

Alternatives à la chromatation (VI)

Point sur les produits industrialisés
& les nouveaux développements

Ghislenghien, le 6 février 2009

B. Mullier



Avec le soutien du FEDER et de la Région Wallonne

Alternatives à la chromatisation (VI)

- Chrome : industrie, santé & réglementation
- Chromatisation
- Alternatives à la chromatisation (traitements de conversion) :
 - Zinc & alliages
 - Fer & alliages
 - Aluminium et alliages

Chrome : industrie, santé & réglementation

- Chrome utilisé dans :
 - Les **alliages** (aciers inoxydables);
 - Les **peintures** (antifouling);
 - Le **chromage** électrolytique (formation d'acide chromique);
 - Les **tanneries** ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ - propriétés d'extensibilité du cuir);
 - Pipeline de pétrole et dans circuits fermés d'eau de refroidissement, comme **inhibiteur de corrosion** $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
 - La fabrication de **briques réfractaires** (oxydes de Cr);
 - ...

Chrome : industrie, santé & réglementation

- Cr^{6+} plus toxique que Cr^{3+} car fortement hydrosoluble
- Cr^{6+} cancérogène pulmonaire, mutagène
 - Intoxication aiguë : irritation des yeux, de la peau, des systèmes respiratoire et digestif
 - Intoxication chronique : troubles cutanés, asthme, irritation des muqueuses et du tube digestif, cancer bronchique
- VLE Cr(VI)O_3 : 0.1 mg/m^3

Chrome : industrie, santé & réglementation

- Rejets eaux usées contenant du Cr^{6+} : Arrêté Gouvernement Wallon du 16-01-2003 :
 - Teneur en $\text{Cr VI} \leq 0.5 \text{ mg/l}$
 - Teneur en Cr total $\leq 5 \text{ mg/l}$
- Gestion des véhicules en fin de vie : Directive européenne 2000/53/EC & amendement Annexe II (2002)

« Une valeur maximale de concentration de $0,1 \%$ en poids de plomb, de chrome hexavalent et de mercure et de $0,01 \%$ en poids de cadmium est tolérée dans un matériau homogène, pour autant que ces substances n'aient pas été introduites intentionnellement »

Chromatation

- Conversion chimique : attaque du substrat par un bain à base de chromates .
- Deux applications principales:
 - Résistance à la corrosion;
 - Adhérence des peintures.
- Substrats :
 - Zinc (acier électrozingué ou galvanisé) - *passivation*;
 - Aluminium;
 - Acier (en rinçage après phosphatation) - *passivation*;
 - Cd, Mg, Ni, Cu, Sn, Ag.

Alternatives à la chromatation

- Aux niveaux produit et/ou procédé
- Alternatives abordées pour :
 - Acier;
 - Zinc et alliages;
 - Aluminium et alliages.

Alternatives à la chromatation

- Produits :
 - Sels de Cr III;
 - Oxydes de Zr et/ou Ti ;
 - Oxyde de Ce III;
 - Résines organiques minces (ROM) ;
 - Produits organominéraux –Self Assembling Molecules ;
 - A base de silicium.
- Procédés :
 - Voie sol-gel ;
 - Traitement plasma.

Alternative produit – Sels de Cr^{3+}

- Substrats : Zn & Al;
- Procédé : conversion chimique
 - Pièces Al : trempées à chaud (60 °C) principalement bains de sulfate ou de nitrate de chrome;
 - Pièces galvanisées : combinaison revêtement voie électrolytique Zn allié (Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co) & couches de conversion (par immersion ou aspersion).

Alternative produit – Sels de Cr^{3+}

- Applications:
 - Surtout en visserie-boulonnerie;



- Pour petits composants : pièces de serrure et armatures métalliques;
- Base d'accrochage pour les peintures.

Alternative produit – Oxydes de Zr

- Substrats: Zn & Al;
- Procédé : conversion chimique
Bain : solution aqueuse de fluorure de Ti et/ou de Zr et de polymères
 - *Aspersion, immersion ou roll coating*
 - couche d'oxydes de Zr-Ti, Zr-polymère
- Applications:
 - Base d'accrochage pour peintures;
 - Zr/Ti est le plus utilisé pour l'Al;
 - Couches de conversion à base Ti et Zr agréés pour secteur alimentaire.

Alternative produit – Oxydes de Ce

- Substrats: Al, Mg
- Procédé : conversion chimique
Bain : oxydes de Ce III utilisé avec peroxyde d'hydrogène
→ formation couche amorphe d'oxydes de Ce IV et d' Al_2O_3
- Applications :
 - Protection anticorrosion;
 - Base d'accrochage pour peintures;
 - Produits commercialisés mais peu utilisés.

Alternative produit – ROM

- Substrats: acier, Zn & Al;
- Procédé :
Implantation minérale - acides ou sels inorganiques – complexes Ti et/ou Zr fluorés + précipitation polymères, en un seul traitement
→ *roll-coating, aspersion ou immersion & $T_{\text{bain}} < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$*
- Composition adaptée à chaque type de substrat

Alternative produit – ROM

- Applications :
 - Sans peinture : profilés, appareils électroménagers;
 - Limitation rouille noire alliages Zn-Al;
 - Formage à froid sans lubrification;
 - Base d'accrochage pour revêtements organiques (construction & industrie manufacturière en général);
 - Protection zones creuses des voitures.

