

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 82 14424

⑤④ Composition et procédé pour l'électrodéposition de dépôts d'alliages zinc-nickel.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 25 D 3/56.

②② Date de dépôt..... 20 août 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : JP, 21 août 1981, n° 130 341/1981.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 25-2-1983.

⑦① Déposant : Société dite : EBARA-UDYLITE COMPANY LIMITED. — JP.

⑦② Invention de : Masaaki Kamitani et Hidenori Tsuji.

⑦③ Titulaire : Idem ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à l'électro-déposition de dépôts d'alliages zinc-nickel et, plus particulièrement, a pour objet des compositions et des procédés pour l'électrodéposition de dépôts d'alliages
5 zinc-nickel uniformes et brillants ayant une résistance à la corrosion améliorée.

On sait depuis longtemps que les dépôts par électrodéposition d'alliages de zinc-nickel procurent une résistance à la corrosion excellente aux substrats, tels
10 que l'acier, auxquels ils sont appliqués. Dans beaucoup de cas la résistance à la corrosion des dépôts d'alliages zinc-nickel est supérieure à celle obtenue pour des dépôts par électrodéposition de nickel ou de zinc. En conséquence, un effort considérable a été fait pour profiter de cette
15 résistance supérieure à la corrosion.

En général, il s'est révélé être extrêmement difficile d'obtenir un dépôt par électrodéposition d'alliage zinc-nickel uniforme et brillant. Typiquement, les dépôts par électrodéposition obtenus à partir des procédés de
20 l'art antérieur sont des dépôts mats d'une couleur allant du gris au noir. L'addition, à ces bains d'électro-déposition d'un ou plusieurs agents de brillance connus pour être efficaces sur des revêtements de nickel ou de zinc n'a pas produit un dépôt, par électrodéposition, d'alliage
25 zinc-nickel uniforme et brillant. En conséquence, de tels dépôts d'alliages ont été utilisés seulement de manière extensive dans des procédés de revêtement en continu, en particulier pour des fils ou bandes d'acier et analogues, dans lesquels un degré élevé d'uniformité et de brillance
30 pour le dépôt n'est pas requis.

Les procédés typiques de l'art antérieur pour recouvrir des bandes avec des alliages zinc-nickel sont révélés dans les brevets américains N° 4 282 073; N° 4313802; N° 3 558 442; N° 3 420 754; N° 2 419 231; le brevet britan-
35 nique N° 548 184 et le brevet japonais N° 28533/1976. En plus du fait que ces procédés ne peuvent pas produire un dépôt par électrodéposition d'alliage uniforme et brillant,

ils sont, de façon typique, mis en oeuvre à un pH relativement acide, par exemple un pH dans le domaine compris entre 1 et 4. De tels bains d'électrodéposition acides sont non seulement plus corrosifs à l'égard de l'équipement
5 et de l'environnement mais, également sont plus difficiles à maintenir. Cela est dû à la tendance naturelle du pH à s'élever dans le bain d'électrodéposition pendant le procédé d'électrolyse. Cela nécessite l'addition continue d'acide au bain d'électrodéposition de façon à le
10 contrôler et à le maintenir dans le domaine de pH souhaité.

De plus, les procédés de l'art antérieur pour recouvrir des bandes avec des alliages zinc-nickel utilisent de façon typique une matrice sulfate ou une matrice mixte sulfate-chlorure ou, dans le cas du procédé du brevet
15 japonais, une matrice de cyanure. Considérant ce dernier cas, de tels bains d'électrodéposition, en plus d'être toxiques, présentent des problèmes écologiques significatifs et nécessitent un équipement coûteux de traitement des effluents. En ce qui concerne les bains d'électrodéposition
20 qui utilisent une matrice contenant du sulfate, ils montrent des efficacités en courant faibles, cela étant dû à la faible conductivité des ions sulfates, ce qui demande une consommation d'énergie plus grande pour l'opération de dépôt. Bien que cela peut ne pas être un problème sérieux
25 dans ces procédés de dépôt en continu, du fait de la forme relativement simple, par exemple des bandes ou des fils, des substrats devant être recouverts, ce problème devient très important quand on désire produire un dépôt uniforme et brillant sur un substrat de forme plus complexe.

