

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
23.05.84

⑤① Int. Cl.³ : **C 25 D 11/38**

②① Numéro de dépôt : **80401265.6**

②② Date de dépôt : **05.09.80**

⑤④ **Procédé d'élaboration d'un matériau pour la fabrication d'emballages métalliques, notamment boîtes à conserves, constitué d'une tôle d'acier protégée.**

③⑦ Priorité : **06.09.79 FR 7922322**

④③ Date de publication de la demande :
18.03.81 Bulletin 81/11

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
23.05.84 Bulletin 84/21

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE FR GB IT NL SE

⑤⑥ Documents cités :
FR-A- 1 562 485
FR-A- 2 053 038
GB-A- 1354 970
JP-A-90 066 543
METAL FINISHING ABSTRACTS, 1975 vol. 17, no. 2,
page 92

⑦③ Titulaire : **CARNAUD S.A. Société Anonyme dite :**
65, avenue Edouard Vaillant
F-92103 Boulogne-Sur-Seine (FR)

⑦② Inventeur : **Allouf, Raymond**
15, Avenue Gambetta
F-92410 Ville D'Avray (FR)
Inventeur : **Mergey, Claude**
34/36, Rue de la Marne
F-92410 Ville D'Avray (FR)

⑦④ Mandataire : **CABINET BONNET-THIRION**
95 Boulevard Beaumarchais
F-75003 Paris (FR)

EP 0 025 396 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne d'une manière générale les tôles en acier doux du type de celles usuellement mises en œuvre pour la fabrication d'emballages métalliques, et notamment de boîtes à conserves.

5 Parmi les questions que pose la fabrication des boîtes à conserve en tôle, l'une a trait à leur mode de réalisation, l'autre à la protection de la tôle qui les constitue.

S'agissant de leur réalisation, les boîtes de conserves comportent globalement un corps fermé par deux fonds.

10 Traditionnellement, le corps est réalisé par roulage d'un feuillard, dont il convient d'assembler les lèvres qui se trouvent superposées au terme d'un tel roulage ; les fonds forment l'un et l'autre des pièces distinctes d'un tel corps, qu'il est nécessaire d'assembler ensuite à celui-ci par sertissage.

Certes, il est connu d'assurer la réalisation d'un seul tenant d'un de ces fonds avec le corps, par emboutissage et/ou étirage de l'ensemble à partir d'un même flan, mais ce mode de réalisation nécessite une aptitude à la mise en forme particulière.

15 Pour l'assemblage des lèvres d'un corps de boîte formé par roulage d'un feuillard, on procède usuellement par agrafage, le plus souvent avec contre-soudage, ou collage organique, ou par soudage électrique à la molette.

20 Par rapport, notamment, à l'agrafage avec contre-soudage, le soudage électrique a pour avantage de se satisfaire d'une moindre consommation de tôle, de ne nécessiter aucun apport d'un quelconque matériau, et de conduire à des surépaisseurs minimales favorables à une bonne exécution du sertissage ultérieur des fonds, ce qui explique son développement actuel ; malheureusement il ne peut être mis en œuvre que si la tôle traitée présente une résistivité de contact réduite, en ce qui limite en pratique à ce jour son champ d'application, comme précisé ci-après.

25 On rappelle que le soudage électrique à la molette, qui constitue un mode d'exécution particulier du soudage par résistance, pour réaliser des soudures linéaires étanches, consiste à faire défiler les tôles à souder suivant la ligne de soudure à réaliser, entre deux électrodes en forme de molettes serrées l'une contre l'autre, et à faire passer entre les molettes des impulsions de courant répétées en sorte que les points de soudure se recouvrent partiellement. Ce mode de soudage par résistance comporte des contraintes particulières, liées au défilement. La pression de serrage passe par un maximum au point de contact des molettes, en coïncidence avec le point de soudure ; il ne peut être prévu une phase d'accostage, ou mise en pression préalable, pour réduire les résistances de contact entre tôles et électrodes avant le passage du courant. La proximité des points de soudure nécessite que les impulsions de courant soient bien calibrées et que les zones chauffées soient bien localisées, pour éviter soit des surchauffes erratiques, soit des manques de soudure. On conçoit, et l'expérience le confirme, que les résistances de contact entre les molettes et les tôles, résistances parasites, doivent être faibles et régulières pour que les soudures soient fiables. Déjà avec les fers blancs classiques, pour éviter que l'altération des surfaces de molettes ne provoque des variations de résistance de contact, on utilise, selon le brevet français N° 1.258.185, des fils de cuivre défilant avec les tôles et formant électrodes auxiliaires, prenant contact avec les molettes qui présentent des gorges de profil adapté.

