



This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID: 4879

**To cite this document:** Salacruch, C. and Bares, P. and Bonino, Jean-Pierre and Ansart, Florence and Muller, C. and Sarret, M. *Développement d'un procédé de revêtement zinc-Nickel répondant aux exigences du secteur aéronautique.* (2006) In: 34ème Congrès du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des Surfaces, 4-6 Oct 2006, Bordeaux, France. (Unpublished)

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@inp-toulouse.fr)

# Développement d'un procédé de revêtement Zinc-Nickel répondant aux exigences du secteur aéronautique

C. Salacruch<sup>1</sup>, P. Bares<sup>1</sup>, J-P. Bonino<sup>2</sup>, F. Ansart<sup>2</sup>, C. Muller<sup>3</sup>, M. Sarret<sup>3</sup>

## Résumé

La société MECAPROTEC Industries en collaboration avec les laboratoires CIRIMAT et ELECTRODEP, développe un procédé de dépôt ZnNi répondant aux exigences du secteur aéronautique, en vue de la substitution du cadmiage électrolytique. Ces exigences, différentes de celles du secteur automobile, imposent de nouveaux critères de choix qui viennent s'ajouter à celui du comportement en corrosion. Ainsi, pour des pièces en aciers à haute résistance mécanique, les procédés électrolytiques peuvent être à l'origine d'une fragilisation des pièces par occlusion d'hydrogène. Il est donc indispensable pour le développement de ce nouveau procédé et son application à des ensembles aéronautiques, d'évaluer ce risque à partir d'essais normalisés et d'y remédier. De plus, dans le cas d'applications sur des assemblages vissés, les caractéristiques tribologiques des alliages ZnNi devront être adaptées afin d'éviter les risques de grippage. Du point de vue anti-corrosion, un post-traitement de finition par chromatisation est souvent utilisé pour accroître les performances des revêtements cadmiés. Dans le cas des revêtements ZnNi, il conviendra bien sûr d'atteindre des performances identiques en utilisant un traitement de finition sans chromate. C'est ce que nous tentons de faire en développant un procédé de finition par voie sol-gel.

Pour rendre compatible le procédé ZnNi avec toutes ou partie de ces contraintes, des recherches amonts sont réalisées en parallèle des investigations industrielles. Le but est de tendre vers une maîtrise complète du procédé et pour cela, de rechercher quels sont les paramètres opératoires qui conditionnent les caractéristiques des dépôts afin d'adapter celles-ci, à celles imposées par les exigences aéronautiques.

<sup>1</sup> MECAPROTEC Industries, 34 Boulevard Joffrery, 31605 MURET Cedex – France

Tel : 05.61.51.82.00, Mail : [celine.salacruch@mecaprotec.fr](mailto:celine.salacruch@mecaprotec.fr) / [pierre.bares@mecaprotec.fr](mailto:pierre.bares@mecaprotec.fr)

<sup>2</sup> CIRIMAT, Université Paul Sabatier, 31062 TOULOUSE Cedex 9 – France

Tel : 05.61.55.62.84, Mail : [boninojp@chimie.ups-tlse.fr](mailto:boninojp@chimie.ups-tlse.fr)

Tel : 05.61.55.61.08, Mail : [ansart@chimie.ups-tlse.fr](mailto:ansart@chimie.ups-tlse.fr)

<sup>3</sup> ELECTRODEP, Département Chimie Physique, Université de Barcelone, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelone- Espagne, Tel : 93.402.12.26, Mail : [c.muller@ub.edu](mailto:c.muller@ub.edu) / [m.sarret@ub.edu](mailto:m.sarret@ub.edu)

## I. Introduction

La Santé, la Sécurité et l'Environnement dans l'industrie font l'objet de préoccupations majeures qui ont un impact de plus en plus important sur les procédés de fabrication mis en œuvre par les entreprises manufacturières. C'est plus particulièrement vrai dans la métallurgie, pour certaines activités comme le traitement de surface, qui utilisent des substances chimiques de plus en plus réglementées par l'Union Européenne. A ceci, s'ajoute le fait que les donneurs d'ordres aéronautiques opèrent un recentrage sur leur métier de base qui conduit à l'externalisation de ces activités vers des PME et à leur émancipation par l'acquisition de compétences nouvelles.

Parmi les évolutions futures des traitements de surface sur aciers, le développement de nouveaux procédés est attendu pour remplacer les revêtements de cadmium, jugés très dangereux pour la santé publique et l'environnement. En effet, depuis plusieurs années, le secteur automobile a remplacé le cadmiage par des procédés de dépôt de zinc allié, et plus particulièrement de ZnNi. Pour plusieurs raisons, exposées ci-après, ces procédés ne répondent pas complètement, à ce jour, aux exigences des grands donneurs d'ordres de l'aéronautique, qui ne peuvent s'engager dans cette substitution sans garantie absolue de performances techniques au moins équivalentes à celles du cadmium, et sans une maîtrise complète de la pérennité des formulations qualifiées.

