

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.10.89.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.05.91 Bulletin 91/18.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite: UGINE, Aciers de
Châtillon et Gueugnon — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Amelot Pascal, Bavay Jean-Claude
Edmond et Invernizzi Raymond.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Cabinet Lavoix.*

⑤4 Procédé de traitement de surface d'un matériau métallique composé ou revêtu de plomb ou d'un alliage de plomb et produit obtenu par le procédé.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'un matériau métallique composé ou revêtu de plomb, ou d'un alliage de plomb, dans lequel on forme sur la surface du matériau en présence d'une source d'ions sulfates un film protecteur à base de sulfate de plomb par oxydation contrôlée du plomb, par voie chimique ou électrochimique.

L'invention concerne également les produits obtenus par le procédé.

FR 2 653 785 - A1



L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'un matériau métallique composé ou revêtu de plomb, ou d'un alliage de plomb, et les produits obtenus par le traitement selon le procédé.

5 Une bonne résistance à la corrosion du plomb ou de ses alliages est attribuée au fait qu'un film protecteur se forme à la surface du plomb ou de l'alliage de plomb lorsqu'il est exposé à un environnement agressif qui confère aux matériaux métalliques revêtus
10 de plomb ou d'alliage de plomb une grande résistance à la corrosion.

Les matériaux métalliques plombés sont largement utilisés, sous forme de tôles d'acier plombé par exemple, dans l'industrie automobile et le bâtiment.
15

Dans le bâtiment, cette utilisation est surtout développée pour les toitures où les avantages de la tôle plombée sont le faible coefficient de dilatation linéaire associé à la structure du métal de
20 base, la bonne résistance mécanique, la densité relativement faible (environ 3 kg/m² pour une épaisseur de 0,4 mm) et la bonne résistance aux intempéries.

Au contact de l'atmosphère, les matériaux
25 plombés se recouvrent progressivement d'un film protecteur dont l'aspect gris mat rappelle le "vieil étain". Cette patine naturelle, qui s'harmonise bien avec l'environnement, est très appréciée par les architectes et décorateurs.

30 La formation de la patine naturelle peut durer plusieurs mois et a l'inconvénient d'être précédée d'une phase transitoire pendant laquelle l'exposition aux intempéries a pour conséquence de faire apparaître des produits de corrosion du plomb,

de couleur blanchâtre, peu adhérents, n'offrant pas de protection, d'aspect inesthétique, composés d'un mélange de carbonate, d'oxyde et d'hydroxyde de plomb.

La présente invention a pour but de supprimer les inconvénients liés à la formation de la patine naturelle des matériaux plombés, exposés aux intempéries et concerne un procédé de traitement de surface de matériaux métalliques, composés de plomb, d'alliage de plomb ou revêtus de plomb ou d'alliage de plomb qui confère au matériau traité une patine artificielle dont l'aspect, la composition chimique et les propriétés protectrices sont très proches de ceux de la patine naturelle.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de traitement de surface d'un matériau métallique composé ou revêtu de plomb, ou d'un alliage de plomb, caractérisé en ce que l'on forme sur la surface du matériau en présence d'une source d'ions sulfates un film protecteur à base de sulfate de plomb par oxydation contrôlée du plomb, par voie chimique ou électrochimique.

Suivant un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, on forme le film protecteur à base de sulfate de plomb par voie chimique en mettant la surface du matériau en contact avec une solution comprenant un persulfate en solution aqueuse, et soit au moins un acide halogéné, soit au moins un acide non halogéné et au moins un sel halogéné.

Suivant un second mode de réalisation du procédé selon l'invention, on forme le film protecteur à base de sulfate de plomb par voie électrochimique en immergeant la surface du matériau dans une solution comprenant des ions sulfates ou hydrogénosulfates et en appliquant un potentiel déterminé pour oxyder le

plomb constituant la surface du matériau en ions Pb^{2+} , et former un précipité de sulfate de plomb.

5 Dans le traitement par voie chimique, le persulfate est de préférence choisi parmi le persulfate de sodium, d'ammonium, de potassium et de plomb, la concentration en persulfate dans la solution étant avantageusement supérieure à 0,1 mol/l.

10 Lorsque la solution comprend un acide halogéné, celui-ci est de préférence l'acide chlorhydrique ou l'acide fluorhydrique.