30 S'agissant de la protection nécessaire pour éviter en service une corrosion de la tôle au détriment de ses qualités et/ou de la saveur des aliments conservés, il a été usuel jusqu'à un passé récent de l'assurer par une opération d'étamage, éventuellement suivie d'un vernissage.

Ainsi qu'on le sait, le matériau étamé obtenu est usuellement appelé fer blanc.

35 Il est formé d'une tôle en acier doux revêtue en surface d'une couche de protection en étain ; celui-ci peut demeurer libre ou, par combinaison avec le fer de la tôle sous-jacente, être transformé en tout ou partie en alliage de fer et d'étain, par exemple par refusion.

40 Mais le coût actuel de l'étain, dû notamment à un épuisement des ressources mondiales en ce métal, a maintenant favorisé un autre procédé de protection d'une telle tôle en acier, qui consiste à appliquer à celle-ci une opération de traitement électrolytique, par passage dans un bain de chromage formé d'une solution aqueuse diluée d'anhydride chromique contenant, par exemple, de l'acide sulfurique comme catalyseur, dite ci-après, par commodité, opération de chromage.

Un tel procédé de protection se trouve notamment décrit dans le brevet français N° 1.365.368.

45 Il conduit à la formation d'un matériau, communément dit TIN FREE STEEL, (littéralement : acier sans étain), par abréviation TFS, formé d'une tôle en acier doux revêtue en surface d'une couche de protection contenant du chrome métallique et de l'oxyde de chrome.

50 Outre l'économie en étain à laquelle il conduit, un tel matériau présente divers avantages, et notamment celui d'une bonne adhérence des vernis.

Mais il présente un inconvénient majeur, qui est une résistivité de contact particulièrement élevée, rendant impraticable tout soudage électrique à la molette.

60 C'est la raison pour laquelle, en conserve alimentaire, son usage est actuellement réservé à la fabrication des fonds et de certains corps emboutis, tandis que le soudage électrique à la molette ne se pratique qu'avec le fer blanc, exception faite des cas où l'on accepte d'appliquer au TFS une opération de préparation supplémentaire.

D'une manière générale, la présente invention a pour objet un procédé d'obtention d'un matériau comportant comme les TFS une couche composite de chrome métallique et d'oxyde de chrome mais présentant en particulier une bonne aptitude au soudage électrique à la molette grâce à la limitation de la teneur en oxyde de chrome de son revêtement et à la présence d'une mince sous-couche d'étain.

5 En outre les matériaux selon l'invention possèdent une résistance à la corrosion supérieure à celle des TFS en raison de la formation par diffusion à l'état solide d'une couche d'alliage étain-fer lors d'un traitement thermique de polymérisation des revêtements organiques.

Certes, il a déjà été proposé l'association d'une couche à base d'étain et d'une couche à base de chrome et d'oxyde de chrome, mais il est remarquable que l'aptitude au soudage électrique à la molette 10 n'a pas été évoquée corrélativement, malgré l'intérêt connu de ce processus dans la fabrication des emballages métalliques.

Dans la demande de brevet français déposée le 18 Août 1977 sous le N° 77 25340 et publiée sous le N° 2.362.056, d'une part, la couche à base d'étain formant une première couche de protection, est 15 refondue et est donc constituée d'un alliage d'étain de fer ; et, d'autre part, le revêtement qui surmonte cette première couche de protection, et qui forme lui-même une deuxième couche de protection résultant d'une opération de chromage du type de celle explicitée ci-dessus, est essentiellement constitué d'oxyde de chrome, la teneur en chrome métallique de ce revêtement étant de préférence idéalement nulle et toujours inférieure à 0,005 g/m², soit 0,5 µg/cm², de surface traitée.

Si une telle disposition peut effectivement conduire, comme recherché dans ce cas, à des matériaux 20 présentant une bonne aptitude à un collage organique et une bonne aptitude au formage, il n'en est pas de même en ce qui concerne le soudage électrique, qui n'est d'ailleurs pas envisagé.

En effet, la présence préférentielle d'oxyde de chrome dans le revêtement de surface de ce matériau conduit pour celui-ci à des valeurs de résistivité incompatibles avec un tel soudage électrique, sauf à 25 procéder au préalable à un meulage difficile et dispendieux du revêtement.

Il en est de même en ce qui concerne le matériau décrit dans la demande de brevet français déposée le 24 Août 1977 sous le N° 77 25886 et publiée sous le N° 2.362.943, qui ne se distingue du précédent que 30 par le fait que le sous-couche à base d'étain est constituée d'étain libre.

Dans le brevet japonais N° 48 35136, une telle couche à base d'étain libre forme le revêtement de surface du matériau concerné, la couche à base de chrome et d'oxyde de chrome formant alors une sous- 35 couche sous-jacente à ce revêtement ; mais, dans ce cas, la mise en place de la couche d'étain ne peut se faire qu'au détriment des performances de protection attendues par ailleurs de la sous-couche à base de chrome et d'oxyde de chrome.