Dans ce contexte, la société MECAPROTEC Industries en collaboration avec les laboratoires CIRIMAT et ELECTRODEP, travaille à partir des cahiers des charges des constructeurs d'avions sur la mise au point d'une formulation d'électrolyte ZnNi adaptée à ces exigences. Si la résistance à la corrosion des revêtements ZnNi est équivalente à celle des revêtements de cadmium, le post-traitement de chromatisation appliqué dans le cas du cadmium ne peut être envisagé dans le cas d'un nouveau procédé non polluant. Il doit donc être remplacé par un procédé sans Cr<sup>VI</sup>, voire sans chrome. Il existe également des contraintes supplémentaires telles que celle liée au risque de fragilisation des aciers à haute résistance mécanique et celle liée à l'aptitude au glissement des revêtements ZnNi pour toute application sur des assemblages vissés.

Dans une première partie, nous présentons les exigences aéronautiques en vigueur pour les revêtements de cadmium et le positionnement du dépôt ZnNi par rapport à celles-ci. Dans une seconde partie, nous montrons, avec quelques exemples, la nature des recherches amonts réalisées en parallèle des développements industriels sur des points sensibles comme la fragilisation des aciers par l'hydrogène occlus, le problème de grippage des dépôts ZnNi ou encore le remplacement du chrome dans les post-traitements.

## II. Etat de l'art et exigences aéronautiques

### II.1 Les formulations ZnNi

Aujourd'hui, les formulations commerciales d'électrolytes ZnNi, principalement développées pour le marché de l'automobile, sont brevetées pour préserver les intérêts économiques et commerciaux des fabricants (1,2,3,4,5,6). Les formulations font l'objet de modifications fréquentes pour des raisons de coût, de productivité et de compétitivité, conditionnées par ce marché très concurrentiel. Ces évolutions ne conviennent pas aux grands donneurs d'ordres de l'aéronautique qui ne souhaitent pas s'engager dans la qualification d'un dépôt ZnNi, sans garantie de la pérennité sur plusieurs dizaines d'années, correspondant à la durée de vie d'un avion.

De nombreuses formulations d'électrolytes ZnNi sont disponibles sur le marché (Enviralloy Ni 12-15 - Mac Dermid, Performa 280.5 - Coventya, Surtec 715 et Reflectalloy ZNA – Atotech). Cependant, toutes ces formulations développées pour l'automobile, évoluent périodiquement pour répondre à la forte concurrence existante dans ce secteur et leur utilisation dans l'aéronautique nécessiterait à chaque modification de l'électrolyte une nouvelle qualification du procédé auprès des grands donneurs d'ordres.

A ces contraintes s'ajoutent des problèmes techniques, comme la récurrente instabilité des bains dans le temps, qui empêche toute industrialisation rentable du procédé. Ainsi, avec

certaines formulations, les rajouts en sels métalliques après un certain temps d'utilisation, entraînent un déséquilibre de l'électrolyte qui nuit à la reproductibilité du procédé. De plus, le procédé doit également autoriser le traitement des pièces de forme complexe, ce qui laisse supposer une insensibilité des caractéristiques physico-chimique du dépôt aux variations de distribution du courant primaire à la surface des pièces. Avec certaines formulations, la caractérisation du procédé par cellule de Hull montre qu'aux fortes et/ou aux faibles densités de courant, les dépôts peuvent avoir un aspect différent, lié à un changement de microstructure. De tels phénomènes ne sont pas acceptables à l'échelle industrielle et un manque d'homogénéité du revêtement sur une même pièce ne permet donc pas de répondre aux exigences aéronautiques.

## II.2 Résistance à la corrosion des revêtements ZnNi

Malgré une tenue en corrosion intrinsèque de l'alliage ZnNi, voisine de celle du dépôt de cadmium, il est possible comme pour ce dernier d'accroître cette caractéristique par un post-traitement de passivation chromique à base de chrome hexavalent. Les exigences aéronautiques imposent, à ce jour, une tenue en brouillard salin des couches de chromates de 96h (formation d'oxyde de zinc, appelé « rouille blanche ») et une protection du substrat par le revêtement ZnNi de 750h (formation d'oxyde de fer, appelé « rouille rouge »).