30 Une tentative pour résoudre ces difficultés est décrite dans le brevet américain N° 4 285 802. Ainsi qu'il est indiqué dans ce document, un dépôt d'un alliage zinc-nickel brillant par électrodéposition contenant jusqu'à 5% de nickel est produit à partir d'un bain d'électrodéposition
35 ayant une matrice chlorure qui contient entre environ 10 et environ 100 grammes par litre de zinc et entre environ 0,01 et 10 grammes par litre de nickel. Comme additifs de

brillance, les bains d'électrodéposition de ce brevet contiennent un agent de surface polyoxyalcoylé nonionique et un aldéhyde aromatique. Bien qu'il soit indiqué dans ce document que le domaine de pH souhaitable est compris
5 entre environ 3 et environ 6,9, dans la pratique on trouve que des dépôts en alliage zinc-nickel totalement brillants ne sont pas obtenus par ce procédé quand le pH dépasse environ 4,5. De plus, la teneur maximale en nickel du dépôt d'alliage de 5% ne procure pas le niveau souhaité de
10 protection de corrosion du substrat. En conséquence, le procédé de ce brevet procure, au mieux, seulement une solution partielle aux problèmes de l'art antérieur.

En conséquence, c'est un objet de la présente invention de produire un bain d'électrodéposition amélioré
15 et un procédé pour l'électrodéposition de dépôts d'alliages zinc-nickel uniformes et brillants.

Un autre objet de la présente invention est de réaliser un procédé et un bain améliorés qui peuvent être utilisés à un pH moins acide que ce qui était possible dans
20 l'art antérieur pour produire un dépôt par électrodéposition d'alliage zinc-nickel uniforme et brillant ayant une résistance à la corrosion excellente.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages de celle-ci
25 apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence au dessin schématique annexé dans lequel la figure unique est un graphe montrant les résultats des mesures de distribution d'épaisseur de film pour des dépôts par électrodéposition
30 obtenus conformément à la présente invention et conformément à l'art antérieur.

Selon la présente invention, on prévoit un bain d'électrodéposition aqueux ayant un pH compris entre environ 4,7 et 8, lequel bain contient au moins 10 g/l de zinc et
35 15 g/l de nickel, au moins 20 g/l d'ions ammonium, un rapport en poids nickel/zinc d'au moins 0,5 et une quantité efficace pour effectuer le raffinage des grains du dépôt et

le rendre brillant d'un agent de surface polyoxyalcoylé non-ionique. L'électrolyse de ce bain d'électrodéposition produit un dépôt d'alliage zinc-nickel uniforme à grain fin qui a une apparence au moins semi-brillante et qui
5 contient au moins 5% en poids de nickel. Le dépôt d'alliage de nickel ainsi produit procure une excellente résistance à la corrosion au substrat tel que de l'acier, sur lequel il est déposé.

Dans un mode de réalisation préféré, le bain
10 d'électrodéposition selon la présente invention peut également contenir un aldéhyde aromatique ou une cétone aromatique comme agent, de brillance secondaire pour produire un dépôt brillant comme un miroir. Alternativement ou en plus de l'agent de brillance secondaire, le bain peut
15 contenir un acide carboxylique alcoyle faible ou son sel, en tant qu'agent de brillance auxiliaire de zone de densité à faible courant.

De façon plus spécifique, le bain d'électro-
déposition d'alliage zinc-nickel de la présente invention
20 contient au moins 10 grammes par litre de zinc et jusqu'à la solubilité maximale du zinc dans le bain, une concentration de zinc comprise entre environ 10 et environ 90 grammes par litre étant préférée. La teneur en nickel du bain d'électrodéposition est d'au moins 15 grammes par litre
25 jusqu'à la solubilité maximale du nickel dans le bain, une ~~concentration~~ de nickel comprise entre environ 15 et environ 60 grammes par litres étant préférée. Le rapport en poids nickel/zinc dans le bain est d'au moins environ 0,5 et de préférence compris entre environ 0,5 et environ 10.

