

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 463 929

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 18199**

(54) Procédé pour l'essai d'une portion de fer nu d'une tôle d'acier revêtue ou d'un produit de sa transformation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 01 N 17/00, 27/46.

(22) Date de dépôt..... 20 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 20 août 1979, n° 105 081/79.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 27-2-1981.

(71) Déposant : TOYO SEIKAN KAISHA, LTD., résidant au Japon.

(72) Invention de : Michiko Tsurumaru, Yukio Suzuki et Atsushi Nunokawa.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Robert Bloch, conseil en brevets d'invention,
39, av. de Friedland 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé d'essai d'une portion de fer nu d'une tôle d'acier revêtue ou d'un produit de sa transformation.

Plus particulièrement l'invention concerne un procédé d'essai pour détecter sélectivement une portion de fer nu d'une tôle d'acier revêtue telle qu'un fer-blanc (tôle d'acier recouverte d'étain) et pour déterminer et évaluer de façon efficace cette portion nue.

Plus de 170 ans se sont écoulés depuis qu'on a utilisé pour la première fois le fer-blanc comme matériau pour la fabrication de boîtes. En raison des effets corrosifs du contenu, on utilisait jusqu'à une période très récente pour la fabrication des boîtes, des fers-blancs recouverts d'une quantité suffisante et nécessaire d'étain. Cependant comme le prix de l'étain a augmenté et qu'on ne prévoit pas un approvisionnement stable, on utilise beaucoup actuellement des fers-blancs recouverts d'une faible quantité d'étain.

On a mis au point des boîtes fabriquées selon des procédés complexes, telles que des boîtes fabriquées par emboutissage-étirage et on les a utilisées pour emballer des matières très corrosives.

Dans ce cas il existe un risque élevé que du fer nu apparaisse à la surface de la boîte.

La présence de fer nu réduit de façon extrême la longévité d'une boîte. Il est donc très important de pouvoir évaluer rapidement à quel degré le fer est à nu pour éviter des accidents dus à une dissolution anormale du fer et à un gonflement par l'hydrogène.

Comme procédé classique d'essai et d'évaluation de la portion de métal à nu d'une boîte revêtue, on connaît le procédé appelé "Enamel Rater". Ce procédé est utile pour mesurer toutes les portions de métal à nu. Cependant ce procédé ne permet pas de mesurer et d'évaluer sélectivement la portion de fer à nu parmi les portions de métal à nu.

Comme procédé classique pour la mesure et l'évaluation de la portion de fer à nu d'un fer-blanc, on connaît

le procédé ISV (Iron Solution Value) dans lequel on plonge un échantillon dans une solution contenant de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène comme ingrédients principaux et on détermine la quantité de fer dissoute
5 et un procédé TCV dans lequel on plonge un échantillon dans une solution contenant de l'acide acétique et du peroxyde d'hydrogène comme ingrédients principaux et on détermine la quantité de fer dissoute. Cependant ces procédés classiques ne sont pas satisfaisants car l'étain
10 présent, comme couche de revêtement, se dissout simultanément, si bien que le fer revêtu d'une couche mince d'étain est dissous et cette quantité de fer s'ajoute à la quantité de fer à nu dissoute et donc on ne peut pas évaluer de façon précise uniquement la portion de fer non
15 couverte.

Comme procédé pour évaluer la durée de conservation ou similaires d'une boîte non revêtue, on connaît un procédé ATC dans lequel on effectue un essai électrochimique de la couche d'alliage étain-fer. Selon ce procédé, on effectue la mesure après avoir enlevé la couche superficielle de revêtement d'étain. Donc également ce procédé ne convient pas pour atteindre l'objectif précité de l'invention.

Comme on le voit, dans chacun des procédés connus
25 d'essai et d'évaluation d'une portion de fer à nu d'un fer-blanc, on dissout ou élimine l'étain présent comme couche de revêtement. Il ne semble pas qu'il existe actuellement un procédé permettant d'effectuer de façon sélective l'essai et l'évaluation d'une portion de fer nu
30 seule d'un fer-blanc sans que l'étain présent comme couche de revêtement ait un quelconque effet.

On a découvert que lorsqu'on soumet une tôle d'acier revêtue telle qu'un fer-blanc ou un produit de sa transformation, à un traitement électrolytique dans une solution particulière, à une tension particulière, on peut recueillir sélectivement un courant d'oxydation du fer nu pratiquement en l'absence d'effet sur l'étain ou un autre métal présent comme couche de revêtement. L'invention

repose sur cette découverte.

L'invention a pour objet un procédé pour l'essai d'une portion de fer nu d'une tôle d'acier revêtue telle qu'un fer-blanc ou un produit de sa transformation, selon 5 lequel on peut détecter sélectivement et essayer de façon précise, seulement la portion de fer nu pratiquement sans influer sur l'étain ou un autre métal présent comme couche de revêtement, qui permette de mesurer la surface de la portion de fer nu et également détecter de façon 10 précise la position de la portion de fer nu, et qui permette, comme on effectue la mesure par voie électrochimique, d'effectuer la détection ou la détermination sans aucune opération malaisée et rapidement, sans qu'une habileté particulière soit nécessaire et avec un appareil 15 de mesure très simple.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour l'essai d'une portion de fer nu d'une tôle d'acier revêtue ou d'un produit de sa transformation, selon lequel on met une surface à mesurer de la tôle 20 d'acier revêtue ou d'un produit de sa transformation, une électrode de référence et une contre-électrode, en contact avec une solution tampon ayant un pH de 9,0 à 11,0, on effectue sous cette forme une électrolyse entre la contre-électrode et la tôle d'acier revêtue dans des 25 conditions telles que la tension de la tôle d'acier revêtue par rapport à l'électrode de référence soit de 0,8 à 1,5 volt, calculée pour l'électrode saturée au calomel et on évalue la portion de fer nu par mesure d'un courant électrique passant entre la contre-électrode et la 30 tôle d'acier revêtue ou par observation d'un précipité et d'un dépôt d'un oxyde ou d'un oxyde hydraté de fer.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit faite en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