Dans la demande de brevet français déposée le 31 Mars 1978 sous le N° 78 09425 et publiée sous le N° 2.385.818, la première couche de protection est exclusivement un alliage d'étain et de fer, l'étain 40 initialement déposé étant systématiquement refondu à cet effet, et à la sous-couche ainsi réalisée est appliqué un revêtement de passivation à base de chrome.

Ce revêtement, dont les caractéristiques ne sont d'ailleurs pas précisées, est obtenu, soit par passage dans un bain conventionnel de passivation cathodique de fer blanc électrolytique à base de bichromate 45 de sodium, soit par passage dans un bain conventionnel de chromage du type de celui indiqué ci-dessus pour l'obtention d'un matériau TFS.

Dans le premier cas le dépôt à base de chrome et d'oxyde de chrome obtenu est si peu important que la résistance à la corrosion qui en résulte est insuffisante ; dans le deuxième cas le dépôt obtenu doit, sans autres, avoir une teneur en oxyde de chrome trop importante pour qu'un soudage électrique du matériau obtenu puisse être effectivement envisageable.

La demande de brevet français N° 70 23705 publiée sous le N° 2.053.038 se rapporte au dépôt de 50 revêtement mixtes chrome/oxydes de chrome sur des substrats de tôles, notamment zinguées ou étamées, dans le but essentiel d'améliorer la résistance à la corrosion, le rapport pondéral chrome/oxyde de chrome pouvant varier dans de larges limites, 4/1 à 1/30. Il ressort de cette demande que l'étude des dépôts de revêtements mixtes a porté sur des substrats zingués de façon prioritaire. Notamment sur de tels substrats le revêtement mixte apporterait, sans précision sur les conditions de revêtement mixte, 55 outre une amélioration de la résistance à la corrosion, une moindre agressivité vis-à-vis des électrodes de soudure par points, processus classique pour des tôles d'acier. On peut comprendre que ceci se réfère spécifiquement aux difficultés de soudage des tôles zinguées, où la volatilisation du zinc provoque une dégradation des électrodes. Par ailleurs, s'agissant de recouvrement d'étain, la demande citée n'envisage que les améliorations de résistance à la corrosion de tôles étamées, avec des couches d'étain d'épaisseur classique pour des fers blancs, et indistinctement de l'étain non allié ou allié par fusion au fer sous-jacent.

La présente invention a plus précisément pour objet un procédé pour la protection d'une tôle en acier doux conduisant à un matériau soudable à la molette, le revêtement protecteur comportant une sous- 60 couche d'étain d'épaisseur très réduite.

A cet effet l'invention propose un procédé d'élaboration d'un matériau pour la fabrication d'emballages métalliques, notamment boîtes à conserves, à partir de tôles en acier doux, le matériau 65 présentant, avec une bonne résistance à la corrosion, une résistance électrique de contact suffisamment basse pour permettre un soudage électrique à la molette lors de la fabrication des emballages, procédé suivant lequel on dépose en surface de la tôle une couche d'étain comprise entre 0,1 et 1,5 g/m² de surface recouverte, et sur la tôle étamée une couche composite de chrome métal et d'oxyde de chrome,

caractérisé en ce que, sur la couche d'étain non alliée à l'acier, on exécute le dépôt de ladite couche composite en sorte qu'elle contienne au moins 5 microgrammes de chrome métal par centimètre carré de surface recouverte ($5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) et entre 0,6 et $2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de chrome sous forme d'oxyde, limites comprises.

5 On précise que les limites d'épaisseur de la couche d'étain, exprimées dans l'unité utilisée usuellement par les gens du métier correspondant, pour la limite inférieure, au minimum indispensable pour obtenir le résultat technique cherché, et, pour la limite supérieure, à ce qu'il convient de ne pas dépasser pour économiser l'étain, la réduction de la résistivité de contact, avec la composition spécifiée de la couche composite à base de chrome, devenant non significative au-delà. Mais on notera que la
10 couche d'étain ne doit pas avoir donné naissance à des composés intermétalliques fer-étain.

De préférence la couche composite contiendra au plus $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de chrome métal.

L'étamage peut être réalisé par électrolyse ; il s'agit d'une technique connue qui ne sera pas décrite ici dans tous ses détails.

15 Il suffira de rappeler qu'elle est usuellement pratiquée après un dégraissage en milieu alcalin, un rinçage à l'eau, un décapage en milieu acide et un nouveau rinçage à l'eau, et qu'elle met en œuvre un quelconque électrolyte d'étamage acide, tel que le sulfate stanneux, le chlorure stanneux et le fluoborate stanneux par exemple, ou un quelconque électrolyte d'étamage alcalin, tel que le stannate de sodium ou le stannate de potassium par exemple.