30 De façon typique, le zinc et le nickel sont introduits dans le bain, au moins quand le bain est initialement formulé avec les chlorures respectifs. Bien que tout chlorure de zinc et de nickel soluble dans le bain peut être utilisé, le zinc est de façon typique
35 ajouté sous forme de chlorure de zinc (ZnCl_2) et le nickel sous forme de chlorure de nickel hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Pendant le cours du procédé d'électrodéposition, la quantité

souhaitée de zinc et de nickel sera souvent maintenue dans le bain en utilisant des anodes métalliques en zinc et en nickel et/ou des anodes en alliage zinc-nickel, qui se dissolvent dans le bain pendant l'électrolyse. Dans le cas cependant où la quantité de zinc et de nickel procurée par la dissolution des anodes dans le bain n'est pas suffisante pour maintenir les niveaux souhaités de teneur en zinc et en nickel, ces niveaux peuvent être maintenus par addition supplémentaire des chlorures respectifs de zinc et de nickel dans le bain.

Les bains d'électrodéposition de la présente invention contiennent également au moins environ 20 grammes par litre d'ions ammonium et jusqu'à la solubilité maximale des ions ammonium dans le bain, une teneur comprise entre environ 20 et environ 120 grammes par litre étant préférée. Comme avec le zinc et le nickel, les ions ammonium sont ajoutés au bain sous forme de chlorure soluble dans le bain, de préférence du chlorure d'ammonium (NH_4Cl). Bien qu'il s'est révélé nécessaire de maintenir une teneur en ions ammonium dans le bain d'au moins 20 grammes par litre, la quantité maximale d'ions ammonium n'est pas en fait critique, du moment que la quantité d'ions ammonium dans le bain d'électrodéposition est suffisante pour maintenir les ions nickel et zinc dans la solution. En général, il s'est révélé que dans le cas où les teneurs minimales de zinc, nickel et ions ammonium de 10, 15 et 20 grammes par litre, respectivement, ne sont pas maintenues et/ou dans le cas où le rapport en poids nickel/zinc n'est pas d'au moins environ 0,5, des dépôts en alliages zinc-nickel satisfaisants, du point de vue uniformité et brillance, ne peuvent être obtenus. De plus, des dépôts acceptables et des opérations de placage satisfaisantes ne peuvent être effectués si les composants zinc, nickel et ammonium sont introduits sous forme de sulfates au lieu de chlorures.

De façon à obtenir une conductivité suffisante dans les bains d'électrodéposition de l'invention, la teneur totale en chlorures de ces bains doit être d'au moins environ

90 grammes par litre et, de préférence, comprise entre environ 150 et environ 300 grammes par litre. Dans le cas où la teneur totale souhaitée en chlorures du bain n'est pas obtenue par addition des chlorures de zinc, nickel et ammonium, d'autres composés de chlorure solubles dans le bain peuvent être ajoutés pour obtenir la teneur en chlorures totale souhaitée. De façon typique, de tels chlorures solubles dans le bain peuvent être du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium, de préférence du chlorure de potassium.

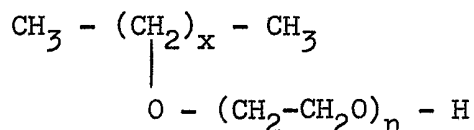
En plus des composants zinc, nickel et ammonium, les bains d'électrodéposition de l'invention contiennent également un agent de surface polyoxyalcoylé non ionique. L'agent de surface polyoxyalcoylé nonionique est présent en une quantité au moins suffisante pour permettre un raffinage des grains des dépôts en alliage zinc-nickel et produire un dépôt à l'apparence au moins semi-brillante. De manière typique, ce matériau est présent dans le bain dans une teneur d'au moins environ 0,1 gramme par litre et jusqu'à sa solubilité maximum dans le bain, des teneurs comprises entre environ 0,1 et 200 grammes par litre étant préférées.

Les agents de surface polyoxyalcoylés nonioniques utiles dans la composition de la présente invention sont des copolymères par condensation de un ou plus oxydes d'alcoylène et d'un autre composé, dans lesquels l'oxyde d'alcoylène contient de 1 à 4 atomes de carbone et le copolymère résultant contient d'environ 10 à environ 70 moles d'oxyde d'alcoylène par mole de l'autre composé.

A titre d'exemples de tels autres composés qui peuvent être alcoylés on peut citer les alcools, comprenant les alcools linéaires, les alcools aliphatiques monohydriques, les alcools aliphatiques polyhydriques, et les alcools phénoliques; les acides gras; les amides gras; les phénols alcoyles; les naphthols alcoyles; les amines aliphatiques, comprenant à la fois les amines mono et poly; et analogues.

