion, stabilité thermique

Coatings	Substrates	Phases	Thickness	Hardness
(CrNbSiTaZr)C	WC	Amorphous	1.2 – 2.1 μm	6.53–20.12 GPa
Al _{0.3} CoCrFeNi	Si wafer	FCC	4.0 μm	11.09 GPa
TiTaHfNbZr	Ti-6Al-4V	Amorphous	0.8 μm	12.51 GPa
CrNbSiTiZr	Stainless steel	Amorphous	1.0 μm	12.4 GPa
AlFeCrNiMo	Stainless steel	BCC	1.5 μm	-
AlCrMoSiTi	Si wafer and SiO ₂ -Si	Amorphous	1.0 μm	10–16 GPa
(TiAlCrSiV) _x N _y	Mild steel	Amorphous + FCC	$\approx 1.7 \mu\text{m}$	-
(TiZrNbHfTa)N	C45 steel	FCC	2.0 μm	≈ 33 GPa
(TiZrNbHfTa)N	M2 steel	FCC	2.0 μm	≈ 28 GPa
(AlCrNbSiTiV)N	Si wafer	Amorphous + FCC	$\approx 1.0 \mu\text{m}$	≈ 41 GPa
(HfNbTiVZr)N	Si wafer, α -SiO ₂ , α -Al ₂ O ₃	FCC	$\approx 1.2 \mu\text{m}$	≈ 7.6 –18.8 GPa
(AlCrMnMoNiZr) _{Nx}	Si wafer	FCC	1.5 μm	≈ 11.9 GPa
(TaNbSiZrCr)C	WC and Si	FCC	0.7–1.9 μm	34.1 GPa
AlCrMoNbZr	N36 Zr alloy	Amorphous + BCC	3.0 μm	11.8 GPa
(CrNbTiAlV) _{Nx}	AISI 440 C steel	FCC	0.67 μm	49.95 GPa
(CrTaTiVZr)N	Si wafer Si and	FCC	1.0 μm	34.3 GPa
(AlCrTaTiZr)N	cemented carbide substrate	FCC	1.3 & 1.0 μm	36.9 GPa
AlCrSiTiMoO	Si	Amorphous	3.3–3.8 μm	8.9 GPa

HEA / I.A.

Appui indispensable de l'Intelligence Artificielle

- ▶ Optimisation de la composition d'alliages réfractaires à haute entropie pour applications à haute température ([Lien article](#))

- ▶ Optimisation des limites d'élasticité
- ▶ Machine Learning

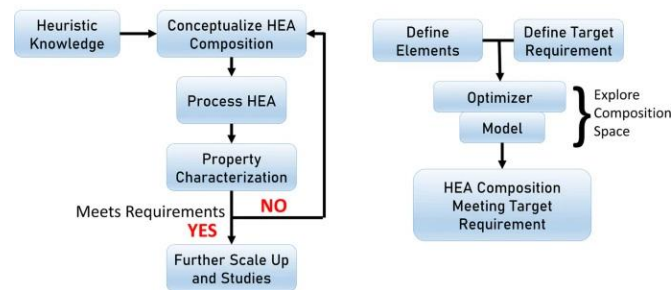
- ▶ L'I.A. comme aide à la compréhension des dépôts d'alliages à haute entropie ([Lien article](#))

- ▶ Techniques majeures de déposition : HiPIMS et DCMS
(High Power Impulse Magnetron Sputtering) (Direct Current Magnetron Sputtering)

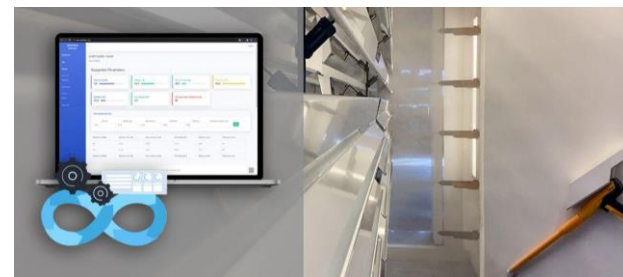
- ▶ Microstructure plus dense avec le HiPIMS (anticorrosion)