35 - la figure 1 illustre les courbes de polarisation anodique du fer et de l'étain déterminée dans une solution tampon où la tension en volts par rapport à l'électrode saturée au calomel est représentée en ordonnées

et la densité de courant (mA/cm^2) est représentée en abscisses;

- la figure 2 illustre des courbes courant/temps déterminées pour diverses tôles métalliques où le courant (mA) est représenté en ordonnées et le temps (s) est représenté en abscisses; et

- la figure 3 est un diagramme montrant la disposition des divers éléments lors de la mesure.

Les modes de réalisation préférés de l'invention vont maintenant être décrits en détail.

Le principe de l'invention va être décrit en se référant aux dessins annexés.

La figure 1 illustre les courbes de polarisation anodique du fer (A) et de l'étain (B) déterminée dans une solution tampon contenant 0,2 mol/l de carbonate de sodium et 0,2 mol/l de bicarbonate de sodium et ayant un pH de 10,0. Comme le montre la figure 1, lorsqu'on utilise cette solution tampon comme électrolyte et qu'on modifie la tension d'un échantillon par rapport à une électrode de référence, on observe une région de tension dans laquelle le courant d'oxydation de l'étain peut être pratiquement négligé tandis qu'un courant d'oxydation du fer ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$) est maintenu à une valeur suffisamment élevée, c'est-à-dire une zone de tension comprise entre 0,8 et 1,5 volt, calculée pour l'électrode saturée au calomel. L'invention utilise habilement le phénomène illustré par la figure 1. Plus particulièrement, selon l'invention, on mesure un courant d'oxydation du fer dans une région de tension où on peut pratiquement négliger un courant d'oxydation de l'étain ou on observe une précipitation ou un dépôt d'un oxyde ou d'un oxyde hydraté de fer formé par ce courant d'oxydation du fer, et on effectue l'essai et l'évaluation de la portion de fer nu par rapport au résultat de cette mesure ou de cette observation.

La figure 2 illustre des courbes courant/temps déterminées par emploi de la solution tampon précitée avec

une différence de tension de 1,2 volt calculée pour l'électrode saturée au calomel par rapport à une tôle d'étain pur (A, —), une tôle d'acier (B, ——), un fer-blanc n° 100 (C, ----) et un fer-blanc ayant une surface 5 légèrement défectueuse (D, ...). Les résultats expérimentaux illustrés par la figure 2 conduisent aux conclusions suivantes.

(1) Dans le cas d'une tôle d'étain pur ou d'un fer-blanc sans défaut, le courant est égal à environ 1/1000 10 du courant observé dans le cas d'une tôle d'acier.

(2) Dans le cas d'un fer-blanc défectueux, le courant est environ 100 fois supérieur au courant observé dans le cas d'un fer-blanc sans défaut.

(3) Le courant est proportionnel à la surface de la 15 portion de fer nu, et

(4) Si le fer apparaît à la surface, le temps nécessaire à la réaction est très faible et on peut obtenir les valeurs mesurées très rapidement.

Selon l'invention, l'emploi d'une solution tampon 20 ayant un pH compris dans la gamme précitée et la réalisation de l'électrolyse dans les conditions précitées avec une contre-électrode et une électrode de référence, permettent d'effectuer l'essai et l'évaluation très facilement.

25 Comme solution tampon, on préfère utiliser une solution tampon contenant 0,05 à 0,5 mol/l de carbonate de sodium et 0,05 à 0,5 mol/l de bicarbonate de sodium et ayant un pH de 9,0 à 11,0. Lorsqu'on utilise cette solution tampon comme électrolyte, on peut obtenir les 30 divers avantages indiqués ci-dessous.

(1) Seuls des agents courants et peu coûteux sont nécessaires et on peut préparer la solution tampon très simplement et aisément.

(2) La durée de vie de la solution tampon est importante et on peut la conserver n'importe où.

(3) La solution tampon n'est pas du tout toxique.

(4) Lorsqu'on utilise cette solution tampon, une

surface autre que la portion de fer nu de l'échantillon n'est pas corrodée par la solution tampon.

On peut ajouter divers adjuvants à la solution tampon que l'on utilise pour le traitement électrolytique dans l'invention. Par exemple on observe souvent la formation d'un oxyde de fer dans la portion de fer nu d'une tôle d'acier revêtue qui a été préparée depuis longtemps. Dans ce cas on doit effectuer le traitement électrolytique pendant un certain temps avant que le courant d'oxydation s'élève à une certaine valeur constante (voir la courbe --- de la figure 2). Dans ce cas pour réduire le temps nécessaire au traitement électrolytique, c'est-à-dire le temps de mesure, on peut ajouter un promoteur. L'ion chlore est un promoteur préféré. On peut ajouter l'ion chlore à la solution tampon en un quantité suffisante pour éliminer les effets de l'oxyde de fer, qui est généralement comprise entre 0,001 et 0,01 mol/l.