A titre d'exemples typiques d'agents de surface de ce type on peut citer :

A. Des copolymères nonioniques d'oxyde d'éthylène et des alcools linéaires ayant la formule structurelle suivante :



où x est un nombre entier de 9 à 15 et n est un nombre entier de 10 à 50. Des agents de surface ayant la structure précédente appartiennent à la série Tergitol S disponible chez Union Carbide Comme exemples de ces agents de surface utiles on peut citer : Tergitol nonionique 15-S-3, Tergitol Nonionique 15-S-5, Tergitol Nonionique 15-S-7, Tergitol Nonionique 15-S-9 et Tergitol Nonionique 15-S-12.

B. Des copolymères nonioniques d'oxyde d'éthylène et d'alcools phénoliques ayant la formule structurelle suivante : $\text{H} - (\text{CH}_2)_x - \text{Ar} - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$

où Ar est un cycle benzénique, x est un nombre entier de 6 à 15 et n est un nombre entier de 10 à 50. Les agents de surface ayant la structure ci-dessus appartiennent aux agents de surface Igepol CO disponibles chez GAF Corporation.

C. Des copolymères nonioniques d'oxyde d'éthylène et d'acides gras de noix de coco ou d'acides gras de noix de coco alcanols amines. Les acides gras de noix de coco sont produits par hydrolyse de l'huile de noix de coco et ont généralement la forme structurelle suivante :

$\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{COOH}$ où n est un nombre entier de 5 à 17.

D. D'autres exemples spécifiques d'agents de surfaces nonioniques polyoxyalcoylés utiles dans la présente invention comprennent, par exemple, les phénols alcoyl-alcoxylés, par exemple le nonylphénol; les naphthols alcoyles; les alcools aliphatiques monohydriques; les alcools aliphatiques polyhydriques, par exemple le polyoxypropylène glycol; l'éthylènediamine; les acides gras, les amides gras,

par exemple l'amide d'acide gras de noix de coco; ou les esters, par exemple le monopalmitate de sorbitanne. A titre d'exemples de composés alcoxylés des classes ci-dessus qui sont disponibles commercialement on peut citer "Igepal"

- 5 CA 630, nom commercial pour un octyle phénol éthoxylé, disponible chez GAF Corporation; "Brij" 98, nom commercial pour un oléyle alcool éthoxylé disponible chez ICI America, Inc.; "Pluronic" F68, nom commercial pour un polyoxyéthylène polyoxypropylène glycol disponible chez BASF Wyandotte Corporation; "Surfynol" 485, nom commercial pour un 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyne-4,7-diol éthoxylé disponible chez Air Products and Chemicals, Inc.; "Tetronic" 504, nom commercial pour une éthylènediamine éthoxylée et propoxylée disponible chez BASF Wyandotte Corporation; "Myrj" 525, 15 nom commercial pour un acide stéarique éthoxylé disponible chez ICI America Inc. ; "Amidoa" C-5, nom commercial pour un monoéthanolamide polyéthoxylé d'acide de noix de coco disponible chez Stepan Chemical Corporation; "Tween" 40, 20 nom commercial pour un palmitate de sorbitanne éthoxylé disponible chez ICI America Inc. ; "Liponox" NCT et OCS, noms commerciaux pour des polyoxyéthylènes alcoylphénols éthers et des polyoxyéthylènes alcoyles éthers disponibles chez Lion Corporation; "Pluronic" L64, nom commercial pour du polyoxyéthylène polyoxypropylène glycol et "Tetronic" 25 704, nom commercial pour une polyoxyéthylène polyoxypropylène éthylènediamine, tous les deux disponibles chez Produits Chimiques Ugine-Kuhlman; et "Ethomeen" C/25, nom commercial pour des amines éthoxylées et "Ethomide" 0/15, nom commercial pour des amides éthoxylés , tous les deux 30 disponibles chez Akzo Chemie.

L'électrolyse des bains d'électrodéposition décrits ci-dessus produit des dépôts d'alliage zinc-nickel à grains fins et uniformes qui ont une apparence au moins semi-brillante. Alors que ces dépôts ne sont pas en général 35 complètement brillants comme un miroir, ils ont une apparence bien plus uniforme et une microcristallinité bien meilleures que les dépôts d'alliages zinc-nickel produits

dans l'art antérieur. Ces dépôts procurent une résistance à la corrosion excellente au substrat, tel que de l'acier, sur lequel ils sont appliqués et, ainsi sont utiles dans le cas où un dépôt brillant comme un miroir n'est pas

5 nécessaire.

