

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 564 109**

②1 N° d'enregistrement national :

**84 07096**

⑤1 Int Cl<sup>a</sup> : C 25 D 3/56.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 9 mai 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 46 du 15 novembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : NISSHIN STEEL COMPANY, LTD. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Taisuke Irie, Yoshitaka Nakagawa, Masayoshi Tatano, Koichi Watanabe et Eiji Watanabe.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet L. A. de Boisse.

⑤4 Procédé de préparation de tôles d'acier plaquées électrolytiquement d'alliage Zn-Ni et présentant une excellente adhérence de la couche de placage.

⑤7 L'invention se rapporte à la métallurgie.

Elle concerne un procédé de préparation de tôles d'acier plaquées d'alliage Zn-Ni présentant une excellente adhérence de la couche de placage, caractérisé en ce que l'on pré-plaque une tôle d'acier dans un bain acide contenant 7 à 38 g/l de Zn et 41 à 88 g/l de Ni, de sorte que le rapport de concentration  $[Ni^{2+}] / [Zn^{2+}] [Ni^{2+}]$  soit compris entre 0,70 et 0,85, avec une densité de courant de 2 à 20 A/dm<sup>2</sup>, à une température de 55 à 80 °C de façon que la couche de pré-placage Zn-Ni ainsi obtenue contienne 12 à 87 % en poids de Ni et en ce qu'à cette tôle d'acier pré-plaquée, on applique électrolytiquement un placage dans un bain acide contenant 25 à 33 g/l de Zn, 41 à 88 g/l de Ni, 0,2 à 10 g/l de titane et 0,1 à 5 g/l d'aluminium ou 0,2 à 4 g/l de magnésium, le pH du bain étant de 1,5 à 2,5.

Utilisation dans l'industrie automobile.

FR 2 564 109 - A1

D

L'invention concerne un procédé de préparation de tôles d'acier plaquées électrolytiquement d'alliage Zn-Ni, qui consiste à pré-plaquer d'abord des tôles d'acier avec un alliage Zn-Ni contenant une plus grande  
5 quantité de Ni avant d'effectuer le placage électrolytique principal d'alliage Zn-Ni, afin d'améliorer l'adhérence de la couche de placage.

Ces dernières années, il apparaît, spécialement dans l'industrie automobile, une demande de tôles  
10 d'acier plaquées électrolytiquement de zinc ayant une plus grande résistance à la corrosion. Pour satisfaire cette demande, on a élaboré des placages améliorés d'alliage du type Zn-Ni sur tôles d'acier, par exemple le placage d'alliage Zn-Ni, d'alliage Zn-Ni-Co, etc.

15 Bien que les tôles d'acier munies de ce placage électrolytique d'alliage du type Zn-Ni aient une excellente résistance à la corrosion à l'état nu, elles se prêtent moins bien à la phosphatation en tant que pré-traitement avant le peinturage électrophorétique. Cela  
20 veut dire qu'il ne se forme pas de cristaux de phosphate uniformément denses sur la surface plaquée et que, par suite, l'adhérence du revêtement électrophorétique n'est pas satisfaisante.

On a élaboré antérieurement des tôles d'acier  
25 améliorées plaquées électrolytiquement d'alliage Zn-Ni qui contient une petite quantité de Ti, Co, etc., afin de surmonter l'inconvénient susdit, comme décrit dans la demande de brevet français n° 83 18625 déposée le 23 novembre 1983 par la demanderesse. Le procédé en question con-  
30 siste à plaquer électrolytiquement des tôles d'acier dans un bain acide contenant 10 à 40 g/l (atome-gramme par litre de bain) de zinc, 15 à 160 g/l de nickel, 0,2 à 10 g/l de titane, 0,1 à 5 g/l de cobalt et 0,1 à 5 g/l d'aluminium ou 0,2 à 4 g/l de magnésium et dont le pH est  
35 de 1,5 à 2,5.

