

Protection contre la corrosion par métallisation

i Materia Nova Research center
Mireille Poelman
Grégory Guilbert
Aline Ducolemblie
Corinne Nouvellon
Alisson Tromont
Thomas Godfroid

Het metalliseren van oppervlakken wordt al decennialang gedaan door bekende processen. De bekendste zijn thermisch verzinken (metalliseren door onderdompeling in een bad van gesmolten metaal zoals zink) en elektrolytische depositie (electrogalvanizing, vernikkelen, verchromen, enz.). Milieubeperkingen en de toenemende diversiteit van te verwerken materialen, waaronder kunststoffen en composieten, hebben echter geleid tot de opkomst van nieuwe technologieën (zoals plasmadepositie) of aanpassing van bestaande oplossingen. De ontwikkeling van deze technologieën vormt de kern van verschillende strategische projecten van Materia Nova in nauwe samenwerking met IONICS.

Métalliser les surfaces se fait depuis des décennies par des procédés bien rôdés. Les plus connus sont les procédés de galvanisation à chaud (métallisation par immersion dans un bain de métal fondu comme le zinc) et les dépôts électrolytiques (électro-zingage, nickelage, chromage, etc.). Les contraintes environnementales ainsi que la diversité croissante des matériaux à traiter, incluant les plastiques et composites, ont cependant conduit à l'émergence de nouvelles technologies (comme les dépôts plasma) ou d'adaptation des solutions existantes. Le développement de ces technologies est au cœur de divers projets stratégiques de Materia Nova en étroite collaboration avec IONICS.

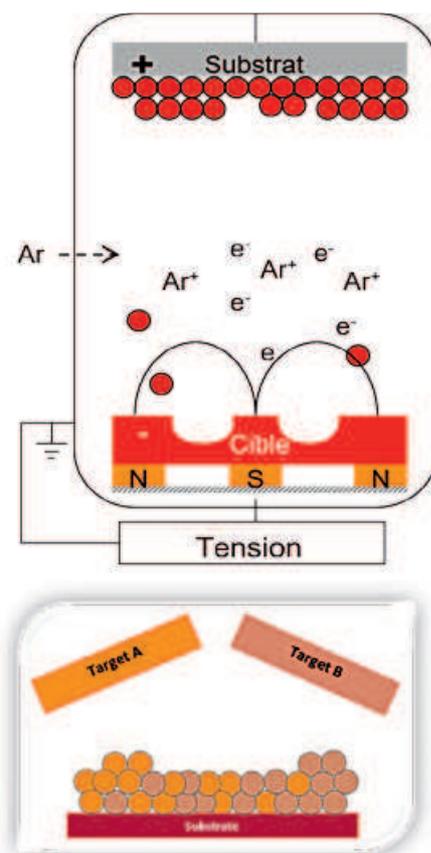
Materia Nova développe des procédés novateurs de métallisation par pulvérisation plasma à pression réduite (PVD), par galvanoplastie et par torches plasma micro-ondes. En fonction du matériau, de l'application ou du cahier des charges associé, Materia Nova propose des solutions adaptées et modulables. Les technologies durables développées sont basées sur la combinaison de dépôts de compositions innovantes et de procédés d'application permettant d'accroître significativement les performances en termes de résistance mécanique et corrosion.

En particulier, Materia Nova développe des dépôts d'alliages métalliques amorphes ou nanocristallins pour des finalités diverses: alternatives au chromage dur, au cadmiage, résistance à la corrosion en conditions extrêmes (acides notamment), etc.

Ces matériaux, relativement récents, sont des alliages métalliques qui, contrairement aux métaux conventionnels, n'ont pas une structure cristalline, d'où leur nom d'alliage amorphe ou encore «verres métalliques», en référence aux verres de silice. Ils possèdent néanmoins un ordre local. L'absence

de cristallinité leur confère un ensemble original de propriétés, qui diffèrent des alliages et métaux cristallisés. L'absence de grains et de joints de grains leur confère une bonne dureté, une ténacité élevée, une limite élastique et une déformation élastique supérieure en comparaison avec celles des alliages cristallisés.