Lorsqu'on applique ce post-traitement sur ZnNi, nous constatons qu'il persiste des difficultés de compatibilité entre le post-traitement thermique de déshydrogénation et la couche de la finition chromique. En effet, si celui-ci est effectué après la finition chromique, la couche de chromates formée se déshydrate et se fissure. La résistance à la corrosion du revêtement est alors fortement réduite. Si celui-ci est réalisé avant, une couche de passivation thermique se forme en surface du dépôt ZnNi à haute température, gênant les mécanismes de formation de la couche de chromates (7). Par contre, pour ce qui est de l'apparition de la rouille rouge, la résistance à la corrosion des dépôts ZnNi est conforme aux exigences aéronautiques. Toutefois, les nouvelles législations environnementales, interdisant l'usage des Cr<sup>VI</sup>, ont motivé la recherche de solutions de substitution, comme par exemple des finitions Cr<sup>III</sup>.

## II.3 Le procédé ZnNi et les risques de fragilisation par l'hydrogène

Lors du dépôt électrolytique, le proton est réduit à la cathode en même temps que les cations métalliques de zinc et de nickel. L'hydrogène formé diffuse ensuite à travers le dépôt et atteint le substrat. D'après la bibliographie (8,9), la fragilisation des aciers à haute résistance mécanique est directement liée à la présence de cet hydrogène occlus dans le substrat. Pour un acier 35NCD16, représentatif de nombreux ensembles aéronautiques, cette résistance mécanique peut-être de 1400/1450 MPa ou 1800/2000 MPa suivant le traitement thermique appliqué. Dans la plupart des cas, un traitement thermique à 190°C pendant 8 heures, effectué après l'étape de codépôt électrolytique, permet d'éliminer l'hydrogène et de conserver les propriétés mécaniques initiales de l'acier. Pour pouvoir être industrialisé, le nouveau procédé ZnNi ne devra donc, en aucun cas, entraîner une fragilisation des pièces.

Pour évaluer la fragilisation du procédé de cadmiage, différents tests peuvent être utilisés, à savoir la flexion lente, les anneaux Douglas, la traction sur éprouvettes entaillées... Dans le test de flexion lente, lors du pliage de l'éprouvette, les fissures observées en surface des revêtements très ductiles, comme le cadmium, traduisent celles se formant dans le substrat. Dans ce cas, l'angle limite à partir duquel apparaît la première fissure traduit le niveau de fragilisation de l'acier. Cependant, dans le cas du ZnNi, le test de flexion lente est remis en question. En effet, les dépôts de ZnNi ont une limite élastique plus élevée que celle du cadmium, et lors de la flexion de l'éprouvette, les fissures observées au microscope optique à la surface du dépôt, ne traduisent en rien la fragilisation du substrat mais préférentiellement la rupture fragile du revêtement (10,11,12).

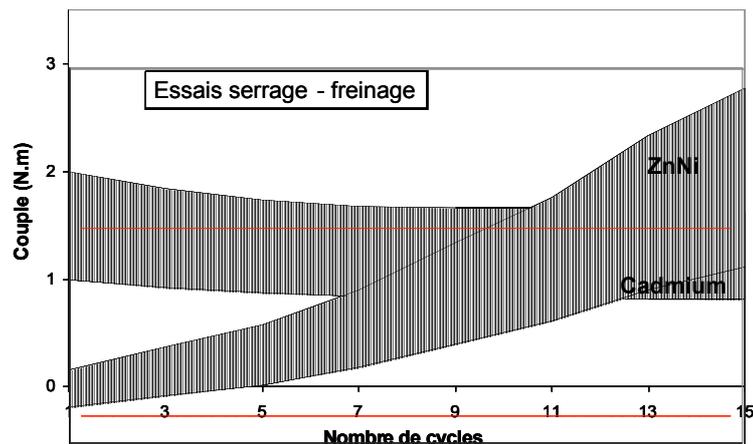
Le test utilisé pour caractériser l'effet fragilisant est très souvent « l'Anneau Douglas ». Cependant, après dépôt électrolytique de ZnNi et traitement thermique de déshydrogénation de 24h à 190°C, les anneaux cassent lors de leur mise sous contrainte. La fragilisation semble due dans ce cas précis, à la présence d'hydrogène résiduel malgré le traitement

thermique de déshydrogénation. Ce résultat tendrait à conclure que les procédés ZnNi fragilisent les pièces à haute résistance mécanique (1800-2000 MPa). Par contre, un test de traction sur éprouvettes entaillées (1400-1450 MPa) maintenues pendant 200h à 75% de la charge à la rupture, a montré dans certains cas la non-fragilisation du procédé ZnNi.

#### II.4 Aptitude aux frottements des dépôts ZnNi

En vue de la substitution complète du cadmiage par un procédé de ZnNi dans le secteur aéronautique, les revêtements ZnNi doivent posséder une certaine aptitude au glissement pour toutes les applications sur des fixations. Or ces revêtements, contrairement aux dépôts de cadmium, ne présentent pas de bonnes propriétés en frottement. Comme le montre la figure 1, le couple de serrage-freinage des dépôts ZnNi augmente avec le nombre de cycles, ce qui traduit un problème de grippage (13). Ainsi, le traitement ZnNi sur ce type de fixations n'est alors envisageable qu'avec des post-traitements de lubrification.