Les tôles plaquées par ce procédé présentent

une adhérence remarquablement améliorée des revêtements appliqués par peinture électrophorétique et ont une excellente résistance à la corrosion à l'état nu puisque la couche de placage contient une petite quantité de Ti qui est uniformément distribuée dans cette couche et joue le rôle de germes pour la cristallisation des phosphates lors de la phosphatation.

Toutefois, l'adhérence de la couche de placage au substrat de tôle d'acier, dans les tôles plaquées ci-dessus, n'est pas tout à fait satisfaisante. La couche de placage sur laquelle on applique par électrophorèse une couche épaisse de peinture risque de se détacher du substrat d'acier sous l'effet d'une déformation par choc étant donné que la couche électrophorétique est dense et dure en elle-même et qu'elle est fermement liée à la couche de placage de sorte que cette dernière subit une force contrainte de compression. Par exemple, la couche de placage sur laquelle on applique un revêtement électrophorétique de plus de 15  $\mu\text{m}$  se décolle facilement lorsqu'on l'essaie avec un appareil d'essai de choc Du Pont. Donc, la tôle d'acier améliorée susdite, plaquée électrolytiquement d'alliage Zn-Ni n'est pas encore tout à fait satisfaisant comme subjectile pour le peinturage par électrophorèse.

On a continué de chercher à améliorer l'adhérence de la couche de placage d'alliage Zn-Ni au substrat d'acier et on a trouvé que l'on peut améliorer l'adhérence en pré-plaquant électrolytiquement les tôles d'acier avec un alliage Zn-Ni, en utilisant un bain d'une composition déterminée dans des conditions déterminées, avant d'effectuer ledit placage électrolytique Zn-Ni.

L'invention concerne un procédé de préparation de tôles d'acier plaquées d'alliage Zn-Ni présentant une excellente adhérence de la couche de placage, caractérisé en ce que l'on pré-plaque une tôle d'acier dans un bain acide contenant 7 à 38 g/l de Zn et 41 à 88 g/l de Ni, de

de sorte que le rapport de concentration  $\frac{[Ni^{2+}]}{([Zn^{2+}] + [Ni^{2+}])}$  soit compris entre 0,70 et 0,85, avec une densité de courant de 2 à 20 A/dm<sup>2</sup>, à une température de 55 à 80°C de façon que la couche de pré-placage Zn-Ni ainsi  
5 obtenue contienne 12 à 87 % en poids de Ni, et en ce qu'à cette tôle d'acier pré-plaquée, on applique électrolytiquement un placage dans un bain acide contenant 25 à 33 g/l de Zn, 41 à 88 g/l de Ni, 0,2 à 10 g/l de titane, et 0,1 à 5 g/l d'aluminium ou 0,2 à 4 g/l de magnésium, le pH du bain étant de 1,5 à 2,5.  
10

Selon un mode de mise en oeuvre, le bain de pré-placage a une teneur en Zn de 11 à 34 g/l et une teneur en Ni de 62 à 79 g/l.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, le bain  
15 de pré-placage a une teneur en Zn de 15 à 30 g/l et une teneur en Ni de 85 à 70 g/l.

Dans le procédé antérieur de placage d'alliage Zn-Ni, décrit plus haut, la composition de la couche de placage qui donne des produits de la qualité la plus stable comprend 10 à 12 % en poids de nickel, 0,005 à 1 % en poids de titane, 0,01 à 0,5 % en poids de cobalt, 0,001 à 2 % en poids d'aluminium, le reste étant formé de zinc,  
20 ou 8 à 16 % en poids de nickel, 0,005 à 1 % en poids de titane, 0,05 à 0,5 % en poids de cobalt, 0,001 à 1 % en poids de magnésium, le reste étant formé de zinc.  
25

Selon la présente invention, on améliore l'adhérence entre le substrat d'acier et la couche principale de placage d'alliage Zn-Ni sus-mentionnée en pré-plaquant le substrat avec un autre alliage Zn-Ni.

