

# Directive EU relative aux véhicules hors d'usage

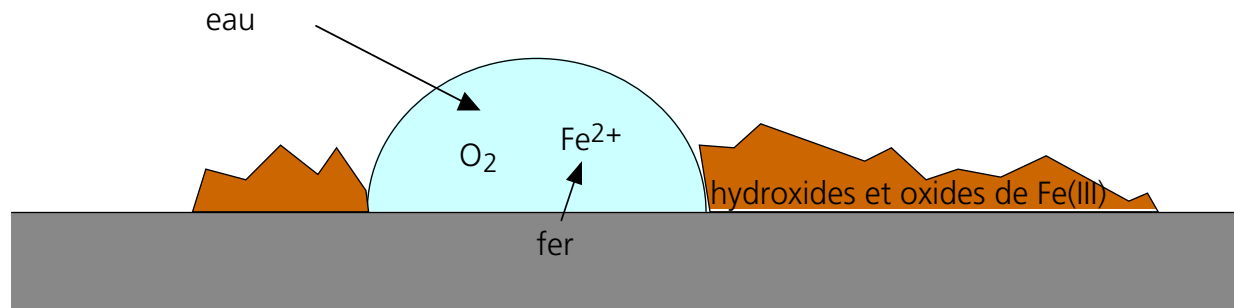
Patricia Preikschat • SurTec Deutschland GmbH • D-64673 Zwingenberg

## Sujets

- introduction: la protection contre la corrosion anodique
- le contenu de la directive et sa signification pour le chrome hexavalent
- la situation actuelle (combien de chrome(VI) se trouve-t-il dans la voiture?)
- les options techniques pour une substitution de chrome(VI)
- les valeurs maximales et l'analyse
- la substitution de chrome(VI) – juste pour la directive EU relative aux véhicules hors d'usage?
- chronologie de la substitution de chrome(VI) dans l'industrie automobile

## La protection anodique sur fer

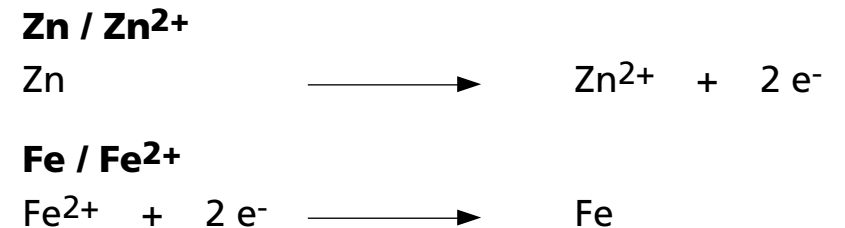
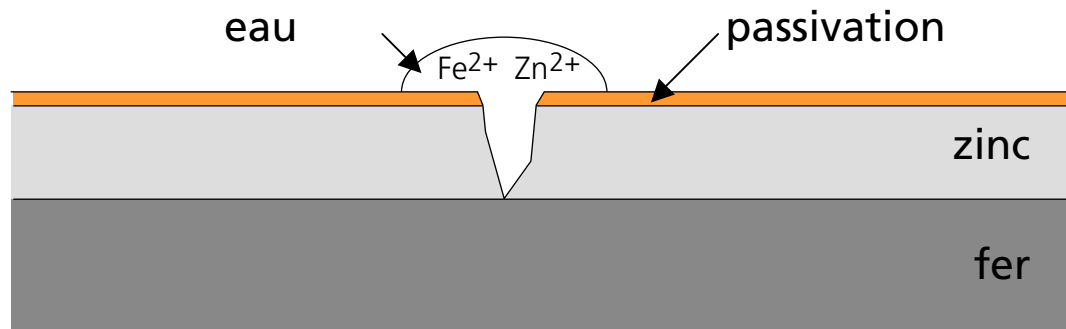
- ▼ Le fer se dissout dans l'eau contenant du sel et de l'air. Cependant, l'oxygène est réduit, et l'hydrogène est formé. Des oxides et des hydroxides de fer précipitent comme produit volumineux de corrosion = rouille rouge.



