

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 19238

(54) Bain acide aqueux de passivation d'un substrat à surface métallique, procédé de passivation utilisant ce bain et article passivé obtenu.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 23 F 9/00.

(22) Date de dépôt..... 5 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 6 septembre 1979, n° 072988.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n° 12 du 20-3-1981.

(71) Déposant : Société dite : RICHARDSON CHEMICAL CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Joseph L. Greene.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne dans son ensemble un traitement perfectionné de passivation de surfaces métalliques portant un revêtement, notamment des agents filmogènes perfectionnés, leur utilisation dans la
5 réalisation de surfaces présentant un revêtement passif, et des bains renfermant ces agents filmogènes. L'invention implique plus particulièrement l'utilisation d'au moins un agent comportant un élément autre que le chrome, qui s'est révélé être un élément filmogène efficace de passivation dans
10 un bain acide dans lequel des finis de passivation sont réalisés pour conférer des propriétés de résistance à la corrosion à des surfaces métalliques portant un revêtement. Ces agents filmogènes conviennent particulièrement pour former des revêtements passifs brillants à effet décoratif
15 sur des substrats galvanisés, sans qu'il y ait à traiter davantage le substrat ainsi passivé, les revêtements formés présentant sensiblement le même type de résistance à la corrosion que celui que présentent des revêtements décoratifs brillants traditionnels de transformation d'un chromate.

20 Des techniques de passivation de surfaces métalliques portant un revêtement sont pratiquées depuis longtemps ; une technique particulièrement importante réside dans la formation de revêtements par conversion d'un chromate sur des substrats plongés dans des bains acides. Ces
25 revêtements par conversion d'un chromate peuvent être appliqués en diverses épaisseurs depuis un fini "à éclat bleuté" qui est un fini transparent très lustré présentant une légère teinte bleue, ce qui a non seulement pour effet de conférer à la surface du substrat un revêtement résistant à
30 la corrosion, mais aussi de favoriser du point de vue esthétique le substrat et les articles produits à partir de lui. Des revêtements plus épais de conversion d'un chromate sont considérablement plus protecteurs que les finis brillants, mais ils ne satisfont pas aux critères
35 d'esthétique qui sont caractéristiques des revêtements brillants. Ces revêtements plus épais se reconnaissent facilement à leurs finis de teinte jaune, bronzée ou gris-olivâtre, dans l'ordre général d'épaisseur croissante des films.

D'autres types de traitements connus qui sont parfois considérés comme formant des revêtements de passivation comprennent des traitements de phosphatation et des traitements qui impliquent une opération de brillantage qui est suivie de l'application d'une couche de vernis transparent. Bien que ces deux traitements soient exempts de chrome, ni l'un ni l'autre n'est très satisfaisant en ce qui concerne l'amélioration de la résistance à la corrosion d'un substrat revêtu, notamment sous l'influence d'un environnement humide. Chacun d'eux produit ce que l'on peut précisément considérer comme une simple barrière opposée à des influences corrosives plutôt qu'un film adhésif et cohérent formé par des moyens chimiques entre un élément filmogène et le revêtement déposé. Des traitements de phosphatation produisent des barrières qui peuvent être considérées comme poreuses et qui laissent passer l'humidité vers le revêtement déposé. Des revêtements produits par un traitement de phosphatation n'ont pas un aspect brillant, mais produisent des surcouches ternes et opaques analogues à une peinture, qui n'ont pas les qualités esthétiques de revêtements formés par transformation d'un chromate. Des traitements qui revêtent un article brillanté d'un vernis transparent utilisent normalement des polymères de revêtement émulsionnables dans l'eau qui se décomposent lorsqu'ils sont mouillés, après quoi l'humidité pénètre jusqu'à la couche de brillantage qui change de couleur et perd son aspect brillant initial.

Bien que ces autres types de traitements soient, dans l'ensemble, inférieurs aux revêtements brillants formés par transformation d'un chromate, l'utilisation de chrome dans des bains de traitement a été récemment un sujet de préoccupation en ce qui concerne la toxicité du chrome et les problèmes apparentés. Par exemple, des bains renfermant des ions de chrome, notamment des ions de chrome hexavalent, sont très toxiques. En conséquence, les revêtements formés par transformation d'un chromate peuvent eux-mêmes avoir à subir une détoxification. De même, les eaux de rinçage utilisées dans le traitement de revêtements formés par transformation

d'un chromate doivent être soumises à des traitements chimiques compliqués en vue de réduire les dangers pour l'environnement que présentent des effluents contenant des ions chrome, ces traitements d'eaux résiduaires étant souvent
5 compliqués en outre par la réduction des ions chrome et leur précipitation.

On a ressenti la nécessité de trouver un procédé de passivation sans chrome ou avec une faible quantité de chrome, qui possède les qualités d'un système traditionnel de
10 transformation du chrome que l'on ne rencontre pas dans des systèmes de phosphatation ou dans des systèmes de brillantage par formation d'un vernis transparent. Un tel système exempt de chrome ou à faible teneur en chrome, tout comme un revêtement bleu brillant formé par transformation d'un
15 chromate, doit avoir une résistance considérable à l'humidité lorsqu'il a été convenablement séché et vieilli de manière qu'il devienne imperméable et passif vis-à-vis de l'humidité, des taches de manipulation et des milieux modérément
corrosifs pendant l'entreposage et l'utilisation, dans une
20 mesure suffisante pour que la surface traitée soit admise à un essai classique de pulvérisation de sel pendant une période atteignant ou dépassant environ 24 à 32 heures, tout en favorisant l'aspect du substrat en lui conférant un poli
final brillant plein d'attrait. Ces surfaces doivent
25 également être plus réceptives envers la peinture que le métal de revêtement non traité.

On a tenté de préparer des solutions destinées à la déposition de couches superficielles protectrices sur des substrats métalliques sans incorporer d'acide chromique par
30 l'utilisation de fluorures complexes de métaux en coopération avec des agents oxydants classiques, comme décrit, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 539 402, N° 3 539 403 et N° 3 682 713 et dans la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne
35 DOS N° 27 01 321.

On vient de découvrir que les qualités des revêtements formés par transformation d'un chromate peuvent être obtenues dans des formulations pour bains aqueux qui

réunissent certains agents filmogènes exempts de chrome en association avec des agents activateurs qui sont des acides carboxyliques ou leurs dérivés. Le cas échéant, ces formulations pour bains aqueux peuvent aussi renfermer des ions chrome dans les proportions admises par les normes de toxicité et de protection de l'environnement. Ces formulations, qui possèdent d'autres avantages que ne présentent pas normalement des formulations classiques de revêtement par transformation d'un chromate donnant un éclat bleuté, favorisent l'aptitude des éléments filmogènes à l'interaction avec la surface métallique d'un substrat par un mécanisme supposé être semblable à celui des techniques de transformation du chrome, en vue de polir chimiquement et de former en même temps un film passif solidaire de la surface. Les éléments filmogènes de l'invention, dans l'environnement d'un bain aqueux acide de passivation, se dissolvent pour former ce mince film passif et présentent à la surface du métal une élévation de pH qui accompagne des mécanismes de revêtement par transformation.

