

DEPOTS PAR ZINGAGE ELECTROLYTIQUE DES ACIERS

Le zingage électrolytique occupe une position dominante dans le domaine de la galvanoplastie par le tonnage de métal électro-déposé. Depuis le début du 20^{ème} siècle les procédés utilisent des affineurs de grain capables de briller les dépôts. Les dépôts de zinc brillants sont très largement répandus et les électrolytes se sont développés pour donner aux dépôts des propriétés recherchées en termes d'aspect décoratif, de résistance à la corrosion et d'aptitude à la passivation au Chrome.

1. Histoire

Le zingage électrolytique est appliqué pour résister d'abord à la corrosion avant toute considération esthétique ou fonctionnelle. Au début du 20^{ème} siècle, les premiers électrolytes faisaient appel aux composés cyanurés, très efficaces mais redoutables pour l'environnement. Les premiers dépôts très brillants ne sont apparus qu'en 1966 avec l'invention des bains acides au chlorure de zinc et l'incorporation de cétones en agent de brillance. Dans les années 80, les bains alcalins au zincate ont progressivement remplacé les vieux bains cyanurés et dominé le marché par leurs excellentes aptitudes à l'anticorrosion. L'accélération de l'abandon des procédés cyanurés correspond aussi à l'imposition des Directives Européennes, qui a banni le chrome hexavalent dans les passivations du zinc (Directive 2000/53 relative aux véhicules hors d'usage ou VHU). Le dépôt de zinc alcalin sans cyanure contient peu de brillanteurs organiques et sa structure colonnaire permet une passivation épaisse plus protectrice.

2. Procédés

La protection contre la corrosion de l'acier est d'abord le fait de la différence de potentiel anodique entre le zinc ($E_{SCE} = \text{environ } -980 \text{ mV}$) et l'acier ($E_{SCE} = \text{environ } -400 \text{ mV}$). L'acier est ainsi protégé par protection cathodique aussi longtemps que le zinc ne sera pas complètement oxydé. La capacité du dépôt à réduire la vitesse de corrosion se résume simplement à 4 variables :

- L'épaisseur du dépôt communément située à 10 μm aujourd'hui
- Sa capacité à recevoir des couches de conversion protectrices d'épaisseurs de l'ordre de 200 à 400 nm dans le cas des conversions au chrome trivalent
- La diminution de la différence de potentiel avec l'acier par l'utilisation d'alliages plus nobles tel que le Zn-Ni à 12-15% en nickel
- Le dépôt d'une finition renforcée de type organo-minérale utilisant de la silice, des lubrifiants et des inhibiteurs sur une épaisseur de 1 μm

Les électrolytes de zingage se répartissent en deux types : alcalins ou acides

1. Bains alcalins:

- **Cyanurés** : ils contiennent du zinc, du cyanure de sodium et de la soude. Le zinc est soluble sous forme $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mais aussi sous forme zincate $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$. L'entretien des bains consiste au contrôle régulier de la teneur en Zn, en NaOH et en NaCN. Le ratio NaCN/Zn peut varier de 2 à 3 en fonction de la température du bain.

Le tableau suivant montre les valeurs usuelles à respecter à température ambiante :

Composition des électrolytes cyanurés			
	Zinc g/L	Soude g/L	Cyanure de sodium g/L
Faible cyanure	6-10	75-90	10-20
Moyen cyanure	15-20	75-90	25-45
Haut cyanure	25-35	75-90	80-100

Les brillanturs disponibles dans le commerce utilisent des affineurs de grain aminés et du benzyle nicotinate de sodium. A cause des risques importants d'hygiène et sécurité que font courir les bains cyanurés, ces électrolytes sont remplacés par les bains alcalins sans cyanure.

- **Alcalins sans cyanure** : ils sont constitués de zinc et de soude. Les affineurs de grain sont les mêmes que ceux des procédés cyanurés mais ils contiennent aussi des amines quaternaires capables de réduire les différences d'épaisseur entre les zones de densités de courant différentes. Le contrôle s'effectue par le suivi rigoureux du zinc et de la soude selon le tableau ci-joint. Une forte teneur en zinc privilégie le rendement faradique mais diminue le pouvoir de pénétration des dépôts aux faibles densités de courant.

Composition des électrolytes alcalines sans cyanure		
	Zinc g/L	Soude g/L
Meilleure distribution métallique	6-14	120
Meilleure productivité	14-25	120

2. Bains Acides:

- **Bains à très haute vitesse** : ils sont réservés au traitement en continu des fils, feuillards ou tubes. Le substrat défile à très haute vitesse jusqu'à 200 m/min et impose des temps de zingage particulièrement courts. Les bains sont composés de sulfate ou de chlorure de zinc jusqu'aux limites de solubilité. Une addition d'acide borique pour les faibles concentrations permet de limiter la brûlure aux fortes densités de courant et joue un effet tampon sur le pH. Ils contiennent peu d'affineurs de grains dont le saccharinate de sodium.
- **Bains traditionnels au chlorure** : ce sont les plus répandus. D'abord lancés en base ammonium, ces procédés ont évolués en base potassium en Occident principalement à cause de la contamination des eaux usées. Ils contiennent du chlorure de zinc, du chlorure d'ammonium ou de potassium et de l'acide borique pour les bains potassiques. La teneur en zinc dépend du degré de productivité recherchée en traitement en vrac ou à l'attache. Elle varie en général de 20 g/L à 50 g/L. Le pH est de 4,8.

Composition usuelle d'un bain au chlorure	
Paramètre	Teneur en g/L
Zinc	40
Chlorure total	125
Chlorure de zinc anhydre	80
Chlorure de potassium	180
Acide borique	25

Les affineurs de grain sont des cétones ou des aldéhydes peu solubles. Il faut les dissoudre dans des solvants alcooliques ou mieux des tensio-actifs hydrotropes. Ces molécules sont co-déposées avec le zinc et génèrent une brillance très élevée mais gênent la passivation et réduisent le pouvoir protecteur du zinc.

3. Marchés et applications

Industrie automobile

Bâtiment

Aéronautique

Constructions mécaniques

Visserie Boulonnerie

4. Références normatives

NF EN 12 329 : Protection contre la corrosion des métaux - Revêtement électrolytique de zinc avec traitement complémentaire sur fer et acier

NF EN ISO 2081 : Revêtements métalliques et autres revêtements inorganiques - Dépôts électrolytiques de zinc avec traitements supplémentaires sur fer ou acier.

NF EN 1670 : Quincaillerie pour le bâtiment - Résistance à la corrosion

NF EN ISO 4042 : Éléments de fixation - Revêtements électrolytiques

AMS 2402 : Plating zinc