- ▼ les couches d'oxide de fer ne protègent pas contre la corrosion suivante – tout au contraire à l'oxide de chrome sur le chrome métallique, ou l'oxide d'aluminium sur l'aluminium
- la protection contre la corrosion peut s'effectuer par:
  - des couches barrière** l'huile, les couches de conversion, le vernis, les couches métalliques nobles
  - des „tampons rédox“** les couches de métaux moins nobles (protection anodique), les couches de conversion à des niveaux d'oxidation différents, certains agents organiques
  - des couches duplex** une combinaison des deux

- ▼ le zingage est la méthode typique pour la protection d'acier et d'autres métaux ferreux, car le fer se trouve, dans la série de tension électrochimique, plus positif que le zinc, c.-à-d.:
- ▼ le zinc est moins noble que le fer, et il présente l'anode dans l'élément galvanique, dont le fer présente la cathode
- ▼ par conséquent, le fer comme métal plus noble est protégé jusqu'à ce que le zinc soit complètement corrodé

● **mécanisme:**



- **paramètres:** l'épaisseur, la distribution, les métaux étranges (rendent la couche de zinc plus noble – c'est pourquoi les alliages offrent une protection élevée)
- ▼ le zinc même est protégé par une fine couche de barrière – typiquement une **passivation jaune**

## Les composants de chrome

niveaux d'oxidation

exemples pour des substances et ses applications typiques

sels	+6	chrome(VI)	acide chromique	l'électrolyte de chromage et la passivation jaune
	+5	chrome(V)	- (extrêmement instable)	-
	+4	chrom(IV)	- (extrêmement instable)	-
	+3	chrome(III)	nitrate, chlorure et sulfate etc. de chrome	les électrolytes et les passivations trivalentes
	+2		chromite: un minerai de Cr et Fe oxide de chrome	le minéral, la forme terrestre un pigment pour la peinture
métal		chrome(II)	- (instable)	-
	0	chrome(0)	chrome métallique	les meubles, le plombage, des implantates

## Directive EU relative aux véhicules hors d'usage

- la directive 2000/53/EG a été décidée le 18 September 2000, et pour entrer en vigueur, elle doit devenir loi nationale dans chaque pays
- la directive a été publiée en 2000 dans le journal officiel L269 et peut être chargée comme fichier pdf complet:  
[http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2000/l\\_269/l\\_26920001021fr00340042.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2000/l_269/l_26920001021fr00340042.pdf)
- ✕ **contenu:** en principe, c'est une directive que règle **la réutilisation et la valorisation des déchets, ici les voitures et leurs composants et matériaux**
- article 4 prévention
- chapitre 2a „Les États membres veillent à ce que les matériaux et les composants des véhicules mis sur le marché après le **1<sup>er</sup> juillet 2003** ne contiennent pas de plomb, de mercure, de cadmium ou de **chrome hexavalent** dans les cas autres que ceux énumérés à l'annexe II et dans les conditions qui y sont précisées.”

## La directive et le chrome(VI)

### Annexe II (version originale de 2000)

- Matériaux et composants **exemptés** des mesures visées à l'article 4, paragraphe 2, point a):

...

12. Chrome hexavalent: Revêtement anticorrosion sur de nombreux composants clés des véhicules (maximum: 2 g par véhicule)

- ✗ l'exemption de 2 g Cr(VI) par voiture s'appliquait uniquement à l'usage anticorrosion, c.-à-d. il n'y avait aucune valeur limite pour - par exemple - des sièges en cuir
- ✗ la valeur limite devait être contrôlée régulièrement pour la baisser conforme à l'état de techniques
- ✗ il était parfaitement ouvert comment la teneur en chrome hexavalent aurait pu être déterminée dans une voiture hors d'usage avant d'entrer dans le broyeur

## Situation actuelle – les teneurs en chrome(VI)

- ▶ les voitures actuellement présentes sur le marché contiennent après de propres projections entre 3 et 12 g de chrome hexavalent, dont une partie seulement des passivations