On a observé en outre que des revêtements brillants de passivation réalisés conformément à la présente invention ont moins tendance à fixer des "empreintes digitales", de même qu'ils ont moins tendance à développer une couleur jaunâtre lorsqu'on les laisse au repos pendant environ 1 ou 2 jours, comparativement à des revêtements brillants formés par transformation d'un chromate. Lorsque des bains conformes à l'invention sont correctement entretenus et lorsque leur pH est convenablement réglé, ils ont une vie utile environ deux fois aussi longue qu'une solution classique au chromate donnant un éclat bleuté, ce qui réduit donc la fréquence des remplacements nécessaires des bains. A l'échelle industrielle, une surface spécifique d'environ 3,2 à 3,3 m² peut être passivée pour chaque litre de bain préparé conformément à l'invention. Des articles passivés conformément à la présente invention ont une surface passivée apparaissant plus uniformément, notamment des articles traités en vrac pour lesquels un rinçage correct est difficile.

On a également constaté, conformément à l'invention, que des revêtements brillants de passivation résistent, mieux que la plupart des revêtements brillants de transformation d'un chromate, à une manipulation modérée de l'article revêtu avant le séchage, qualité que l'on attribue à un bon revêtement "dur au mouillé" qui peut trouver une application utile dans le finissage au tonneau. On a également découvert que des bains conformes à la présente invention tolèrent jusqu'à l'élimination de 1,5 g/l de zinc métallique de la surface métallisée de l'article en cours de revêtement pendant la réaction de passivation, tandis qu'un bain classique de revêtement par transformation du chrome commence à jaunir et produit un jaunissement du fini qui est formé à l'approche de ce niveau de concentration en zinc.

Ces particularités avantageuses importantes sont obtenues conformément à la présente invention par l'utilisation d'une composition comprenant certains agents organiques activateurs en association avec un ou plusieurs agents filmogènes renfermant un ou plusieurs éléments filmogènes dans la classe particulière définie conformément à l'invention. Selon un aspect important de l'invention, l'agent filmogène est un fluorure complexe soluble dans le bain. Normalement, la composition est une poudre formulée que l'on peut utiliser avantageusement dans des bains acides de passivation. Le traitement de passivation conforme à la présente invention implique l'utilisation de bains de ce genre et les articles passivés de la présente invention sont produits par ce procédé.

En conséquence, l'un des objets de la présente invention est de perfectionner la technique de la passivation tout en évitant la nécessité d'utiliser du chrome.

Un autre objet de la présente invention est de réaliser un système de passivation qui soit dépourvu de chrome ou qui ait une faible teneur en chrome en vue d'obtenir des produits qui sont supérieurs à ceux que l'on obtient par des traitements de phosphatation et par un brillantage suivi de l'application d'un vernis transparent.

Un autre but de l'invention est de réaliser une surface adhérent à un substrat de zinc et solidaire de ce substrat, qui est imperméable et passive vis-à-vis de l'humidité et qui résiste à des milieux modérément corrosifs tout en produisant un fini esthétique ayant un éclat bleuté.

Un autre but de la présente invention est de trouver un système perfectionné qui ne nécessite pas de chrome ou de traitements subséquents tels qu'une post-passivation par des solutions chromiques, en donnant des produits qui résistent aux conditions d'un essai de pulvérisation de sel pendant une période atteignant ou dépassant environ 24 heures.

Un autre objet de la présente invention réside dans l'obtention d'un fini perfectionné ayant un éclat bleuté qui offre une meilleure protection contre les taches dues aux manipulations après un séchage correct et qui résiste également à des manipulations modérées avant le séchage, de manière à développer ainsi un revêtement correct, dur au mouillé.

Un autre but de la présente invention réside dans l'obtention d'un bain perfectionné de passivation qui tolère des concentrations en zinc métallique en excès par rapport aux concentrations tolérées par des bains classiques de revêtement par transformation d'un chromate.

La présente invention a pour autre but l'utilisation d'éléments autres que le chrome comme éléments filmogènes pour des bains acides de passivation.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre.

Des agents filmogènes des bains de passivation conformément à l'invention comprennent certains éléments filmogènes autres que le chrome sous une forme qui est facilement introduite dans des bains aqueux et dissoute dans ces bains, la forme la plus pratique étant, à cette fin, la forme d'un sel soluble dans les bains qui renferme l'élément filmogène, soit dans sa portion anionique, soit dans sa portion cationique. Ces sels comprennent, en général, des

oxydes, des sulfates, des complexes de fluorures, des complexes d'oxalates, des complexes de malonates, des complexes de succinates, leurs sels hydratés, etc.

On doit souvent donner la préférence à des
5 complexes de fluorures parce qu'ils améliorent habituellement l'effet de brillantage du système et parce qu'ils présentent l'avantage de maintenir certains ions métalliques filmogènes en solution, en empêchant ainsi leur précipitation qui tendrait à troubler le bain. Des composés autres que les
10 agents filmogènes peuvent incorporer de tels groupements à ces bains, ces autres composés étant, par exemple, l'activateur du bain ou l'agent tampon. Une autre forme appréciée de l'agent filmogène est la forme d'un oxalate complexe, à cause du haut degré de solubilité dans le bain
15 que présentent normalement de tels composés et parce que ces sels constituent en même temps une source de groupes acide carboxylique, comme c'est le cas des groupes oxalate qui sont des activateurs dans les bains de l'invention.

Les éléments filmogènes eux-mêmes sont
20 caractérisés en ce qu'ils sont capables, dans l'environnement formé par un bain aqueux acide, d'agir avec le métal déposé et de former avec lui un film normalement brillant, adhésif et cohérent, cette activité ayant également pour effet de réduire la quantité d'ions hydrogène dans le milieu en
25 produisant de ce fait une élévation du pH à la surface en cours de passivation. On a trouvé que ces fonctions sont assumées et ces caractéristiques sont présentées par les éléments suivants qui sont les éléments filmogènes de l'invention : aluminium, silicium, titane, vanadium, fer,
30 cobalt, molybdène et cérium. Un ou plusieurs de ces éléments filmogènes peuvent être inclus dans un ou plusieurs des agents filmogènes. Le cas échéant, lorsque cela peut être toléré selon les normes concernant l'environnement, du chrome peut être utilisé en association avec les éléments filmogènes
35 étrangers au chrome dans un système de passivation à faible teneur en chrome conformément à la présente invention, les systèmes à faible teneur en chrome de ce genre étant plus tolérants vis-à-vis du chrome trivalent que du chrome hexa-

valent, attendu que ce dernier soulève des problèmes d'environnement particulièrement difficiles et gêne aussi sérieusement l'efficacité de certains des activateurs de l'invention, par exemple par oxydation des ions hepta-

5 gluconate et oxalate. Les concentrations en chrome, mis à part les conditions économiques et d'environnement, peuvent atteindre les concentrations maximales classiques des bains, qui s'élèvent généralement à environ 1,5 g/l. Des concentra-

10 tions beaucoup plus faibles peuvent être utilisées conformément à cet aspect de l'invention, notamment de l'ordre de 0,5 g/l ou moins.

