

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 03356

(54) Procédé pour la fabrication du feuillard d'acier électrogalvanisé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 D 7/06; C 23 F 15/00; C 25 D 3/04, 3/12.

(22) Date de dépôt..... 20 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 22 février 1980, n° 20 632/80.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 28-8-1981.

(71) Déposant : Société dite : NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

(72) Invention de : Takeshi Adaniya et Masaru Ohmura.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour la fabrication du feuillard d'acier électrogalvanisé et plus précisément à un procédé pour former, sur un feuillard d'acier, en soumettant ce dernier à un traitement d'électrogalvanisation dans un bain d'électrogalvanisation acide contenant du cobalt (en abrégé ci-après "Co") et du chrome (en abrégé ci-après "Cr"), une couche d'électrogalvanisation extérieure uniforme présentant une résistance stable à la corrosion telle quelle (il s'agit alors de ce qu'on appelle ci-après la "résistance à la corrosion à nu") et une excellente résistance à la corrosion après un traitement de chromatation.

Les tôles d'acier électrogalvanisées sont utilisées en grande quantité dans des applications telles que les appareillages électroménagers et les carrosseries d'automobiles en raison de leur excellente résistance à la corrosion.

Récemment, cependant, les utilisateurs et fabricants de tôles d'acier électrogalvanisées ont cherché à améliorer la résistance à la corrosion de la couche d'électrogalvanisation formée sur la tôle d'acier, ceci en vue de simplifier les opérations de fabrication, d'économiser le zinc et de diminuer les frais de fabrication.

Parmi les procédés antérieurs connus pour améliorer la résistance à la corrosion à nu d'une tôle d'acier électrogalvanisée, on peut citer les suivants :

(1) un procédé d'électrogalvanisation en milieu acide décrit dans la demande de brevet japonais publiée sous le n° 16.522/72, qui comprend les opérations suivantes :

(a) dans un bain d'électrogalvanisation acide contenant de 5 à 50 g/l de Co métallique sous forme d'au moins un composé hydrosoluble de Co, on soumet une tôle d'acier à un traitement d'électrogalvanisation dans des conditions telles que la couche déposée contient des composés du Co;

(b) dans un bain d'électrogalvanisation acide contenant de 0,3 à 20 g/l de Co métallique sous forme d'au moins un composé hydrosoluble de cet élément et également au moins un composé hydrosoluble du molybdène, du tungstène ou du fer, on soumet une

tôle d'acier à un traitement d'électrogalvanisation dans des conditions telles que la couche déposée contient des composés desdits métaux,

(2) un procédé pour former une tôle d'acier destinée à servir de support pour un revêtement, décrit dans la demande de brevet japonais publiée sous le n° 19.979/74, procédé qui comprend les opérations suivantes :

(a) à la surface d'une tôle d'acier, on forme, par un traitement d'électrogalvanisation, une couche métallique qui contient comme constituant principal Zn et comme autre constituant au moins un élément du groupe Mo, W et Co, en proportions de 0,05 à 7% en poids, exprimées en Mo, W et Co métalliques, par rapport au poids total de la couche d'électrogalvanisation, sous forme d'au moins un oxyde de Mo, W ou Co;

(b) sur la surface de la tôle d'acier, on forme, par un traitement d'électrogalvanisation, une couche métallique contenant Zn comme constituant principal et au moins un élément du groupe Mo, W et Co comme autres constituants, en quantités de 0,05 à 7% en poids, exprimées en Mo, W et Co métalliques, par rapport au poids total de la couche d'électrogalvanisation, sous forme d'au moins un oxyde de Mo, W ou Co, et également au moins un élément du groupe Fe, Ni, Sn et Pb comme autres constituants secondaires, en quantités de 0,5 à 15% en poids, exprimées en Fe, Ni, Sn et Pb métalliques, par rapport au poids total de la couche d'électrogalvanisation, sous la forme d'au moins un métal ou composé de métal du groupe Fe, Ni, Sn ou Pb.

Les procédés antérieurs mentionnés ci-dessus sous (1) et (2) permettent d'améliorer la résistance à la corrosion à nu comparativement à celle de la tôle d'acier galvanisée au zinc pur.

Toutefois, en raison des exigences récentes pour des tôles d'acier électrogalvanisées possédant d'excellentes résistances à la corrosion à nu, les tôles d'acier électrogalvanisées obtenues par les procédés antérieurs décrits ci-dessus sont encore insuffisantes dans certains cas du point de vue de la résistance à la corrosion à nu. En outre, lorsqu'on soumet la couche d'électrogalvanisation à un traitement de chromatisation selon les procédés décrits

dans les publications antérieures (1) et (2) ci-dessus, on constate une résistance à la corrosion inférieure après chromatisation en raison du poids de chrome insuffisant déposé à la surface de la tôle d'acier électrogalvanisée.

- 5 La demanderesse a cherché à remédier aux inconvénients des procédés de la technique antérieure décrits ci-dessus sous (1) et (2) et, à la suite de ses recherches, elle a mis au point antérieurement :

- 10 (3) un procédé pour la fabrication d'une tôle d'acier électrogalvanisée et chromatée, décrit dans la demande de brevet japonais publiée (publication provisoire) sous le n° 83.838/76 en date du 22 juillet 1976, procédé qui se caractérise en ce que, dans un bain d'électrogalvanisation acide comprenant principalement des ions Zn et contenant en outre :

- 15 un additif choisi dans le groupe suivant :

(a) Cr^{+6} : de 50 à 700 ppm,
(b) Cr^{+3} : de 50 à 500 ppm,
(c) Cr^{+3} et Cr^{+6} : de 50 à 700 ppm, la teneur en Cr^{+6} allant jusqu'à 500 ppm,

- 20 (d) des ions In : de 10 à 3.000 ppm, et

(e) des ions Zr : de 10 à 25.000 ppm,

et qui contient en outre :

(f) des ions Co : de 50 à 10.000 ppm,

- 25 on soumet une tôle d'acier à un traitement d'électrogalvanisation au cours duquel on forme à la surface de la tôle une première couche de galvanisation, après quoi on soumet la tôle d'acier portant cette première couche d'électrogalvanisation à un traitement ordinaire de chromatisation.

- 30 Il est certain que le procédé décrit ci-dessus améliore la résistance à la corrosion à nu d'une tôle d'acier électrogalvanisée par rapport à celle des tôles d'acier électrogalvanisées par les procédés antérieurs (1) et (2) ci-dessus et que, en même temps, il améliore remarquablement la résistance à la corrosion après le traitement de chromatisation.

- 35 Toutefois, dans le procédé décrit ci-dessus sous (3), lorsqu'on modifie la densité de courant de galvanisation de manière

à s'adapter à un changement dans la vitesse de la ligne ou à d'autres conditions, la teneur en Co de la couche de galvanisation change également, et il s'est avéré impossible d'obtenir une tôle d'acier électrogalvanisée portant une couche d'électrogalvanisation d'aspect extérieur uniforme et possédant une excellente résistance à la corrosion à nu.