### Les teneurs en chrome(VI) des passivations

- les passivations bleues trivalentes contiennent  $< 0,02 \mu\text{g}$  de chrome(VI) par  $\text{cm}^2$
- les passivations jaunes hexavalentes contiennent 5-15  $\mu\text{g}$  de chrome(VI) par  $\text{cm}^2$
- les passivations noires et vertes hexavalentes contiennent 10-50  $\mu\text{g}$  de chrome(VI) par  $\text{cm}^2$

bleu

jaune

noir  
+  
vert

## Le nouvel Annexe II

- ▲ l'annexe II a été modifiée après la décision 2002/525/CE de la commission du 27 juin 2002  
[http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2002/l\\_170/l\\_17020020629fr00810084.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2002/l_170/l_17020020629fr00810084.pdf)
- article premier: „L 'annexe II de la directive 2000/53/CE est remplacée par le texte figurant à l'annexe de la présente décision.“

### Annexe II, version 2002:

Matériaux et composants

Portée et date d'expiration  
de l'exemption

Étiqueté ou rendu identifiable

### Chrome hexavalent

17. Revêtements anticorrosion

1.7.2007

18. Réfrigérateurs à absorption  
dans les autocaravanes

X

## Le nouvel Annexe II

- X les 2 g par voiture ne valent plus = chaque composant doit être exempt de chrome hexavalent
- X dans le nouvel annexe II, il y a des **notes** très intéressantes à la fin:

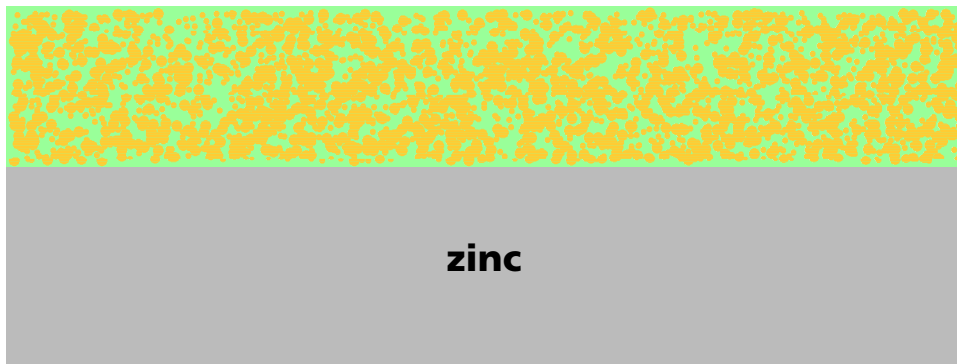
„Une valeur maximale de concentration de 0,1 % en poids de plomb, de chrome hexavalent et de mercure et de 0,01 % en poids de cadmium est tolérée dans un matériau homogène, pour autant que ces substances n'aient pas été introduites intentionnellement (1).“

...

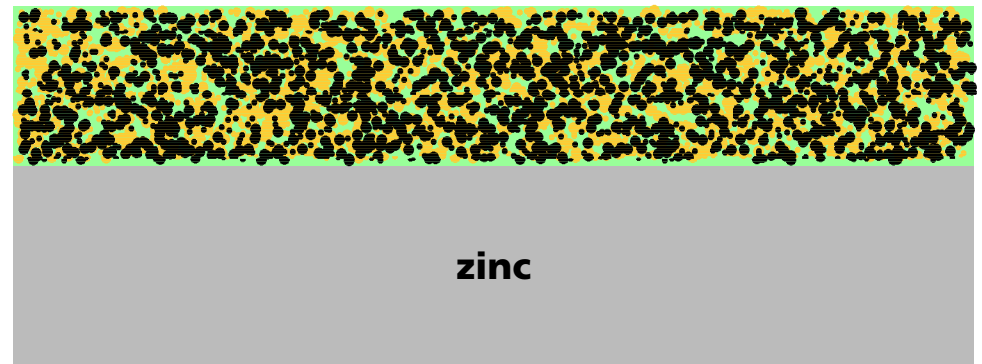
- (1) Par „introduit intentionnellement“, il faut entendre „utilisé intentionnellement dans la formulation d'un matériau ou d'un composant lorsque sa présence continue dans le produit final est souhaitée en vue de lui conférer une caractéristique, un aspect ou une qualité spécifiques “.