Avec un électrolyte d'étamage acide, les conditions d'étamage sont de préférence les suivantes :

20 — concentration du bain en ions stanneux : 1,5 à 40 g/l
 — concentration du bain en acide, qui peut être de
 l'acide sulfurique ou un acide phénolsulfonique par exemple : 1,0 à 20 g/l équivalents H_2SO_4
 — concentration du bain en produits d'addition,
 25 sulfones, diphenes, ou produit connu sous la dénomination
 ENSA par exemple : inférieure à 30 g/l
 — température du bain : 30°C à 60°C
 — densité du courant : 5 à $50 \text{ A}/\text{dm}^2$

30 La tôle d'acier, préalablement dégraissée, décapée et rincée est traitée en cathode, l'anode étant constituée d'étain pur.

Mais l'étamage peut avantageusement être réalisé par un décapage étamant, tel que décrit notamment dans le brevet français N° 1.500.185 du 8 Août 1966.

35 Il est dans ce cas simplement précédé d'un dégraissage en milieu alcalin et d'un rinçage à l'eau, le décapage acide étant réalisé simultanément à l'étamage recherché.

L'avantage d'un tel décapage étamant est notamment de conduire à un léger dépôt d'étain libre, particulièrement adhérent et uniforme, et bien adapté à l'obtention du matériau recherché suivant l'invention.

40 Le bain de décapage étamant utilisé est constitué, comme un bain électrolytique d'étamage, par une solution aqueuse d'acide contenant des ions stanneux, mais avec une concentration moindre en ions stanneux et une teneur supérieure en acide ; la tôle d'acier, préalablement dégraissée et rincée, y est traitée en cathode, comme précédemment, mais, cette fois, l'anode est constituée d'un matériau possédant une grande résistance à la dissolution anodique, graphite ou ferrosilicium par exemple.

Les conditions de mise en œuvre sont de préférence les suivantes :

45 — concentration du bain en ions stanneux : 0,3 à 1,5 g/l
 — concentration du bain en acide, qui peut être
 de l'acide sulfurique ou un acide phénolsulfonique : 15 à 100 g/l équivalents H_2SO_4
 — température du bain : 20°C à 80°C
 50 — densité de courant : 10 à $60 \text{ A}/\text{dm}^2$

Il importe en pratique que la concentration du bain en ions hydrogène en provenance de l'acide soit suffisamment grande par rapport à la concentration en ions stanneux pour que le rendement de courant cathodique en métal déposé soit faible, inférieur à 50 %, et, de préférence, compris entre 5 et 25 %.

55 Dans tous les cas, étamage électrolytique ou décapage étamant, aucune refusion de l'étain déposé n'est pratiquée, cet étain restant donc sous forme d'étain libre, c'est-à-dire sous forme d'étain non allié.

Le chromage dans son principe, peut également suivre une technique connue : le bain de chromage mis en œuvre est alors un bain électrolytique du type de celui décrit dans le brevet français N° 1.365.368 mentionné ci-dessus, c'est-à-dire un bain électrolytique qui est formé d'une solution aqueuse diluée
60 d'anhydride chromique, contenant par exemple de l'acide sulfurique comme catalyseur, et dans lequel la tôle travaillée est prise comme cathode.

L'homme de l'art sait, avec un tel bain, maîtriser exactement la quantité de chrome métallique déposée en fonction des conditions d'expérimentation mises en œuvre, et notamment la densité de courant, cette quantité de chrome métallique déposée suivant la loi de Faraday avec un rendement
65 relativement médiocre mais connu et constant.

Il est donc aisé de faire en sorte que la quantité de chrome métallique déposée soit celle prévue suivant l'invention, telle que précisée ci-dessus.

L'homme du métier sait également obtenir le respect des teneurs, ci-dessus spécifiées, de la couche composite, en oxyde de chrome, soit qu'il conduise en conséquence l'opération de chromage, soit que celle-ci conduisant à une valeur supérieure à celle qui est recherchée, il mette en œuvre un processus rectificatif de dissolution par séjour plus ou moins prolongé de la tôle traitée dans le bain de chromage sans passage de courant, propre à ramener cette teneur à la valeur recherchée.

Suivant l'invention, il est préférable d'opérer avec un bain de chromage à l'anhydride chromique, avec éventuellement de l'acide sulfurique comme catalyseur, la teneur exprimée en chrome étant comprise entre 25 et 50 g/l. De plus il est préférable que la teneur du bain, en chrome trivalent Cr^{+3} , surtout en début d'opération de chromage, soit au plus égale à 0,5 g/l, pour éviter l'apparition de zones de coloration (couches d'interférences). Aussi peut-on prévoir, au moins pour le premier bain si le chromage est effectué dans plusieurs bains successifs, une circulation continue du bain avec passage sur résines échangeuses de cations, pour maintenir sa concentration en ions Cr^{+3} à une valeur inférieure à la limite précédemment mentionnée.