Lorsque la solution comprend un acide non halogéné, celui-ci est avantageusement l'acide sulfurique ou l'acide nitrique.

15 Le sel halogéné est de préférence choisi parmi le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le fluorure de sodium et le fluorure de potassium.

20 Dans le traitement par voie électrochimique, lorsque la solution comprend un sulfate, celui-ci est avantageusement choisi parmi le sulfate d'ammonium, de calcium, de magnésium, de sodium et de potassium.

Lorsque la solution comprend un hydrogénosulfate, celui-ci est de préférence l'hydrogénosulfate de sodium ou de potassium.

25 La solution contenant des ions sulfates est de préférence composée d'acide sulfurique dilué dont la concentration est supérieure à 0,01 mole/l.

Le potentiel que l'on applique est de préférence de -200 à + 700 mV mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

30 Il est en outre avantageux, afin de faire varier la couleur du film protecteur obtenu, de rincer la surface du matériau métallique traité avec une solution alcaline constituée de préférence par de l'eau sodée ou potassée et/ou contenant des ions

sulfates choisis de préférence parmi Na_2SO_4 et K_2SO_4 .

L'invention a en outre pour objet un produit métallique composé ou revêtu de plomb ou d'alliage de plomb obtenu par le procédé selon l'invention, dont la surface est totalement ou partiellement recouverte de sulfate de plomb, ainsi que les produits composés de substrats d'acier ou d'acier inoxydable en forme de tôles plombées recouvertes d'un revêtement de plomb ou d'un alliage de plomb, sur lesquelles est déposée une couche de sulfate de plomb par le traitement chimique ou électrochimique du procédé selon l'invention.

L'invention sera mieux comprise grâce à la description qui suit.

Le procédé selon l'invention est un procédé de traitement de la surface d'un matériau métallique composé de plomb ou d'alliage contenant du plomb ou encore d'un matériau revêtu de plomb ou d'un alliage du plomb, procédé consistant en une oxydation superficielle du plomb de la surface à traiter suivie d'une précipitation en surface d'un sel de plomb insoluble constitué de sulfate de plomb.

Lorsque le traitement est effectué par voie chimique, le matériau métallique est mis en contact, par aspersion, immersion ou enduction, avec une solution composée d'un persulfate, d'un acide halogéné ou non halogéné et d'un sel halogéné de manière à réaliser une oxydation contrôlée de la surface de matériau, conduisant à la formation d'un film de protection à base de sulfate de plomb, adhérent, d'aspect gris clair à gris foncé, apte au brasage.

Une patine de couleur gris sombre due à la formation d'un film superficiel contenant du sulfate de plomb est obtenue lorsque l'on immerge le matériau plombé dans une solution contenant, par exemple, du

persulfate d'ammonium ou de sodium et un activateur chimique de la surface comme, par exemple, du chlorure de sodium dissout dans de l'acide sulfurique dilué, ou bien un acide halogéné tel que l'acide chlorhydrique.

5 La durée du traitement est généralement inférieure à 1 minute, et notamment de 20 secondes, à la température ambiante.

10 L'augmentation de la température de la solution de 20 à 50° C accélère la formation de la patine.

15 L'efficacité du procédé de traitement de surface utilisant une solution du persulfate réside dans le fait que la réduction de l'ion persulfate en surface du matériau forme des ions sulfates qui participent à la constitution de la patine, ce qui favorise l'adhérence du film superficiel formant ladite patine.

20 En modifiant la concentration des compositions, par exemple en persulfate ou en chlorure de sodium, la teinte de la patine artificielle peut varier du gris clair au gris foncé. En outre, la teinte de la patine peut être renforcée en augmentant l'alcalinité de l'eau de rinçage, par exemple par addition de soude jusqu'à un pH voisin de 10.

25 La patine peut être aussi formée par voie électrolytique. La réalisation de la patine par voie électrolytique repose alors sur le principe de l'association d'une réaction d'oxydation et d'une réaction de précipitation. Les réactions d'oxydation du plomb et de précipitation du sulfate de plomb sont obtenues
30 en portant le matériau, immergé dans une solution de sulfate, à un potentiel électrique déterminé pour que le plomb dont est composée la surface du matériau soit oxydé à l'état d'ions bivalents Pb^{2+} , les ions biva-

lents étant précipités sous la forme de sulfate de plomb.