type de passivation	chrome(VI) en mg/m <sup>2</sup>	épaisseur en nm	brouillard salin (1ère corrosion)
passivation jaune	80-220	250-500	200-300
passivation verte	300-400	1000-1500	400-500
passivation noire	80-400	250-1000	150-300
<i>comparaison:</i>			
passivation bleue trivalente	<0,2	25-80	20-40

passivation jaune hexavalente



passivation noire hexavalente



- **mécanisme:** effet de barrière, action spécifique de chrome hexavalent
- **paramètres:** épaisseur, composition (teneur en chrome)

## Options techniques pour le remplacement de chrome(VI)

### Passivations de zinc et d'alliages de zinc

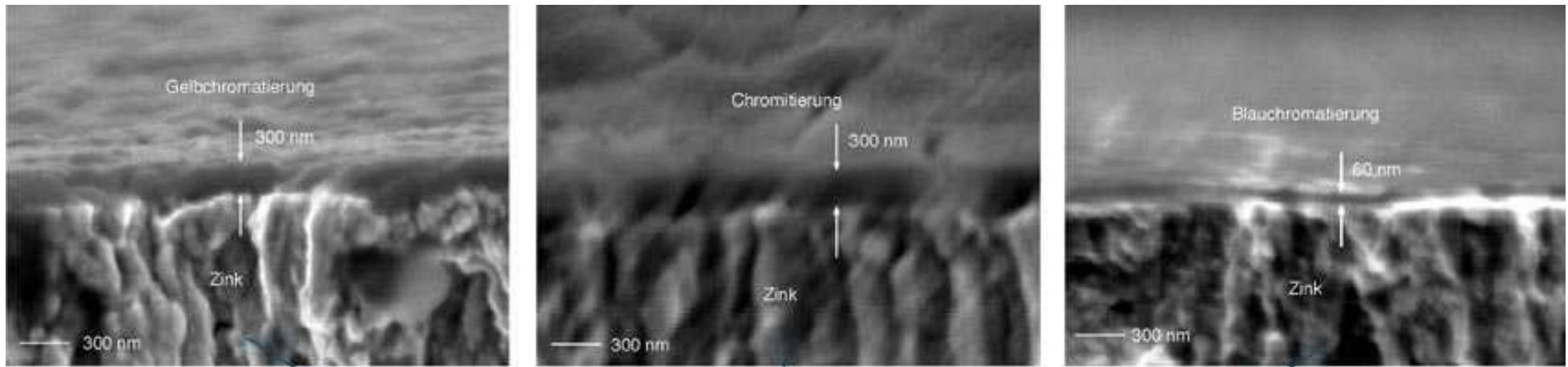
- usage d'une passivation bleue au lieu d'une jaune - en renonçant à la protection
- substitution d'une passivation jaune par une passivation épaisse trivalente ou par une passivation bleue plus un scellant (un fin vernis à l'eau, des silicates ou une combinaison)
- remplacement d'une passivation verte par des alliages de zinc avec une passivation épaisse trivalente ou par le zinc avec une passivation épaisse trivalente plus un scellant
- les premières passivations noires trivalentes sur zinc/fer sont en application

### Couches de zinc/aluminium en lamelles

- des variations sans chrome existent sur le marché et sont essayées avec succès

### Aluminium

- procédés sans chrome comme fond d'adhérence pour des vernis
- phosphatation verte comme protection contre la corrosion même en systèmes non laqués



passivation épaisse trivalente



## Phosphatation verte pour aluminium

### la soluté de traitement

- contient du chrome(VI) ainsi que de l'acide phosphorique et des fluorures

### la couche de conversion

- se compose pour l'essentiel de phosphate de chrome(III) et des oxides d'aluminium/chrome(III)
- apparence transparente, verdâtre-irisée