**Figure 1 :**  
Comparaison des essais de serrage – freinage sur des dépôts de Cadmium et de ZnNi (14).



### III. Techniques expérimentales

L'électrolyte alcalin développé est essentiellement constitué de zinc, de nickel, de soude et de composés organiques : complexants et brillanters. Le zinc est introduit sous forme d'oxydes tandis que le nickel est sous forme de sulfates. La forte concentration en soude impose un pH voisin de 14. Les sels de nickel n'étant pas stables à ce pH, celui-ci doit être obligatoirement complexé à l'aide de composés aminés (15).

Les revêtements ZnNi sont élaborés, à l'échelle « semi-industrielle et industrielle », dans des cuves de 17 et 500 L, équipées de deux anodes en nickel de part et d'autre de la cathode. L'agitation pendant l'électrolyse est assurée par un mouvement horizontal de va-et-vient de la barre cathodique. A l'échelle laboratoire, les dépôts sont réalisés dans des cellules de plus petit volume (150mL) contenant le substrat à traiter en vis à vis d'une anode en nickel. L'électrolyte est agité à l'aide d'un barreau magnétique.

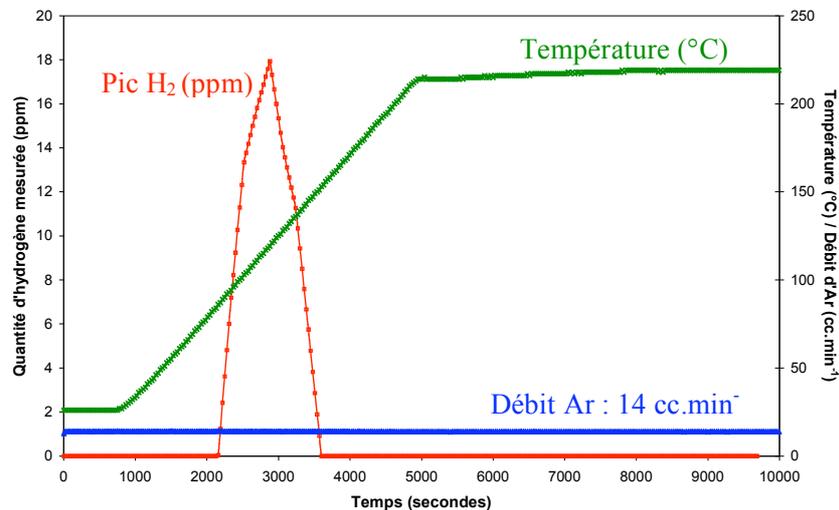
Les dépôts sont réalisés sur des substrats en acier 35NCD16 traité thermiquement. Une gamme de préparation a été adaptée à chaque cas afin de conférer à la surface des substrats les propriétés physico-chimiques indispensables à l'adhérence optimale des revêtements, tout en limitant le risque d'occlusion d'hydrogène pouvant entraîner une fragilisation.

La composition des dépôts ZnNi est analysée par Spectroscopie d'absorption atomique (Analyst AA 400, Perkin Elmer, Mecaprotec), après dissolution sélective du dépôt dans un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique.

Pour déterminer la quantité d'hydrogène occlus dans un dépôt et son substrat, l'échantillon découpé en lamelles 2x2mm est inséré dans le dispositif de désorption. Le cycle appliqué, d'une durée de 10000 secondes, comporte un palier à 200°C avec une montée en

température de 150°C/h. L'hydrogène désorbé est entraîné par un balayage d'argon dans une colonne de chromatographie.

Le graphe type obtenu est présenté sur la figure 2. Il montre le suivi du débit d'argon (gaz vecteur) pendant l'expérimentation, la montée en température et les mesures de la quantité d'hydrogène désorbé. Il permet de relever les températures de début et de fin de désorption de l'hydrogène, ainsi que son maximum. La quantité d'hydrogène occlus, donnée par la surface du pic d'hydrogène, est mesurée en ppm.sec<sup>-1</sup> et ramenée en mole par unité de masse d'échantillon testé (substrat + dépôt).



**Figure 2 :** Analyse de la quantité d'hydrogène occlus par désorption thermique.  
Graphe type obtenu au cours d'un cycle : rampe 150°C/h, palier 200°C, temps total 10000 sec.

