

LE NICKEL EN TRAITEMENTS DE SURFACES

Le traitement de surface représente près de 14 % du volume de nickel mis en œuvre quel que soit son usage (production d'alliages tels que l'acier inoxydable, traitement de surfaces, batteries, catalyseurs...). Environ 12 % de la quantité totale de nickel utilisé dans le traitement de surface est appliqué dans l'UE. Par rapport aux sels de nickel, le traitement de surface consomme 88,9 % du sulfate de nickel et 71,4 % du chlorure de nickel produits ou importés dans l'Union Européenne.

UTILISATION DU NICKEL

Les revêtements de nickel sont utilisés pour traiter des surfaces en acier, alliages de cuivre ou d'autres métaux, plastique, verre ou céramique.

Le nickel possède des qualités particulières offrant :

- une bonne tenue à la corrosion
- Des propriétés de résistance mécanique et de conductivité
- Des propriétés esthétiques

Il sert également de barrière de diffusion pour prévenir la migration d'autres métaux (comme le cuivre).

Les principaux secteurs utilisateurs de sels de nickel dans le traitement de surface sont l'automobile, l'aéronautique, l'électronique et différents secteurs de l'industrie manufacturière.

LES PROCÉDES DE TRAITEMENTS

Plusieurs procédés utilisent des sels de nickel. Les bains de nickel électrochimique et nickel chimique sont les plus fréquemment utilisés avec des concentrations en sels de nickel importants.

◆ Bain de nickel électrolytique

Historiquement, le bain de nickel dit « de Watt » est le type de bain le plus utilisé où la concentration en sulfate de nickel varie de 225 à 410 g/l et celle du chlorure de nickel de 30 à 60 g/l.

Beaucoup de formulations sont dérivées de ce bain. L'ajout d'additif organique permet d'obtenir différents types de revê-

tements de nickel électrolytiques (mat, brillant nivelant, satiné...). D'autres métaux peuvent être déposés avec le nickel, formant ainsi un co-dépôt.

◆ Bain de nickel chimique

Le procédé consiste à immerger la pièce à traiter dans un bain contenant du sulfate de nickel et un réducteur. Les ions nickel vont se réduire en nickel métal et se déposer sur le substrat. L'agent réducteur est de l'hypophosphite produisant un alliage nickel/phosphore.

Les caractéristiques les plus remarquables de ce type de technologie sont :

- Une épaisseur uniforme même sur des pièces de formes très compliquées. L'exemple le plus couramment cité est celui des engrenages ou pièces filetées.
- Des propriétés variables selon les traitements thermiques effectués.
- Une relative simplicité de mise en œuvre : plus besoin d'anode, ni de source extérieure de courant.

◆ Bain de colmatage

Le colmatage consiste à plonger une pièce préalablement anodisée dans une solution d'acétate de nickel. La solution pénètre ainsi à l'intérieur des pores formés lors de l'anodisation et confère à la pièce des propriétés complémentaires.

Par exemple : la résistance à la corrosion d'une pièce en aluminium colmatée avec une solution à 5 g/l de sels de nickel confère une résistance à la corrosion de 300 heures de brouillard salin contre 100 heures pour une pièce non colmatée.

Cette opération permet d'augmenter la protection contre la corrosion ou de colorer une pièce.

◆ Bain d'électroformage (sulfamate de nickel)

L'électroformage est une pratique industrielle définie comme étant la fabrication ou la reproduction d'empreintes ou d'électroformes produites par un dépôt électrolytique d'un métal sur un mandrin, qui est ensuite séparé du dépôt (démoulage). Ce procédé reproduit les dimensions et l'état de surface des mandrins avec une définition à l'échelle de l'atome. Il permet ainsi de réaliser des moules pour des pièces allant des pignons de tachymètres jusqu'à des pièces de structures aéronautiques.

◆ Bain de phosphatation tri cation (dinitrate de nickel, sulfate de nickel, oxyde de nickel)

La phosphatation tri cation (fer, nickel, manganèse) est un procédé de conversion chimique qui consiste à transformer la surface de certains métaux (acier, fonte, zinc, aluminium, titane) en phosphate métallique stable et insoluble. Il s'agit d'un dépôt par immersion servant de couche d'acrocroche des peintures pour la cathorèse.