En outre, il est préférable que le chromage débute dès l'immersion de la tôle étamée dans le bain de chromage, la tôle étant cathodique avant de pénétrer dans le bain, ou dans le premier bain si plusieurs bains successifs sont utilisés.

Ces particularités opératoires ont été précisées par la Demanderesse au cours d'essais de mise au point industrielle.

Dans tous les cas on cherche à réduire au maximum la teneur en chlorures du bain de chromage, afin d'éviter un dépôt excessif d'oxyde de chrome, favorisé par la présence d'ions chlorures.

Dans tous les cas, l'opération de chromage appliquée à la tôle étamée est, comme il est usuel, suivie d'au moins un rinçage, d'un séchage et d'une lubrification en surface par exemple à l'aide de sébaçate de dioctyle ou d'huile de coton.

Avant de compléter la description de l'invention par des exemples, on précisera la méthode d'essai de résistivité de contact par laquelle on détermine l'aptitude au soudage à la molette.

On mesure, à 25 °C, la chute de tension entre deux électrodes de cuivre présentant une surface de contact de 10 mm² bien dressées, appliquées de part et d'autre d'un échantillon ; la mesure est effectuée lorsque circule entre les deux électrodes un courant continu de 1 ampère et qu'il leur est appliqué une pression de contact portée progressivement jusqu'à 1 400 bars (soit une force de serrage de 1 400 newtons). Il est essentiel qu'avant le passage du courant la force n'ait pas dépassé la valeur spécifiée, pour reproduire des conditions analogues à celles d'un soudage à la molette.

Les matériaux type TFS étant toujours utilisés après vernissage de leurs deux faces, on effectue deux mesures de résistance, l'une sur le matériau sortant de fabrication, et l'autre sur un échantillon du même matériau après un étuvage de 30 mn à 200 °C, simulant l'étuvage de polymérisation des vernis.

Les deux résistances du matériau, en l'état et après étuvage seront notées respectivement R_{25} et R_{200} . On notera que lors de l'étuvage, l'étain non allié à l'origine diffuse partiellement dans le substrat d'acier pour donner des composés intermétalliques fer-étain, de sorte que, de façon prévisible, la résistance R_{200} sera supérieure à la résistance R_{25} .

Comme, dans les conditions usuelles de fabrication d'emballages métalliques tels que boîtes à conserves en matériaux type TFS, le soudage à la molette interviendra après un vernissage, c'est la résistance R_{200} qui sera indicative de l'aptitude au soudage électrique à la molette. En corrélation avec des essais pratiques sur appareil de soudage à la molette, on a établi que ce soudage devenait aléatoire, et incompatible avec des fabrications de série pour des résistances supérieures à 100×10^{-5} ohms, et pratiquement impossible pour des résistances supérieures à $1 000 \times 10^{-5}$ ohms (résistances mesurées dans les conditions spécifiées plus haut sur le matériau au moment de l'emploi).

A titre d'exemples non limitatifs, on donnera ci-après divers exemples de processus conduisant à un matériau étamé suivant l'invention :

50

Exemple I

On dégraisse par voie électrolytique, dans une solution de carbonate de sodium, à 10 g/l, une tôle en acier doux réduite à froid ayant une épaisseur de 0,21 mm, puis on décape cette tôle dans de l'acide sulfurique dilué.

Après son rinçage à l'eau, on soumet la tôle à une opération d'étamage électrolytique dans les conditions suivantes :

60	— Composition du bain d'électrolyse :	
	Etain stanneux :	30 g/l
	Acide paraphénolsulfonique (en équivalent H_2SO_4) :	15 g/l
	Ethoxylated Alpha-Naphtol Sulfonic Acid (ENSA) :	2 g/l
	— Température du bain d'électrolyse :	45 °C
65	— Densité de courant cathodique :	5 A/dm ²

0 025 396

Dans ces conditions, le poids du revêtement d'étain libre déposé est de 0,25 g/m².

Après rinçage à l'eau, la tôle ainsi recouverte d'une couche d'étain libre est soumise à une opération de chromage électrolytique, par voie cathodique, dans les conditions suivantes :

- 5 — Composition du bain d'électrolyse :
- | | |
|---------------------------------------|----------------------|
| Anhydride chromique : | 60,0 g/l |
| Acide sulfurique : | 0,6 g/l |
| — Température du bain d'électrolyse : | 50 °C |
| — Densité de courant cathodique : | 55 A/dm ² |

10

Dans ces conditions la couche à base de chrome et d'oxyde de chrome déposée contient 9,2 µg/cm² de chrome métallique et 2,1 µg/cm² d'oxyde de chrome (réglée par redissolution).

