

PASSIVATIONS TRIVALENTES DES DEPOTS DE ZINC ET ZINCS ALLIES ELECTROLYTIQUES

Le zinc est trop sensible à la corrosion atmosphérique pour pouvoir rester longtemps à l'extérieur sans altération. Il est d'usage de protéger le zinc par conversion chimique au chrome. Par conversion chimique, une fine pellicule superficielle de 1 à 2 µm de zinc est dissoute en milieu en acide oxydant et forme un sel de zinc protecteur. Le chrome est l'élément le plus efficace et forme l'ensemble des passivations chromiques de couleur variées : clair irisé, bleu, jaune irisé, vert ou noir. Le chrome hexavalent (génère les chromations sur zinc), aujourd'hui banni pour l'industrie automobile et toutes pièces comportant un système électrique ou électronique, est remplacé principalement par le chrome trivalent (génère des passivations sur zinc aussi appelées chromitations).

1. Historique des passivations

Le chrome est très dangereux dans sa forme oxydée au degré 6 : Cr^{VI} ou Cr⁶ mais sa variante trivalente ne l'est plus. La protection des employés au poste de travail imposait que le législateur prévienne les risques toxicologiques lors de la manipulation des pièces à la fois lors de la fabrication mais aussi en utilisation quotidienne. Les Directives Européennes sur les véhicules hors d'usage (VHU or Directive 2000/53) et sur l'utilisation des substances dangereuses (RoHS ou Directive 2002/95) ont banni l'utilisation du Chrome hexavalent dans les passivations de conversion au chrome. En ciblant les pièces électriques ou électroniques, la Directive 2002/95 a de fait touchée beaucoup d'industries et rares sont les applications des chromations où le Cr^{VI} est encore permis.

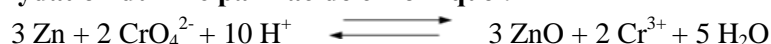
Les passivations n'ont pas de bonnes propriétés de frottement et s'utilisent très souvent avec des finitions organo-minérales ou finitions renforcées. Les premières finitions renforcées sont apparues dans les normes de PSA (B 15 4100 et suivantes) et de Renault (série des 01-71-002) dans les années 90. Elles concernaient particulièrement la visserie-boulonnerie pour laquelle ces propriétés lubrifiantes sont particulièrement recherchées pour le contrôle du coefficient de frottement. L'évolution des normes automobiles coïncide avec la recherche de qualité. Notamment les exigences de résistance à la corrosion sont passées en termes de tenue au brouillard salin NF 41 002 de 200h avant rouille rouge en 1985 à 400h en 1992, puis 600h en 2000 pour atteindre 720h en 2002. Cette évolution est comparable à tout ce qui s'est passé en Europe de l'Ouest dans la même période où pratiquement tous les constructeurs automobiles ont choisi la même politique de recherche de qualité.

2. Procédés

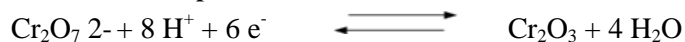
• La chromation au Cr^{VI} :

La chromation du zinc était très répandue et s'appliquait facilement après zinc électrolytique par formation d'une couche complexe épaisse jusqu'à 4 µm pour les couches noires sur zinc-fer. Le zinc immergé dans la solution acide chromatante est dissout en surface jusqu'à 2 µm et se redépose sous forme d'un sel insoluble complexe suivant les réactions suivantes :

- Oxydation du zinc par l'acide chromique :

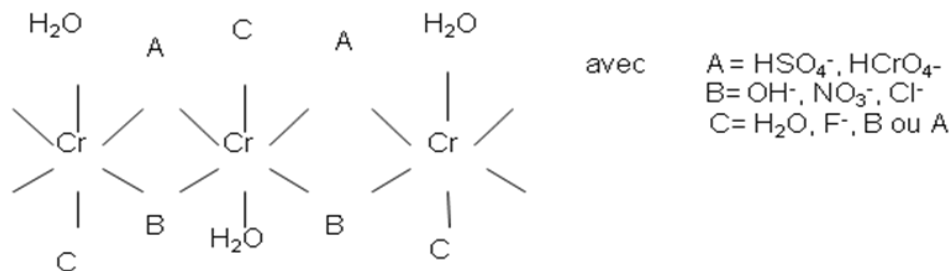


- Réduction d'une partie du Cr^{VI} en Cr^{III}



N.B. : Cette réduction n'est jamais complète et explique l'abandon du Cr^{VI}

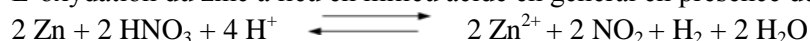
- Formation d'un sel complexe :



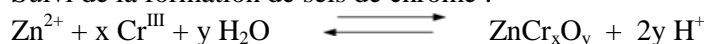
La chromatation forme une couche riche en eau et assez molle. Il s'agit d'un gel qui ne supporte pas les montées en température et perd ses capacités protectrices au-delà de 120°C. La parade consiste à déposer des couches de finitions organo-minérales dont la silice garantit le maintien de l'hydratation et par là-même des propriétés anti-corrosion.