On peut mettre en pratique le procédé d'essai de l'invention très facilement par emploi d'un appareil de mesure disposé comme illustré par la figure 3. La figure 3 montre une contre-électrode A, une électrode de référence B, une boîte C et un dispositif électrolytique à tension constante D. On introduit dans la boîte C une solution tampon E comme précité. On plonge la contre-électrode A et l'électrode de référence B dans la solution E. On réunit les électrodes A et B et la boîte échantillon C aux bornes du dispositif électrolytique à tension constante et on effectue l'électrolyse dans des conditions ajustées pour que la tension de la boîte C par rapport à l'électrode de référence B soit de 0,8 à 1,5 volt, calculée pour l'électrode saturée au calomel. On affiche l'intensité du courant sur un ampèremètre analogique ou numérique et s'il est nécessaire, on l'enregistre.

Dans les conditions de mesure précitées, on peut négliger le courant d'oxydation de l'étain, et le courant

d'oxydation du fer est proportionnel à la surface de la portion de fer nu initiale. Par conséquent, on peut déterminer et évaluer à partir de l'intensité de courant mesurée, la surface de la portion de fer nu.

5 On peut utiliser, comme contre-électrode A, des électrodes connues en graphite et en platine. On utilise de façon avantageuse comme électrode de référence B, une électrode saturée au calomel, mais on peut également utiliser d'autres électrodes de référence telles qu'une 10 électrode saturée au chlorure d'argent. La structure du dispositif électrolytique à tension constante est bien connue et on peut utiliser dans l'invention un dispositif électrolytique connu.

Le procédé de l'invention s'applique de façon parti-
culièrement avantageuse à la détermination de la disso-
lution du fer d'un produit de transformation d'une tôle
d'acier revêtue tel qu'une boîte. Lorsqu'on effectue la
mesure avec une boîte, on remplit la boîte de solution
tampon comme illustré par la figure 3 et on peut effec-
20 tuer l'essai de la portion de fer nu de la totalité de
la surface intérieure de la boîte. Généralement, une tôle
d'acier revêtue telle qu'un fer-blanc, présente souvent
des défauts latents même si elle est apparemment sans
défaut. Dans le cas d'une tôle d'acier revêtue ayant un
25 défaut latent, lorsqu'on soumet la tôle d'acier revêtue
à des traitements tels que pliage, bordage, sertissage,
emboutissage, étirage, rainurage pour façonner une boîte,
ce défaut latent se manifeste par une mise à nu du fer.
Le procédé d'essai de l'invention permet de détecter et
30 d'évaluer précisément ce défaut. Bien entendu on peut de
façon avantageuse appliquer le procédé d'essai de l'in-
vention pour la détermination et l'évaluation des por-
tions de fer nu, à une tôle d'acier revêtue proprement
dite et à divers produits de sa transformation, autres
35 qu'une boîte. Dans ce cas, on introduit la solution tampon
dans un récipient approprié, on plonge dans la solution
tampon une tôle d'acier revêtue ou un produit de sa

transformation dont les bords découpés sont revêtus et on effectue la mesure comme précédemment décrit.

On peut modifier librement les conditions de mesure tant que les exigences précitées sont satisfaites. Un 5 des avantages du procédé de l'invention est que la température a très peu d'effet. On met en général en pratique le procédé de l'invention à la température ordinaire mais on peut opérer à des températures plus basses ou plus élevées. Bien que le temps nécessaire au traitement 10 électrolytique varie dans une certaine mesure selon l'état de surface de la tôle d'acier revêtue qui dépend du temps écoulé depuis la préparation, on peut généralement obtenir régulièrement des résultats précis lorsqu'on effectue le traitement pendant au moins 5 secondes et en 15 particulier au moins 1 minute.

Dans l'échantillon que l'on a soumis au traitement électrolytique, on observe nettement dans la portion de fer nu, un dépôt d'oxyde ou d'oxyde hydraté de fer. Par conséquent l'examen à l'oeil nu ou l'observation au microscope permettent de confirmer facilement l'importance 20 de la portion de fer nu et sa position. Ceci constitue un avantage additionnel de l'invention.

L'invention vient d'être décrite relativement au fer-blanc. Du fait que, de façon avantageuse, on peut 25 recueillir uniquement un courant d'oxydation du fer, le procédé de l'invention peut, comme il est évident pour l'homme de l'art, être utilisé de façon efficace pour l'essai des portions de fer nu de tôles d'acier revêtues autres que du fer-blanc, par exemple des tôles d'acier 30 portant un revêtement galvanoplastique ou appliquée à l'état fondu, des tôles d'acier ayant subi un traitement électrolytique ou chimique avec du chrome et/ou de l'acide phosphorique, telles que les tôles TFS (acier sans étain), les tôles d'acier portant un revêtement formé 35 par pulvérisation cathodique, pulvérisation et vaporisation sous vide et les tôles d'acier portant un revêtement d'émail ou de peinture formé par électrodepositon,

enduction électrostatique, laminage et similaires.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLE 1

5 On soumet une tôle d'acier et un fer-blanc ayant chacun une surface de 1 cm² à un traitement électrolytique dans 300 ml d'un électrolyte indiqué dans le tableau 1 dans les conditions indiquées dans ce même tableau. Après avoir effectué le traitement électrolytique pen-
10 dant 30 secondes, on mesure l'intensité du courant; les résultats obtenus figurent dans le tableau 1 annexé (voir pages 16-17).