Selon le bain particulier, les métaux en cours de passivation, des considérations de prix de revient, les additifs, les concentrations et l'aspect désiré du film à

15 produire, les agents filmogènes qui sont normalement appréciés comprennent un ou plusieurs éléments tels que titane, aluminium, vanadium ou silicium, de préférence sous la forme de complexes de fluorures et/ou d'oxalates de métaux alcalins solubles dans le bain. Des sels de titane sont

20 particulièrement appréciés. Les concentrations de chaque agent filmogène dans un bain de passivation peuvent varier entre des concentrations qui sont à peine efficaces pour former un film, habituellement de l'ordre d'environ 0,2 g/l de bain, et des concentrations allant jusqu'à la limite de

25 solubilité de l'agent particulier dans le bain de passivation, qui ne dépasse ordinairement pas environ 25 g/l. Des exemples classiques de limites approximatives de solubilité sont les suivants : 25 g/l pour le silicofluorure de sodium, 12 g/l pour le fluorure de potassium et de titane,

30 5 g/l pour le métavanadate de sodium, 20 g/l pour l'orthovanadate de sodium, 2 g/l pour le fluorure de sodium et d'aluminium, 3 g/l pour le sulfate cérique, 4 g/l pour le nitrate ferrique, 5 g/l pour le sulfate de titane, 5 g/l pour le fluoroborate de titane et 22,5 g/l pour l'oxalate de

35 potassium et de titane. Des concentrations supérieures à ces valeurs ne seraient habituellement pas avantageuses du point de vue économique, et on préfère fréquemment des concentrations sensiblement plus faibles. De préférence, la plage de

concentrations pour ces agents se situe généralement entre environ 0,4 et environ 6 g/l de bain pour chaque agent filmogène ajouté.

Des films conformes à la présente invention ne
5 sont généralement formés à une vitesse commercialement utile qu'en présence d'un ion qui assume une fonction oxydante et qui favorise la vitesse de réaction. Des composés offrant de tels ions sont souvent appelés activateurs, et ils fournissent normalement des anions tels que les anions
10 sulfate, nitrate, sulfamate, fluorure, acétate et formiate, habituellement sous la forme de sels de sodium ou d'autres métaux alcalins. Ces activateurs traditionnels peuvent être inclus dans le bain de passivation à des concentrations d'environ 0,1 à 5 g/l pour chacun d'eux.

15 Les agents activateurs organiques de la classe conforme à l'invention, que l'on peut considérer comme étant des activateurs accélérateurs qui sont capables d'améliorer davantage la qualité et la vitesse de formation du film de passivation au-delà des possibilités offertes par les
20 activateurs classiques, peuvent être utilisés avantageusement en association avec ces derniers activateurs ou à leur place. Les agents activateurs organiques de l'invention fonctionnent en outre à la manière d'un agent complexant en contribuant ainsi à maintenir les agents filmogènes en
25 solution. Ces composés organiques revêtent normalement la forme d'acides carboxyliques ou de leurs dérivés solubles dans les bains, habituellement des sels, qui portent en général des groupes fonctionnels en plus de ceux qui sont offerts par des acides monocarboxyliques ou leurs dérivés
30 tels que des acétates ou des formiates. On compte parmi eux des composés ayant environ 2 à 12 atomes de carbone qui sont des composés d'acides polyhydroxycarboxyliques, par exemple un heptagluconate, ou des composés d'acides polycarboxyliques tels que l'acide oxalique, ses dérivés, ses analogues
35 ou ses homologues y compris les groupes oxalate, malonate et succinate. On apprécie des composés de formule $\text{XOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOX}$ dans laquelle n est égal à 0 ou 1 et X est un atome d'hydrogène, un métal alcalin, l'ion ammonium ou un complexe

de métal alcalin et d'un élément de transition. Des agents activateurs organiques de l'invention se présentent très avantageusement sous la forme de sels complexes de potassium et de titane ou de sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques. Les concentrations du bain atteignent 7,5 g/l, notamment pour des composés portant des groupes acide polycarboxylique, par exemple heptagluconate, et elles se situent de préférence entre environ 0,25 et environ 4,5 g/l de volume total du bain pour les composés du type acide polycarboxylique ou acide oxalique.

Bien que certains des activateurs, notamment ceux qui portent des groupes acide carboxylique multiples, puissent être présents dans le bain sous la forme d'un tampon pour maintenir le pH du bain dans une plage désirée tout en passivant de grandes surfaces, il est souvent désirable d'inclure un agent tampon séparé tel quel dans la composition. Pour faciliter la manipulation de la composition totale des ingrédients du bain avant l'incorporation au bain, on doit transformer l'agent tampon en poudre, en granules, etc., et le dissoudre aisément dans un bain acide aqueux. L'acide borique constitue un exemple d'agent tampon. Il est souvent préférable d'incorporer une source d'acide borique sous la forme d'acide fluoroborique ou de ses sels d'ammonium ou de métaux alcalins, à cause de leur grande solubilité dans le bain et parce qu'ils résistent à l'agglomération lorsqu'ils sont conservés à l'humidité, même à l'état formulé en une composition en poudre avec d'autres composants conformément à l'invention. Les concentrations du bain ne doivent généralement pas dépasser environ 5 g/l et elles se situent de préférence dans une plage d'environ 0,25 à environ 2,0 g/l de bain.

Il est généralement préférable que la composition de passivation proprement dite, avant son incorporation au bain selon la présente invention, soit un mélange en poudre ou un mélange qui est soluble dans le bain aqueux acide de passivation. On ajoute ordinairement jusqu'à environ 25 g de composition pour chaque litre de bain de passivation, des quantités s'abaissant à environ 0,75 g/l étant efficaces.

Une solution normale de travail contient environ 7,5 g de composition par litre de bain. Sur la base du poids de la composition avant son incorporation à un bain acide, la composition renferme au total environ 20 à 80 % en poids de tous les agents filmogènes ; environ 0 à 80 % en poids, de préférence environ 10 à 70 % en poids des activateurs classiques ; environ 3 à 70 % en poids, de préférence environ 7 à 60 % en poids d'activateur organique d'accélération ; et environ 0 à 25 % en poids, de préférence environ 2 à 30 % en poids d'un agent tampon.