5 D'une manière générale, une patine peut être formée en appliquant sur le matériau un potentiel correspondant au domaine de passivité de l'alliage de plomb dans une solution contenant des ions sulfates. Ce potentiel doit être convenablement choisi pour que l'alliage de plomb soit à l'état passif et oxydé à l'état d'ions bivalents Pb^{2+} qui précipitent ensuite à l'état de sulfate de plomb.

10 En effet, au-dessus d'un certain potentiel qui est de 1200 mV, il peut se former un oxyde de plomb PbO_2 indésirable, de couleur rouge.

15 Les tôles plombées traitées par le procédé selon l'invention sont de préférence constituées d'un substrat, par exemple, en acier doux non allié laminé à froid, recouvert sur au moins une face d'une couche d'alliage riche en plomb qui leur confère une grande résistance à la corrosion.

20 Le plombage du substrat sur deux faces est, en général, exécuté sur des lignes de traitement en continu de bobines par immersion dans un bain d'alliage de plomb fondu. L'alliage de plomb fondu comporte 4 à 20 % en poids d'étain pour faciliter le mouillage de l'acier et l'adhérence du revêtement. De l'antimoine est susceptible d'être ajouté au bain ou de remplacer une fraction de l'étain. Le plombage du substrat peut être aussi réalisé par électrodéposition. Dans ce cas, il est possible de plomber une seule face du substrat.

25 30 En pratique et indépendamment du procédé de plombage, les épaisseurs des revêtements à base de plomb varient de 2 à 30 micromètres par face. Les revêtements d'alliage plomb-étain ont une soudabilité et une aptitude au brasage supérieures à celles des

revêtements de plomb seul.

On peut en outre utiliser dans la mise en oeuvre du procédé une tôle plombée constituée d'un substrat en acier inoxydable recouvert de plomb ou
5 d'alliage de plomb particulièrement recommandée pour assurer l'étanchéité des toitures car sa longévité est supérieure à celle de tôles plombées à substrat en acier doux. La couverture en acier inoxydable
10 ferritique à 17 % en poids de chrome, revêtu d'alliage à base de plomb, possède une excellente résistance aux agents de corrosion atmosphériques tels que les pluies acides et les retombées de fumées de fioul. Dans certaines atmosphères particulièrement agressives, en bord de mer et/ou à proximité d'industries dont les
15 rejets sont corrosifs, l'emploi d'une tôle plombée ayant un substrat en acier inoxydable austénitique du type 18 % de chrome - 10 % de nickel, peut être préférable. L'addition à l'acier inoxydable ferritique ou austénitique de 1 % à 3 % de molybdène permet, en
20 outre, de renforcer la résistance à la corrosion de la tôle plombée.

Le procédé de traitement de surface selon l'invention permet d'obtenir des produits métalliques plombés possédant une patine proche de la patine
25 naturelle, une bonne résistance aux intempéries et qui sont aptes au brasage.

Le procédé de traitement de surface selon l'invention peut être utilisé sur des tôles plombées à substrat en acier ordinaire. De plus, il peut être
30 exécuté après achèvement des ouvrages dont la construction requiert l'utilisation de matériaux manufacturés en plomb massif ou revêtus d'alliage de plomb.

Le procédé peut en outre être intégré dans le processus de la fabrication de la tôle plombée, et

réalisé en continu après l'opération industrielle de plombage.

Les exemples ci-après illustrent le procédé de traitement de surface selon l'invention.

5

Procédé de traitement par voie chimique.

Le tableau ci-dessous donne, à titre d'exemple, trois formulations de solutions ayant donné une patine très voisine de la patine naturelle.

10

TABIEAU I

EXEMPLES	CONCENTRATIONS (mole/litre)				
	Persulfate de sodium	H_2SO_4	HCl	NaCl	HNO_3
1	0,4		0,48 à 0,60	-	
2	0,4	0,18 à 0,9		0,85	
3	0,4	0,18 à 0,9		0,85	0,7

15

20

25

Des échantillons de tôles plombées ayant un substrat en acier inoxydable à 17 % de chrome, recouvert de plomb comprenant 14 % d'étain ont été soumis après dégraissage à une immersion à la température ambiante dans les solutions décrites au tableau I, pendant 20 secondes, puis après traitement, à un rinçage à l'eau suivi d'un séchage.