### la protection contre la corrosion (non laqué)

- correspond à cela d'une passivation jaune sur aluminium

### la teneur en chrome(VI) de la couche

- ✗ peut être stabilisée par un traitement ultérieur sur  $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



## Pourquoi Cr(III) comme alternative 1:1 pour des passivations?

### Qualités chimiques

- ✓ bonne solubilité dans l'eau acide  
(une couche de conversion exige toujours une première attaque de décapage)
- ✓ formation des oxides insolubles dans l'eau, dans des acides et des bases

### Général

- ✓ disponibilité (production en masse)
- ✓ recyclage (compatibilité avec la fabrication d'acier)
- ✓ coûts (demande générale de coûts faibles des matières premières)
- ✓ toxicité connue de tous les niveaux d'oxidations

## Classification périodique des éléments

- ▼ **solubilité des oxides**
- vert clair** insoluble dans l'eau
  - vert** insoluble dans des acides ou des bases
  - vert foncé** insoluble dans des acides et des bases

		groupe																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
période	1	H																		He
	2	Li	Be												B	C	N	O	F	
3	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
7	Fr	Ra	** Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
			* La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
			** Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

- seulement 6 éléments entrent en ligne de compte, dont le moins soluble est l'oxide de **chrome(III)**

## Analyse de Cr(VI) – une exigence de l'industrie automobile

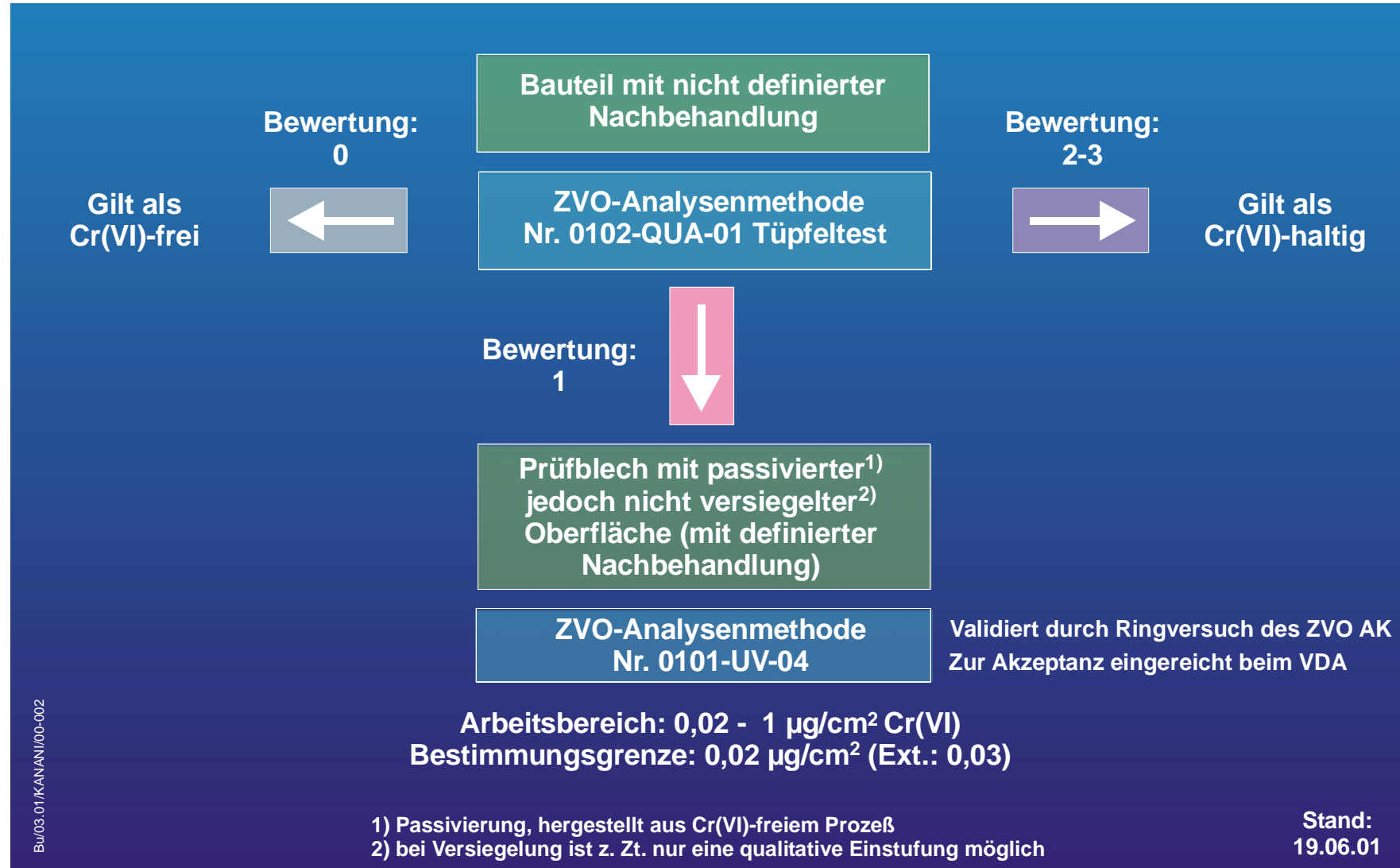
- des composants inconnus doivent être examinés à chrome hexavalent
- la méthode d'analyse de trace doit être acceptée et accordée entre les producteurs et les ateliers