Après chromage, la tôle traitée est rincée à l'eau, séchée, et revêtue d'une mince pellicule de sébaçate de dioctyle.

- 15 La résistance électrique du matériau obtenu est, dans les conditions d'expérimentation précisées ci-dessus, de

$$R_{25} = 8 \times 10^{-5} \text{ ohms} \quad R_{200} = 80 \times 10^{-5} \text{ ohms}$$

20

Exemple II

Les conditions d'expérimentation sont sensiblement les mêmes que celles de l'exemple I, avec les modifications suivantes :

- 25 Pour l'étamage, la densité de courant cathodique est de 20 A/dm², et le poids du revêtement d'étain déposé est de 1,05 g/m².

- Pour le chromage la composition du bain est :
- | | |
|-----------------------------------|----------------------|
| Anhydride chromique : | 82 g/l |
| Acide sulfurique : | 0,8 g/l |
| 30 Ions chrome trivalent : | 0,2 g/l |
| — Température du bain : | 52 °C |
| — Densité de courant cathodique : | 48 A/dm ² |

- 35 Dans ces conditions la couche composite comporte 7,4 µg/cm² de chrome métal et par dissolution subséquente, la teneur en oxyde de chrome est ramenée à 1,6 µg/cm².

Les résistances mesurées sont :

$$R_{25} = 5 \times 10^{-5} \text{ ohms} \quad R_{200} = 10 \times 10^{-5} \text{ ohms}$$

40

Exemple III

Les conditions d'expérimentation sont les mêmes que celles de l'exemple I, sauf en ce qui concerne celles de l'opération d'étamage, qui sont les suivantes :

- 45 — Composition du bain d'électrolyse :
- | | |
|--|---------------------|
| Sulfate stanneux : | 63,3 g/l |
| Acide paraphénolsulfonique (en équivalent H ₂ SO ₄) : | 15 g/l |
| Sulfones : | 6 g/l |
| Agent mouillant : | 0,1 g/l |
| 50 — Température du bain d'électrolyse : | 40 °C |
| — Densité de courant cathodique : | 8 A/dm ² |

Dans ces conditions, le poids du revêtement d'étain libre déposé est de 0,25 g/m².

- 55 La teneur en chrome métallique de la couche à base de chrome et d'oxyde de chrome déposée au cours de l'opération de chromage suivante est de 7,1 µg/cm² et sa teneur en oxyde de chrome de 1,9 µg/cm².

Les résistances électriques du matériau obtenu sont :

$$R_{25} = 6 \times 10^{-5} \text{ ohms} \quad R_{200} = 50 \times 10^{-5} \text{ ohms}$$

60

Exemple IV

Les conditions d'expérimentation sont les mêmes que celles de l'exemple I, sauf en ce qui concerne celles de l'opération d'étamage, qui est assurée par étamage électrolytique décapant, dans les conditions

- 65 suivantes, en sorte que la tôle traitée n'est au préalable l'objet que d'un dégraissage suivi d'un rinçage :

0 025 396

- Composition du bain d'électrolyse :
- Sulfate stanneux : 1,2 g/l
- Acide, par exemple acide sulfurique : 100 g/l
- Température du bain d'électrolyse : 35 °C
- 5 — Densité de courant cathodique : 15 A/dm²

Dans ces conditions, le poids du revêtement d'étain libre déposé est de 0,3 g/m².

La teneur en chrome métallique de la couche à base de chrome et d'oxyde de chrome déposée au cours de l'opération de chromage suivante est de 7,0 µg/cm² et sa teneur en oxyde de chrome de 10 1,9 µg/cm².

Les résistances électriques du produit obtenu sont :

$$R_{25} = 5 \times 10^{-5} \text{ ohms} \quad R_{200} = 40 \times 10^{-5} \text{ ohms}$$

15 On constate, par les exemples précédents, que la résistance R_{25} est inférieure à 10×10^{-5} ohms, et la résistance R_{200} inférieure à 100×10^{-5} ohms.

On a effectué des essais comparatifs entre un fer blanc classique, des échantillons de matériaux obtenus suivant les exemples II et IV, des échantillons de matériaux réalisés suivant les enseignements de la demande 78 09425, c'est-à-dire en formant un composé intermétallique fer-étain par refusion sur ligne 20 entre les opérations d'étamage et de chromage (notés art antérieur) et des échantillons de TFS, respectivement en l'état (noté TFS-1) et après enlèvement sélectif de la couche d'oxyde de chrome (noté TFS-2), en mesurant analytiquement l'épaisseur de la couche d'étain non allié (ou libre) après étuvage à 200 °C pendant 30 minutes.