Quand on souhaite produire un dépôt, par électro-déposition d'un alliage zinc-nickel ayant une brillance de miroir, on peut le réaliser en ajoutant dans le bain d'électrodéposition un aldéhyde aromatique ou une cétone
10 aromatique en tant qu'agent de brillance secondaire. Un tel agent de brillance secondaire est ajouté au bain en une quantité suffisante pour donner au dépôt une brillance de miroir et jusqu'à la solubilité maximale de l'agent de brillance ajouté dans le bain. De préférence, ces agents de
15 brillance secondaires sont ajoutés dans le bain d'électro-déposition en des quantités comprises entre environ 0,01 et environ 2 grammes par litre.

A titre d'exemples typiques d'aldéhydes aromatiques ou de cétones aromatiques qui peuvent être utilisés comme
20 agents de brillance secondaires, on peut citer les aldéhydes et cétones aryliques, les aldéhydes et cétones aryliques à noyau halogéné, les aldéhydes et cétones hétérocycliques. A titre d'exemples de composés spécifiques qui peuvent être employés on peut citer l'ortho-chlorobenzaldéhyde, le
25 para-chlorobenzaldéhyde, la benzylméthyle cétone, la phényléthyle cétone, le cinnamaldéhyde, la benzalacétone, le triophène aldéhyde, le furfural-5-hydroxyméthyl furfural, la furfurylidène acétone, le furfuraldéhyde et la
4-(2-furyl)-3-butène-2-one et analogues.

30 Les bains d'électrodéposition de la présente invention, avec ou sans les agents de brillance secondaire décrits ci-dessus, peuvent également contenir des agents de brillance auxiliaires pour zone de densité à faible courant. Comme agents de brillance auxiliaires
35 convenables on peut citer les acides carboxyliques alcoyles inférieurs et leurs sels solubles dans le bain, où le groupe alcoyle contient entre 1 et 6 atomes de carbone.

Bien que soit l'acide lui-même ou les sels solubles dans le bain peuvent être utilisés, dans beaucoup de cas, les sels de sodium, de potassium ou d'ammonium sont préférés.

Un agent de brillance auxiliaire particulièrement préféré pour être utilisé dans la présente invention est l'acétate de sodium. Ces agents de brillance auxiliaires sont utilisés de façon typique dans des teneurs comprises entre environ 0,5 à environ 25 grammes par litre, et de préférence entre environ 1 et environ 10 grammes par litre.

Le pH des bains d'électrodéposition de la présente invention est compris entre environ 4,7 et environ 8, de préférence entre environ 5 et environ 7. Lorsque le pH de la solution est en dessous d'environ 4,7, le raffinage des grains du dépôt est faible et l'apparence uniforme et brillante n'est pas obtenue. Aun pH supérieur à environ 8, le dépôt par électrodéposition peut devenir terne et l'ammoniac a tendance à se dégager du bain de déposition. On peut maintenir le pH du bain d'électrodéposition à l'intérieur du domaine souhaité en ajoutant de l'hydroxyde d'ammonium pour augmenter le pH ou de l'acide chlorhydrique pour baisser le pH.

Dans quelques cas, dans lesquels le bain a un pH proche de la limite supérieure du domaine, par exemple un pH compris entre environ 7 et environ 8, il peut également être souhaitable d'ajouter un agent complexant convenable dans le bain pour éviter la précipitation du zinc et/ou du nickel sous forme métallique. Tout agent complexant convenable pour le nickel et/ou le zinc peut être utilisé, dans une quantité suffisante pour éviter la précipitation du zinc et/ou du nickel dans le bain. On peut citer en tant qu'agents complexants typiques qui peuvent être utilisés l'acide éthylènediamine tétracétique, l'acide diéthylène-tétramine pentacétique et le Quadrol (N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)éthylènediamine).