Des bains aqueux acides de passivation dans lesquels ces compositions sont dissoutes forment un film de passivation sur des substrats métalliques qui y sont immergés, ces bains renfermant une concentration en ions hydrogène qui provient d'acides divers, bien que l'on doive éviter des acides qui exercent un effet nuisible sur le substrat en cours de passivation ; par exemple, l'acide chlorhydrique exerce généralement une forte attaque corrosive et produit un noircissement de revêtements de zinc en cours de passivation dans un bain contenant cet acide comme source d'ions hydrogène. Des acides acceptables comprennent l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide sulfamique, l'acide phosphorique, etc.

En général, le bain peut renfermer une concentration satisfaisante en ions hydrogène si les acides y sont inclus à une concentration comprise entre environ 0,005 et environ 0,20 M (ce qui représente environ 0,05 à environ 1,2 % en volume dans le cas de l'acide nitrique) et de préférence d'environ 0,024 à 0,075 M (ce qui représente environ 0,1 à environ 0,5 % en volume pour l'acide nitrique), bien que la concentration réelle d'acide que l'on ajoute à tout bain particulier doté d'une composition filmogène soit dictée par la durée désirée de traitement et par des mesures de pH effectuées dans le bain particulier au cours de son utilisation. Le pH peut aussi être limité dans une certaine mesure par l'agent tampon éventuellement présent. Quels que soient les moyens par lesquels on fait varier et on limite la concentration en ions hydrogène, il importe de maintenir le pH

de travail du bain à une hauteur suffisante pour éviter un polissage ou une attaque chimique résultant du fait que les produits de réaction deviennent solubles à tel point qu'ils restent en solution au lieu de se déposer à un degré appréciable quelconque comme revêtement à la surface du métal en donnant des revêtement extrêmement fins. Si le pH de travail devient trop élevé, la vitesse de dissolution de la surface du métal et de formation du revêtement peut être abaissée à tel point que la réaction cesse de se produire. Un bain normal est additionné d'environ 1,45 ml d'acide nitrique de densité égale à 1,41, pour chaque litre de bain. Un revêtement appréciable de passivation peut s'effectuer, notamment à des températures élevées, si le pH est maintenu à une valeur de 3,5. Généralement, la plage de pH d'un bain à la température ambiante doit se situer entre environ 1,5 et 2,7, de préférence entre environ 1,7 et environ 2,3, notamment entre environ 1,95 et environ 2,3.

Tout additif classique pour bain de passivation peut aussi être inclus dans la composition filmogène ou en tant qu'additif individuel, ces additifs pouvant être inclus à la condition qu'ils soient compatibles avec les ingrédients du bain et avec la formation du type désiré de revêtement de passivation. Si, dans certaines circonstances, des considérations d'environnement et de toxicité permettent la présence d'ions chrome, ces ions peuvent être inclus dans ces bains ou dans ces compositions filmogènes jusqu'aux concentrations maximales classiques, se situant normalement entre 0,12 et 1,5 g/l, ou au-dessous de ces concentrations lorsqu'un bain à faible teneur en chrome est désiré et peut être toléré. Généralement, le chrome trivalent est plus facilement toléré que le chrome hexavalent en ce qui concerne l'environnement et la toxicité. De même, bien que le chrome trivalent soit à peu près entièrement compatible avec des compositions et des bains conformes à l'invention, du chrome hexavalent oxyde ou détruit beaucoup des activateurs, bien que les groupes malonate ne soient pas affectés de la sorte.

L'invention concerne également divers articles de forme qui présentent des surfaces brillantes dignes

d'intérêt, qui offrent une protection contre les taches normales dues aux manipulations et contre des environnements modérément corrosifs, ces articles comprenant des substrats qui sont revêtus d'un métal, le revêtement métallique ayant
5 été passivé par un élément filmogène conformément à la présente invention. Parmi ces articles, on compte les articles comprenant des substrats sur lesquels un revêtement de zinc est formé dans l'un de divers bains tels que des
10 bains au cyanure, des bains à faible teneur en cyanure, des bains alcalins sans cyanure et des bains modérément acides, bien que des revêtements par électrodéposition de zinc dans des bains modérément acides tendent en fait à produire des traînées lors de la passivation, à moins que les bains conformes à l'invention n'aient été formulés et contrôlés
15 avec soin. Des articles galvanisés formés par dépôt de zinc sur du fer posent un problème plus ardu de passivation en ce qui concerne l'uniformité de coloration, mais des articles galvanisés passivés acceptables sont inclus dans la présente invention. Des substrats de cuivre, d'aluminium, de laiton,
20 de zinc appliqué par martelage, de zinc déposé sur un support d'acier, de zinc laminé en feuille et de zinc moulé sous pression sont également capables de supporter la passivation. Des articles réalisés conformément à l'invention gardent les
qualités que la passivation leur a conférées même lorsqu'on
25 les soumet à des températures atteignant 204°C.

Des traitements de passivation conformes au procédé de l'invention consistent à préparer un bain acide aqueux dans lequel sont dissoutes une ou plusieurs compositions filmogènes, dont l'une au moins ne nécessite pas de
30 chrome. Un acide fort est ajouté au bain, de préférence après que la composition filmogène a été dissoute dans le bain aqueux. Selon un mode opératoire apprécié, des articles récemment revêtus de zinc sont rincés à l'eau courante, plongés dans un bain contenant environ 0,3 % d'acide nitrique
35 pour favoriser l'uniformité et pour prolonger la durée de vie du bain de passivation, ils sont rincés à l'eau froide, plongés dans un bain conforme à l'invention, rincés à l'eau froide, puis séchés à l'air chaud.

L'étape de passivation ou d'application du film est normalement une étape d'immersion de l'article dans le bain aqueux acide contenu dans des cuves en acier inoxydable ou des cuves en acier doux garnies de "Koroseal", "Tygon", polypropylène ou polyéthylène. D'autres modes d'application comprennent l'application par pulvérisation, au pinceau, au tampon, etc. Lorsqu'on plonge l'article dans le bain ou lorsqu'on choisit un autre type d'immersion, la durée d'immersion est généralement assez longue pour que le revêtement atteigne l'épaisseur désirée à la vitesse de passivation développée par la formulation particulière du bain. Des durées maximales d'immersion pour un revêtement brillant ou ayant un éclat bleuté sont plus courtes que les durées auxquelles un revêtement jaunâtre ou terne se forme, d'ordinaire au bout d'environ 60 secondes. En général, la durée d'immersion, tout comme la durée subséquente de transfert, se situe entre environ 10 et environ 40 secondes, notamment entre environ 15 et 25 secondes.

Ordinairement, l'étape d'application du film est conduite approximativement à la température ambiante, bien que des températures dépassant légèrement les températures ambiantes, de l'ordre d'environ 93°C, puissent améliorer la vitesse de passivation, notamment si le pH du bain est relativement haut. Les températures du bain se situent avantageusement entre environ 21 et 32°C. Comme dans le cas d'autres bains de revêtement ou de traitement, un meilleur contact entre l'élément filmogène et la surface en cours de traitement est obtenu si le bain est soumis à une certaine forme d'agitation, et on peut attendre d'un meilleur contact une amélioration de la passivation globale de l'article.