• La passivation au Cr^{III} :

L'oxydation du zinc a lieu en milieu acide en général en présence de nitrates oxydants :



Suivi de la formation de sels de chrome :



La passivation composée d'hydroxydes se déshydrate facilement au séchage et devient très dur. Son épaisseur atteint 200 nm ou 400 nm pour les passivations renforcées avec de la silice.

Les couleurs de ces couches de passivations plus fines que les chromatations sont plus claires et varient du clair irisé au jaune clair. La couleur noire est obtenue grâce à la présence d'oxydes de fer, de nickel ou de cobalt. Sa teinte est renforcée par une finition organo-minérale indispensable sur ce type de dépôt car la passivation noire ne garantit pas à elle seule une bonne résistance à la corrosion. La finition organo-minérale peut être remplacée par une finition supplémentaire purement minérale à base de phosphate de chrome aussi appelée post-dip.

• Applications

L'application des chromatations ou passivations se fait en général au trempé, intégré dans une ligne de zingage.

Au trempé, les pièces subissent des traitements humides :

- **à l'attache**, les pièces suspendues sur un montage suivent tous les traitements de zingage depuis la préparation jusqu'au séchage avant déchargement. Une FOM ou Finition Organo-Minérale de nature filmogène avec des résines ou des vernis peut être appliquée avant séchage pour une meilleure protection et résistance au frottement.
- **en vrac**, les pièces zinguées dans des tonneaux pour l'électrolyse sont transférées dans des paniers de centrifugeuses, en général en acier. Ces paniers servent à la passivation et à l'immersion dans la finition renforcée. Les centrifugeuses à vitesse variable peuvent être inclinées pour une meilleure rotation des pièces et un traitement uniforme. Les FOM sont adaptées avec moins de produit filmogène et une viscosité réglée en fonction des conditions de centrifugation. La conversion à base de Cr^{VI} ou de Cr^{III} doit être protégée des chocs par une rotation particulièrement lente évitant ainsi les chocs mécaniques pouvant entraîner des dommages aux couches de conversion.

3. Marchés

- Visserie Boulonnerie
- Industrie automobile
- Bâtiment
- Aéronautique
- Constructions mécanique

EN SAVOIR PLUS

Bibliographie

JJ. Duprat, «Les couches protectrices de chromatation sur zinc», Galvano-Organo, n°595, 1989, p375-380

F. Raulin, JJ. Duprat, « Les procédés de zinc allies protection de l'acier et de la fonte pour les années 2000 », Galvano-Organo, 2000, vol. 69, n°707, pp. 772-775

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=859450>

N. Pommier, L. Thiery, M.P. Gigandet, M. Tachez : « Electrochemical study of the degradation of an organomineral coating: polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy measurements », Ann. Chim. Sci. Mat, 1998, 23, 397-400

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.016>

J.J. Duprat : « Resistance movement », Product Finishing, September 1998, (51) 18-19

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=10605976>

B.Robert, J.J. Duprat, D. Odille, « Zingage sans chrome 6 et haute résistance à la corrosion », Surfaces, 1998, (282) 36-39

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1602598>

JJ. Duprat, Mike Kelly, «Dedicated processes for electroplating on fasteners», Fasteners Technology International, August 2010, p56-60

www.nasf.org/staticcontent/Duprat%20Paper.pdf - Pages similaires

Amandine Ibled, « Toujours réactifs face aux exigences du marché », Galvano-Organo, n°800, Mars 2011, p50-52

R.Venz, F. Raulin, L. Thiery : « Etat d'avancement des procédés de substitution », Galvano-Organo, 766 (2007) 34-36

<http://www.technologies-propres.com/modules/BaseDonnees/DetailsArticles.asp?Id=1972>

L. Thiery : « Hexavalent chromium free finishing of zinc deposits », Dechema/DGO-symposium, Frankfurt am Main, p. 54, (10-12 November 1999).

H. Maillard, PhD, « Formation des couches de chromatation sur acier électrozingué. Interactions solide / liquide, conductivité et densité de courant à l'interface zinc / film de conversion », Besançon, Franche-Comté, (1999).

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=200341>

L. Thiery, « Hexavalent chromium-free surface treatment of zinc », Galvanotechnik (2000), 91(12), 3373-3377

www.leuze-verlag.de/gt/heft/inh_abstract.asp?abstract_id=1928

* L. Thiery, J.J. Duprat, « CrVI free conversion coatings on Zinc », EBRATS 2000, Encontro e Exposicao Brasileira de Tratamentos de Superficie, 10th, Sao Paulo, Brazil, May 22-25, 2000 (2000), 239-247

Publisher: Associacao Brasileira de Tratamentos de Superficie, Sao Paulo, Brazil.