Ainsi, la figure 1 des dessins annexés représente graphiquement la relation entre la densité de courant de galvanisation lors du traitement d'électrogalvanisation d'une tôle d'acier et la teneur en Co de la couche déposée.

Les conditions opératoires respectées pour les essais qui ont permis de dresser ce graphique sont les suivantes :

(a) composition chimique du bain acide d'électrogalvanisation :

15	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sulfate de zinc)	:	500 g/l
	Na_2SO_4 (sulfate de sodium)	:	50 g/l
	CH_3COONa (acétate de sodium)	:	12 g/l
	CoSO_4 (sulfate de cobalt)	:	10 g/l
			exprimé en Co métallique,
20	CrSO_4 (sulfate de chrome)	:	0,5 g/l
			exprimé en Cr métallique,

(b) conditions d'électrogalvanisation :

	vitesse d'écoulement du bain entre les électrodes	:	0,25 m/s
	température du bain	:	50°C
25	pH	:	4,0 et
	poids de la couche de galvanisation appliquée sur le support	:	40 g/m ²

L'examen de la figure 1 des dessins annexés montre qu'une modification de la densité de courant de galvanisation provoque une variation importante de la teneur en Co de la couche déposée.

Il existe donc toujours un besoin en un procédé permettant de fabriquer un feuillard d'acier électrogalvanisé, qui permettrait de former une couche d'électrogalvanisation dont l'aspect extérieur reste régulier, même lorsqu'on modifie la densité de courant de galvanisation, qui donnerait un produit présentant une

résistance stable à la corrosion à nu et une excellente résistance à la corrosion après traitement de chromatisation. Jusqu'à maintenant, un tel procédé n'a jamais été proposé.

La présente invention concerne précisément un procédé
5 pour fabriquer un feuillard d'acier électrogalvanisé, procédé qui permet de former une couche d'électrogalvanisation dans laquelle la teneur en Co reste constante et qui présente un aspect extérieur régulier, même lorsqu'on modifie les conditions d'électrogalvanisation telles que la densité de courant de galvanisation, avec une
10 résistance stable à la corrosion à nu et une excellente résistance à la corrosion après chromatisation.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages ont été atteints dans un procédé
15 pour fabriquer un feuillard d'acier électrogalvanisé dans lequel :
on déplace un feuillard d'acier dans un bain d'électro-
galvanisation acide contenant du cobalt et du chrome, parallèlement au plan d'au moins une plaque d'anode, de manière à soumettre ce feuillard d'acier à un traitement d'électrogalvanisation au cours
20 duquel on forme, sur une face au moins de ce feuillard, une couche d'électrogalvanisation possédant une excellente résistance à la corrosion à nu et une excellente résistance à la corrosion après chromatisation, ce procédé se caractérisant en ce que :

on maintient dans le bain d'électrogalvanisation une
25 teneur en cobalt de 8 à 30 g/l, exprimé en cobalt métallique, une teneur en chrome de 0,1 à 1,5 g/l, exprimé en chrome métallique, et une température dans l'intervalle de 35 à 60°C; et

on fait écouler le bain d'électrogalvanisation entre le feuillard d'acier et la plaque d'anode à une vitesse d'écoulement
30 d'au moins 0,35 m/s dans une direction perpendiculaire à la direction de déplacement du feuillard d'acier.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence aux figures des dessins annexés sur lesquels :

35 - la figure 1 est un graphique qui, comme on l'a déjà expliqué, représente la relation entre la densité de courant de galvanisation et la teneur en Co de la couche déposée;

- la figure 2 est un graphique représentant la relation entre la vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation et la teneur en Co de la couche déposée;

5 - la figure 3 est un graphique représentant la relation entre la quantité de Co ajoutée au bain d'électrogalvanisation et la teneur en Co de la couche déposée;

- la figure 4 est un graphique représentant la relation entre la température du bain d'électrogalvanisation et la teneur en Co de la couche déposée;

10 - la figure 5 est un graphique représentant la relation entre la densité de courant de galvanisation et la teneur en Co de la couche déposée;

- la figure 6 représente schématiquement, en plan, un appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention; et

15 - la figure 7 représente l'appareillage de la figure 6 en section prise le long de la ligne A-A.

La demanderesse a procédé à des études approfondies en vue de parvenir à un procédé de fabrication du feuillard d'acier électrogalvanisé qui permettrait de former une couche d'électrogalvanisation dont la teneur en Co resterait constante et dont l'aspect extérieur resterait régulier, même lorsqu'on modifie les conditions d'électrogalvanisation telles que la densité de courant de galvanisation, le produit obtenu présentant une résistance stable à la corrosion à nu et une excellente résistance à la corrosion après traitement de chromatisation. A la suite de ses recherches, la deman-

20 deresse a mis au point un procédé pour fabriquer un feuillard d'acier électrogalvanisé qui répond dans une mesure suffisante aux exigences exposées ci-dessus.

Le procédé selon l'invention pour fabriquer un feuillard

30 d'acier électrogalvanisé consiste à déplacer un feuillard d'acier dans un bain d'électrogalvanisation acide contenant du cobalt et du chrome parallèlement au plan d'au moins une plaque d'anode, de manière à soumettre ce feuillard d'acier à un traitement d'électrogalvanisation et à former, sur une face au moins de ce

35 feuillard, une couche d'électrogalvanisation présentant une excellente résistance à la corrosion à nu et une excellente résistance à la corrosion après chromatisation, ce procédé se caractérisant en ce que:

on maintient dans ledit bain d'électrogalvanisation une teneur en cobalt de 8 à 30 g/l, exprimé en Co métallique, une teneur en chrome de 0,1 à 1,5 g/l, exprimé en chrome métallique et une température dans l'intervalle de 35 à 60°C; et

5 on provoque l'écoulement du bain d'électrogalvanisation entre le feuillard d'acier et la plaque d'anode, à une vitesse d'écoulement d'au moins 0,35 m/s, dans une direction perpendiculaire à la direction de déplacement du feuillard d'acier.

Le bain d'électrogalvanisation utilisé dans l'invention
10 peut dériver d'un bain d'électrogalvanisation acide de type classique. Plus précisément, la principale source de Zn est le sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou le chlorure de zinc (ZnCl_2), avec le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou un autre sel d'ammonium (NH_4X) en tant qu'auxiliaire de conductivité, et l'acétate de sodium (CH_3COONa)
15 ou le succinate de sodium ($(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en tant que tampon du pH. Ainsi, par exemple, on peut utiliser directement un bain d'électrogalvanisation acide contenant 440 g/l de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 90 g/l de ZnCl_2 , 12 g/l de NH_4Cl et 12 g/l de $(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec un pH d'environ 4, comme base du bain d'électrogalvanisation selon
20 l'invention, sans aucun traitement spécial.

Dans l'invention, l'intervalle des densités de courant de galvanisation n'est pas spécifié; toutefois, pour électrogalvaniser à haute vitesse, il est souhaitable d'appliquer une densité de courant d'au moins 10 A/dm^2 .

25 On expliquera maintenant en détail les raisons pour lesquelles la température et la vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation sont telles que spécifiées ci-dessus, on décrira les effets des constituants mentionnés ci-dessus qu'on ajoute au bain d'électrogalvanisation, et on expliquera les raisons
30 pour lesquelles les quantités de ces constituants sont telles que spécifiées ci-dessus.