Comme test mécanique, nous avons utilisé le test des Anneaux Douglas, défini dans la norme F519-97. Il consiste à réaliser un dépôt sur un anneau normalisé (figure 3, photo a) en acier 40NCD7 à haute résistance mécanique (1800-2000 MPa), de diamètre 60 mm et d'épaisseur 2 mm. L'épaisseur du revêtement déposé est de 10 µm à l'intérieur de l'anneau et 15 µm à l'extérieur. Le test consiste ensuite à compresser l'anneau et à insérer à l'intérieur une calle normalisée (figure 3, photo b), qui le maintient à 92% de sa limite à la rupture. Pour pouvoir qualifier le procédé de non fragilisant, l'anneau doit résister, sans se fissurer, pendant 200h. Cependant ce test binaire ne permet pas de quantifier la fragilisation.

Photo a



Photo b



**Figure 3 :** Test de fragilisation de l'Anneau Douglas.

Photo a : Anneau brut.

Photo b : Anneau maintenu à 92% de sa limite à la rupture pendant 200h, par insertion d'une calle normalisée.

Ainsi, pour réaliser une véritable étude sur l'influence des constituants de l'électrolyte sur la fragilisation de ce procédé de ZnNi et pour pouvoir suivre l'évolution de ce critère en fonction de plusieurs paramètres (vieillesse du bain, rajouts effectués...), nous utilisons désormais un test de traction statique sur éprouvettes cylindriques entaillées. Les faciès de rupture sont ensuite observés par Microscopie Electronique à Balayage. Ces caractérisations en cours de réalisation sont couplées à des mesures de désorption thermique afin de quantifier l'hydrogène occlus à la suite du traitement électrolytique et l'hydrogène résiduel après un traitement thermique à 190°C.

Pour les essais de corrosion des échantillons industriels, une enceinte de brouillard salin est utilisée selon la norme NFX41-002. Les résultats en corrosion obtenus en brouillard salin ont été, dans certains cas, complétés par une étude électrochimique dans une solution de NaCl à 5% massique et à la température ambiante. La cellule d'étude est constituée de trois électrodes : une électrode de travail de 1cm<sup>2</sup> constituée de l'échantillon à analyser, une contre-électrode de platine et une électrode de référence (NaCl à 1M).

Un potentiostat est utilisé pour contrôler le potentiel imposé entre les électrodes de travail et de référence et mesurer le courant résultant entre la contre-électrode et l'électrode de travail.

Pour évaluer les propriétés tribologiques des revêtements ZnNi, des tests de frottement ont été effectués sur un dispositif pion-disque, sur 10000 cycles avec une vitesse de rotation de 3,7 cm.s<sup>-1</sup>. La bille utilisée est en alumine et la charge appliquée est de 1N.

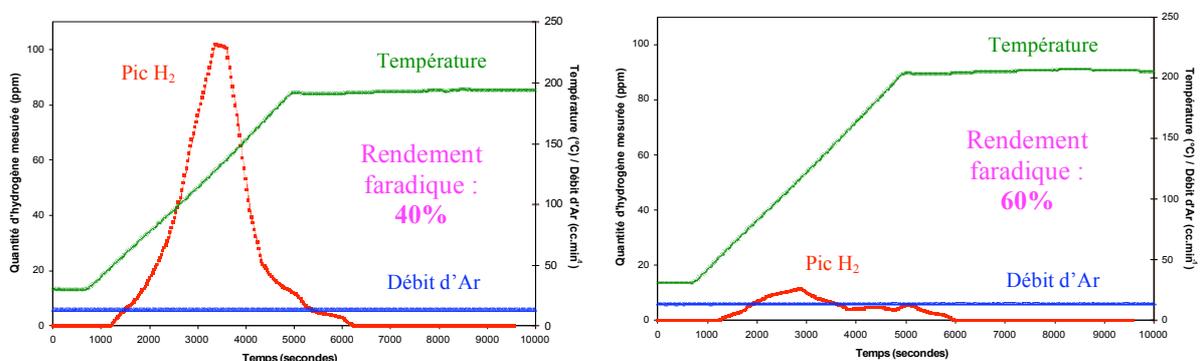
#### IV. Travaux en cours

Parmi les travaux en cours, nous présentons ci-après et à titre d'exemple des résultats permettant d'illustrer notre démarche scientifique et expérimentale. Ainsi pour l'étude et l'évaluation du caractère fragilisant du procédé ZnNi, nous tentons de relier la quantité d'hydrogène occlus mesurée par désorption thermique, aux comportements mécaniques d'éprouvettes normalisées soumises à un effort de traction. Dans le but de limiter les phénomènes de grippage, nous évaluons également quel est l'effet d'une dispersion de particules de lubrifiant solide à base de talc dans le revêtement ZnNi. Pour ce qui concerne la tenue en corrosion, nous avons jusqu'à ce jour tenter d'évaluer l'effet d'un post-traitement par sol-gel, en optimisant des formulations déjà validées au CIRIMAT pour d'autres applications.