30

Procédé de traitement par voie électrochimique correspondant à l'Exemple 4 ci-après.

On immerge à température ambiante dans une solution de sulfate de sodium de concentration égale à

0,02 mole par litre un matériau revêtu d'un alliage de plomb dont la teneur en étain est de 14 % en poids. Le matériau est porté à un potentiel positif de + 600 mV par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. On obtient une patine proche de la patine naurelle.

Après sept mois d'exposition dans des sites ruraux, urbains, industriels et marins, aucune évolution sensible de l'aspect conféré par le traitement de surface n'a été observé, sur chacune des tôles échantillons traitées aux exemples 1, 2, 3 et 4.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surface d'un matériau métallique composé ou revêtu de plomb, ou d'un alliage de plomb, caractérisé en ce que l'on
5 forme sur la surface du matériau en présence d'une source d'ions sulfates un film protecteur à base de sulfate de plomb par oxydation contrôlée du plomb, par voie chimique ou électrochimique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on forme le film protecteur à base
10 de sulfate de plomb par voie chimique en mettant la surface du matériau en contact avec une solution comprenant un persulfate en solution aqueuse, et soit au moins un acide halogéné, soit au moins un acide non
15 halogéné et au moins un sel halogéné.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on forme le film protecteur à base de sulfate de plomb par voie électrochimique en immer-
geant la surface du matériau dans une solution compre-
20 nant des ions sulfates ou hydrogénosulfates et en appliquant un potentiel déterminé pour oxyder le plomb constituant la surface du matériau en ions Pb^{2+} et former un précipité de sulfate de plomb.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le persulfate est choisi parmi le
25 persulfate de sodium, d'ammonium, de potassium et de plomb.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration en persulfate
30 dans la solution est supérieure à 0,1 mol/l.

6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution comprend au moins un acide halogéné choisi parmi l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique.

7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution comprend au moins un

acide non halogéné choisi parmi l'acide sulfurique et l'acide nitrique et au moins un sel halogéné choisi parmi le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le fluorure de sodium et le fluorure de potassium.

5 8. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution comprend au moins un sulfate ou un hydrogénosulfate choisi parmi les sulfates acides de sodium et de potassium, les sulfates d'ammonium, de calcium, de magnésium, de sodium et de
10 potassium.

 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution contient un sulfate et de l'acide sulfurique dilué.

 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la concentration en sulfate est supérieure à 0,01 mol/l.
15

 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la concentration en acide sulfurique est supérieure à 0,01 mol/l.

20 12. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on applique un potentiel de -200 à +700 mV, mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on rince en outre la surface du matériau métallique traitée avec une solution de rinçage alcaline et/ou contenant des ions SO_4^{--} .
25

 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la solution de rinçage alcaline est de l'eau sodée ou potassée.
30

 15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la solution de rinçage contient des ions SO_4^{--} choisis parmi Na_2SO_4 et K_2SO_4 .

16. Produit métallique composé de plomb, d'alliage de plomb, ou revêtu de plomb ou d'alliage de plomb obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

5 17. Produit selon la revendication 16, caractérisé en ce que sa surface est totalement ou partiellement recouverte de sulfate de plomb.

10 18. Produit selon la revendication 17, sous forme de tôle plombée composée d'un substrat d'acier ordinaire revêtu de plomb ou d'alliage de plomb, sur laquelle est déposée une couche de sulfate de plomb.

15 19. Produit selon la revendication 17, sous forme de tôle plombée composée d'un substrat d'acier inoxydable revêtu de plomb ou d'un alliage de plomb, sur laquelle est déposée une couche de sulfate de plomb.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 8914222
FA 433287

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 8, no. 222 (C-246)[1659], 9 octobre 1984; & JP-A-59 104 480 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) 16-06-1984 * Résumé *	1,3,16- 19
X	US-A-4 089 707 (R.J. SHAFFER) * Table III; example 12; claim 1 * -----	1,2,4, 16-18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 23 C 22/00 C 25 D 9/00
Date d'achèvement de la recherche 11-07-1990		Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		