Les bains d'électrodéposition d'alliages zinc-nickel de la présente invention sont particulièrement utiles dans les procédés de déposition sur plaque, bien que, dans

- quelques cas, ils peuvent être utilisés aussi bien dans des procédés de déposition sur barreau. De façon typique, la déposition est menée à des densités de courant cathodique comprises entre environ 43 et environ 860 ampères par mètre carré, de préférence entre environ 107 et environ 640 ampères par mètre carré. Pendant l'électrolyse, le bain d'électro-déposition est de façon souhaitable maintenu à une température dans un domaine compris entre environ 25 et environ 50°C, de préférence entre environ 30 et environ 40°C.
- 10 Les anodes utilisées dans le procédé d'électrodéposition sont de préférence des anodes métalliques en zinc ou en nickel, bien que des anodes en alliage zinc-nickel puissent être utilisées. Les surfaces relatives des anodes de zinc et de nickel peuvent varier pour produire le remplacement
- 15 désiré du zinc et du nickel métallique dans le bain d'électrodéposition. Dans beaucoup de cas, un rapport d'anode zinc à anode nickel d'environ 9 à 1 se révèle être efficace pour maintenir les concentrations désirées de zinc et de nickel dans le bain d'électrodéposition.
- 20 Les exemples qui suivent illustrent la présente invention en plus de détail afin de mieux éclaircir son mode de réalisation pratique, mais ils ne doivent en aucun cas être considérés comme limitant le cadre de la présente invention parce que de nombreuses variations et modifications
- 25 sont possibles.

Dans les exemples suivants, l'électrodéposition est mise en oeuvre dans une cellule Hull de 267 ml pendant 5 minutes à un courant de 2 ampères et une température de bain de 35°C, en utilisant une anode en zinc et une cathode

30 sous forme de plaque d'acier brillant.

EXEMPLE 1

Un bain d'électrodéposition aqueux contient 100 g/l ZnCl_2 , 120 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 240 g/l NH_4Cl et 3 g/l de 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyne-4,7-diol éthoxylé

35 (Surfinol 485). Le pH du bain est de 5,5 et le rapport en

poids nickel/zinc est de 0,6. Le dépôt d'alliage zinc-nickel obtenu par recouvrement avec ce bain selon le procédé indiqué ci-dessus a une apparence uniforme et semi-brillante.

5

EXEMPLE 2

Dans un but de comparaison, un bain d'électro-déposition est préparé, bain qui contient 100 g/l ZnCl_2 , 120 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et 240 g/l NH_4Cl . Le rapport en poids nickel/zinc dans ce bain est de 0,6 et le pH est de 5,5. Le dépôt d'alliage zinc-nickel produit par électrolyse de ce bain selon la procédure indiquée ci-dessus a une apparence grise couleur de cendre dans les zones de densité de courant élevée et moyenne et noire dans les zones de densité de courant faible, sans brillance.

15

EXEMPLE 3

On prépare un bain d'électrodéposition contenant 120 g/l ZnCl_2 , 160 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 250 g/l NH_4Cl , 5 g/l de 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyne-4,7 diol (Surfinol 485) et 0,05 g/l de benzalacétone. Le bain d'électro-déposition a un rapport en poids nickel/zinc de 0,7 et un pH de 6,8. Le dépôt d'alliage zinc-nickel obtenu par électrolyse de ce bain selon la procédure ci-dessus a une apparence uniforme et une brillance de miroir dans les zones à densité de courant faible et moyenne avec seulement des stries légères dans la zone à densité de courant élevée.

25

EXEMPLE 4

On prépare un bain d'électrodéposition contenant 20 g/l ZnCl_2 , 150 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l NH_4Cl , 80 g/l KCl, 2g/l polyoxyéthylène alkylphénol éther (Liponox NCT) et 0,04 g/l de benzalacétone. Le rapport en poids nickel/zinc dans le bain est de 3,8 et le pH du bain est de 5. Le dépôt d'alliage zinc-nickel obtenu par électrolyse de cette solution selon la procédure indiquée ci-dessus a une apparence uniforme, une brillance de miroir dans les zones de densité de courant faible et moyenne avec seulement des légères stries dans la zone de densité de courant élevée.