(1) Vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation :

La demanderesse a procédé à des études sur la relation entre les conditions d'électrogalvanisation et la teneur
35 en Co de la couche déposée. A la suite de ces recherches, elle a constaté que la teneur en Co de la couche déposée par électrogalva-

nisation ne variait pratiquement pas (elle reste presque constante)
 lorsqu'on modifie le pH du bain d'électrogalvanisation, alors qu'elle
 varie considérablement lorsqu'on change la vitesse d'écoulement du
 bain d'électrogalvanisation dans la cuve de galvanisation, c'est-à-
 5 dire lorsqu'on change la vitesse d'écoulement du bain d'électro-
 galvanisation entre au moins une plaque d'anode installée dans la
 cuve de galvanisation et un feuillard d'acier se déplaçant parallè-
 lement au plan de la plaque d'anode, ce bain d'électrogalvanisation
 se déplaçant dans une direction perpendiculaire à la direction de
 10 déplacement du feuillard d'acier.

La figure 2 des dessins annexés représente graphiquement
 la relation entre la teneur en Co de la couche d'électrogalvanisation
 et la vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation. La vitesse
 d'écoulement représentée dans la figure 2 est la vitesse du bain
 15 d'électrogalvanisation qui s'écoule entre une paire verticale de
 plaques d'anodes qui sont elles-mêmes en disposition horizontale
 dans la cuve de galvanisation, et un feuillard d'acier qui se
 déplace horizontalement entre la paire verticale des plaques
 d'anodes, ce bain s'écoulant dans une direction perpendiculaire à
 20 la direction de déplacement du feuillard d'acier (dans tout ce qui
 suit, lorsqu'on parle de vitesse d'écoulement du bain d'électro-
 galvanisation, il s'agira de cette vitesse d'écoulement).

Les conditions opératoires observées dans ces essais
 étaient les suivantes.

25 Conditions opératoires pour les points marqués "o"
 dans la figure 2 :

(a) composition chimique du bain acide d'électrogalvanisation :

	ZnSO ₄ .7H ₂ O (sulfate de zinc)	: 500 g/l
	Na ₂ SO ₄ (sulfate de sodium)	: 50 g/l
30	CH ₃ COONa (acétate de sodium)	: 12 g/l
	CoSO ₄ (sulfate de cobalt)	: 5 g/l
		exprimé en Co métallique
	CrSO ₄ (sulfate de chrome)	: 0,5 g/l
		exprimé en Cr métallique

(b) conditions d'électrogalvanisation :

densité de courant de galvanisation : 40 A/dm^2
température de bain : 50°C
pH : 4,0
5 poids de la couche déposée sur le support : 40 g/m^2

Conditions opératoires pour les points marqués "▲"
dans la figure 2 :

conditions identiques à celles mentionnées ci-dessus
pour les points marqués "o", sauf pour la densité de courant de
10 galvanisation qui est de 30 A/dm^2 .

Conditions opératoires pour les points marqués "●"
dans la figure 2 :

conditions identiques à celles observées pour les
points marqués "o", sauf qu'on a ajouté 15 g/l de CoSO_4 , exprimé
15 en Co métallique, et que la densité de courant de galvanisation
était de 40 A/dm^2 .

Conditions opératoires pour les points marqués "▲"
dans la figure 2 :

conditions identiques à celles observées pour les points
20 marqués "o", sauf qu'on a ajouté 15 g/l de CoSO_4 , exprimé en Co
métallique, et que la densité de courant de galvanisation était de
 30 A/dm^2 .

L'examen de la figure 2 montre que, lorsque la teneur
en Co se trouve dans l'intervalle spécifié conformément à l'invention
25 (points marqués ● et ▲), et que la vitesse d'écoulement est infé-
rieure à 0,35 m/s, la teneur en Co de la couche d'électrogalvanisa-
tion varie considérablement avec la densité de courant de galvani-
sation. Toutefois, à une vitesse d'écoulement du bain d'électro-
galvanisation qui est d'au moins 0,35 m/s, la teneur en Co de la
30 couche déposée reste presque constante, même lorsqu'on modifie la
densité de courant de galvanisation.

Le phénomène décrit ci-dessus est considéré comme causé
par le fait que l'épaisseur de la couche de diffusion sur l'inter-
face d'électrodéposition du feuillard d'acier varie lorsque la
35 vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation varie. Plus
précisément, une plus grande vitesse d'écoulement du bain d'électro-

galvanisation conduit à une plus faible épaisseur de la couche de diffusion sur l'interface d'électrodéposition du feuillard d'acier et à un déplacement suffisant d'ions tels que Zn^{+2} , H^+ et Co^{+2} vers l'interface d'électrodéposition, permettant ainsi une électrodéposition normale et, par conséquent, une teneur en Co constante. Aux faibles vitesses du bain d'électrogalvanisation par contre, l'épaisseur de la couche de diffusion sur l'interface d'électrodéposition augmente et le mouvement des ions Zn^{+2} , H^+ et Co^{+2} vers l'interface d'électrodéposition devient plus lent, ce qui provoque une variation de la densité du courant de galvanisation et, par conséquent, une variation de la teneur en Co.

Avec une vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation inférieure à 0,35 m/s, une densité de courant de galvanisation plus forte conduit à une teneur en Co accrue dans la couche déposée : extérieurement, la couche d'électrogalvanisation noircit, ce qui nuit à la valeur commerciale du feuillard d'acier électrogalvanisé.

(2) Co :

Le cobalt a pour effet d'améliorer la résistance à la corrosion à nu; pour parvenir à cet effet, il faut que la teneur en Co de la couche déposée soit d'au moins 0,3%. Toutefois, à des teneurs en Co supérieures à 1,0% dans la couche déposée, on ne peut pas s'attendre à de nouvelles améliorations de la résistance à la corrosion à nu et, non seulement une addition de Co conduisant à une telle teneur est coûteuse, mais elle nuit à la valeur commerciale du feuillard d'acier électrogalvanisé, car elle conduit à un noircissement de la surface de la couche déposée.

La figure 3 des dessins annexés représente graphiquement la relation entre la quantité de Co ajoutée au bain d'électrogalvanisation et la teneur en Co de la couche déposée.

Les conditions observées dans les essais étaient les suivantes.

Conditions opératoires pour les points marqués "o" dans la figure 3 :

(a) composition chimique du bain acide d'électrogalvanisation :

	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sulfate de zinc) :	500 g/l
	Na_2SO_4 (sulfate de sodium) :	50 g/l
	CH_3COONa (acétate de sodium) :	12 g/l
5	CrSO_4 (sulfate de chrome) :	0,4 g/l
		exprimé en Cr métallique
	CoSO_4 (sulfate de cobalt) :	de 5 à 35 g/l
		exprimé en Co métallique

(b) conditions d'électrogalvanisation :

10	densité du courant de galvanisation :	20 A/dm ²
	température du bain :	50°C
	pH :	4,0
	vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation :	0,5 m/s
15	poids de la couche déposée sur le support :	40 g/m ²

Conditions opératoires pour les points marqués "●"

dans la figure 3 :

conditions identiques à celles observées pour les points marqués "○", sauf pour la vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation qui est de 0,1 m/s.