30 La couche de pré-placage électrolytique doit contenir une plus grande quantité de Ni que la couche principale de placage d'alliage Zn-Ni. D'après ce qu'on a trouvé, la couche de pré-placage doit contenir plus de 12 % en poids de Ni et ne doit pas en contenir plus de  
35 87 % en poids.

Comme bain de pré-placage, on peut utiliser un

bain de chlorure, un bain de sulfate ou un bain mixte chlorure/sulfate. Le bain doit contenir 7 à 38 g/l d'ions Zn et 41 à 88 g/l d'ions Ni, de sorte que le rapport de concentrations  $\frac{[Ni^{2+}]}{([Zn^{2+}] + [Ni^{2+}])}$  soit compris entre 0,70 et 0,85. En utilisant un tel bain, on réalise la teneur en Ni de 12 à 87 % en poids. De préférence, le bain de placage contient 11 à 34 g/l de Zn et 62 à 72 g/l de Ni, de préférence 15 à 30 g/l de Zn et 85 à 70 g/l de Ni.

10            Quand on effectue le placage électrolytique dans un bain contenant  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ , l'adhérence entre la couche de pré-placage et le substrat d'acier et l'adhérence entre la couche de pré-placage et la couche de placage principale sont influencées par la densité de courant électrique et de plus petites densités donnent une  
15            meilleure adhérence et augmentent la teneur en Ni de la couche de placage obtenue. Bien qu'il soit préférable d'effectuer le placage électrolytique avec une moindre densité de courant afin d'améliorer l'adhérence, la teneur  
20            en Ni de la couche de pré-placage dépasse 87 % en poids quand on utilise une densité de courant inférieure à  $2 \text{ A/dm}^2$ .

Dans ces conditions, s'il se produit une fissuration dans la couche de placage principal, la corrosion  
25            de la couche de pré-placage est favorisée, bien que cette couche soit protégée temporairement. Cela est probablement dû au fait que le potentiel électrolytique de corrosion de la couche de pré-placage est supérieur à celui de la couche de placage principal. Par suite, l'adhérence  
30            entre la couche de placage principal et le revêtement diminue graduellement. Il faut donc effectuer le placage galvanique avec une densité de courant d'au moins  $2 \text{ A/dm}^2$ . Par contre, quand la densité de courant est supérieure à  $20 \text{ A/dm}^2$ , la teneur en Ni de la couche de pré-placage se  
35            rapproche de celle de la couche de placage principal. Cela signifie que l'adhérence de la couche de pré-placage

au substrat d'acier est ramenée au même niveau que celle du placage d'alliage Zn-Ni. Donc, on améliore l'adhérence en effectuant le pré-placage avec une densité de courant comprise entre 2 et 20 A/dm<sup>2</sup>.

5 Si la teneur en Ni de la couche de pré-placage est inférieure à celle de la couche de placage principal ou si elle est du même niveau, l'adhérence de la couche de pré-placage au substrat d'acier n'est pas suffisante et la couche de pré-placage se corrode préférentiellement  
10 lorsqu'il se produit une fissuration dans la couche de placage principal, de sorte que les couches se décollent. Donc, la teneur en Ni de la couche de pré-placage doit être supérieure à celle de la couche de placage principal, c'est-à-dire supérieure à 12 % en poids et elle ne  
15 doit pas dépasser 87 % en poids quand on conduit le pré-placage dans les conditions de densité de courant indiquées ci-dessus. Ainsi, le potentiel de corrosion de la couche de pré-placage est supérieur à celui de la couche de placage principal et la différence entre son poten-  
20 tiel de corrosion et celui de la couche de placage principal n'est pas trop grande, et la corrosion entre le substrat d'acier et la couche de placage principal est inhibée et on obtient une bonne adhérence et une bonne résistance mécanique des revêtements. La teneur en Ni  
25 spécialement préférentielle de la couche de pré-placage, en vue d'inhiber la corrosion entre le substrat d'acier et la couche de placage principal, est de 17 à 47 % en poids, donc supérieure de 5 à 30 % en poids à celle de la couche de placage principal.