Les alliages AlMn constituent une alternative potentielle aux dépôts de cadmium. De manière analogue au cadmium, ils peuvent offrir une protection cathodique aux aciers et alliages d'aluminium et présentent un faible coefficient de friction. En raison de ses propriétés physiques avantageuses, l'aluminium est l'un des métaux les plus produits. Il se caractérise par sa légèreté, sa conductivité thermique et électrique et sa résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde naturel. L'incorporation d'éléments d'alliage est une méthode permettant d'améliorer la résistance à la corrosion des revêtements en aluminium, limitant essentiellement la sensibilité à la corrosion localisée dans les environnements salins. Les alliages d'aluminium et en particulier les alliages d'aluminium et de manganèse ont un potentiel de corrosion proche de celui du cadmium. Ils ont donc été choisis comme substitut du cadmium. Le dépôt de ces alliages par les voies classiques (galvanoplastie) est assez difficile et n'est possible qu'en solutions non aqueuses (liquide ionique). Par contre, la pulvérisation magnétron (PVD sous vide dont le principe est illustré à la figure 1a) est une technique de choix permettant de déposer un ou plusieurs métaux avec un contrôle précis des épaisseurs et de la composition de l'alliage. La technique est compatible avec des pièces de différentes formes et permet typiquement le dépôt de quelques centaines de nm à quelques microns. Des alliages peuvent être déposés à partir d'une cible déjà alliée ou à



▲ Figure 1a et 1b: Principe de la pulvérisation magnétron et procédé de co-dépôt pour la réalisation d'alliages.

partir d'un système de co-dépôt (figure 1b) permettant de faire varier facilement la proportion des deux (voire trois) éléments présents.

Materia Nova a développé un procédé d'application des alliages AlMn en mono ou multicouches. L'application alternée de couches de quelques nm ou dizaines de nm (figures 2 et 3) est utilisée pour augmenter le nombre d'interfaces, réduire le niveau de contraintes internes et renforcer le caractère amorphe des dépôts avec pour conséquence immédiate un renfort des performances anti-corrosion.

Les dépôts montrent des performances prometteuses sur acier (DC04 et

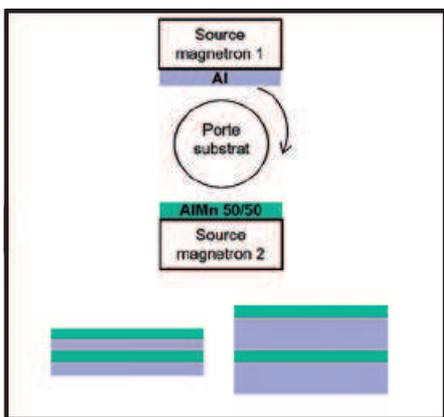


Figure 2: Schéma du procédé de dépôt en multicouches.

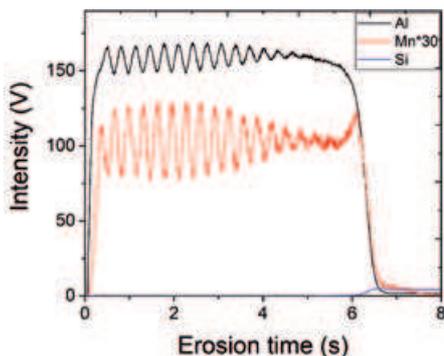
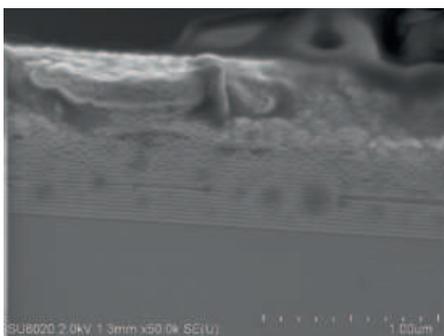


Figure 3: Dépôt multicouche: a) observation MEB et b) profil de composition par GDOES.