L'examen du graphique de la figure 3 des dessins annexés montre clairement que, à une vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation qui est de 0,5 m/s, c'est-à-dire dans l'intervalle spécifié conformément à l'invention, la teneur en Co de la couche déposée ne varie pas beaucoup, même lorsque la quantité de Co introduite dans le bain varie de 8 à 30 g/l (exprimé en Co métallique) : une addition de 30 g/l de Co, exprimé en Co métallique, conduit à une teneur en Co de 1,0% dans la couche déposée; une quantité de Co ajoutée de 8 g/l, exprimé en Co métallique, conduit à une teneur en Co de 0,3% dans la couche déposée. Par contre, à une vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation qui est de 0,1 m/s, une variation dans la quantité de Co ajoutée se répercute par une forte variation de la teneur en Co de la couche déposée.

Dans le bain d'électrogalvanisation selon l'invention, il est souhaitable d'utiliser l'un quelconque des composés hydro-

solubles du cobalt tels que le sulfate de cobalt, le chlorure de cobalt et l'acétate de cobalt, en tant qu'additifs apportant ce métal.

(3) Cr :

On estime que le Cr est absorbé chimiquement dans la couche d'électrogalvanisation d'une tôle d'acier électrogalvanisée sous la forme d'oxydes et/ou d'hydroxydes de Cr, qui constituent les centres de nucléation pour la formation d'une pellicule de chromate et accélèrent la croissance de cette dernière. En outre, en introduisant des oxydes et/ou des hydroxydes de Cr avec Co dans la couche déposée par électrogalvanisation, on améliore encore la résistance à la corrosion à nu de la tôle d'acier électrogalvanisée; par contre, si la quantité de Cr ajoutée est inférieure à 0,1 g/l, exprimé en Cr métallique, cet effet n'est pas suffisamment apparent. D'autre part, lorsqu'on ajoute Cr en quantité supérieure à 1,5 g/l, exprimé en Cr métallique, on ne peut plus attendre de nouvelles améliorations de cet effet; il y a non seulement gaspillage économique mais d'autres inconvénients, tels que la formation de précipités dans le bain d'électrogalvanisation et l'impossibilité de parvenir à une couche déposée, permettant une excellente adhérence des peintures.

Dans le bain d'électrogalvanisation selon l'invention, il est souhaitable d'utiliser, en tant qu'additifs apportant le chrome, des composés hydrosolubles tels que le sulfate de chrome, le nitrate de chrome ou l'acide dichromique.

(4) Température du bain d'électrogalvanisation :

On sait d'une manière générale que la température du bain d'électrogalvanisation affecte la teneur en Co de la couche déposée. Compte tenu de cela, la demanderesse a étudié la relation entre la température du bain d'électrogalvanisation et la teneur en Co de la couche déposée.

La figure 4 représente graphiquement la relation entre la température du bain d'électrogalvanisation et la teneur en Co de la couche déposée.

Les conditions opératoires respectées dans cet essai étaient les suivantes :

(a) composition chimique du bain d'électro galvanisation acide :

	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sulfate de zinc)	:	500 g/l	
	Na_2SO_4 (sulfate de sodium)	:	50 g/l	
	CH_3COONa (acétate de sodium)	:	12 g/l	
5	CoSO_4 (sulfate de cobalt)	:	15 g/l	
				exprimé en Co métallique
	CrSO_4 (sulfate de chrome)	:	0,4 g/l	
				exprimé en Cr métallique

(b) conditions d'électro galvanisation :

10	vitesse d'écoulement du bain d'électro-			
	galvanisation	:	0,4 m/s	
	pH	:	4,0	
	densité du courant de galvanisation	:	30 A/dm ²	
	poids de la couche déposée sur le support	:	40 g/m ²	

15 L'examen du graphique de la figure 4 montre clairement que, à une vitesse d'écoulement du bain d'électro galvanisation qui est de 0,4 m/s, c'est-à-dire dans l'intervalle spécifié conformément à l'invention, il n'y a pas de forte variation de la teneur en Co dans la couche déposée, même lorsqu'on fait varier la température du bain dans l'intervalle de 35 à 60°C.

20 La demanderesse a en outre procédé à des recherches relativement à la relation entre la densité du courant de galvanisation et la teneur en Co de la couche déposée lorsqu'on fait varier la température du bain. Les résultats de ces essais sont représentés graphiquement dans la figure 5 des dessins annexés.

25 Les conditions opératoires respectées dans ces essais étaient les suivantes.

Conditions opératoires pour les points marqués "o" dans la figure 5 :

30 (a) composition chimique du bain acide d'électro galvanisation

	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sulfate de zinc)	:	500 g/l	
	Na_2SO_4 (sulfate de sodium)	:	50 g/l	
	CH_3COONa (acétate de sodium)	:	12 g/l	
	CoSO_4 (sulfate de cobalt)	:	15 g/l	
				exprimé en Co métallique
35	CrSO_4 (sulfate de chrome)	:	0,4 g/l	
				exprimé en Cr métallique

(b) conditions d'électrogalvanisation :

	vitesse d'écoulement du bain	
	d'électrogalvanisation	: 0,4 m/s
	pH	: 3,8
5	température du bain	: 50°C
	poids de la couche déposée sur le support	: 40 g/m ²

Conditions opératoires pour les points marqués "●"
dans la figure 5 :

conditions identiques à celles indiquées pour les points
10 marqués "○", sauf pour la température du bain qui est de 70°C.

L'examen du graphique de la figure 5 montre clairement
que, à une température de bain de 50°C, une variation de la densité
de courant de galvanisation ne provoque pas de variation importante
de la teneur en Co, contrairement à ce qui se produit lorsque la
15 température du bain est de 70°C.

On décrira maintenant un mode de réalisation particulier
du procédé selon l'invention en référence aux figures 6 et 7 des
dessins annexés.

La figure 6 représente schématiquement et en plan un
20 appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention;
la figure 7 représente l'appareillage de la figure 6 en section prise
le long de la ligne A-A. Dans les deux figures, la cuve de galvani-
sation 1 contient un bain d'électrogalvanisation 2; la cuve contient en
outre une plaque d'anode inférieure 3 placée horizontalement à la partie
25 inférieure de la cuve 1 et une plaque d'anode supérieure 4 placée
parallèlement à la plaque d'anode inférieure 3, au-dessus de cette
dernière; un feuillard d'acier 5 se déplace horizontalement entre
la plaque d'anode inférieure 3 et la plaque d'anode supérieure 4; la
cuve de galvanisation 1 est également équipée de plusieurs tuyères
30 placées dans une paroi latérale de la cuve 1, avec leurs orifices
dirigés vers les extrémités des plaques d'anodes 3 et 4, ces tuyères
étant espacées entre elles dans la direction de déplacement du
feuillard d'acier; finalement, sur la paroi latérale de la cuve de
galvanisation, du côté de l'entrée du feuillard d'acier 5 et du côté
35 de la sortie de ce feuillard, les parois contiennent des rouleaux
étanches 7.