REGLEMENTATION I.C.P.E.

L'arrêté du 30 juin 2006, relatif aux installations de traitements de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées, prescrit :

- Titre IV - prévention de la pollution des eaux : article 20, valeur limite d'émission - 2 mg/l si le flux est > à 4 g/j
- Titre VI - prévention de la pollution atmosphérique : article 26 - valeur limite rejetée nickel : 5 mg/m³

LA TOXICOLOGIE DU NICKEL

Le nickel est présent sous plusieurs formes dans l'activité de traitement de surface. Il se trouve sous forme « métal » dans les électrodes (billes, galets) et dans la composition de certains alliages travaillés et « ionique » dans les bains de traitement sous forme de sels solubles de chlorure, sulfate, sulfamate ou acétate.

Le nickel présente des risques toxiques pour la santé de l'homme.

• Toxicité aiguë

Lors d'une intoxication aiguë accidentelle par voie orale, la symptomatologie est essentiellement digestive avec douleurs

abdominales, diarrhées, nausées et vomissement, pouvant être associés à des céphalées, vertiges ou encore une irritation des voies aériennes.

Par voie cutanée, une légère et exceptionnelle irritation peut survenir.

• Toxicité chronique

Les pathologies sont essentiellement respiratoires et cutanées.

Sur le plan cutané : certains sels de nickel (chlorure et sulfate) sont fortement irritants. Le nickel est également l'allergène le plus courant pour la peau (10 % des cas d'eczéma des mains sont dus au nickel). Ce n'est pas le nickel élémentaire qui est en cause, mais le nickel ionisé qui peut se former en cas de contact prolongé du métal avec de l'eau ou la sueur acide (cas de sensibilisation à partir de bijoux, d'outils et de robinetteries nickelées).

Sur le plan respiratoire : l'exposition répétée aux dérivés inorganiques du nickel produit une irritation des voies respiratoires (rhinite, ulcérations de la cloison nasale, anosmie, sinusite, bronchite chronique). Des cas de rhinites et d'asthmes allergiques ont été rapportés chez des salariés exposés à des aérosols de sels de nickel (gouttelettes, fumées...).

Ces réactions ont été le plus fréquemment observées dans les activités de nickelage électrolytique.

• Effets cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques

Pour le nickel métal, il n'existe pas de données suffisantes pour juger de ces propriétés cancérigènes. Celui-ci est classé cancérigène catégorie 2B par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC).

Pour les dérivés du nickel, des études épidémiologiques ont mis en évidence un excès de cancers broncho-pulmonaires et des fosses nasales chez les sujets exposés au nickel ou à ses dérivés, sans qu'il soit possible de quantifier l'imputabilité de chacune des formes, solubles ou insolubles, d'autant plus que les expositions sont le plus souvent multiples (chrome hexavalent...).

Néanmoins, l'Union européenne a classé les dérivés inorganiques du nickel **cancérigène catégorie 1A par inhalation, Mutagène catégorie 2 et Reprotoxique catégorie 1B** (pouvant nuire à la fertilité ou au fœtus) selon le règlement CLP.

Lorsque l'évaluation des risques a mis en évidence une exposition à un agent cancérigène, cet agent doit obligatoirement être supprimé ou faire l'objet d'une démarche de substitution par un autre produit voire un procédé moins dangereux.

SUBSTITUTION DES SELS DE NICKEL

Bien souvent, la recherche de substitut s’effectue en fonction du domaine d’activité.

DANS L’AUTOMOBILE

- Les bains de zinc-nickel**

Ces bains sont les plus utilisés pour une protection contre la corrosion. De nombreuses alternatives au revêtement de zinc-nickel ont été identifiées : des traitements électrolytiques avec des bains de zinc ou zinc-étain, des revêtements non électrolytiques à base de zinc (zinc lamellaire) ou des traitements de diffusion du zinc (shérardisation).