De plus, on prépare selon le procédé de soudage ordinaire, deux types de boîtes de 200 g dont la tota-
15 lité de la face intérieure est revêtue d'une laque et qui diffèrent par le degré d'exposition du fer dans la portion de soudure latérale par suite des différences des conditions de formation de cette portion. On essaye les boîtes dans les conditions indiquées dans le tableau 1 avec l'appareil électrolytique illustré par la figure 3. L'intensité de courant électrolytique mesurée et l'état de la surface intérieure de la boîte après le traitement figurent dans le tableau 1.

Séparément, on soumet ces deux types de boîte A et
25 B de 200 g à un essai selon le procédé classique "Enamel Rater". On constate que les valeurs obtenues sont de 28,5 mA pour la boîte A et 15,6 mA pour la boîte B (dans les deux cas moyenne des valeurs de 10 échantillons).

30 Les résultats qui figurent dans le tableau 1 montrent que lorsqu'on effectue le traitement électrolytique dans des conditions correspondant à un pH de 9 à 11, une tension d'essai de 0,8 à 1,5 volt par rapport à l'électrode saturée au calomel, des concentrations en
35 carbonate de sodium et en bicarbonate de sodium de 0,05 à 0,5 mol/l et une concentration en ions chlore inférieure à 0,01, on peut déterminer le courant d'oxydation

du fer de façon efficace avec une bonne reproductibilité sans favoriser de façon extrême l'oxydation du fer.

On voit également que lorsqu'on effectue le traitement dans les conditions précitées, on peut différencier et évaluer précisément les degrés d'exposition du fer dans des boîtes ayant un degré différent d'exposition du fer.

On introduit séparément dans les deux types de boîtes A et B selon les techniques habituelles du jus de fruit, du cola et du thon au naturel puis, après six mois de conservation à 37°C, on ouvre les boîtes et on les soumet à des essais dont les résultats figurent dans le tableau 2 annexé (voir page 18). Dans chaque cas on essaye 10 boîtes.

Les valeurs du tableau 2 montrent que les résultats des essais des boîtes selon le procédé de l'invention concordent bien avec les résultats obtenus après emploi réel des boîtes remplies de diverses substances.

EXEMPLE 2

On imprime la surface extérieure (surface n° 25) d'un fer-blanc n° 100/25, à l'exception de la portion à souder et avec ce fer-blanc imprimé, on forme des boîtes de 250 g (selon la norme japonaise JIS Z-1571) dont la surface intérieure n'est pas revêtue et qui présentent différents degrés d'exposition du fer. Le degré d'exposition du fer dépend de l'état du ceinfrage lors de la formation de la portion de soudure latérale ou des conditions auxquelles ont été soumises les boîtes par secousses. On fixe ensuite par double agrafage sur les boîtes des couvercles de fer-blanc de diamètre 202, sur lesquels on a préalablement confirmé l'absence de fer nu, on introduit du jus de pommes chaud dans les boîtes et on ferme avec des couvercles en fer-blanc revêtu semblables par double agrafage.

On maintient les boîtes remplies à 37°C pendant 6 mois et on mesure la quantité d'hydrogène accumulée dans chaque boîte.

On détermine le degré d'exposition du fer dans une boîte vide selon la méthode utilisant l'appareil illustré par la figure 3 avec une solution tampon ayant une concentration en ions chlore de 0,03 mol/l, un pH de 5 10,0, une concentration en carbonate de sodium de 0,25 mol/l et une concentration en bicarbonate de sodium de 0,25 mol/l. La contre électrode utilisée est une tige de graphite et l'électrode de référence utilisée est une électrode saturée au calomel. La tension de la boîte 10 par rapport à l'électrode de référence est de 1,0 volt et la durée du traitement électrolytique de 30 secondes.

On soumet une boîte préparée comme précédemment décrit à une électrolyse en courant continu avec une solution à 2 % de thiocyanate d'ammonium selon une technique habituelle. On utilise la boîte comme anode, on utilise une tige d'acier inoxydable comme cathode et on applique une tension de 6 volts entre les deux électrodes. On n'observe pas la réaction rouge caractéristique du thiocyanate de fer.

20 Le degré d'exposition du fer dans la boîte vide, l'état de la surface intérieure après le traitement électrolytique de l'invention et le résultat de la détermination de l'hydrogène gazeux après six mois de stockage figurent dans le tableau 3 annexé (voir page 18). Dans 25 tous les cas on soumet dix boîtes aux essais et chaque valeur du tableau est une moyenne.

Les résultats du tableau 3 montrent que l'intensité du courant électrique (valeur moyenne de dix échantillons) déterminée selon le procédé de l'invention concorde bien avec la quantité d'hydrogène accumulée dans la boîte. Plus particulièrement, lorsque l'intensité du courant électrolytique est faible, c'est-à-dire lorsque la quantité d'oxyde de fer est faible, la quantité d'hydrogène gazeux accumulée dans la boîte 30 est faible. D'autre part, lorsque l'intensité du courant électrolytique est supérieure à 10 mA les boîtes sont gonflées après six mois de stockage.

D'autre part, lorsqu'on essaye et évalue les boîtes précitées selon la méthode classique "Enamel Rater" précitée, on obtient les mêmes résultats pour toutes les boîtes et on ne peut pas estimer le degré de corrosion de chaque boîte.