On provoque l'écoulement du bain d'électrogalvanisation dans le sens de la largeur du feuillard d'acier 5 entre la plaque d'anode inférieure 3 et la plaque d'anode supérieure 4 en refoulant le bain d'électrogalvanisation par les tuyères 6; le feuillard d'acier 5 se déplace au travers de la cuve de galvanisation 1 perpendiculairement à cet écoulement du bain d'électrogalvanisation. Du fait que ce bain 2 déborde de la cuve de galvanisation 1, la quantité du bain contenue dans la cuve reste toujours constante. Dans le procédé selon l'invention, on spécifie une vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation s'écoulant dans le sens de la largeur du feuillard d'acier 5 entre la plaque d'anode inférieure 3 et la plaque d'anode supérieure 4 : cette vitesse doit être d'au moins 0,35 m/s. Si les orifices des tuyères 6 sont plus éloignés de la plaque d'anode inférieure 3 et de la plaque d'anode supérieure 4, le bain d'électrogalvanisation refoulé par les tuyères 6 est lui-même noyé dans le bain environnant et, par suite, même si la vitesse d'écoulement du bain est très forte au voisinage des orifices des tuyères 6, il se produit un fort ralentissement du bain entre la plaque d'anode inférieure 3 et la plaque d'anode supérieure 4. De même, lorsque les tuyères 6 sont très espacées entre elles, on constate une diminution de la vitesse d'écoulement du bain, progressivement entre les tuyères 6 voisines.

Pour empêcher une diminution de la vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation, il suffit d'accroître la vitesse de refoulement à partir des tuyères 6 ou de rapprocher l'extrémité des tuyères 6 du bord du feuillard d'acier 5. Cependant, en disposant des plaques virtuelles horizontales 8 et 9 qui s'étendent horizontalement vers les tuyères 6, aux extrémités respectives de la plaque d'anode inférieure 3 et de la plaque d'anode supérieure 4, comme illustré sur les figures 6 et 7 par des lignes en traits et points, on peut empêcher l'intervention du bain d'électrogalvanisation environnant sur le bain refoulé par les tuyères 6 et, par conséquent, empêcher une diminution de la vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation, ce qui permet des économies dans les frais d'installation et les frais opératoires.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLES

- 5 On soumet un feuillard d'acier à un traitement d'électro-galvanisation en faisant varier la vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation qui passe entre les plaques d'anodes, les quantités de Co et de Cr introduites et la densité de courant de galvanisation comme indiqué dans le tableau I ci-après; les autres
- 10 conditions sont les suivantes :

(a) composition chimique du bain d'électrogalvanisation :

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	:	500 g/l
Na_2SO_4	:	50 g/l
CH_3COONa	:	12 g/l

- 15 (b) conditions d'électrogalvanisation :

température du bain	:	50°C
pH	:	4,0
poids de la couche déposée		
sur le support	:	40 g/m ²

- 20 On trouvera dans le tableau II ci-après les résultats des épreuves du brouillard salin effectuées sur les feuillards d'acier uniquement électrogalvanisés (résistance à la corrosion à nu) et sur les feuillards d'acier électrogalvanisés après chromatisation (résistance à la corrosion après chromatisation); on a indiqué
- 25 la durée au bout de laquelle on observait dans chaque cas l'apparition de la rouille, l'aspect extérieur de la couche d'électrogalvanisation et la teneur en Co de la couche déposée, le traitement d'électrogalvanisation ayant été effectué comme indiqué dans le tableau I ci-après.

- 30 Les résultats rapportés dans le tableau II ci-après montrent que, dans les exemples 1 à 10 conformément à l'invention, la teneur en Co de la couche déposée reste constante, fonction de la quantité de Co introduite, mais indépendante de la variation de la vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation; les feuillards
- 35 d'acier uniquement électrogalvanisés supportent l'épreuve du

brouillard salin plus longtemps, avant apparition de la rouille, que les feuillards des exemples comparatifs 1 à 7 ci-après; ils ont une excellente résistance à la corrosion à nu et la couche déposée présente un bon aspect extérieur. Pour les feuillards soumis
5 en outre à un traitement de chromatation, ils supportent également l'épreuve du brouillard salin plus longtemps, avant apparition de la rouille, que les feuillards des exemples comparatifs ci-après, avec une plus grande facilité pour la chromatation. Par ailleurs, les exemples 3, 4, 9 et 10 montrent qu'une variation de la densité
10 du courant de galvanisation ne provoque pas une forte variation de la teneur en Co de la couche déposée.

On a ensuite soumis des feuillards d'acier dans les conditions indiquées dans le tableau III ci-après à un traitement d'électrogalvanisation, les autres conditions opératoires étant
15 celles indiquées dans le paragraphe (b) des exemples précédents; toutefois, on a utilisé un bain de galvanisation au zinc pur ne contenant ni Co ni Cr (exemples comparatifs 1 et 2); un bain d'électrogalvanisation contenant Co et Cr à des teneurs sortant du
cadre de l'invention (exemples comparatifs 3 à 8); ou un bain
20 d'électrogalvanisation présentant une composition chimique entrant dans le cadre de l'invention mais qui s'écoule entre les plaques d'anodes à une vitesse sortant du cadre de l'invention (exemples comparatifs 9 à 12).

On trouvera dans le tableau IV ci-après la teneur
25 en Co de la couche déposée dans chaque cas, la durée au bout de laquelle la rouille apparaît à l'épreuve du brouillard salin et l'aspect extérieur de la couche d'électrogalvanisation du feuillard d'acier, pour le feuillard soumis uniquement au traitement d'électro-
galvanisation, et la durée au bout de laquelle la rouille apparaît
30 à l'épreuve du brouillard salin pour le feuillard électrogalvanisé et soumis à chromatation.

Les résultats rapportés dans le tableau IV ci-après montrent pour les exemples comparatifs 1 et 2 que, si la couche déposée présente un bon aspect extérieur en raison de l'absence
35 complète de Co dans cette couche, la durée au bout de laquelle la rouille apparaît sur le feuillard uniquement électrogalvanisé est

considérablement écourtée; la résistance à la corrosion à nu est inférieure à celle des feuillards des exemples selon l'invention. Dans les exemples comparatifs 3 à 7, bien que la couche déposée par électrogalvanisation présente un bon aspect extérieur en raison
5 de la très faible teneur en Co de cette couche, la durée au bout de laquelle la rouille apparaît sur le feuillard uniquement électro-
galvanisé est très écourtée; ici encore, la résistance à la corrosion à nu est inférieure à celle des feuillards traités dans les
10 exemples selon l'invention. Dans les exemples comparatifs 8 à 10, la durée au bout de laquelle la rouille apparaît sur le feuillard
uniquement électrogalvanisé est supérieure à la durée correspondante pour les feuillards des exemples selon l'invention, ceci en raison
de la très forte teneur en Co de la couche déposée, mais l'aspect extérieur de la couche déposée est mauvais : il y a eu noircissement.
15 Pour tous les exemples comparatifs 1 à 12, la durée au bout de laquelle la rouille apparaît sur le feuillard électrogalvanisé et
soumis à chromatisation est inférieure à la durée observée pour les feuillards des exemples selon l'invention, de sorte que le traitement
de chromatisation est moins efficace.