On procède ordinairement à un rinçage en vue d'éliminer de la surface de l'article en cours de traitement la quantité de bain de passivation en excès. Un rinçage ordinaire implique de faire couler de l'eau de ville sur l'article, bien qu'on puisse effectuer une immersion dans l'eau. Les températures usuelles du liquide de rinçage sont de l'ordre de la température ambiante, et on choisit de préférence une température proche de celle du bain. Le cas

échéant, on peut effectuer des opérations du type de rinçage ; on peut même éventuellement conférer à l'article de meilleures propriétés de résistance à la corrosion en incluant un additif hydrophobe tel qu'un hydrocarbure fluoré dans un ou plusieurs des liquides de rinçage. En raison du revêtement dur au mouillé que présentent normalement les formulations conformes à l'invention, les manipulations avant toute opération réelle de séchage sont facilitées par ce système comparativement à d'autres systèmes de passivation tels que les systèmes du type basé sur la conversion d'un chromate.

Une ou plusieurs opérations de séchage accélèrent le durcissement du film de passivation. On peut inclure dans les opérations de séchage un ou plusieurs rinçages à l'eau chaude à une température généralement inférieure à environ 66°C, de même qu'une ou plusieurs opérations de séchage à l'air, en utilisant généralement de l'air chaud, tout rinçage à l'eau chaude précédant ordinairement une opération de séchage à l'air.

Lors de la passivation d'une surface de zinc, des bains conformes à l'invention tolèrent jusqu'à environ 1,5 g/l de zinc métallique sans altération grave du fini bleu brillant par ternissage ou jaunissement. Ce zinc qui s'est dissous au cours du fonctionnement du bain peut être éliminé du bain usé avant son évacuation par l'addition d'une base telle que de l'hydroxyde de calcium pour élever le pH à une valeur d'environ 9,0 à 9,5, et le précipité solide blanc résultant est éliminé par filtration ou sédimentation.

Les vitesses de formation du film par passivation dépendent en général de facteurs tels que l'épaisseur désirée du film de passivation, la concentration de l'agent filmogène dans le bain de passivation, le degré de concentration des ions hydrogène et la température du bain. Un bain utilisé normalement pour la passivation d'un substrat portant un dépôt de zinc, qui fonctionne à la température ambiante et à un pH modéré dans les plages de fonctionnement du bain, peut traiter une surface d'environ 13,9 m² en une période d'environ 7 à 8 minutes, tout en dépensant environ 3,8 litres

de solution de bain. Dans ces conditions générales, environ 0,45 kg de la composition filmogène en poudre donne un revêtement intéressant, ayant souvent un éclat bleuté, sur environ 195 m² de zinc déposé par électrolyse. D'une manière générale, une élévation de température et un accroissement de la teneur en ions hydrogène accélèrent ces vitesses représentatives au point de créer des conditions si difficiles qu'un revêtement acceptable d'éclat bleuté ne peut pas être obtenu.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer les divers aspects de l'invention et en particulier la formation de revêtements brillants ou ayant un éclat bleuté sur des substrats portant un dépôt électrolytique de zinc dans des bains formulés avec les compositions en poudre conformes à la présente invention et ils ont également pour but d'illustrer les modes opératoires appréciés pour la mise en oeuvre du procédé.

EXEMPLE 1

On prépare une composition filmogène en poudre en mélangeant ensemble 3,7 g de fluorure de potassium et de titane (K_2TiF_6), 0,8 g d'acide borique (H_3BO_3), 1,2 g de sulfate de sodium (Na_2SO_4), 1,0 g de nitrate de sodium ($NaNO_3$) et 1,0 g d'heptagluconate de sodium ($C_7H_{13}O_8Na$). On dissout cette composition dans un litre d'eau à laquelle on a ajouté 0,25 volume % d'acide nitrique, la solution résultante ayant un pH de 1,85. Un panneau d'acier fraîchement revêtu de zinc est rincé dans l'eau pour éliminer la solution de zingage qui y adhère, puis il est immergé dans le bain de passivation à la température ambiante pendant 25 secondes, après quoi il est retiré de la solution, rincé à l'eau froide et séché dans un courant d'air chaud. La surface du panneau est recouverte d'une pellicule adhérente uniforme ayant un éclat bleuté, qui présente nettement des caractéristiques hydrophobes et qui convient pour protéger la surface sous-jacente du zinc pendant 24 heures dans un jet de pulvérisation de sel neutre à 5 % conformément à la norme ASTM B-117.

EXEMPLE 2

Un mélange formulé en poudre de 1,5 g de fluorure de sodium et d'aluminium (Na_3AlF_6), 0,8 g d'acide borique, 1,2 g de nitrate de sodium, 1,0 g de sulfate de sodium et 5 1,5 g d'heptagluconate de sodium est dissous dans un litre d'eau contenant 0,25 % en volume d'acide nitrique en vue de former un bain dont le pH est égal à 1,95. Après immersion pendant 25 secondes, un panneau d'acier revêtu de zinc acquiert une pellicule d'un vert-rougeâtre pâle qui protège 10 le zinc sous-jacent pendant une exposition de 16 heures à un jet de pulvérisation de sel selon la méthode ASTM B-117.

EXEMPLE 3

La surface en zinc d'un panneau donne une pellicule correcte uniforme ayant un éclat bleuté et elle est 15 protégée pendant 16 heures dans l'essai de pulvérisation d'un sel selon la norme ASTM B-117 après immersion pendant 25 secondes dans un litre d'eau qui a été additionné de 0,40 % en volume d'acide nitrique, ainsi que d'un mélange formulé en poudre de 3,5 g d'orthovanadate de sodium 20 ($\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$), 3,7 g de silicofluorure de sodium (Na_2SiF_6), 1,0 g d'heptagluconate de sodium, 1,2 g de nitrate de sodium et 0,8 g d'acide borique, la solution ayant un pH de 1,7.

EXEMPLE 4

On prépare un bain en ajoutant à de l'eau une 25 composition comprenant 52 % en poids de fluorure de potassium et de titane, 11 % en poids d'acide borique, 13 % en poids de sulfate de sodium, 14 % en poids de nitrate de sodium et 10 % en poids d'oxalate de sodium ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$). On ajoute également environ 0,25 % en poids d'un colorant en poudre et on ajuste 30 le pH à environ 2,1 par addition d'acide nitrique, la quantité ajoutée d'acide nitrique étant égale à environ 1,45 ml par litre de bain. Des substrats de zinc formés par électrodéposition sont plongés dans le bain pendant une période allant jusqu'à environ 50 secondes pour produire sur 35 le zinc un revêtement de passivation ayant un éclat bleuté.