EXEMPLE 3

On revêt la surface n° 50 d'un fer blanc n° 50/25 à l'exception d'une portion restant sans émail pour permettre le soudage, d'un émail de type phénol-époxyde 10 et on imprime la face n° 25 à l'exception d'une portion ménagée pour le soudage. On prépare à partir de ce fer-blanc, comme décrit dans l'exemple 1, des boîtes présentant des degrés différents d'exposition du fer. On fixe par double agrafage à une extrémité du corps de boîte 15 un couvercle à ouverture facile, on remplit à froid de cola et on fixe par double agrafage aux extrémités du corps de boîte un couvercle en fer-blanc de diamètre 202. On conserve les boîtes remplies à 37°C pendant 6 mois et on mesure la quantité de fer dissoute.

20 On détermine le degré d'exposition du fer d'une boîte vide comme décrit dans l'exemple 1, si ce n'est que le pH est de 9,95 et que les concentrations en carbonate de sodium et en bicarbonate de sodium sont de 0,15 mol/l, la concentration en ions chlore de 0,07 mol/l 25 et la tension électrolytique de 1,3 volt.

On soumet des boîtes semblables à des essais selon le procédé classique "Enamel Rater" (ERV) avec une solution aqueuse à 1 % de chlorure de sodium.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 4 30 annexé (voir page 19).

Les boîtes pour lesquelles l'intensité du courant électrolytique déterminée selon le procédé de l'invention est faible, sont caractérisées par une faible quantité de fer dissous et ont de bonnes caractéristiques 35 de stockage. D'autre part, dans les boîtes pour lesquelles l'intensité du courant électrolytique est élevée, le dépôt est notable, la quantité de fer dissous est

importante et on observe des perforations. Le tableau 4 montre que les valeurs d'évaluation obtenues selon le procédé classique "Enamel Rater" ne concordent pas avec les résultats obtenus dans l'essai après emploi réel.

EXEMPLE 4

On prépare des boîtes vides comme décrit dans l'exemple 2 et on les maintient à 37°C pendant six mois puis on les soumet au traitement électrolytique avec un 10 électrolyte ayant un pH de 10,0, une concentration en carbonate de sodium de 0,1 mol/l, une concentration en bicarbonate de sodium de 0,1 mol/l et une concentration en ions chlore de 0,003 mol/l, en ajustant à 1,1 volt la tension de la boîte par rapport à l'électrode saturée au calomel. Les résultats de l'essai effectué juste 15 après la préparation des boîtes et après six mois de stockage figurent dans le tableau 5 annexé (voir page 20).

Les résultats du tableau 5 montrent que dans le cas des boîtes qui viennent juste d'être préparées, l'intensité du courant électrolytique que l'on obtient 20 avec un électrolyte dépourvu d'ions chlore est pratiquement la même que celle obtenue avec un électrolyte contenant des ions chlore tandis que dans le cas de boîtes que l'on a stockées pendant une durée prolongée, 25 l'incorporation d'ions chlore a un effet très important.

EXEMPLE 5

A partir de deux types de fer-blanc n° 100, on prépare des éprouvettes de flexion 2T, et on isole ces éprouvettes avec une cire sauf dans une portion pliée 30 longue de 4 cm. On soumet les éprouvettes au traitement électrolytique dans un bêcher de 200 ml avec un fil de platine comme contre-électrode et une électrode saturée au chlorure d'argent comme électrode de référence. L'électrolyte utilisé a un pH de 9,5, une concentration 35 en carbonate de sodium de 0,15 mol/l, une concentration en bicarbonate de sodium de 0,15 mol/l et une teneur en ions chlore de 0,005 mol/l. La tension de l'éprouvette

par rapport à l'électrode de référence est de 1,3 volt et la durée du traitement électrolytique est de 30 secondes. Séparément on prépare des boîtes non revêtues à partir des fers-blancs ci-dessus. On introduit du jus de pommes dans ces boîtes et on conserve les boîtes à 37°C pendant 6 mois. On mesure les quantités de fer dissous et d'hydrogène gazeux accumulé. Les résultats figurent dans le tableau 6 annexé.

A titre comparatif, on essaye les fers blancs ci-dessus selon la méthode classique Iron Solution Value (ISV). Les résultats obtenus figurent également dans le tableau 6 (voir page 20).

On admet généralement qu'un fer-blanc ayant une valeur ISV inférieure à $20 \mu\text{g}/19,35 \text{ cm}^2$ présente une grande résistance à la corrosion. Cependant les propriétés pratiques diffèrent beaucoup parmi ces fers-blancs. Par conséquent, le procédé ISV ne convient pas lorsque le contenu des boîtes est très corrosif. Au contraire comme le montre le tableau 6, les résultats de l'essai selon le procédé de l'invention concordent bien avec les résultats obtenus dans l'essai d'emploi réel.

EXEMPLE 6

On façonne par emboutissage-étirage des fers-blancs ayant des épaisseurs de 0,30 mm et une épaisseur du revêtement d'étain n° 25, n° 50 ou n° 75 pour obtenir des corps de boîtes ayant un diamètre de 52,5 mm et une hauteur de 133,1 mm pour la conservation des boissons gazeuses. On dégrasse ces corps de boîtes, on les lave et on les sèche puis on les soumet au traitement électrolytique avec une électrode saturée en chlorure d'argent comme électrode de référence et un fil de platine comme contre-électrode pour déterminer le degré d'exposition du fer. L'électrolyte utilisé a un pH de 10,0, une concentration en carbonate de sodium de 0,2 mol/l, une concentration en bicarbonate de sodium de 0,2 mol/l et une concentration en acide chlorhydrique de 0,003mol/l.