20 En outre, dans les exemples comparatifs 9 à 12, une variation de la densité de courant de galvanisation conduit à une forte variation de la teneur en Co de la couche déposée, même lorsqu'on ne fait pas varier la vitesse d'écoulement du bain ni la quantité de Co ou de Cr introduite.

25 Les chiffres exprimant la résistance à la corrosion à nu du feuillard d'acier électrogalvanisé et la sensibilité à la rouille du feuillard d'acier électrogalvanisé et soumis à chromatisation dans les tableaux II et IV ci-après sont les résultats des mesures effectuées dans l'épreuve du brouillard salin de la norme
30 industrielle japonaise (JIS) Z 2371.

Ainsi donc, et comme on l'a montré ci-dessus en détail, dans le procédé selon l'invention, la teneur en Co de la couche déposée par électrogalvanisation reste constante, même lorsque, à la suite d'une modification de la vitesse de production ou pour
35 d'autres conditions, on fait varier la densité du courant de galvanisation; on peut donc ainsi prévenir des irrégularités dans

l'aspect extérieur de la couche déposée et obtenir des couches d'électrogalvanisation présentant une résistance stable à la corrosion à nu et une excellente résistance à la corrosion après chromatisation, ce qui présente un intérêt industriel évident.

T A B L E A U I

	Vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation, m/s	Densité du courant de galvanisation, A/dm ²	Quantité de Co introduite g/l	Quantité de Cr introduite, g/l
Exemple 1	0,4	30	15	0,5
Exemple 2	0,4	30	20	0,5
Exemple 3	0,8	30	15	1,0
Exemple 4	0,8	30	20	1,0
Exemple 5	1,0	30	15	0,8
Exemple 6	1,0	30	20	0,8
Exemple 7	1,5	30	15	1,2
Exemple 8	1,5	30	20	1,2
Exemple 9	0,8	40	15	1,0
Exemple 10	0,8	20	20	1,0

T A B L E A U II

	Teneur en Co de la couche d'électroal- vanisation, %	Feuillard d'acier électroalvanisé		Feuillard d'acier électroalvanisé et chromaté.
		aspect extérieur de la couche déposée.	durée au bout de laquelle la rouille appa- raît, h	
Exemple 1	0,7	bon	120	240 min
Exemple 2	0,8	bon	120	240 min
Exemple 3	0,7	bon	120	240 min
Exemple 4	0,8	bon	120	240 min
Exemple 5	0,7	bon	120	240 min
Exemple 6	0,8	bon	120	240 min
Exemple 7	0,7	bon	120	240 min
Exemple 8	0,8	bon	120	240 min
Exemple 9	0,7	bon	120	240 min
Exemple 10	0,7	bon	120	240 min

T A B L E A U III

	Vitesse d'écoulement du bain d'électrogalvanisation, m/s	Densité du courant de galvanisation, A/dm^2	Quantité de Co introduite g/l	Quantité de Cr introduite g/l
Exemple comparatif 1	1,0	30	-	-
Exemple comparatif 2	0,4	30	-	-
Exemple comparatif 3	0,4	30	1	0,4
Exemple comparatif 4	0,4	30	3	0,5
Exemple comparatif 5	0,8	30	3	0,5
Exemple comparatif 6	1,0	30	3	0,5
Exemple comparatif 7	1,5	30	5	0,2
Exemple comparatif 8	1,0	30	50	0,8
Exemple comparatif 9	0,25	30	15	0,5
Exemple comparatif 10	0,25	30	20	0,8
Exemple comparatif 11	0,25	40	15	0,5
Exemple comparatif 12	0,25	20	20	0,8

T A B L E A U IV

	Teneur en Co de la couche d'électroal- vanisation, %	Feuillard d'acier électroalvanisé		Feuillard d'acier électroalvanisé et chromaté
		aspect extérieur de la couche déposée	durée au bout de laquelle la rouille apparaît, h	
Exemple comparatif 1	0	bon	48	144
Exemple comparatif 2	0	bon	48	144
Exemple comparatif 3	0,009	bon	48	120
Exemple comparatif 4	0,03	bon	60	168
Exemple comparatif 5	0,03	bon	60	144
Exemple comparatif 6	0,04	bon	60	168
Exemple comparatif 7	0,08	bon	60	168
Exemple comparatif 8	3,0	noir (mauvais)	144	144
Exemple comparatif 9	1,5	noir (mauvais)	168	168
Exemple comparatif 10	2,0	noir (mauvais)	144	144
Exemple comparatif 11	2,3	noir (mauvais)	168	168
Exemple comparatif 12	1,5	noir (mauvais)	144	144

R E V E N D I C A T I O N

Procédé pour la fabrication d'un feuillard d'acier électrogalvanisé, dans lequel on provoque le déplacement d'un feuillard d'acier dans un bain acide d'électrogalvanisation contenant

5 du cobalt et du chrome parallèlement au plan d'au moins une plaque d'anode de manière à soumettre ce feuillard d'acier à un traitement d'électrogalvanisation et à former, sur une face au moins de ce feuillard, une couche d'électrogalvanisation présentant une excellente résistance à la corrosion à nu et une excellente résistance

10 à la corrosion après chromatisation, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on maintient la teneur en cobalt du bain d'électrogalvanisation dans l'intervalle de 8 à 30 g/l, exprimé en Co métallique, la teneur en chrome dans l'intervalle de 0,1 à 1,5 g/l, exprimé en Cr métallique, et la température dans l'intervalle de 35 à 60°C,

15 et on provoque l'écoulement du bain d'électrogalvanisation entre le feuillard d'acier et la plaque d'anode à une vitesse d'au moins 0,35 m/s dans une direction perpendiculaire à la direction de déplacement du feuillard d'acier.