30 Afin que la teneur en Ni de la couche de pré-placage soit supérieure à 12 % en poids et ne dépasse pas 87 % en poids, il faut en outre, de préférence, effectuer le pré-placage à une température de 55 à 80°C. Si le rapport de concentration  $\frac{[Ni^{2+}]}{([Zn^{2+}] + [Ni^{2+}])}$  est  
35 inférieur à 0,70 et si la température du bain est inférieure à 55°C, la teneur en Ni de la couche de pré-pla-

cage devient inférieure à 12 % en poids. Si le rapport est supérieur à 0,85, la teneur en Ni de la couche de placage obtenue est variable et on ne peut pas obtenir de couches de pré-placage de qualité uniforme. Si la température du bain est supérieure à 80°C, cela ne donne aucun avantage et cela nécessite seulement un matériau spécial pour les cuves et beaucoup d'énergie pour chauffer le bain.

Afin d'obtenir la teneur préférée en Ni de 17 à 42 % en poids dans la couche de pré-placage, comme indiqué ci-dessus, il faut conduire le placage électrolytique dans un bain où le rapport de concentrations mentionné est compris entre 0,70 et 0,77 à une température de 65 à 80°C, ou compris entre 0,77 et 0,80 à une température de 55 à 65°C.

L'épaisseur de la couche de pré-placage ne doit pas être inférieure à 0,05  $\mu\text{m}$ . Avec un pré-placage plus mince, on ne peut attendre aucune amélioration de la résistance à la corrosion. Si l'épaisseur est supérieure à 1  $\mu\text{m}$ , cela favorise la fissuration de la couche de pré-placage quand la tôle est soumise à une déformation, ce qui est indésirable si l'on veut éviter la corrosion. Il faut donc que l'épaisseur de la couche de pré-placage soit de 0,05 à 1  $\mu\text{m}$ .

On forme la couche de placage principal en revêtant électrolytiquement des tôles d'acier dans un bain acide contenant 25 à 33 g/l (atome-gramme par litre de bain) de zinc, 41 à 88 g/l de nickel, 0,2 à 10 g/l de titane, 0,1 à 5 g/l de cobalt et 0,1 à 5 g/l d'aluminium ou 0,2 à 4 g/l de magnésium, le pH du bain étant de 1,5 à 2,5 .

Les détails du procédé d'application de la couche de placage principal sont décrits dans la demande de brevet français n° 83 18625 sus-mentionnée.

Comme on l'a expliqué plus haut, la présente invention améliore l'adhérence de la couche de placage

d'alliage Zn-Ni en appliquant une couche de pré-placage dont la teneur en Ni est supérieure à celle de la couche de placage principal, avec une densité de courant relativement faible. Bien qu'on ne connaisse pas clairement la  
5 raison pour laquelle un placage électrolytique à une si faible densité de courant amène une meilleure adhérence, on suppose que la couche de pré-placage, dont la teneur en Ni est supérieure à celle de la couche de placage principal, cause une croissance cristalline différente de  
10 celle de la couche de placage principal, ce qui contribue à la meilleure adhérence des couches.

Il a été confirmé que l'adhérence de la couche de placage n'est pas amoindrie si une petite quantité d'un autre métal tel que Co, Cr, Ti, Fe, etc. est déposée en  
15 même temps dans la couche de pré-placage, lorsque celle-ci contient plus de 12 % en poids et ne contient pas plus de 87 % en poids de Ni.

#### Exemples

On dégraisse et on décape par le procédé classique des tôles d'acier laminé à froid de 0,8 mm d'épaisseur et on les pré-plaque avec un alliage Zn-Ni, puis on les soumet au placage d'alliage Zn-Ni en utilisant des  
20 bains comme indiqués au Tableau 1.