On dégraisse des corps de boîtes préparés à partir d'un fer-blanc portant un revêtement d'étain d'épaisseur n° 25, on les lave, on les traite chimiquement par pulvérisation d'acide phosphorique, on les sèche puis on 5 les soumet au traitement électrolytique comme précédemment décrit.

- Séparément, on soumet des corps de boîtes formés dans les mêmes conditions que ci-dessus à une impression de la surface extérieure et à un revêtement de la surface intérieure et on y introduit une boisson gazeuse à base de citron et de limette ou du cola. Selon des techniques habituelles, on fixe des couvercles en aluminium par double agrafage. On conserve ensuite les boîtes à 37°C pendant un an et on les soumet à un essai du fer dissous et une évaluation de l'état de la surface intérieure. De plus dans le cas des boîtes revêtues, on détermine l'ERV comme décrit dans l'exemple 3. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 7 annexé (voir page 21).
- 20 Les résultats du tableau 7 montrent que le procédé d'essai de l'invention peut être utilisé de façon efficace pour évaluer des corps de boîtes formés par emboutissage-étirage.

Tableau 1

<u>Essai N°</u>	<u>pH</u>	<u>Concentrations en Na_2CO_3 et en NaHCO_3 (mol/l)</u>	<u>Cl^- Concent- ration en Cl^- (mol/l)</u>	<u>Tension électrolyti- que (V par rapport à l'électrode saturée au calomel)</u>	<u>Contre-électrode</u>	<u>Electrode de référence</u>
1	8,5	0,2	0,008	1,1	graphite	électrode saturée au calomel
2	9,5	0,2	0,003	1,1	"	"
3	10,5	0,2	0,003	1,1	"	"
4	11,5	0,2	0,003	1,1	"	"
5	10,0	0,8	0,003	0,7	"	"
6	10,0	0,8	0,003	0,9	"	"
7	10,0	0,8	0,003	1,8	"	"
8	10,0	0,8	0,003	1,5	"	"
9	10,0	0,8	0,003	1,7	"	"
10	9,8	0,08	0,003	1,2	électrode saturée au chlorure d'argent	électrode saturée au calomel
11	9,8	0,05	0,003	1,2	"	"
12	9,8	0,5	0,003	1,2	"	"
13	9,8	0,7	0,003	1,2	"	"
14	10,0	0,25	0	1,2	fil de platine	électrode saturée au calomel
15	10,0	0,25	0,001	1,2	"	"
16	10,0	0,25	0,015	1,2	"	"

Tableau 1 (suite)

Essai N°	Densité du courant électrolytique (mA/cm ²)	Boîtes d'essai A de 200 g		Boîtes d'essai B de 200 g	
		courant élec- trolytique (mA)	Etat de la portion de soudure latérale	courant élec- trolytique (mA)	Etat de la portion de soudure latérale
1	41,0	0,06	2,8	dépôt linéaire brun	26,5
2	24,0	0,05	0,15	dépôt brun : un point fin	1,75
3	24,0	0,07	0,15	idem	1,80
4	8,0	0,12	0,02	pas de dépôt	0,31
5	2,1	0,04	0,01	idem	0,08
6	23,0	0,04	0,15	dépôt brun : un point fin	1,60
7	25,0	0,05	0,16	idem	1,55
8	26,0	0,08	0,16	idem	1,75
9	26,0	0,50	0,34	pas de dépôt	4,25
10	29,0	0,32	0,68	idem	7,20
11	23,0	0,09	0,20	dépôt brun : un point fin	1,95
12	24,0	0,03	0,16	idem	1,65
13	32,0	8,2	3,2	dépôt linéaire brun	30,5
14	22,0	0,03	0,15	dépôt brun : un point fin	1,45
15	24,0	0,03	0,16	idem	1,90
16	28,0	0,20	2,1	dépôt linéaire brun	28,5

^{1/}

Tableau 2Résultats d'un essai après emploi réel

	<u>Boîte A</u>	<u>Boîte B</u>
<u>Jus de pommes</u>		
Fe (ppm)	0,6	2,8
H ₂ (ml)	0,08	0,39
<u>Cola</u>		
Fe (ppm)	0,25	2,8
Nombre de boîtes percées	0	2
<u>Thon au naturel</u>		
H ₂ (ml)	0,06	0,80
Etat de la surface intérieure	bon	Points noirs sur la portion de soudure latérale

Tableau 3

<u>Essai Résultats des essais selon l'invention</u>	<u>Quantité</u>
<u>n°</u>	<u>d'hydrogène gazeux (ml)</u>

	<u>Courant électrolytique (mA)</u>	<u>Etat de la surface intérieure de la boîte après le traitement électrolytique</u>	<u>Quantité d'hydrogène gazeux (ml)</u>
1	0,06	comme avant le traitement	0,03
2	0,5	idem	0,09
3	1,8	dépôt (6 points) sur la portion de soudure latérale	0,36
4	11,0	dépôt linéaire sur la portion de soudure latérale	2,9
5	23,5	dépôt sur la totalité de la surface de la portion de soudure latérale	7,8 (7 boîtes gonflées sur 10)
6	38,5	idem	16,8 (toutes les boîtes sont gonflées)