1/4

Fig. 1

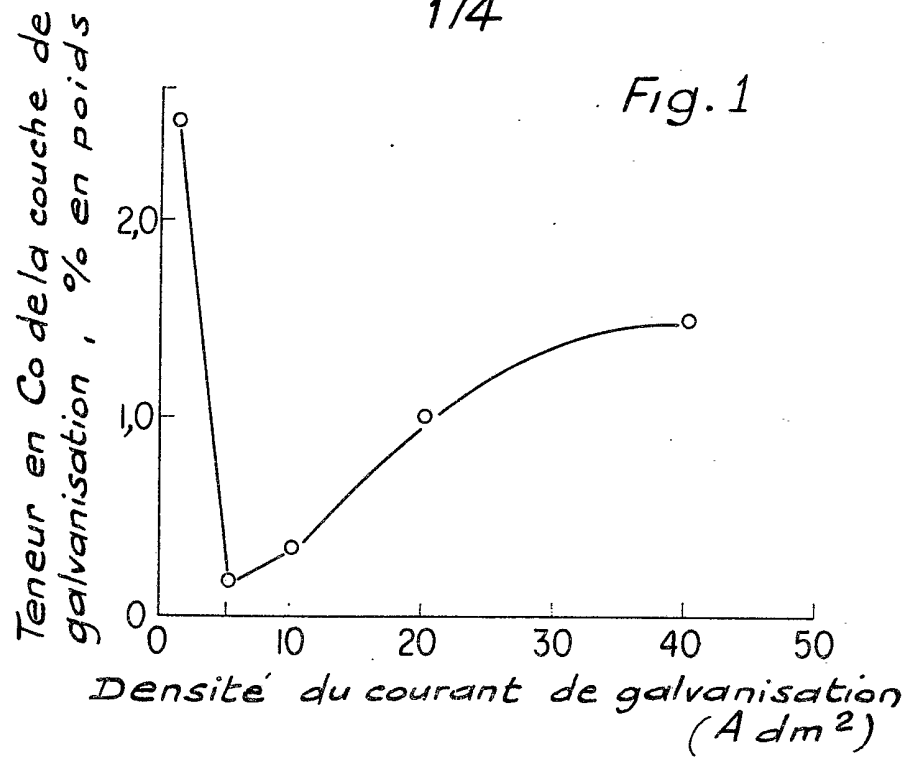
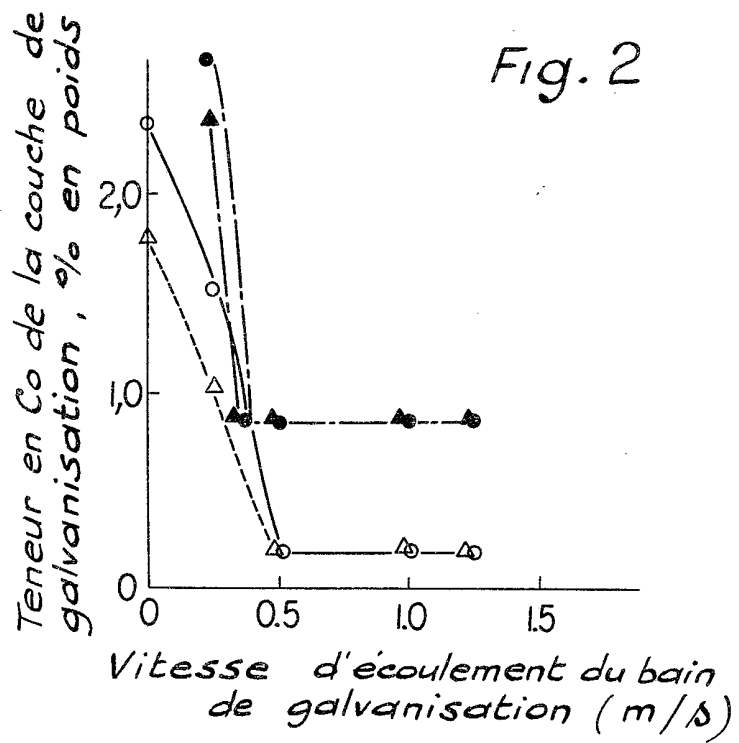