Les résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

25

Matériau	Sn déposé g/m ²	En l'état		Après étuvage	
		Sn libre g/m ²	$R_{25} \times 10^{-5}$ ohms	Sn libre g/m ²	$R_{200} \times 10^{-5}$ ohms
Fer blanc	2,8	2,0	4-6	1,8	4-6
35 Suivant Ex.IV	0,3	0,3	5-8	0,0	40-80
Suivant Ex.II	1,0	1,0	4-6	0,2	6-12
40 Art antérieur	0,4	0,0	80-90	0,0	400-600
TFS-1	0,0	0,0	> 2000	0,0	> 2000
45 TFS-2	0,0	0,0	200-300	0,0	300-400

On notera que les matériaux obtenus par le procédé suivant l'invention accusent après étuvage une 50 résistance au maximum du même ordre que la résistance du matériau de l'art antérieur à l'état brut, ceci dans des conditions où l'étuvage a provoqué la disparition apparemment complète de l'étain libre, alors que le matériau de l'art antérieur, par étuvage, voyait s'accroître considérablement sa résistance de contact. Il semblerait donc que la présence d'étain libre lors du dépôt de la couche composite entraîne une amélioration de la soudabilité électrique à la molette, même lorsque l'étain libre a disparu, ou tout au 55 moins lorsque cet étain libre n'est plus décelable.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que les échantillons de TFS utilisés dans les essais avaient subi un chromage dans les mêmes conditions que celles de l'exemple IV. Outre que les résultats confirment que la combinaison étain libre, chrome métallique, oxyde de chrome présente des effets sans comparaison avec les effets additionnés des éléments isolés ou pris deux à deux, on comprendra qu'une 60 installation prévue pour mettre en œuvre le procédé suivant l'invention est susceptible de produire des TFS dans sa partie relative au chromage.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits, mais en embrasse toutes les variantes d'exécution. Notamment les conditions de dépôt de l'étain ou de la couche composite chrome oxyde de chrome peuvent faire l'objet de variantes telles qu'un homme du métier saura les mettre en 65 œuvre sur la base des données indiquées dans la description.

Par exemple, on peut envisager le dépôt d'une quantité d'étain différente sur les deux faces ou même d'un étamage conventionnel sur l'une des faces.

D'autre part, il est bien évident que, si le procédé suivant l'invention vise à obtenir un matériau présentant des aptitudes particulières au soudage électrique à la molette, l'invention n'est pas limitée à l'utilisation de ce matériau à des assemblages par soudure à la molette.

Revendications

10 1. Procédé d'élaboration d'un matériau pour la fabrication d'emballages métalliques, notamment boîtes à conserves, à partir de tôles d'acier doux, le matériau présentant, avec une bonne résistance à la corrosion, une résistance électrique de contact suffisamment basse pour permettre un soudage électrique à la molette lors de la fabrication des emballages, procédé suivant lequel on dépose en surface de la tôle une couche d'étain comprise entre 0,1 et 1,5 g/m² de surface recouverte, et sur la tôle étamée
15 une couche composite de chrome métal et d'oxyde de chrome, caractérisé en ce que, sur la couche d'étain non alliée à l'acier, on exécute le dépôt de ladite couche composite en sorte qu'elle contienne au moins 5 microgrammes par centimètre carré de surface recouverte (5 µg/cm²) de chrome métal, et entre 0,6 et 2,5 µg/cm² de chrome sous forme d'oxyde, limites comprises.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on exécute le dépôt de la couche composite en sorte qu'elle contienne au plus 10 µg/cm² de chrome métal.

3. Procédé suivant une des revendications 1 ou 2, où le dépôt de la couche composite comporte le passage de la tôle étamée, prise comme cathode, dans un bain électrolytique comportant une solution diluée d'anhydride chromique, caractérisé en ce que, après dépôt d'une couche composite de chrome métal et d'oxyde de chrome, on ramène la teneur de cette couche en oxyde de chrome dans les limites
25 spécifiées.

4. Procédé suivant une quelconque des revendications 1 à 3, où le dépôt de la couche composite comporte le passage de la tôle étamée, prise comme cathode, dans au moins un bain électrolytique comportant une solution diluée d'anhydride chromique, caractérisé en ce que, au moins dans le premier bain, la teneur en ions Cr⁺³ est maintenue à une valeur au plus égale à 0,5 g/l.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'on maintient la teneur spécifiée en ions Cr⁺³ par passage du bain sur une résine échangeuse de cations.

6. Procédé suivant une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la teneur totale en chrome du bain, comptée en chrome, est comprise entre 25 g/l et 50 g/l, limites incluses.