Néanmoins, chacune présente des inconvénients :

- zinc et zinc/étain** : aujourd’hui, aucune de ces potentielles alternatives ne peut être considérée appropriée, car leur performance technique par rapport à la résistance à la corrosion ou à l’adhérence aux surfaces n’est pas aussi performante que celle du zinc-nickel. Pour certains procédés, comme le zinc-étain, un surcoût de production serait conséquent.

- Les revêtements de type lamellaire** sont des revêtements de faible épaisseur composés de lamelles de zinc dans une dispersion base aqueuse. Ils s’appliquent au trempé, par centrifugation, ou au pistolet… et doivent faire l’objet d’une cuisson. Ils sont surtout utilisés pour le traitement des pièces de fixation dans le secteur automobile mais peuvent également concerner d’autres secteurs industriels tels que l’énergie, la construction, l’ameublement. Néanmoins, cette substitution n’est possible que pour des pièces ne demandant pas de tolérance particulière.

- Les bains de nickel**

Le nickel électrolytique est utilisé en sous-couche avant traitement ou à des fins décoratives. Des traitements sous vide par voie sèche type PVD ou CVD pourraient être utilisés mais ils ne sont pas compatibles avec des flux de production.

Le nickel chimique peut être employé pour ses propriétés de résistance à l’usure ou comme sous couche pour le traitement des plastiques. Les alternatives potentielles à ce jour sont des traitements thermochimiques de diffusion (nitrocarburation ou shérardisation). Ces traitements présentent néanmoins des inconvénients tels qu’une moins bonne résistance à la corrosion, une utilisation impossible sur des surfaces en aluminium (de plus en plus fréquent dans l’automobile) et des difficultés sur les pièces de grande taille dues à la dimension restreinte des fours de traitement. De plus,

quelques-uns de ces procédés nécessitent l’utilisation d’ammoniac gazeux à haute température, pouvant entraîner de nouveaux risques.

A ce jour, il n’existe pas d’alternative universelle à la substitution du nickel électrolytique ou chimique. En revanche, la phosphatation aux sels de nickel a été remplacée par celle au zinc ou par des couches de conversion à base de silane ou de zirconium.

DANS L’AERONAUTIQUE

Les traitements de nickel chimique les plus utilisés sont les bains de nickel-bore et de nickel-phosphore.

Dans l’industrie aéronautique et aérospatiale, la substitution est plus difficile que dans l’autres secteurs car les conditions techniques à remplir sont très strictes et de nombreux tests à long terme sont nécessaires pour l’approbation de nouveaux traitements.

Les potentielles alternatives identifiées ne contenant pas de sels de nickel (notamment la projection thermique) ont des limitations techniques et des coûts plus élevés. Ces procédés pourraient, dans certains cas, être substitués par des traitements thermochimiques, mais les difficultés de gestion du risque mis en avant au paragraphe précédent sont similaires.

Dans l’aéronautique ainsi que dans l’automobile, il faut noter que les revêtements de nickel-zinc sont proposés dans de nombreux cas de remplacement des revêtements de chrome ou de cadmium, qui sont objet de mesures spécifiques au niveau EU (réglementation REACH).

DANS L’ELECTRONIQUE

Le nickel est utilisé comme couche barrière pour éviter la diffusion d’autres métaux tels que l’étain, l’or, en particulier sur des alliages cuivreux. Il sert aussi de revêtement fonctionnel contre la corrosion et l’usure pour les puces des cartes de crédit. Ce secteur utilise à la fois du nickel électrolytique (pur ou allié à l’or, au zinc ou au palladium) et du nickel chimique.

Pour le nickel électrolytique, différentes solutions telles que le bronze blanc ou des dépôts d’argent ont été testées sans être retenues pour la substitution industrielle (étude technico-économique défavorable).

Pour le nickel chimique, différentes alternatives ont été étudiées, mais aucune n’apporte aujourd’hui les caractéristiques demandées à ces dépôts : il s’agit du palladium ou du cuivre chimique, et des dépôts chimiques ou physiques sous vide.