##### IV.1 Etude du caractère fragilisant du procédé ZnNi

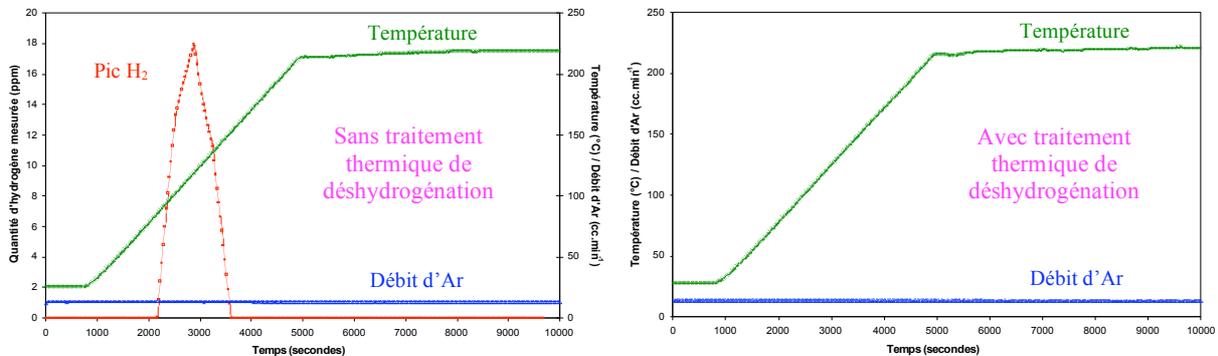
Dans un premier temps, l'objectif est de quantifier l'hydrogène occlus dans un dépôt ZnNi d'épaisseur 12 µm, obtenu sur un substrat en acier 35NCD16 à une densité de courant de 2 A.dm<sup>-2</sup>.

Les premiers résultats par désorption thermique ont permis de valider la technique, en corrélant l'évolution du rendement faradique avec l'évolution des quantités d'hydrogène désorbé de l'ensemble dépôt – substrat (figure 4).



**Figure 4 :** Analyse de la quantité d'hydrogène occlus par désorption thermique. Corrélation entre la quantité d'hydrogène occlus dans l'ensemble dépôt-substrat et le rendement faradique.

Ce type d'analyse est également utilisé pour évaluer l'influence de chaque constituant de l'électrolyte sur la quantité d'hydrogène occlus pendant le traitement électrolytique, mais également pour étudier l'efficacité du traitement thermique de 8h à 190°C en effectuant une mesure de désorption après celui-ci. Les premières expérimentations montrent que la majorité de l'hydrogène occlus dans le dépôt lors de l'électrolyse se désorbe pendant le traitement de désorption (figure 5). Si une quantité d'hydrogène résiduel persiste, celle-ci est suffisamment faible pour ne pas être détectée.



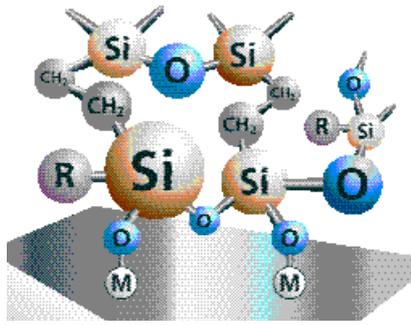
**Figure 5 :** Analyse de la quantité d'hydrogène occlus et résiduel par désorption thermique. Efficacité du traitement thermique de déshydrogénation à la suite du traitement électrolytique ZnNi .

Suite à ces analyses thermiques préliminaires, notre démarche consiste à établir maintenant des relations entre les paramètres de dépôt et la quantité d'hydrogène occlus, à l'issue de l'étape d'électrodéposition. De la même manière, ce type d'analyse permettra de montrer l'efficacité du traitement de déshydrogénation (190°C/8h), en mesurant la quantité d'hydrogène résiduel et en reliant celle-ci à l'effet fragilisant observé au cours des tests mécaniques. Les tests retenus pour cette étude sont des essais de traction statiques sur des éprouvettes entaillées en acier 35NCD16, ayant des résistances mécaniques de 1400/1450 MPa et 1800/2000 MPa.

#### IV.2 Résistance à la corrosion : Post-traitements « verts »

A ce jour, Mecaprotec propose des post-traitements à base de chrome trivalent, qui en terme de tenue en corrosion, répondent aux exigences du secteur aéronautique. En effet, nous notons l'apparition de « rouille blanche » en brouillard salin après 360h d'exposition. A plus long terme, des recherches sont menées sur des post-traitements sans chrome. Le CIRIMAT travaille, depuis de nombreuses années, sur la protection anti-corrosion de métaux et alliages métalliques par des procédés sol-gel (16,17,18). Dans un procédé sol-gel, le sol est défini comme une suspension de particules solides dans un solvant. Les particules, entourées de molécules du solvant, forment ainsi une suspension dont la stabilité est conditionnée par la maîtrise d'un certain nombre de paramètres. L'étape d'hydrolyse et de condensation conduit ensuite à la formation d'un gel, défini comme une structure tridimensionnelle, résultant d'une agrégation et renfermant du solvant. Un séchage à basse température permet ensuite d'obtenir un produit solide désolvaté. La mise en œuvre du sol peut être effectuée par différentes méthodes : dip-coating, tape casting, spray-coating, pinceau... ce qui offre une adaptabilité importante du procédé au dépôt sur des pièces complexes ou pour la réparation de revêtements endommagés.