- ▶ La métallurgie traditionnelle ne peut pas répondre aux exigences de résultats rapides (compréhension approfondie de cette classe de matériaux + multiplication des combinaisons possibles)

- ▶ Mise en œuvre de méthodes de simulation et de l'I.A. indispensables



I.A. / Digitalisation

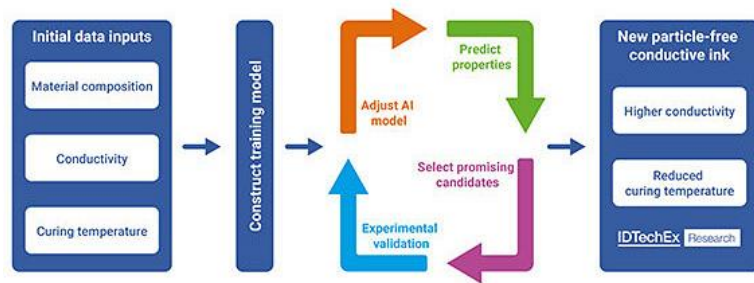


Une réalité de plus en plus présente dans les entreprises *Image coatingAI*

- ▶ Digital Lifecycle Plating chez Jentner ([Lien article](#))
 - ▶ Ateliers de galvanisation du site de Pforzheim
 - ▶ Dossier de production numérique interentreprises collaboratif avec le client
 - ▶ Jumeau numérique pour le suivi de qualité des pièces, des paramètres process/produits, des conditions de stockage et de transport...
- ▶ Contrôle de process pour lignes de revêtements poudre par I.A. ([Lien article](#))
 - ▶ Coopération Coatmaster AG et coatingAI AG (Suisse)
 - ▶ Contrôle en boucle fermée : données de mesure optique des épaisseurs (Advanced Thermal Optics) Coatmaster + vision numérique et apprentissage automatique CoatingAI
 - ▶ Assurer la stabilité du processus + réduction de la consommation de matériaux, meilleure homogénéité du revêtement, diminution des besoins en ressources humaines, minimisation de l'empreinte environnementale

I.A. / Digitalisation

- ▶ 750 m² dédiés l'avenir numérique des TS à l'IFAM ([*Lien article*](#))
 - ▶ Développement de chaînes de peinture entièrement automatisées
- ▶ FANUC mise sur l'I.A. ([*Lien article*](#))
 - ▶ FANUC America Corporation (Automotive Component and General Industrial Paint Group)
 - ▶ Surmonter le problème de manque de main-d'œuvre qualifiée
 - ▶ Modélisation/Simulation 3D hors ligne par I.A. (programmation des robots sans arrêt des lignes de production + Apprentissage I.A. pour le guidage des robots sur les trajectoires optimales)
- ▶ Encres conductrices ([*Lien article*](#))
 - ▶ Partenariat Electroniks (encres conductrices), Citrine Informatics (spécialiste I.A.)
 - ▶ Développement d'une nouvelle encre base Ag :
 - ▶ Résistivité ($3,2 \mu\text{ohm cm}^{-1}$)
 - ▶ Température de durcissement (80°C)



Rédacteur

Approbateur

A noter : les entreprises citées dans ce document de veille le sont à titre illustratif (ce n'est en aucun cas un « publireportage » ou un outil de promotion de telle ou telle entreprise ou solution de marché). De la même manière, nous ne cherchons pas l'exhaustivité des informations, mais plutôt à illustrer l'état de l'art et les tendances.

Malgré le soin apporté à la réalisation de cette note, certains liens hypertextes peuvent ne pas fonctionner correctement, notamment en raison de modifications des sites internet ciblés (ex : « page not found ») ou d'options de sécurité de certains viewer de PDF.

Dossier de veille rédigé par Stéphane Dumas (Gister Innovation)

Contact : Hasna Ambarki – sqr@cetim.fr – 09 70 821 680



Osez le futur