42CrMO4-4140). En particulier, l'application en multicouches offre une résistance supérieure au brouillard salin comme illustré à la figure 4. Même sans application d'un traitement de passivation, des couches de 2µm permettent d'atteindre 240h de brouillard salin avec un très faible taux de corrosion.

Le développement de dépôts nanocristallins par galvanoplastie est également considéré. En particulier, les alliages binaires ou ternaires contenant du tungstène sont utilisés dans diverses applications. A titre d'exemple, Materia Nova a développé des dépôts d'alliage NiW qui présentent une résistance à la corrosion supérieure au Ni seul. Cette augmentation est liée à la for-



Figure 4: Dépôts AlMn: à g. monocouche $Al_{50}Mn_{50}$ (% at.); au milieu monocouche $Al_{70}Mn_{30}$ (% at.); à dr. multicouches $Al/Al_{50}Mn_{50}$ (% at.); épaisseur totale: 2 µm. Substrat: acier LAF (type DC04); BS 150 et 240h.

mation d'une couche passive enrichie en tungstène.

Le tungstène est un métal de transition gris acier blanc (comme le chrome), très dur et reconnu pour ses propriétés mécaniques. Malheureusement, les dépôts de tungstène pur ne sont pas possibles à partir de solutions aqueuses à cause de la formation d'une couche d'oxyde inhibant la croissance du dépôt durant l'électrodéposition. Cela s'explique par l'absence de zone commune entre les domaines de stabilité thermodynamique du W et de l'eau (voir diagramme de Pourbaix).

Ainsi, le tungstène peut se co-déposer grâce un mécanisme induit, expliqué par Brenner. Cette réaction est possible avec les métaux ferromagnétiques (Fe, Ni, Co) en présence d'un agent complexant bien défini. Par exemple, le précurseur pour le dépôt de l'alliage Ni-W est le citrate permettant de former un complexe tertiaire stable associant le Ni et le W. L'adsorption et la réduction de ce complexe à la cathode permettent d'obtenir un alliage de NiW.

Afin d'augmenter la résistance à la corrosion de ces alliages, le focus a été mis sur le développement de dépôts en multicouche. Ceux-ci sont composés d'une alternance de monocouches de quelques nanomètres, de composition chimique et de morphologie différentes (figure 6).

Les technologies permettant ce type de dépôt sont:

- La modulation périodique du courant direct: elle permet de faire varier la composition en élément allié et donc d'obtenir des multicouches de composition variable par variation des courants appliqués.

- L'électrodéposition assistée par ultrasons en régime discontinu: l'application d'ultrasons permet de moduler les compositions mais également les morphologies. Aisée à mettre en œuvre, cette méthode permet donc également l'obtention de multicouches.

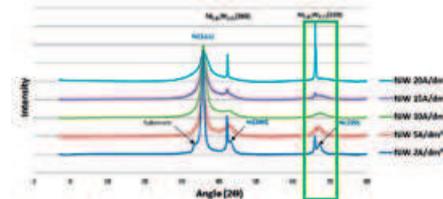


Figure 5: a) Spectre DRX; b) photo après 96 h de brouillard salin de dépôts NiW pour différentes densités de courant.



Figure 6: Image MEB NiW multicouche.

L'application en multicouches permet de réduire les contraintes résiduelles dans le dépôt, d'augmenter le nombre d'interfaces et de réduire ainsi la diffusion d'espèces (comme l'oxygène).

Comme illustré plus avant, de nombreuses voies de traitement sont actuellement en cours de développement à Materia Nova dans le cadre de différents projets (FEDER, CORNET, etc.). L'objectif du centre est de répondre à un maximum de besoins industriels en proposant des solutions performantes, respectueuses de l'environnement et applicables à l'aide de procédés bien maîtrisés, à façon ou en continu, sur pièces simples ou de forme plus complexe.