7. Procédé suivant une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la tôle étamée est
35 immergée, sous tension par rapport à une anode, au moins dans le premier bain.

Claims

40 1. A process for the production from mild steel sheets of a material suitable for the manufacture of metal containers, in particular food cans, the material possessing, together with good corrosion resistance, an electrical contact resistance which is sufficiently low to permit roller spot welding during the manufacture of the containers, in which a layer of tin of from 0.1 to 1.5 g/m² of the surface area of the sheet steel is deposited on the surface of the sheet steel, and then a composite layer of metallic chromium and chromium oxide is deposited on the tin-coated sheet steel, characterized in that on the layer of tin,
45 which is unalloyed to the steel, the said composite layer is deposited so that it contains at least 5 micrograms per square centimetre (5 µg/cm²) of the surface area of the coated material of metallic chromium and from 0.6 to 2.5 µg/cm² of chromium in oxide form, inclusive of the limits.

2. A process according to Claim 1, characterized in that the composite layer is deposited so that it
50 contains at most 10 µg/cm² of metallic chromium.

3. A process according to Claim 1 or 2, in which the deposit of the composite layer comprises passing the tin-coated sheet steel, which acts as the cathode, through an electrolysis bath containing a dilute solution of chromium trioxide, characterized in that, after the composite layer of metallic chromium and chromium oxide has been deposited, the content of chromium oxide in this layer is reduced to within
55 the specified limits.

4. A process according to any one of Claims 1 to 3, wherein the deposit of the composite layer comprises passing the tincoated sheet steel, which acts as the cathode, through at least one electrolysis bath containing a dilute solution of chromium trioxide, characterized in that in at least the first electrolysis bath, the content of Cr⁺³ ions is kept at a value of at most 0.5 g/litre.

5. A process according to Claim 4, characterized in that the specified content of Cr³⁺ ions is maintained by passing the bath over a cation exchange resin.

6. A process according to Claim 4 or 5, characterized in that the total content of chromium in the bath, calculated as chromium, is from 25 to 50 g/litre, inclusive of the limits.

7. A process according to any one of Claims 4 to 6, characterized in that the tin-coated sheet steel is
65 immersed, under tension relative to an anode, at least in the first bath.

Ansprüche

1. Verfahren zum Bearbeiten eines Materials für die Herstellung von metallischen Verpackungen, insb. Konservendosen aus Weicheisenblechen, wobei das Material neben einem guten Korrosionswiderstand, einen elektrischen Kontaktwiderstand ausreichend niedrig für eine Elektroschweissung mittels Rädchen während der Herstellung der Verpackung darbietet, gemäss welchem Verfahren man oberflächlich auf dem Blech eine Zinnschicht zwischen 0,1 und 1,5 g/m² der bedeckten Fläche aufbringt und das verzinnte Blech mit einer zusammengesetzten Schicht aus Chrommetall und Chromoxyd versehen wird, dadurch gekennzeichnet, dass man die zusammengesetzte Schicht auf die mit dem Eisen nicht legierte Zinnschicht in der Weise aufbringt, dass sie wenigstens 5 Mikrogramm pro Quadratcentimeter der bedeckten Fläche (5 µg/cm²) an Chrommetall und zwischen 0,6 und 2,5 µg/cm² Chrom in Form eines Oxydes enthält, wobei die Grenzwerte mitumfasst sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die zusammengesetzte Schicht in der Weise aufbringt, dass sie höchstens 10 µg/cm² metallisches Chrom enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Aufbringen der zusammengesetzten Schicht einen Durchgang des verzinnten Bleches als Katode durch ein elektrolytisches Bad umfaßt, welches eine verdünnte Lösung von Chromsäureanhydrid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Niederschlagen einer zusammengesetzten Schicht aus metallischem Chrom und Chromoxyd den Gehalt dieser Schicht an Chromoxyd auf die spezifizierten Werte zurückführt.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Aufbringen der zusammengesetzten Schicht wenigstens einen Durchgang des verzinnten Bleches als Katode durch ein elektrolytisches Bad umfaßt, welches eine verdünnte Lösung von Chromsäureanhydrid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens in dem ersten Bad der Gehalt an Cr⁺³-Ionen auf einen Wert von höchstens gleich 0,5 g/l gehalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den spezifizierten Gehalt an Cr⁺³-Ionen dadurch aufrechterhält, daß man das Bad über einen Harz-Kationen-Austauscher leitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Chromgehalt des Bades, als Chrom gerechnet, zwischen 25 g/l und 50 g/l liegt, wobei die Grenzwerte mitumfaßt sind.
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das verzinnte Blech wenigstens in das erste Bad unter Spannung, bezogen auf eine Anode, eingetaucht wird.

35

40

45

50

55

60

65