EXEMPLE 5

On dissout dans un litre d'acide nitrique à 0,15 % en volume dans l'eau un mélange formulé en poudre de 3,1 g de fluorure de potassium et de titane, 0,8 g d'acide borique, 1,0 g de sulfate de sodium, 1,0 g de nitrate de sodium et 0,7 g d'oxalate de sodium, la solution résultante ayant un pH de 1,96. Des panneaux d'acier fraîchement revêtus de zinc qui ont été rincés en vue de l'élimination de la solution de revêtement qui y adhère sont plongés dans le bain de passivation et un film de passivation ayant un éclat bleuté se forme en une période de 15 à 20 secondes.

EXEMPLE 6

On répète sensiblement le mode opératoire de l'exemple 5, à la différence qu'on remplace l'oxalate de sodium dans la formulation par 0,7 g de malonate de sodium ($C_3H_2O_4Na_2$) et on obtient sensiblement le même résultat.

EXEMPLE 7

On utilise environ 0,7 g de succinate de sodium ($C_4H_4O_4Na_2 \cdot 6H_2O$) à la place de l'oxalate de sodium de l'exemple 5 et il se forme un film sensiblement identique, ayant un éclat bleuté.

EXEMPLE 8

On répète dans l'ensemble la formulation et le mode opératoire de l'exemple 5, à la différence qu'on remplace l'oxalate de sodium par 1,0 g/l d'heptagluconate de sodium, et la durée d'immersion doit être prolongée à 25-30 secondes pour obtenir un revêtement d'éclat bleuté ayant sensiblement le même aspect.

EXEMPLE 9

En suivant généralement le mode opératoire de l'exemple 1, on dissout des formulations en poudre dans divers bains en utilisant plusieurs concentrations d'acides autres que l'acide nitrique, entre 0,005 M pour des durées d'immersion allant jusqu'à 5 minutes à 0,20 M pour des durées d'immersion inférieures à 1 minute. Les acides utilisés sont l'acide sulfurique, l'acide sulfamique et l'acide phosphorique et chacun de ces bains produit des films de passivation acceptables.

EXEMPLE 10

On prépare une composition en poudre contenant 2 g de fluorure de potassium et de titane, 4 g de nitrate de sodium, 2 g de sulfate de sodium, 1 g d'oxalate de sodium et 1 g d'acide borique, que l'on dissout dans 1 litre d'acide nitrique à 0,15 % en volume. Un film extrêmement mince est formé sur des échantillons de zinc à revêtement électrolytique, la minceur du film étant vraisemblablement due à la concentration relativement faible en agent filmogène à base de titane dans cette formulation.

EXEMPLE 11

On dissout dans 1 litre de bain à 0,15 % en volume d'acide nitrique une formulation en poudre de 3,7 g (49 % en poids) de fluorure de potassium et de titane, 0,8 g (11 % en poids) d'acide borique, 1 g (13 % en poids) de nitrate de sodium, 1,2 g (16 % en poids) de sulfate de sodium et 0,8 g (11 % en poids) d'oxalate de sodium. Le bain ainsi préparé passive avec succès des films brillants formés sur des échantillons de zinc revêtus par martelage, des vis en acier revêtues de zinc, une feuille en zinc laminée, des pièces moulées à base de zinc et des échantillons d'acier galvanisé.

EXEMPLE 12

On prépare une formulation de bain contenant 2,5 g/l de silicofluorure de sodium (Na_2SiF_6), 3,7 g par litre de fluorure de potassium et de titane, 0,8 g/l d'acide borique, 1,0 g/l de sulfate de sodium, 1,0 g/l de nitrate de sodium, 0,5 g/l d'heptagluconate de sodium et 2,5 ml/l d'acide nitrique, et ce bain accomplit une passivation correcte de panneaux revêtus de zinc.

EXEMPLE 13

On peut préparer un bain de passivation en dissolvant, dans un litre d'eau contenant 0,35 % en volume d'acide nitrique, le mélange en poudre suivant : 3,0 g de sulfate cérique ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 3,7 g de fluorure de titane et de potassium, 0,4 g d'acide borique, 1,5 g de nitrate de sodium et environ 0,5 g d'heptagluconate de sodium. On peut immerger dans le bain ainsi préparé, de pH égal à environ

1,75, un panneau d'acier revêtu de zinc fraîchement préparé, pendant 20 secondes pour former un film brillant à iridescence bleuâtre, qui se montre hydrophobe après séchage et qui protège le zinc sous-jacent pendant 24 heures conformément à l'essai ASTM B-117.

EXEMPLE 14

Des échantillons revêtus par électrodéposition de zinc, après immersion pendant 25 secondes dans un bain contenant 2,0 g/l de fluorure de sodium et de titane, 0,4 g/l de sulfate de sodium, environ 0,6 g/l d'oxalate de sodium et 0,20 % en volume d'acide nitrique, rinçage et séchage à l'air, forment un film iridescent très mince présentant des signes de corrosion du métal de base en quelques endroits. Par réduction de la concentration d'acide nitrique à 0,15 % en volume, on peut obtenir des films ayant à peu près le même caractère sans corrosion du zinc constituant le métal de base.

EXEMPLE 15

On prépare un bain de manière qu'il contienne 0,44 g/l de molybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7)$, 3,7 g/l de fluorure de potassium et de titane, 1,0 g/l de nitrate de sodium, 0,4 g/l d'acide borique, environ 1,0 g/l de malonate d'ammonium, 1,2 g/l de sulfate de sodium et 2,0 ml/l d'acide nitrique. On suppose que c'est la présence de molybdate qui donne un reflet légèrement jaune au film passivé formé par ce bain sur des panneaux revêtus de zinc, qui protège le revêtement jusqu'au moment de l'échec d'une épreuve de pulvérisation d'un sel, au bout d'environ 16 heures.

EXEMPLE 16

Une formulation pour bain de passivation contenant 2,3 g/l de sulfate cobaltique heptahydraté $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, 3,7 g/l de fluorure de potassium et de titane, 1,0 g/l de nitrate de sodium, 1,0 g/l d'acide borique, environ 1,1 g/l de malonate de potassium et environ 2,25 ml/l d'acide nitrique forme un film de couleur bleu foncé sur un substrat revêtu de zinc en 15 à 30 secondes, le film étant légèrement incomplet et laissant apparaître au microscope des fissures et des écailles, la tendance à la fissuration pouvant être réduite par abaissement de la concentration en

ions sulfate de 0,815 g/l dans la formulation initiale à 0,676 g/l dans la formulation révisée, par addition de 0,27 g/l de carbonate cobalteux, pour former un film jauni ou bleu foncé après une immersion d'une durée de 20 secondes.

5 **EXEMPLE 17**

Des films ayant diverses teintes de jaune et de vert-jaune et présentant une tendance à l'iridescence à la lumière solaire sont préparés sur des panneaux portant un revêtement électrolytique de zinc par immersion dans un bain
10 de 3,03 g/l de sulfate cérique, 3,7 g/l de fluorure de potassium et de titane, 0,8 g/l d'acide borique, 1,0 g/l de nitrate de sodium, environ 4 g/l d'heptagluconate de sodium et 3,5 ml/l d'acide nitrique, les films étant tous admis à l'épreuve selon la méthode ASTM B-117 au bout de 16 heures et
15 échouant dans cette épreuve au bout de 24 heures.