35

EXEMPLE 5

On prépare un bain d'électrodéposition contenant 80 g/l ZnCl_2 , 80 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 180 g/l NH_4Cl , 1 g/l de polyoxyéthylène polyoxypropylène glycol (Pluronic L64) et 0,02 g/l de cinnamaldéhyde. Le rapport en poids nickel/zinc dans le bain est d'environ 0,5 et le pH du bain est de 5,5. Le dépôt d'alliage zinc-nickel produit à partir de ce bain par électrolyse selon le procédé ci-dessus a une apparence uniforme et pratiquement partout une brillance proche de celle du miroir avec seulement quelques zones légèrement ternes.

EXEMPLE 6

On prépare un bain d'électrodéposition contenant 20 g/l ZnCl_2 , 240 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 60 g/l NH_4Cl , 1 g/l de polyoxyéthylène alkylamine (Ethomeen C/25) et 0,02 g/l d'ortho-chlorobenzaldéhyde. Le rapport en poids nickel/zinc dans le bain est d'environ 6,2 et le pH du zinc est de 5,3. Le dépôt d'alliage zinc-nickel obtenu par électrolyse de ce bain selon le procédé ci-dessus a une apparence uniforme et une brillance pratiquement de miroir avec seulement quelques zones légèrement ternes.

EXEMPLE 7

On prépare un bain d'électrodéposition contenant 120 g/l ZnCl_2 , 120 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 240 g/l NH_4Cl , 10 g/l de 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyne-4,7-diol éthoxylé (Surfinol 485) et 0,3 g/l de benzalacétone. Le bain d'électrodéposition a un rapport de poids nickel/zinc d'environ 0,5 et un pH de 5,6. Le dépôt d'alliage zinc-nickel produit par électrolyse de ce bain selon la procédure ci-dessus a une apparence uniforme et une brillance de miroir sur toute sa surface. Le dépôt est analysé en ce qui concerne sa teneur en nickel et on détermine que la teneur en nickel du dépôt dans les zones qui sont à 2 centimètres, 5 centimètres et 8 centimètres du côté à courant élevé de la plaque Hull Cell est de 7,6%, 7,9% et 10,7% en poids, respectivement.

EXEMPLE 8

On prépare un bain d'électrodéposition contenant
20 g/l ZnCl_2 , 240 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 150 g/l NH_4Cl ,
2,0 g/l de polyoxyéthylène alkylamide (Ethomid 0/15) et
5 0,1 g/l de phényléthyle cétone. Le bain a un rapport en
poids nickel/zinc d'environ 6,2 et un pH de 6,8. Le dépôt
d'alliage zinc-nickel obtenu par électrolyse de cette
solution selon la procédure indiquée ci-dessus est uniforme
et brillant comme un miroir sur toute sa surface avec
10 seulement de légères stries dans la zone de densité de
courant élevée.

EXEMPLE 9

On prépare trois bains d'électrodéposition contenant
120 g/l ZnCl_2 , 140 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 240 g/l NH_4Cl ,
15 1,0 g/l de benzalacétone et 5,0 g/l d'un agent de surface
nonionique polyoxyalcoylé . Dans le premier bain, l'agent
de surface est du polyoxyéthylène alcoyle éther (Liponox
OCS); dans le second bain l'agent de surface est du
palmitate de sorbitanne polyoxyéthylène (Tween 40); et
20 dans le troisième bain l'agent de surface est de
l'éthylènediamine éthoxylée et propoxylée (Tetronic 704).
Dans chaque bain, le rapport en poids nickel/zinc est de
0,72 et le pH du bain est de 5,5. Les dépôts d'alliage
zinc-nickel obtenus par électrolyse de ces trois bains
25 selon la procédure indiquée ci-dessus sont uniformes et
brillants comme un miroir sur toute leur surface.

EXEMPLE 10

On prépare un bain d'électrodéposition contenant
100 g/l ZnCl_2 , 130 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 200 g/l NH_4Cl , 2,0 g/l
30 d'acétate de sodium, 5,0 g/l de 2,4,7,9-tétraméthyl-5-
décyne-4,7-diol éthoxylé (Surfynol 485), et 0,1 g/l de
benzalacétone. Le rapport en poids nickel/zinc dans le
bain est de 0,67 et le pH du bain est de 5,6. Le dépôt
d'alliage zinc-nickel produit par électrolyse de ce bain
35 selon la procédure ci-dessus est uniforme et complètement
brillant comme un miroir sur toute sa surface.