<http://stneasy.fiz-karlsruhe.de>

J.J. Duprat : « Aktualisierte Entwicklung der Legierungs-verfahren zum Schutz von Stahl und Gusseisen, Galvanotechnik », 92 (2001)2 346-353

http://www.galvanotechnik.com/gt/heft/inh_abstract.asp?abstract_id=1750

L. Thiery, G.L. Schiavon, A. Jimenez, « Development of chromium (VI) - free processes: solutions available in 2001 », Galvano-Organo (2001), 69(714), 562-565

<http://stneasy.fiz-karlsruhe.de>

<http://www.technologies-propres.com/modules/BaseDonnees/DetailsArticles.asp?Id=1087>
(French)

J.J. Duprat : « Umweltschutzanforderungen in der französischen Automobilindustrie », Galvanotechnik, 92 (2002) 10 2702-2706

http://www.leuze-verlag.de/gt/heft/inh_abstract.asp?abstract_id=1788

* L.Thiery, A. Jimenez, G.L. Schiavon, « Development of Cr^{VI} free processes available in 2002 », Pinturas y Acabados Industriales (2002), 44(274), 17-21

<http://stneasy.fiz-karlsruhe.de>

L.Thiery : « Les traitements de passivation sans CrVI dans l'automobile », STIF2C (22-24 avril 2003), Besançon, p 29

M.P. Gigandet, L. Thiery, « Chromatisation », Les Techniques de l'Ingénieur, M 1 558, 12 - 2004

<http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispIntro.asp?nGcmId=M1558>

M.P. Gigandet, L. Thiery, « Traitements de conversion sans chrome hexavalent », Les Techniques de l'Ingénieur, M 1 559, 12 -2004

[http://www.techniques-](http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/traitements_de_conversion_sans_chrome_hexavalent/M1559)

[ingenieur.fr/dossier/traitements de conversion sans chrome hexavalent/M1559](http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/traitements_de_conversion_sans_chrome_hexavalent/M1559)

S. Dalbin, G. Maurin, R.P. Nogueira, J. Persello, N. Pommier : « Silica-based coating for corrosion protection of electrogalvanized steel », Surface & Coatings Technology, 194 (2005) 363-371

<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.126>

R. Frischauf, F. Raulin : « Revêtement de Zinc-Nickel alcalin avec système d'électrodialyse anodique », Galvano-Organo, 748 (2005)

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=16826496>

J. Dejeu, C. Roidor, N. Pommier, L. Thiery, J.J. Duprat, F. Membrey, A. Foisy : « Encapsulation d'inhibiteurs ou d'activateurs de surface. Procédés d'autoassemblage de Polyélectrolytes », STIFC2C ,Besançon, (2005).

F. Raulin : « Protection des éléments de fixation », Galvano-Organo, 758 (2006) 24-27

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=17967504>

El Hajjami, M.P. Gigandet, M. De Petris-Wery, J.C. Catonné, J.J. Duprat, L. Thiery, N. Pommier, F. Raulin, B. Starck, P. Remy : « Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel », Applied Surface Sciences, 254, (2007) 480-489

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.016>

R.P. Socha, N. Pommier, J. Fransær : « Effect of deposition conditions on the formation of silica-silicate thin films », Surface & Coatings Technology, 201 (2007) 5960-5966

[http://dx.doi.org/10.1016/S0151-9107\(98\)80101-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0151-9107(98)80101-3)

* L. Thiery, F. Raulin : « Advances in trivalent passivates on zinc and zinc alloy », Galvanotechnik 98(4) (2007) 862-869

<http://stneasy.fiz-karlsruhe.de>

R.Venz, F. Raulin, L. Thiery : « Etat d'avancement des procédés de substitution », Galvano-Organo, 766 (2007) 34-36

<http://www.technologies-propres.com/modules/BaseDonnees/DetailsArticles.asp?Id=1972>
(french)

ou

http://www.leuze-verlag.de/gt/heft/uk_inh_abstract.asp?abstract_id=4179 (German)

L.Thiery, F. Raulin, «Hexavalent Chromium Free Conversion Coatings for the treatment of Aluminum», Conference Surfair, 2008

www.coventya.com/index.php?pid=18 - En cache - Pages similaires

Liens internet

<http://en.wikipedia.org/wiki/Galvanization>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Plating>

http://en.wikipedia.org/wiki/Plating#Zinc_plating

http://en.wikipedia.org/wiki/Salt_spray_test

http://en.wikipedia.org/wiki/Coefficient_of_friction#Coefficient_of_friction