La substitution dans ce secteur d’activité pourrait être possible, dans certains cas. Cependant, ces alternatives entraînent une augmentation des coûts et ne peuvent pas remplir certaines fonctionnalités critiques telles que la prévention de la migration du cuivre ou la formation des « whiskers ». Aujourd’hui aucune alternative économiquement réaliste n’est disponible.

DANS LA DECORATION, L’ORFEVREIE

Le nickel est largement employé comme traitement décoratif sur des surfaces en métal ou en plastique. Il est souvent utilisé comme sous-couche pour d’autres revêtements tels que le chrome brillant.

Le bronze blanc (white bronze) est une alternative pour certains usages et est déjà utilisé comme tel pour des produits destinés à être en contact direct avec la peau (comme dans la bijouterie). Ce traitement implique néanmoins l’utilisation de cyanure et un coût plus élevé. Le bronze blanc présente une plus faible résistance à la corrosion et à l’usure, ce qui est rédhibitoire dans le secteur sanitaire.

Le bronze jaune ou le palladium sont également étudiés mais ont des coûts incompatibles avec une industrialisation à grande échelle.

Les sels de nickel sont également utilisés dans les alliages d’or pour augmenter la dureté, réduire l’usure abrasive, améliorer la brillance et modifier la teinte. Il existe des dépôts d’or sans nickel tels que l’or-étain, l’or-cuivre-argent, l’or-palladium, l’or-cobalt ou l’or-indium, mais ces dépôts présentent des différences de teintes par rapport à ceux obtenus avec le nickel seul.

Le nickel chimique est également un précurseur dans le traitement des plastiques. A ce jour, aucun procédé ne peut le remplacer.

DANS L’IMPRIMERIE, LA MECANIQUE GENERALE

Des revêtements par projection thermique ont été étudiés, comme solution de substitution dans certains cas. La projection thermique consiste à projeter un matériau porté à haute température, sous une forme pâteuse, sur un substrat préalablement préparé, afin d’y déposer une ou plusieurs couches. Cette technique permet d’utiliser directement le nickel sous forme métallique évitant l’emploi des sels de nickel.

En conclusion, la substitution des sels de nickel dans les technologies de traitements des surfaces est difficilement réalisable en l’état actuel des travaux de recherche et développement, du fait des caractéristiques techniques des dépôts de nickel et de la diversité de leurs utilisations.

A DEFAUT DE SUBSTITUTION, REDUIRE ET MAITRISER L’EXPOSITION AU NICKEL

LES VALEURS DE REFERENCE

- Prélèvements atmosphériques**

La VLEP (valeur limite de moyenne d’exposition sur 8 h) des composés solubles du nickel exprimée en nickel soluble est fixée à 100 µg/m³ d’air (NRS - ED 984).

Au niveau européen, l’établissement d’une valeur limite est en cours de discussion. Une recommandation du Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) propose une diminution de la valeur limite d’exposition des sels de nickel dans les fractions inhalables à 10 µg/m³ d’air, exprimée en nickel total.

- Prélèvements surfaciques**

Ne disposant pas de valeur limite pour le nickel déposé, on se réfère à la valeur de 2 µg retrouvée par le laboratoire de Toxicologie industrielle de la CRAMIF sur des mains de personnes n’ayant pas été exposées professionnellement au nickel, ainsi qu’à la valeur de 50 µg/m² pour des surfaces exemptes de pollution.

- Prélèvements urinaires**

Pour la population générale, les concentrations urinaires de nickel sont inférieures à 3 µg/l (4 µg/g de créatinine).

En milieu professionnel, les données publiées indiquent que l’exposition aux composés solubles de nickel à des concentrations de 100 µg/m³, se traduit par une concentration urinaire en nickel de 70 µg/l.

LES MESURES A PRENDRE

Ventilation

Lorsque le nickel n'a pas encore pu être substitué et que le travail en vase clos est impossible, le captage localisé des cuves de traitement de surface et la ventilation générale restent la priorité pour réduire les risques d'exposition.

Cette ventilation doit être conçue ou modifiée en se référant au guide pratique de ventilation spécifique aux cuves de traitement de surface (INRS ED 651).