Fig. 2



2/4

Fig. 3

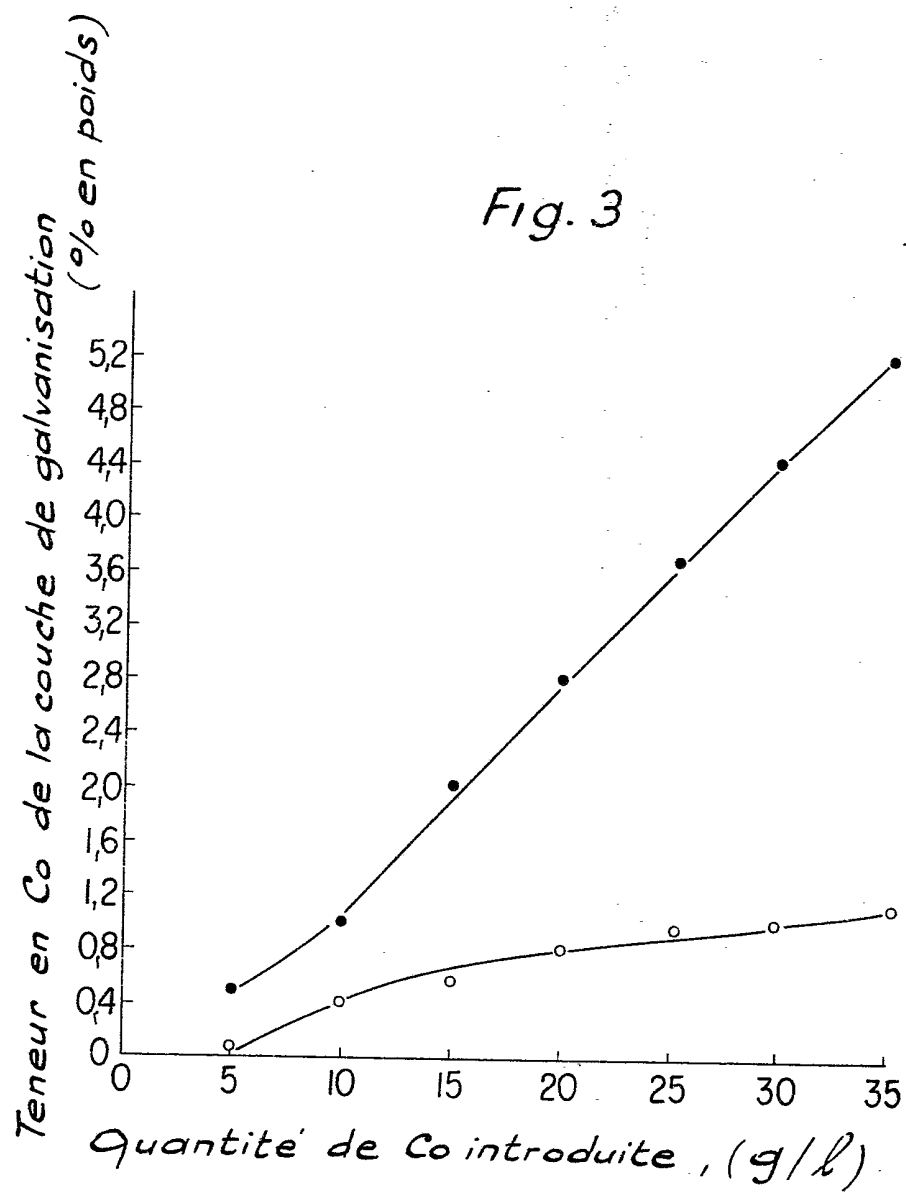


Fig. 4

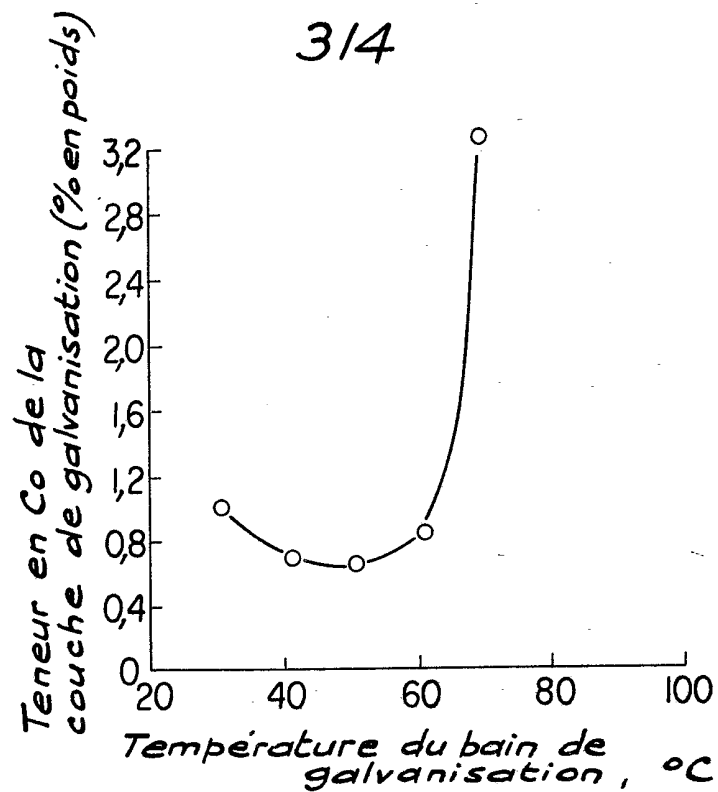
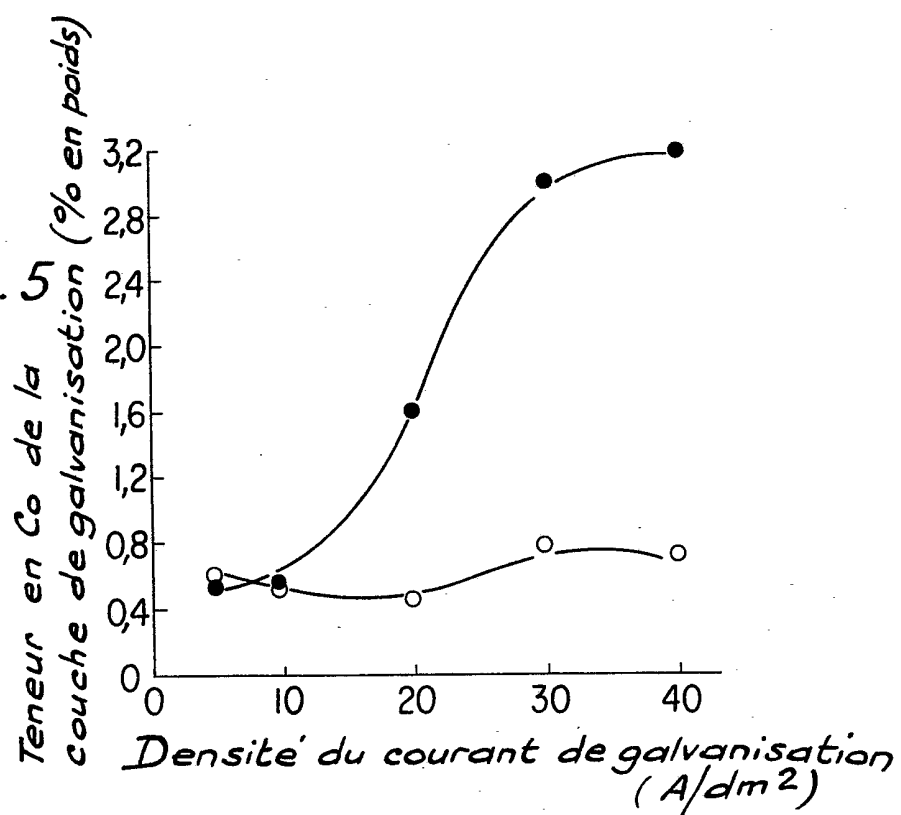


Fig. 5



4/4
Fig. 6

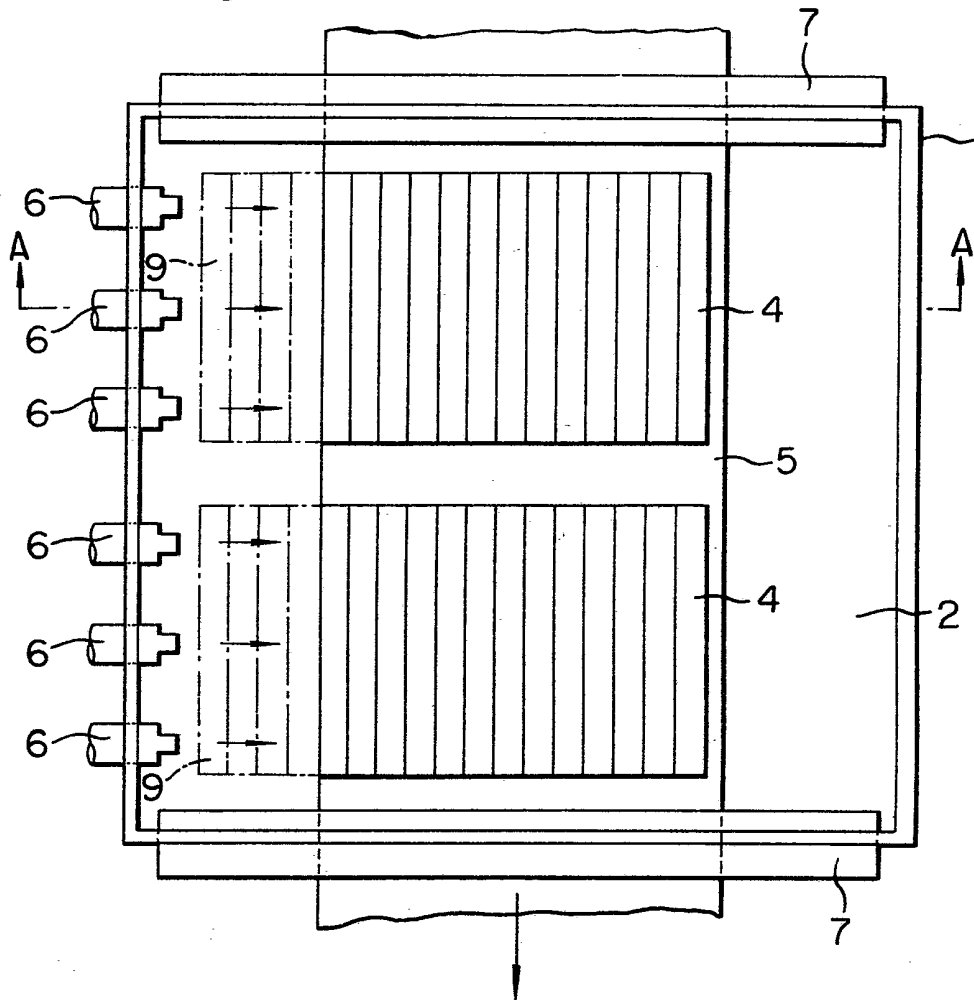


Fig. 7