Tableau 4

<u>Essai n° de l'invention</u>	<u>Résultats des essais selon le procédé</u>	<u>Résultats (ERV, mA) de l'évaluation des boîtes dissois (ppm) selon le procédé classique</u>
courant électrolytique (mA)	Etat de la surface intérieure des boîtes après le traitement électrolytique	
1 0,08	comme avant le traitement	180 < 0,1
2 0,20	idem	230 0,4
3 4,8	dépôts en de nombreux points de la portion de soudure latérale	92 4,1
4 13,0	dépôt linéaire sur la portion de soudure latérale	110 1,2 (2 boîtes percées sur 10)
5 24,5	dépôt sur toute la surface de la portion de soudure latérale	130 38 (6 boîtes percées sur 10)

2463929

20

Tableau 5

	<u>Intensité du courant électrolytique (mA)</u>	<u>Concentration en Cl⁻</u>
	<u>0 mol/l</u>	<u>0,003 mol/l</u>
Juste après la préparation	1,32	1,33
Après six mois de conservation à 37°C	1,01	1,32

Tableau 6

<u>Intensité du courant électrolytique (mA)</u>	<u>ISV (ug/19,35 cm²) du fer blanc</u>	<u>Résultats de l'essai d'emploi réel</u>
		<u>Fe (ppm) H₂ (ml)</u>
0,3	12	0,80 0,07
11,5	10	48,9 6,8 (boîtes gonflées)

Tableau 7

Essai n°	Boîte fer-blanc	traitement de la surface	Résultats des essais selon l'invention	ERV (mA) selon 1 ^e procédé classique	Résultats des essais après emploi réel	
					Etat de fer dissoyante sous quées (ppm)	Etat de fer dissolue sous quées (ppm)
1	#75	non appliquée	30-50	inchangé	0	< 0,2
2	#50	idem	100-120	2 à 5 petites taches	0	0,1-0,4
3	#25	idem	500-700	dépôt considérable	0	0,5-1,5
4	#25	appliquée	150-200	5 à 10 petites taches	0	0,1-0,3

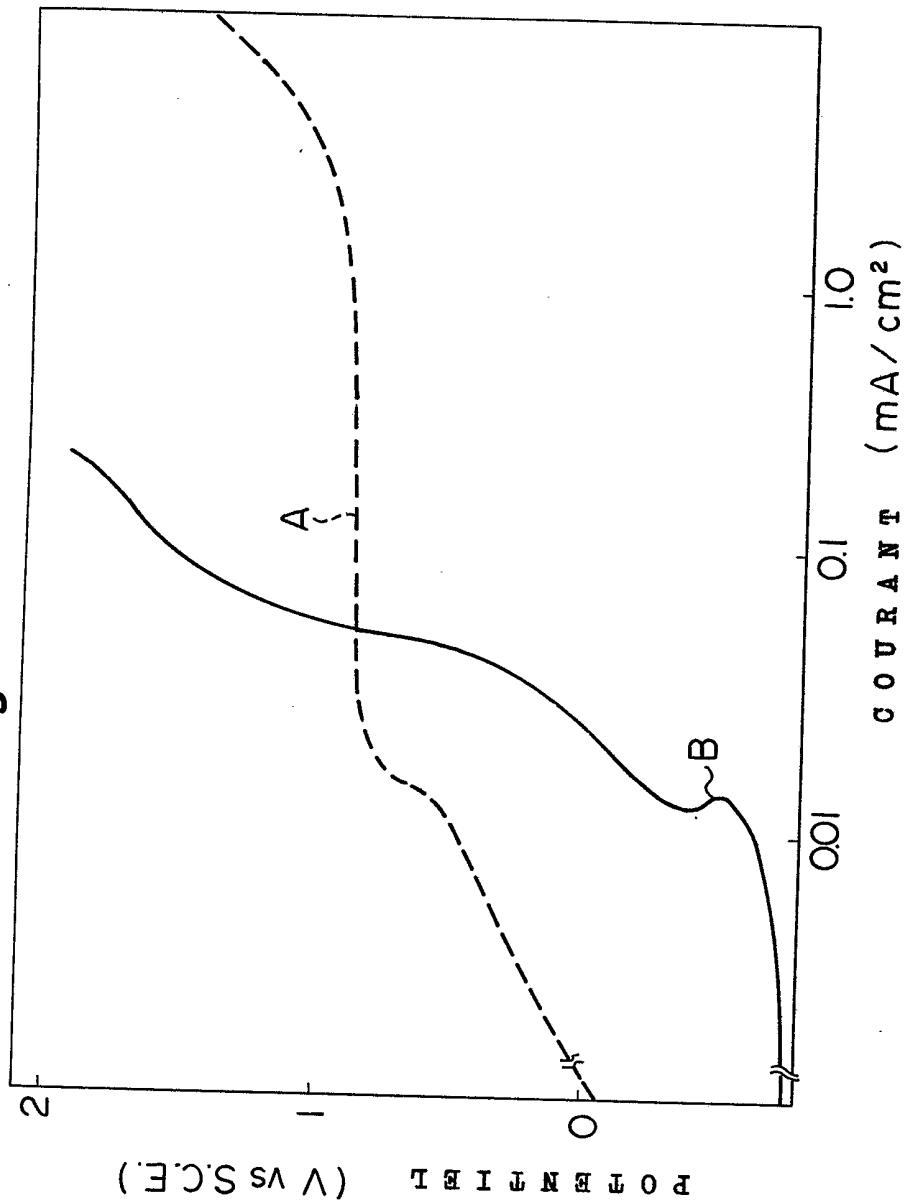
REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour l'essai d'une partie de fer nu
d'une tôle d'acier revêtue ou d'un produit de sa trans-
formation, caractérisé par le fait qu'on met une sur-
5 face à mesurer (C) de la tôle d'acier revêtue, ou du
produit de sa transformation, une électrode de référence
(B) et une contre-électrode (A) en contact avec une
solution tampon (E) ayant un pH de 9,0 à 11,0, on effec-
tue sous cette forme une électrolyse entre la contre-
10 électrode et la plaque d'acier revêtue, ou le produit
de sa transformation, dans des conditions telles que la
tension de la tôle d'acier revêtue, ou du produit de sa
transformation, par rapport à l'électrode de référence
soit de 0,8 à 1,5 volt, calculée pour l'électrode satu-
15 rée au calomel, et on évalue la portion de fer nu par
mesure d'un courant électrique circulant entre la contre-
électrode et la tôle d'acier revêtue, ou le produit de
sa transformation, ou par observation de la précipita-
tion et du dépôt d'un oxyde ou d'un oxyde hydraté de fer.
- 20 2 - Procédé d'essai selon la revendication 1, dans
lequel la solution tampon est une solution aqueuse con-
tenant 0,05 à 0,5 mol/l de carbonate de sodium, 0,05
à 0,5 mol/l de bicarbonate de sodium et 0,001 à 0,01
mole/l d'ions chlore.
- 25 3 - Procédé d'essai selon la revendication 1, dans
lequel la tôle d'acier revêtue est un fer-blanc.
- 4 - Procédé d'essai selon la revendication 1, dans
lequel le produit de transformation de la tôle d'acier
revêtue est une boîte en fer-blanc.