Alternative produit – SAM

- Substrats: Al;
- Procédé :
Pour Al : solution pH 3 acide fluotitanique ou fluozirconique + polymères organiques
Pour Zn : acide organophosphonique ou phosphorique + polymères
→ *Trempage* → formation de films monomoléculaires

Nettoyage critique de la surface avant application!

Alternative produit – SAM

- Applications:
 - Surtout pour protection avant peinture ;
 - Sans revêtement peinture, pour Al aspect brillant recherché (ex: jantes).

Utilisation ↘ en raison du coût ↗

Alternative produit – Silicium

- Substrats: acier, Zn et Al
- Procédé à base de :
 - Silicates : silice monomère ou particules colloïdales, en général, solution base aqueuse
 - Silanes : → *hydrolyse* → formation de silanol
 - liaisons : 1/ siloxanes (-Si-O-Si-) entre silanols
 - 2/ -Si-O-Métal- (très stables) avec hydroxydes métalliques

Alternative produit – Silicium

- Silanes organofonctionnels : $(\text{RO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{-X}$
RO \rightarrow *hydrolyse* \rightarrow *couplage substrat inorganique*
X : groupement organofonctionnel \rightarrow *couplage organique*
 \rightarrow *trempage, sol-gel ou plasma*
- Applications :
 - Silanes : promoteurs d'adhésion peinture ;
composés de réticulation.

Alternative procédé – Sols-gels

- Substrats: acier, Zn et Al
- Sols = **précurseurs**, en solution, de type alkoxydes de métaux de transition (Zr, Ti, ...) & de Si, fonctionnalisés (groupes époxy, vinyl, ...) ou non
 - ➔ *dip-coating* ou *spin-coating* ou *spray-coating* ➔ film mince
 - ➔ *hydrolyse et condensation* ➔ **réseaux d'oxydes minéraux** = gel
 - ➔ *traitement thermique ou densification par UV à T_{amb}* ➔ **couche mince dense** (xérogel)

Alternative procédé – Sols-gels

- Revêtements hybrides organique/inorganique : films sol-gel épais ($> 10 \mu\text{m}$) et plus flexibles
Ex : organoalkoxysilanes $\text{R}_{4-X} \text{Si}(\text{OR})_X$
- Précaution : alkoxydes de métaux conservés à l'abri de l'humidité!

Alternative procédé – Sols-gels

- Applications :
 - Prétraitement avant peinture ;
 - Protection anticorrosion par incorporation dans sol-gel hybride de:
 - Nanoparticules : Al – particules Al_2O_3
 - Inhibiteurs de corrosion : Al & acier galva - dopage silane avec $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ([] critique 0.2-0.6 %wt)
 - Réservoirs d'inhibiteurs de corrosion dans revêtements organiques → libération lente de l'inhibiteur → self-healing
Ex : Acier galvanisé : Ce^{3+} dans nanoparticules de ZiO_2
Al 2024 : inhibiteurs organiques
- Recherche en cours : pour acier : Projet Clearzinc;
pour acier galvanisé : Projet Si-Primer.

Alternative procédé – Plasmas froids

- Procédés :
 - PVD : *dépôt physique* en phase vapeur d'un matériau cible, à l'état solide;
 - PACVD : *dépôt chimique* en phase vapeur assisté par plasma.
- Domaines d'applications en métallurgie:
 - Films protecteurs;
 - Anticorrosion;
 - Passivation;
 - Oxydation;
 - Nitruration.

Alternative procédé – Plasmas froids

- Procédés PVD assistés par plasma :
 - Dépôt ionique (ion plating);
 - Pulvérisation cathodique magnétron (sputtering):
vitesse dépôt augmentées – bonne adhérence – porosité faible ;
 - Evaporation par arc cathodique.
- ➔ Dépôt oxydes CrOx sur acier ou autres substrats :
Cible Cr + Gaz réactif (O₂, N₂,...) + gaz plasmagène (Ar)

Alternative procédé – PACVD

- Plasmas atmosphériques ou sous pression réduite (obtenus par décharge lumineuse)
- Substrats : aciers au C, aciers galvanisés & phosphatés, acier inox, alliages Al.
- Procédé :
 - Précurseurs : TEOS ou HMDSO
 - ➔ *polymérisation plasma* : Recombinaison chimique ions formés entre eux ou avec ions cathode à basse température
 - ➔ dépôt de films de polysiloxane

Alternative procédé – PACVD

- Plasmas atmosphériques – fort développement pour :
 - Nettoyage de surface : ex. de profilés en alliage d'aluminium en amont lignes de laquage;
 - Activation de surface : ex. réalisation de dépôts de silane sur profilés d'aluminium;
 - Traitements réalisés au défilés sur film et produit plat – vitesse de 400 m/min;
 - Avantages: pas de retraitement de bains!

Conclusions

- Remplacement traitement Cr^{6+} :
 - Combinaison de plusieurs produits pour surface autocicatrisante (self-healing) ;
 - Combinaison de plusieurs procédés.
 - ➔ Répondre à plusieurs types de sollicitations simultanées (mécaniques, physiques, chimiques)
- Réduire les contraintes environnementales.