On prétraite les tôles plaquées avec une solution commerciale de phosphatation (DT-3030 fourni par Nippon Parkerizing Corporation) et on les soumet au revêtement par électrophorèse (couche de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) à 200 V pendant 3 minutes en utilisant une solution d'électrophorèse de type cationique fournie par Nippon Paint Co.  
25 (Power-Top U-30), on cuit les tôles revêtues à 180°C pendant 20 minutes. On vérifie l'adhérence entre le substrat d'acier et la couche de placage principal et l'adhérence entre la couche de placage principal et le feuil de peinture. On effectue les essais au moyen d'un appareil d'essai de choc Du Pont (poids de 1 kg, distance de chute 50  
35 cm). On applique un ruban adhésif à la partie déformée,

on arrache le ruban et on observe le décollement de la couche de peinture, ou de la couche de peinture et de la couche de placage ensemble. On effectue l'essai d'adhérence du revêtement sur des éprouvettes brutes de revêtement (essai primaire d'adhérence) et sur des éprouvettes ayant trempé pendant 240 heures dans de l'eau à 40°C (essai secondaire d'adhérence). Les résultats sont indiqués au Tableau 2 ainsi que la composition des couches de placage. Le système de notation est indiqué au Tableau 3.

Les bains de pré-placage de l'invention et les bains de comparaison contiennent 85 à 70 g Ni/l (sulfate de nickel), 15 à 30 g Zn/l (sulfate de nickel) et 36 g/l de sulfate de sodium et le pH des bains est de 2. Dans les gammes ci-dessus, on fait varier le rapport  $\frac{[Ni^{2+}]}{([Zn^{2+}] + [Ni^{2+}])}$ .

Les bains de placage principal contiennent 49 g Ni/l (sulfate de nickel), 25 g Zn/l (sulfate de zinc), 72 g/l de sulfate de sodium, 1 g Co/l (sulfate de cobalt), 5,2 g Al/l (sulfate d'aluminium) et 3 g/l de Ti. Le pH des bains est de 2.

On voit par le Tableau 2 que les tôles d'acier revêtues avec pré-placage selon l'invention sont remarquablement supérieures aux tôles d'acier sus-mentionnées plaquées de Zn-Ni, en ce qui concerne aussi bien l'essai primaire d'adhérence que l'essai secondaire d'adhérence.

Comme on l'a expliqué plus haut, l'adhérence d'une couche de placage galvanique d'alliage Zn-Ni est remarquablement améliorée si l'on applique un pré-placage d'un autre alliage Zn-Ni selon l'invention. La couche de placage résiste complètement à la déformation par choc lorsqu'elle porte une couche de peinture électrophorétique.

TABLEAU I

Bain de placage	Composition du bain de préplacage			Bain de placage d'alliage Zn - Ni			But des exemples comparatifs
	$\frac{[Ni^{2+}]}{[Zn^{2+}]+[Ni^{2+}]}$	Troisième élément ajouté (g/l)	Densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	Température (° C)	$\frac{[Ni^{2+}]}{[Zn^{2+}]+[Ni^{2+}]}$	Densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	
1	0,70	-	2	70	0,65	40	55
2	0,70	-	5	65	"	"	"
3	0,75	-	2	60	"	"	"
4	0,75	-	20	75	"	"	"
5	0,80	-	10	55	"	"	"
6	0,85	-	10	60	"	"	"
7	0,70	Co <sup>2+</sup> ; 1,5	5	60	"	"	"
8	0,70	Cr <sup>3+</sup> ; 0,2	5	60	"	"	"
9	0,70	Fe <sup>2+</sup> ; 0,4	5	60	"	"	"
10	0,70	Ti <sup>4+</sup> ; 0,4	5	60	"	"	"
1	0,65	-	20	52	"	"	"
2	0,90	-	2	70	"	"	"
3	0,70	-	25	52	"	"	"
4	0,70	-	1	60	"	"	"
5	0,70	-	30	60	"	"	"
6	-	-	-	-	"	"	"
7	-	-	-	-	"	"	"

