

DEPOTS DE ZINCS ALLIES ELECTROLYTIQUES SUR ACIER

Les zincs alliés ont été développés pour répondre aux évolutions des spécifications automobiles pour une meilleure résistance à la corrosion, même sous contrainte thermique dans le compartiment moteur, un contrôle du coefficient de frottement et une meilleure résistance à l'usure.

1. Historique des revêtements de zinc alliés

Les premiers alliages commerciaux sont apparus dans les années 1980 avec les premiers co-dépôts de Fer (0,4 à 0,6% de Fe) ou de Nickel (4 à 8 % de Ni) en milieu alcalin, puis le Zinc-Cobalt (0,5 à 1,5% de Co).

Mais le seul alliage véritable Zinc-Nickel (12 à 15% de Ni) dans sa phase gamma du diagramme binaire Zn-Ni fut d'abord développé en milieu chlorure acide à l'ammonium avant d'être rapidement décliné en milieu alcalin pour plus de stabilité d'alliage fin 1993.

2. Procédés

La protection contre la corrosion de l'acier est d'abord le fait de la différence de potentiel anodique entre le zinc (E_{SCE} = environ -980 mV) et l'acier (E_{SCE} = environ -400 mV). L'acier est ainsi protégé par protection cathodique aussi longtemps que le zinc ne sera pas complètement oxydé.

Un co-dépôt de fer ou de cobalt à 1,5% maximum ne modifie pas ce potentiel et le Zn-Fe et le Zn-Co n'ont pas vocation à résister plus longtemps à la corrosion. Par contre, ils favorisent les passivations au Chrome qui deviennent plus épaisses et plus résistantes.

Le Zn-Ni entre 4 et 8% de Ni offre un comportement intermédiaire puisque c'est un mélange de phase de zinc pur et de phase gamma du Zn-Ni à 12-15% de Ni.

Seul le Zn-Ni 12-15% a un comportement assez voisin du Cadmium avec un potentiel anodique plus proche de celui de l'acier, soit E_{SCE} = environ -700 mV.

La vitesse de corrosion en contact avec l'acier est ainsi réduite, d'autant que le mécanisme de corrosion implique une perte en zinc qui anoblit (retour vers un potentiel moins anodique) le dépôt au fur et à mesure de sa corrosion. Lors de l'attaque de corrosion, le potentiel du Zn-Ni évolue donc doucement et se rapproche de celui du fer.

La sélection du meilleur procédé passe donc par le choix d'une passivation plus épaisse avec les co-dépôts Zn-Fe ou Zn-Co ou le choix d'un alliage intrinsèquement plus protecteur n'exigeant pas de passivations épaisses de type Zn-Ni.

Un autre avantage non négligeable du Zn-Ni 12-15% en milieu alcalin est sa capacité à ne pas fragiliser l'acier dur jusqu'à la classe 12.9 de la boulonnerie par l'hydrogène. C'est une thèse (El Hajjani, UFR de Besançon, 2007) qui a montré que le dépôt de Zn-Ni 12-15% en milieu alcalin s'opère d'abord par le dépôt de quelques nanomètres d'une couche de nickel pur. Ce faible dépôt intermédiaire de Nickel pur servirait à piéger l'hydrogène qui effuse naturellement vers la surface à travers le dépôt microfissuré du Zn-Ni 12-15%.

Un nouveau procédé acide de Zn-Ni 12-15% sans ammonium présente bien des avantages en terme d'aspect et de vitesse de dépôt mais ne peut prétendre aux mêmes fonctions non fragilisantes car la couche intermédiaire n'existe pas.

Tous les zincs alliés cités reçoivent des passivations au Chrome trivalent et respectent ainsi les nouvelles Directives VHU (2000/53) et RoHS (2002/95).

- **Composition des électrolytes :**

- Zinc-fer alcalin:

Composants	Teneurs en g/L
Zinc	6-20
Fer	0,05-0,4
Soude	120

- Zinc-cobalt acide:

Composants	Teneurs en g/L
Zinc	25-40
Cobalt	2-5
Chlorure total	130-180
Chlorure de Potassium	200-250
Acide borique	25

- Zinc-nickel alcalin 4-8%:

Composants	Teneurs en g/L
Zinc	7,5-10
Nickel	1,8-2
Soude	100-120

- Zinc-nickel alcalin 12-15%

Composants	Teneurs en g/L
Zinc	7-12
Nickel	1-2,5
Soude	120

- Zinc-nickel acide 12-15%

Composants	Teneurs en g/L
Zinc	30-40
Nickel	25-35
Chlorure total	150-230
Acide borique	25

3. Marchés et applications

Industrie automobile

Bâtiment

Aéronautique

Constructions mécaniques

Visserie Boulonnerie

4. Références normatives

NF ISO 15276 Dépôts électrolytiques d'alliages de zinc au nickel, cobalt ou fer

AMS 2417 Norme plating zinc nickel alloy

PrEN 4826 Aerospace series Zinc-nickel (12-16% Ni) plating of steels with specified tensile strength $\leq 1\ 450$ MPa, copper, copper alloys and nickel alloys and aluminium alloys for parts and fasteners

ASTM B 841 Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Zinc Nickel Alloy Deposits