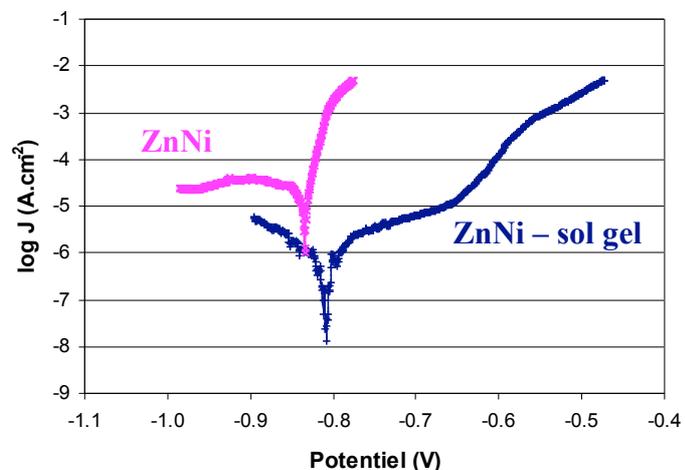
Les précurseurs moléculaires utilisés dans les procédés sol-gel, sont en général des alcoxydes de silicium  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , où R est un groupement alkyle. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés à d'autres alcoxydes métalliques, dont le rôle est de renforcer l'interface entre le revêtement sol-gel et le métal (figure 6). Ils peuvent également contenir des inhibiteurs de corrosion. Si de nombreux travaux ont été effectués sur les alliages d'aluminium 2024 T3 (19,20), il est nécessaire pour des alliages de zinc ayant d'autres fonctionnalités, d'adapter voire de mettre au point de nouvelles formulations.



**Figure 6 :** Procédé sol-gel : schéma de principe de formation d'un chélate à partir d'un silane fonctionnalisé et d'un élément métallique du substrat, favorisant l'adhérence des revêtements sol-gel.

Par des analyses électrochimiques, nous pouvons évaluer ensuite l'effet d'un post-traitement sol-gel sur le comportement en corrosion des revêtements ZnNi. Nous avons pu constater dans ce cas, comme pour d'autres alliages (19,20,21), un effet de protection par couche barrière (figure 7).

**Figure 7 :** Etude électrochimique du comportement en corrosion des dépôts ZnNi et ZnNi-sol gel, dans une solution de NaCl à 5%.



Les premiers essais en brouillard salin, sur des échantillons en aciers faiblement alliés revêtus d'un dépôt ZnNi de 12  $\mu\text{m}$  et d'un sol d'épaisseur 1 à 2  $\mu\text{m}$ , sont très encourageants et confirment les premières analyses électrochimiques, puisque l'oxyde de zinc « rouille blanche » n'apparaît qu'après 200h. A l'issue de ces premiers résultats, l'effet protecteur d'un revêtement sol-gel déjà mis en évidence sur des alliages d'aluminium, de titane, des aciers ou du zinc (19,20,21), semble confirmé sur des alliages ZnNi. Des études complémentaires devront cependant être effectuées concernant leur mise en œuvre industrielle.

#### IV.3 Problème de grippage des revêtements ZnNi

A ce jour, des finitions organo-minérales sont appliquées sur les revêtements ZnNi pour limiter le problème de grippage sur des pièces de visserie. Cependant, un procédé est à l'étude visant à incorporer à la matrice ZnNi des particules lubrifiantes. Notre choix s'est porté sur le talc, matériau naturel lubrifiant, inerte chimiquement et stable thermiquement jusqu'à 900°C. Ce minéral est constitué à l'échelle nanométrique de feuillettes, dont la faible cohésion (liaisons de Van der Waals), permet leur glissement les uns par rapport aux autres, dès qu'une contrainte de cisaillement leur est appliquée. Ainsi, les particules dispersées dans le dépôt métallique et libérées à l'interface entre deux pièces en mouvement, sont susceptibles d'abaisser le coefficient de frottement et de jouer ainsi le rôle de lubrifiant solide.