Pl. I/3

2463929

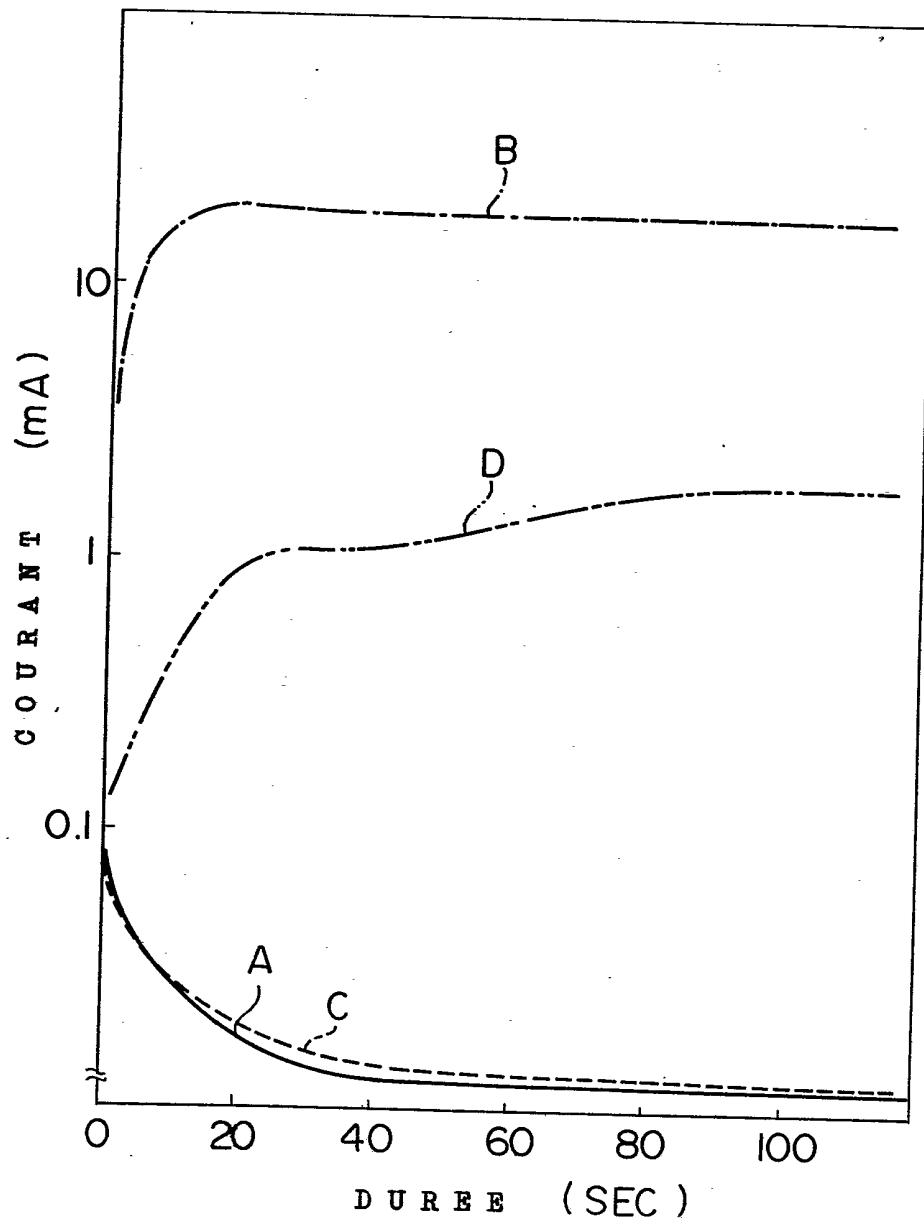
Fig. 1



2463929

Pl. II/3

Fig. 2



2463929

Pl. III/3

Fig. 3