En prévoyant des locaux spécifiques pour certains postes de travail tels que l'épargne, l'accroche ou le contrôle des pièces, séparés des locaux de traitement de surface. Cette mesure limite le nombre de salariés exposés aux sels de nickel. Cela permet aussi de mieux maîtriser l'aéraulique dans les ateliers.

En limitant l'accès aux bains de traitement aux seuls salariés nécessaires au process pour réduire le nombre de personnes exposées.

En optant pour une automatisation des chaînes pour limiter les opérations exposantes et le temps d'exposition des salariés.

En optimisant la concentration des bains en nickel de façon à utiliser la plus faible concentration techniquement possible. Privilégier les solutions prêtes à l'emploi pour limiter les manipulations de produits.

Limiter les surfaces d'évaporation

Le débit d'air à mettre en oeuvre par un captage localisé et la probabilité d'inhalation d'aérosol sont proportionnels à la surface ouverte des bains. Il faut adapter la taille des bains à la taille des pièces de façon à limiter leur surface d'évaporation.

La mise en place de boules (flotteurs) réduit jusqu'à 75 % des pertes de chaleur, 87 % de l'évaporation et 98 % de la pollution atmosphérique.

Limiter les risques de projections

Après s'être assuré de l'égouttage des pièces :

- éviter le séchage à la soufflette, préférer le séchage en étuve.
- Éviter le rinçage des pièces au jet d'eau au-dessus de la cuve de nickelage. Cette pratique génère des aérosols et des éclaboussures. Privilégier le rinçage en bain.

Assurer le bon entretien des locaux et des vêtements de travail.

Fournir des protections individuelles.

Les équipements de protections individuelles (EPI) sont fournis par l'employeur et choisis en concertation avec le personnel concerné.

Les protections des mains sont indispensables. Le niveau de contamination des mains des metteurs aux bains ou du personnel travaillant au contrôle final des pièces ou l'emballage est très élevé en comparaison des postes d'attaches ou des administratifs.

Ces protections doivent être adaptées aux activités : gants à manchette longue en nitrile pour les metteurs aux bains et des gants en coton pour les postes manipulant des pièces sèches.

Bien que le risque d'exposition par inhalation soit modéré, il est indispensable de mettre à disposition des salariés des masques équipés de cartouche pour se protéger pour des tâches spécifiques (maintenance des cuves...).

Renforcer la sensibilisation du personnel

Pour aider un repérage des dangers, il est indispensable que les cuves soient correctement étiquetées avec les pictogrammes et symboles de danger nécessaires.

SURVEILLANCE MEDICALE

Les salariés manipulant des agents cancérogènes sont soumis à une **surveillance médicale renforcée** comprenant une visite médicale périodique de fréquence inférieure à 12 mois, des examens complémentaires, des études de poste...

A cette occasion, une **fiche d'aptitude** est établie par le médecin qui viendra compléter le dossier médical du salarié.

CONCLUSION

L'utilisation des sels de nickel est omniprésente dans les ateliers de traitement de surface. Les opérateurs peuvent être exposés au nickel et à ses sels (sulfate, sulfamate, chlorure...).

Or, ces composés sont cancérogènes avérés ou possible pour l'homme (cancer broncho pulmonaire, cancer des cavités nasales) et présentent d'autres risques toxiques sévères pour la santé tels que : dermatoses de contact, rhinites, irritations des voies respiratoires pouvant entraîner des bronchites asthmatiformes.

Ainsi la substitution du nickel et de ses sels doit être recherchée en priorité comme spécifiée dans le décret CMR du 1er février 2001. Dans le cas où cette substitution n'est pas réalisable, l'exposition doit être réduite au plus bas niveau techniquement possible pour prévenir les risques d'effets sur la santé chez les travailleurs exposés.

D'après le guide « Traitement de surface : maîtriser les risques liés à la mise en oeuvre des sels de nickel » réalisé par un groupe de travail associant la CRAMIF, l'UITS et le NICKEL Institute.

Fiche n° 40 - janvier 2015

Rédaction : Gérard CHATAIGNIER (IFETS)
Validation : Didier DESCHAUX (2DAS)

Renseignements : 01 48 72 15 05
ifets@wanadoo.fr