### **Pourquoi une analyse de chrome(VI) même sur des couches préparées en des solutés exempts de chrome hexavalent?**

- en milieu neutre à alcalin, l'exemption totale de chrome(VI) est impossible: le chrome est un élément naturel – il dépend juste du fait comment et à quel point on cherche – et le chrome(III) contient toujours des traces minimales de chrome(VI)
- en outre, une contamination après la passivation peut aussi s'effectuer (rinçage, stockage, transport)

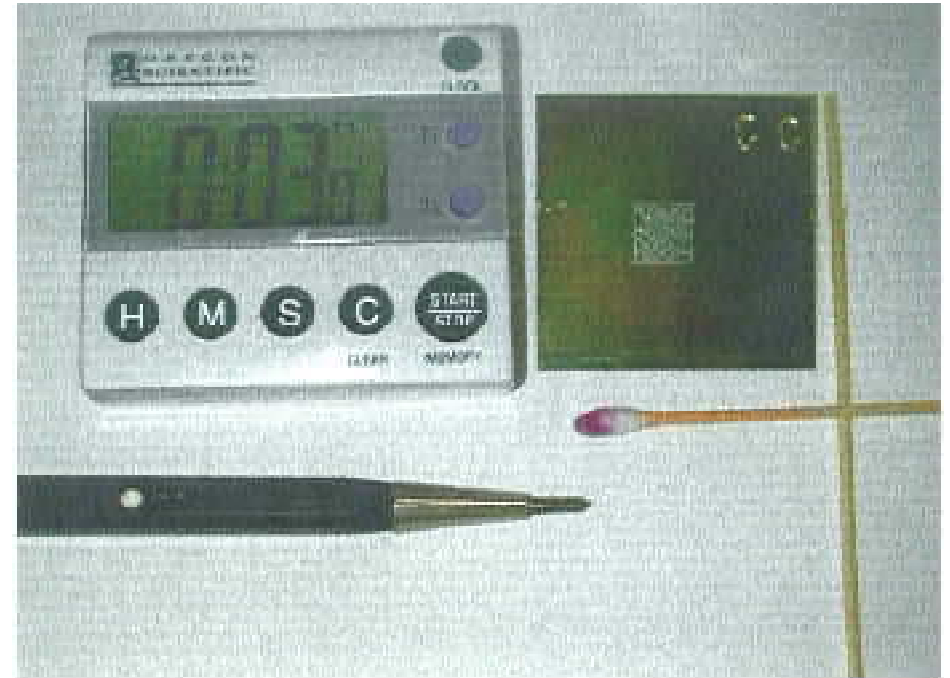
# ZVO AK Quantitativer Cr(VI)-Nachweis

## Quantitative Bestimmung von Cr(VI) in metallischen Korrosionsschutzschichten aus Cr(VI)-freien Prozessen



## Les méthodes d'analyse de Cr(VI)

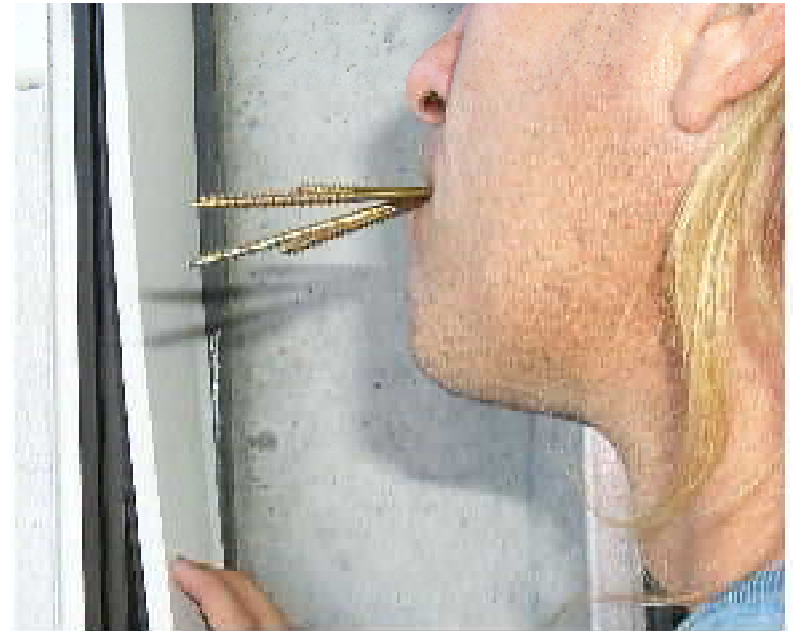
- un comité de travail (des producteurs d'automobiles et des fournisseurs de procédés) a développé une méthode qualitative (essai tacheter) et une méthode quantitative (photométrie), basées sur des méthodes ISO
- ces méthodes ont été validées dans un essai interlaboratoire avec 16 participants



- les méthodes sont disponibles en détail (en anglais et en allemand) sur l'adresse suivante: <http://Chromiting.SurTec.com> → **Technical Information** → **Chromium(VI) Analysis**

## La substitution de chrome(VI) seulement à cause d'une loi?

- les composants de chrome hexavalent causent des allergies, ils sont toxiques et cancérigènes
  - les passivations jaunes, noires et vertes hexavalentes contiennent du Cr(VI) en teneurs remarquables et ainsi, avec des pièces passivées, le chrome(VI) arrive aux mains (et aux bouches) des non-professionnels