Du point de vue du procédé de mise en œuvre, un inconvénient majeur du talc est son hydrophobicité, qui rend délicate sa mise en suspension en milieux aqueux. Pour palier à cela, un pré-traitement des poudres a été mis au point, permettant de leur conférer un caractère hydrophile (22) et de constituer ainsi des suspensions stables dans n'importe quel

type d'électrolyte. Les dépôts composites ZnNi/talc présentent une incorporation et une répartition uniforme des particules de talc dans la matrice ZnNi. Nous avons pu mettre en évidence au cours de tests de frottement sur un dispositif rotatif pion-disque, des modifications du comportement tribologique des dépôts ZnNi (14). Le talc permet, en particulier, un abaissement du coefficient de frottement de l'ordre de 40%.

Cependant, un inconvénient majeur pour l'industrialisation de ce procédé risque d'être le vieillissement prématuré des suspensions, causé par des interactions entre les particules de talc et l'électrolyte ZnNi. Des phénomènes d'adsorption sur les particules en présence des additifs de l'électrolyte ont été constatés et corrélés aux évolutions microstructurales des revêtements au cours du temps. Des travaux actuellement en cours tentent d'en étudier l'origine, dans le but de limiter ce vieillissement des suspension ZnNi/talc.

## **V. Conclusion**

Les différents axes de recherche et de développement des dépôts électrolytiques d'alliage ZnNi, présentés ici, permettent d'adapter le procédé ZnNi aux exigences du secteur aéronautique. Pour cela, une formulation nouvelle d'électrolyte est en cours de développement et nous tentons d'accroître nos connaissances en vue d'une maîtrise complète du procédé, allant de l'étape de dépôt électrolytique jusqu'au post-traitement sans Cr<sup>VI</sup>. Une attention particulière est portée sur le risque de fragilisation par l'hydrogène occlus des pièces à très haute résistance mécanique (1800-2000 MPa). Du point de vue de la résistance à la corrosion, en attendant l'industrialisation d'un post-traitement exempt de chrome, une finition à base de chrome trivalent permet de répondre aux exigences aéronautiques les plus sévères, en repoussant l'apparition de « rouille blanche » en brouillard salin à plus de 360h. L'application de finitions organo-minérales permet de répondre aux applications sur des pièces de fixations et l'incorporation de particules de talc dans les dépôts ZnNi diminue considérablement le coefficient de frottement intrinsèque au dépôt.

L'accumulation de connaissances amonts et leur transposition aux problématiques de traitement de surface aéronautique au sein de la société Mecaprotec, a permis récemment d'obtenir les qualifications par Airbus (AIPS 02.04.006), Turbomeca (CCTLB774) et Ratier Figeac (MP445500) pour l'application de revêtements ZnNi sur des pièces aéronautiques de résistance mécanique pouvant aller jusqu'à 1450 MPa. Le procédé est également en cours de qualification par Boeing.

## Références

- 1 Tanaka et al., U. S. Patent 4,861,442 August 29, 1989.
- 2 Yanagawa et al., U. S. Patent 4,877,496 October 31, 1989.
- 3 Oshima et al., U. S. Patent 4,889,602 December 26, 1989.
- 4 Block et al., U. S. Patent 5,417,840 May 23, 1995.
- 5 Eckles et al., PCT WO 03/006360 A2, January 23, 2003.
- 6 Hillebrand et al., EP 1 344 850 A1, September 17, 2003.
- 7 M. Siluvai Michael, S. Radhakrishna, *Anti-corrosion Methods and Mat.*, (1998) 113-119.
- 8 L. Chen, A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 11.
- 9 J.M Chen, J.K Wu, *Plating and Surface Finishing* (1992).
- 10 E. Garcia, M. Sarret, C. Muller, J.A. Ortega, *Galvanotechnik*, 92 (2001).
- 11 S. Bruet-Hotellaz, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1996).
- 12 C. Bories, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1998).
- 13 J-P. Bonino, P. Bares, J. Feret, S. Vaillant, F. Martin, P. Bacchin, J. Alexis, *Conférence Surfair*, Toulouse (2004).
- 14 C. Salacruch, P. Bares, J-P. Bonino, C. Muller, M. Sarret, *Conférence Eurointerfinish*, Barcelone (2005).
- 15 C. Muller, M. Sarret, M. Benballa, *J. Electroanal. Chem.*, 519 (2002), 85-92.
- 16 C. Laberty-Robert, F. Ansart, S. Castillo, G. Richard, *Solid State Sciences*, 4, 8 (2002) 1053-1059.
- 17 S. Celerier, C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Calmet, P. Stevens, *Journal of European Ceramic Society* (2005).
- 18 C. Viazzi, J-P. Bonino, F. Ansart, *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF, San Diego (USA) )*, (2006).
- 19 R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, M.S. Donley, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 261-265.
- 20 T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 233-238.
- 21 M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, *J. Alloys & Compounds*, 380 (2004) 219-224.
- 22 P. Bacchin, J-P Bonino, F. Martin, M. Combacau, J. Ferret, *Colloids and Surfaces, Physicochem. Eng. Aspects* 272 (2006) 211219.