bains de l'invention

bains de comparaison

9

$\frac{[Ni^{2+}]}{[Zn^{2+}]+[Ni^{2+}]}$  < 0,70  
 Temp. < 55° C  
 $\frac{[Ni^{2+}]}{[Zn^{2+}]+[Ni^{2+}]}$  > 0,85  
 densité de courant > 20A/dm<sup>2</sup>  
 densité de courant < 2A/dm<sup>2</sup>  
 densité de courant < 20A/dm<sup>2</sup>  
 pas de pré-placage  
 placage d'alliage Zn-Ni  
 seulement

TABLEAU 2

Tôles plaquées	couche de pré-placage (0,2 µm)		couche de placage principal (20 g/m <sup>2</sup> )		Adhérence de la couche de placage et du revêtement		
	teneur en Ni (% en poids)	Troisième élément ajouté (% en poids)	teneur en Ni (% en poids)	teneur en Ni en Ni (cps)	essai primaire d'adhérence	essai secondaire d'adhérence	
1	86	-	12	200	5,0	4,0	léger décollement pas de décollement
2	19	-	"	180	4,5	4	"
3	71	-	"	210	5,0	4,5	"
4	23	-	"	170	4,5	4	"
5	14	-	"	190	4,5	4	"
6	21	-	"	185	4,5	4,5	"
7	17	0,2	"	200	4,5	4,5	"
8	17	0,05	"	195	4,5	4,5	"
9	17	0,1	"	175	4,5	4,5	"
10	17	20 (cps)	"	194	4,5	4,5	"
1	10	-	"	180	4,0	3	décollement d'une grande surface
2	94	-	"	192	5,0	3	léger décollement
3	12	-	"	186	4,5	3	décollement d'une gde surface
4	91	-	"	175	4,5	3	léger décol.
5	12	-	"	178	4,0	3	décollement d'une gde surface
6	-	-	"	178	4,5	3	décol. presque total
7	-	-	"	0	4,0	1	"

NOTE : la teneur en Ti de la couche de placage principal est mesurée par fluorescence aux rayons X avec le système 3080 fabriqué par Rigaku Denki K.K. , 50 kv-40 mA

L

Tableau 3

<u>Note</u>	<u>Etendue du décollement</u>
5	pas de décollement
4,5	moins de 1,0 %
4	1 à 10 %
3	11 à 30 %
2	31 à 70 %
1	71 à 99 %
0	toute la surface

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de tôles d'acier pla-  
quées d'alliage Zn-Ni présentant une excellente adhérence  
de la couche de placage, caractérisé en ce que l'on pré-  
5 plaque une tôle d'acier dans un bain acide contenant 7 à  
38 g/l de Zn et 41 à 88 g/l de Ni, de sorte que le rap-  
port de concentration  $\frac{[Ni^{2+}]}{([Zn^{2+}] + [Ni^{2+}])}$  soit  
compris entre 0,70 et 0,85, avec une densité de courant  
de 2 à 20 A/dm<sup>2</sup>, à une température de 55 à 80°C de façon  
10 que la couche de pré-placage Zn-Ni ainsi obtenue contien-  
ne 12 à 87 % en poids de Ni, et en ce qu'à cette tôle d'  
acier pré-plaquée, on applique électrolytiquement un pla-  
cage dans un bain acide contenant 25 à 33 g/l de Zn, 41 à  
88 g/l de Ni, 0,2 à 10 g/l de titane, et 0,1 à 5 g/l  
15 d'aluminium ou 0,2 à 4 g/l de magnésium, le pH du bain  
étant de 1,5 à 2,5.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé  
en ce que le bain de pré-placage a une teneur en Zn de 11  
à 34 g/l et une teneur en Ni de 62 à 79 g/l.

20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé  
en ce que le bain de pré-placage a une teneur en Zn de 15  
à 30 g/l et une teneur en Ni de 85 à 70 g/l.