  - ces personnes ne savent pas la composition des surfaces, et elles s'en servent insouciamment
  - le traitement de chrome hexavalent par des professionnels, par exemple pendant le chromage, n'est pas critique, quand les règles de sécurité sont gardées, et le chrome(0) métallique, qui est donné au public, n'est point toxique
- x Il ne s'agit donc pas d'une interdiction générale du chrome. Le chrome(VI) doit être traité de spécialistes qui en connaissent les mesures de manipulation. Au future, les composants de chrome hexavalent ne peuvent toutefois plus arriver dans les mains des „profanes“.



## Chronologie de la substitution de chrome(VI)

- octobre 2000 la directive 2000/53/EG est publiée
- fin 2000 commencement d'un screening du VDA (Allemagne)
- août 2001 premières spécifications exempt de chrome(VI)
- 10. août 2001 le ministère allemand d'écologie présente son projet de loi
- octobre 2001 des organisations nationales et européennes appliquent pour une prolongation de l'exemption
- janvier-  
septembre 2002 grand essai interlaboratoire sur des systèmes sans chrome(VI)
- juin 2002 publication de la décision de la commission: prolongation jusqu'au juillet 2007, mais sans exception
- juillet 2002 appel du VDA de ne pas cesser: „il faut une initiative de stabilité et sécurité des procédés sans chrom(VI), et ne pas oublier que les matériaux et composants des voitures de 2007 sont développés maintenant!“