EXEMPLE 11

En utilisant les bains d'électrodéposition des exemples 1 et 3 à 10, des plaques d'acier sont recouvertes d'un dépôt d'alliage zinc-nickel sur une épaisseur de
5 3 microns à une température de bain de 35°C et une densité de courant cathodique d'environ 320 ampères par mètre carré. Les panneaux ainsi recouverts sont alors soumis au test de projection de sel standard (ASTM B-117) et on détermine que, dans chaque cas, environ 160 heures d'exposition sont
10 nécessaires avant que de la rouille rouge commence à se développer sur la surface recouverte de l'alliage zinc-nickel. Des plaques d'acier similaires sont recouvertes sur une même épaisseur d'un dépôt de nickel brillant commercial et d'un dépôt de zinc brillant commercial par électro-
15 déposition. Les panneaux recouverts de nickel et les panneaux recouverts de zinc sont alors soumis au test de projection de sel standard et on détermine qu'une exposition pendant seulement 8 heures et 40 heures, respectivement, est nécessaire pour que la rouille rouge se développe sur
20 le dépôt de nickel et sur le dépôt de zinc.

L'épaisseur des dépôts d'alliage zinc-nickel produits selon les exemples 1, 2 et 7 sont mesurés à différentes distances du côté courant élevé de la plaque Hull Cell. Ces épaisseurs sont alors indiquées en ordonnées
25 sur la figure 1 tandis que les distances du côté courant élevé de la plaque Hull Cell sont indiquées en abscisses. Les résultats montrent que l'addition d'additifs de brillance de la présente invention n'ont pas d'effet contraire significatif sur l'épaisseur du dépôt obtenu,
30 dans une large gamme de densités de courant, en comparaison avec les dépôts obtenus avec un bain d'électrodéposition similaire qui ne contient pas ces additifs.

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

1.- Composition aqueuse pour l'électrodéposition d'alliages zinc-nickel, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 10 g/l de zinc, au moins 15 g/l de nickel, au moins 20 g/l d'ions ammonium et un agent de surface non-ionique polyoxyalcoylé en une quantité suffisante pour effectuer le raffinage des grains du dépôt d'alliage zinc-nickel et le rendre au moins semi-brillant, ledit bain ayant un rapport en poids nickel/zinc d'au moins 0,5 et un pH compris entre environ 4,7 et environ 8,0.

2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le zinc est présent en une quantité comprise entre 10 et environ 90 g/l, le nickel est présent en une quantité comprise entre 15 et environ 60 g/l, les ions ammonium sont présents en une quantité comprise entre environ 20 et environ 120 g/l, l'agent de surface nonionique polyoxyalcoylé est présent dans une quantité comprise entre environ 0,1 et environ 200 g/l, le rapport en poids nickel/zinc est compris entre environ 0,5 et environ 10 et le pH est compris entre environ 5,0 et environ 7,0.

3.- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un agent de brillance secondaire choisi parmi les aldéhydes aromatiques et les cétones aromatiques, ledit agent de brillance secondaire étant présent en une quantité suffisante pour donner une brillance de miroir au dépôt zinc-nickel.

4.- Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'agent de brillance secondaire précité est présent en une quantité comprise entre environ 0,01 et environ 2 g/l.

5.- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un agent de brillance auxiliaire des zones de densité de courant faible choisi parmi les acides carboxyliques alcoyles faibles et leurs sels, ledit agent de brillance

auxiliaire étant présent dans une quantité comprise entre environ 0,5 à environ 25 g/l, de préférence entre environ 1,0 et environ 10 g/l.

5 6.- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de surface nonionique polyoxyalcoylé précité est un 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyne-4,7-diol éthoxylé.

10 7.- Composition selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisée en ce que l'agent de brillance secondaire précité est de la benzalacétone.

8.- Composition selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que l'agent de surface auxiliaire des zones de densité de courant faible est l'acétate de sodium.

15 9.- Procédé pour produire des dépôts d'alliages zinc-nickel uniformes et brillants, caractérisé en ce qu'on fait passer un courant électrique à travers la composition aqueuse selon l'une des revendications précédentes entre une anode et une cathode, et en ce qu'on continue de faire
20 passer ledit courant électrique pendant une période de temps suffisante pour effectuer la déposition du dépôt d'alliage zinc-nickel souhaité sur le substrat formant cathode.

Fl unique ---

2511707