EXEMPLE 18

On prépare du fluorure d'ammonium ferrique ($(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$) par réaction de chlorure ferrique avec du fluorure d'ammonium et on en inclut 2,0 g/l dans un bain
20 contenant 1,9 g/l de fluorure de potassium et de titane, environ 0,6 g/l d'oxalate de sodium, 1,0 g/l de nitrate de sodium, 0,8 g/l de sulfate de sodium, 1,0 g/l d'acide borique et 2,5 ml/l d'acide nitrique. On plonge un assortiment de vis et de boulons, de même que des panneaux revêtus de zinc, dans
25 ce bain pendant 25 secondes pour former un film ayant un éclat bleuté, présentant certaines zones rouges.

EXEMPLE 19

Des compositions en poudre sont formulées de manière qu'elles renferment 14 % en poids de fluorure de
30 potassium et de titane, 42 % en poids d'oxalate de potassium et de titane $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 22 % en poids de fluoroborate de sodium (NaBF_4), 11 % en poids de nitrate de sodium et 11 % en poids de sulfate de sodium, et on ajoute cette composition à un bain aqueux d'acide nitrique dans lequel elle se
35 dissout facilement, à un pH de travail d'environ 2,0 pour produire un bain contenant, par litre, environ 3 g d'oxalate de potassium et de titane, environ 1 g de fluorure de potassium et de titane, environ 1,6 g de fluoroborate de

sodium, environ 0,8 g de nitrate de sodium et environ 0,8 g de sulfate de sodium. Un fini décoratif bleu brillant est formé sur des panneaux revêtus de zinc plongés dans ce bain, ce fini donnant satisfaction dans plusieurs épreuves selon la

5 méthode ASTM B-117 de pulvérisation d'un sel pendant une période comprise entre 16 et 32 heures.

EXEMPLE 20

On met à l'épreuve un bain contenant, par litre, environ 4 g d'oxalate de potassium et de titane, environ

10 1,6 g de fluoroborate de sodium, environ 0,8 g de nitrate de sodium et environ 0,8 g de sulfate de sodium, préparé par addition d'une composition en poudre de 56 % en poids d'oxalate de potassium et de titane, 22 % en poids de fluoro-

15 borate de sodium, 11 % en poids de nitrate de sodium et 11 % en poids de sulfate de sodium, ce bain passivant des panneaux revêtus de zinc avec un film trouble d'un bleu décoloré qui résiste aux essais de pulvérisation d'un sel selon la norme ASTM B-117 pendant environ 16 heures en moyenne, la période pouvant aller jusqu'à 32 heures.

20 **EXEMPLE 21**

On peut formuler un bain de manière qu'il contienne 1,25 g/l de sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 1,9 g/l de fluorure de potassium et de titane, environ 0,9 g/l de malonate de sodium, 1,0 g/l de nitrate de sodium, 1,0 g/l

25 d'acide borique et 2,0 ml/l d'acide nitrique. Des panneaux portant un revêtement électrolytique de zinc sont plongés dans ce bain pendant environ 20 secondes et il en résulte la formation sur ces panneaux d'un film fortement jauni.

EXEMPLE 22

30 Un film de passivation est formé sur un substrat de cuivre par immersion de ce substrat dans un bain préparé conformément à l'exemple 19, après quoi on constate que ce substrat convient pour protéger la surface sous-jacente de cuivre pendant moins de 8 heures lorsqu'il est soumis à la

35 méthode d'essai ASTM B-117.

EXEMPLE 23

On plonge des échantillons d'aluminium dans un bain conforme à l'exemple 19 et on soumet le film formé sur ces échantillons à l'épreuve de pulvérisation d'un sel selon la norme ASTM B-117 ; on constate que le film protège correctement l'aluminium sous-jacent pendant moins de 8 heures.

EXEMPLE 24

Un film est formé sur un échantillon de laiton par le mode opératoire de l'exemple 19, et il protège la surface métallique sous-jacente au point de résister pendant moins de 8 heures dans l'épreuve ASTM B-117.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDECATIONS

1. Bain aqueux acide pour le traitement de passivation d'un substrat ayant une surface métallique, caractérisé en ce qu'il comprend un agent activateur organique, cet agent activateur organique étant choisi entre des acides carboxyliques, leurs dérivés solubles dans le bain et leurs mélanges, en association avec un ou plusieurs agents filmogènes solubles dans le bain, l'un au moins de ces agents étant un agent filmogène dépourvu de chrome choisi entre des fluorures, des oxalates, des malonates, des succinates et leurs mélanges, l'agent filmogène dépourvu de chrome comprenant un élément filmogène étranger au chrome qui forme un mince revêtement de passivation hydrophobe adhérent et cohérent sur un substrat ayant une surface métallique, l'élément filmogène étant choisi entre l'aluminium, le silicium, le titane, le vanadium, le fer, le cobalt, le molybdène, le cérium et des associations de ces éléments.

2. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent filmogène dépourvu de chrome est choisi entre le fluorure de potassium et de titane, le sulfate cérique, le nitrate ferrique, le fluorure de sodium et d'aluminium, le métavanadate de sodium, l'orthovanadate de sodium, le sulfate de titane, le fluoroborate de titane, le silicofluorure de sodium, le molybdate d'ammonium, le sulfate de cobalt, le fluorure ferrique d'ammonium, le sulfate ferreux, l'oxalate de potassium et de titane et leurs associations.

3. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent filmogène dépourvu de chrome est un fluorure complexe soluble dans le bain comprenant au moins l'un des éléments filmogènes indiqués étrangers au chrome.

4. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend plusieurs agents filmogènes dépourvus de chrome solubles dans le bain, l'un au moins de ces agents étant un fluorure complexe soluble dans le bain.

5. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent activateur organique favorise la vitesse de la réaction de passivation, l'acide carboxylique ayant

- environ 2 à environ 12 atomes de carbone et étant choisi entre des acides polyhydroxycarboxyliques, des acides polycarboxyliques et leurs mélanges, de préférence l'acide heptagluconique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, leurs sels et esters et leurs mélanges, l'activateur organique ayant de préférence la formule $\text{XOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOX}$ dans laquelle n est égal à 0 ou 1 et X est un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin, un complexe de métal alcalin et d'élément de transition ou l'ion ammonium.
- 5
- 10 6. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, sur la base de son volume total, au moins environ 0,2 g/l d'agent filmogène dépourvu de chrome et jusqu'à environ 7,5 g/l d'agent activateur organique.
- 15 7. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme en outre un activateur soluble autre que l'agent activateur organique et présent, sur la base du volume total du bain, à une concentration d'environ 0,1 à environ 5 g/l.
- 20 8. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme en outre un agent tampon présent à une concentration, sur la base du volume total du bain, atteignant environ 5 g/l.
- 25 9. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'un autre des agents filmogènes est un composé contenant du chrome, ce composé étant présent dans le bain à une concentration n'excédant pas environ 0,5 g/l, sur la base du volume total du bain.
- 30 10. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que sa plage fonctionnelle de pH se situe entre des valeurs assez hautes pour éviter un polissage et une corrosion chimiques de la surface métallique et assez basses pour maintenir une vitesse désirée de réaction de passivation, cette plage de pH allant d'environ 1,5 à environ 3,5 et de préférence d'environ 1,7 à 2,3.
- 35 11. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme, sur la base de son volume, au moins environ 0,2 g/l d'agent filmogène dépourvu de chrome, une concentration d'environ 0,005 à 0,20 M d'une source d'ions

hydrogène et jusqu'à environ 7,5 g/l de l'agent activateur organique.

12. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à environ 5 g/l, sur la base de son volume total, d'acide fluoroborique, de ses sels d'ammonium ou de métaux alcalins, ou de leurs mélanges.

13. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent activateur organique est présent à une concentration d'environ 0,25 à environ 4,5 g/l, sur la base du volume total du bain, l'acide carboxylique étant choisi entre des acides polyhydroxycarboxyliques, des acides polycarboxyliques et leurs mélanges, l'agent activateur répondant de préférence à la formule $\text{XOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOX}$ dans laquelle n est égal à 0 ou 1 et X est un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un ion ammonium ou un complexe d'éléments de transition.

14. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément filmogène dépourvu de chrome est présent à une concentration d'environ 0,4 à environ 6 g/l sur la base du volume total du bain.

15. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme en outre un composé du type d'un fluorure à une concentration atteignant à peu près la limite de solubilité dudit composé dans le bain total.

16. Un article ayant une surface métallique passivée comprenant un mince revêtement hydrophobe adhérent et cohérent, ce revêtement étant un film passif solidaire de la surface métallique et renfermant un produit de réaction de passivation entre la surface métallique de l'article et un ou plusieurs agents filmogènes, le produit de la réaction de passivation ayant été formé en présence d'un agent activateur organique choisi dans le groupe formé d'acides carboxyliques et de leurs dérivés, les acides carboxyliques ayant environ 2 à environ 12 atomes de carbone et étant choisis de préférence entre des acides polyhydroxycarboxyliques, des acides polycarboxyliques et leurs associations, l'un au moins des agents filmogènes étant un agent filmogène dépourvu de chrome choisi entre des fluorures, des oxalates, des malonates, des

succinates et leurs mélanges, l'agent filmogène dépourvu de chrome comprenant un élément filmogène étranger au chrome choisi dans le groupe comprenant l'aluminium, le silicium, le titane, le vanadium, le fer, le cobalt, le molybdène et/ou le
5 cérium, le revêtement renfermant en outre de préférence un produit de réaction entre la surface métallique et un autre desdits agents filmogènes, cet autre agent filmogène renfermant du chrome comme élément filmogène.

17. Article suivant la revendication 16,
10 caractérisé en ce que la surface métallique est de préférence une surface revêtue de zinc et le revêtement est un revêtement brillant de passivation, la surface métallique étant choisie de préférence dans le groupe comprenant une surface revêtue de zinc, une surface galvanisée, du cuivre,
15 de l'aluminium, du laiton, du zinc revêtu par martelage, de l'acier galvanisé, une feuille de zinc laminée et du zinc moulé sous pression.

18. Bain perfectionné destiné au traitement de passivation de substrats métalliques, à base d'une
20 composition de passivation renfermant un agent activateur et un ou plusieurs agents filmogènes comprenant au moins un élément filmogène qui réagit, dans un milieu aqueux acide du bain, avec le substrat métallique pour former un revêtement passif solidaire du substrat métallique, caractérisé en ce
25 que la composition de passivation est l'association d'un agent activateur organique soluble dans le bain choisi entre des acides carboxyliques, leurs sels, leurs esters, leurs oxalates complexes, leurs malonates complexes, leurs succinates complexes et leurs mélanges, avec un agent
30 filmogène dépourvu de chrome choisi entre des fluorures, des oxalates, des malonates, des succinates et leurs mélanges, l'agent filmogène dépourvu de chrome contenant un élément filmogène choisi entre l'aluminium, le silicium, le titane, le vanadium, le fer, le cobalt, le molybdène et/ou le cérium,
35 la composition renfermant de préférence un autre agent filmogène qui contient du chrome comme élément filmogène, la composition étant ajoutée au bain de préférence à une concentration atteignant environ 25 g/l de bain.

19. Bain de passivation suivant la revendication 18, caractérisé en ce que la composition contient environ 20 à 80 % en poids d'agent filmogène dépourvu de chrome, environ 3 à 70 % en poids d'agent activateur organique, environ 0 à 80 % en poids d'un autre agent activateur différent de l'agent activateur organique et environ 0 à 30 % en poids d'un tampon, le tout sur la base du poids total de la composition.

20. Procédé de traitement de passivation d'une surface métallique, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un bain acide aqueux dans lequel sont dissous un ou plusieurs agents filmogènes dont l'un au moins est un agent filmogène dépourvu de chrome soluble dans le bain choisi entre des fluorures, des oxalates, des malonates, des succinates et leurs mélanges, ledit agent filmogène dépourvu de chrome renfermant un élément filmogène étranger au chrome choisi entre l'aluminium, le silicium, le titane, le vanadium, le fer, le cobalt, le molybdène et/ou le cérium, ce bain contenant également en solution un agent activateur organique choisi entre des acides carboxyliques tels que l'acide heptagluconique, l'acide oxalique, l'acide malonique, des sels de ces acides carboxyliques, leurs sels complexes d'éléments de transition et/ou leurs esters, à appliquer le bain acide aqueux à une surface métallique pour former un film par une réaction de passivation entre l'élément filmogène étranger au chrome et la surface métallique, puis à laisser sécher le film pour former un mince revêtement de passivation hydrophobe, adhérent et cohérent, l'opération d'application étant conduite de préférence pendant une durée n'excédant pas environ 60 secondes, le revêtement sec étant de préférence un revêtement brillant de passivation et l'opération d'application étant conduite de préférence à un pH d'environ 1,7 à environ 2,3, notamment d'environ 1,95 à 2,3.

21. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que la surface métallique est un dépôt de zinc, l'opération d'application dure environ 10 à environ 40 secondes et le revêtement sec est un revêtement de

passivation, décoratif et protecteur, d'éclat bleuté, l'application étant effectuée de préférence à une température atteignant environ 93°C.

5 22. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que l'un des agents filmogènes est un fluorure complexe soluble.

 23. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce qu'un autre des agents filmogènes renferme du chrome.
