

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

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

2 551 466

②1 N° d'enregistrement national :

84 13418

⑤1 Int Cl⁴ : C 25 D 3/56, 5/14, 7/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 août 1984.

③0 Priorité : JP, 2 septembre 1983, n° 161596/83.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 10 du 8 mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : NISSHIN STEEL COM-
PANY, LTD. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Taisuke Irie, Yoshitaka Nakagawa, Ma-
sayoshi Tatano, Koichi Watanabe et Eiji Watanabe.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet L. A. de Boisse.

⑤4 Procédé de préparation de tôles d'acier revêtues galvaniquement d'alliage Zn-Ni améliorées.

⑤7 L'invention se rapporte à la métallurgie

Elle concerne un procédé de fabrication de tôles d'acier améliorées revêtues par galvanoplastie d'un alliage Zn-Ni à l'aide d'un bain de revêtement acide contenant des ions Zn, des ions Ni et une petite quantité d'ions titane, de préférence après application d'un pré-revêtement à partir d'un bain de revêtement contenant des ions Zn d'une plus grande quantité d'ions Ni, qui se caractérise par le chauffage de la tôle revêtue en présence d'eau.

Les tôles obtenues sont utiles notamment pour la fabrication de carrosseries d'automobiles.

FR 2 551 466 - A1

L'invention concerne la préparation d'une tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni améliorée. Autrement dit, l'invention concerne un procédé de post-traitement de tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni contenant des composés de titane, par lequel la résistance à la corrosion de la couche de revêtement peut être accrue.

La tôle d'acier revêtue galvaniquement de zinc a une excellente résistance à la corrosion et c'est pourquoi on l'utilise dans divers domaines. On augmente habituellement la résistance à la corrosion de la couche de revêtement en formant à sa surface une pellicule de chromate. Toutefois, la pellicule de chromate est extrêmement mince et manque d'uniformité dans son épaisseur. Elle est facilement enlevée par éraflure et son effet d'augmentation de la résistance à la corrosion est limité.

C'est pourquoi, ces dernières années, on a fait des tentatives pour améliorer la résistance à la corrosion de la couche de revêtement en y incorporant un ou des éléments en plus du zinc. Le dépôt galvanique d'alliage Zn-Ni sur des tôles d'acier est un exemple typique. Toutefois, les couches galvaniques classiques d'alliage Zn-Ni contiennent 8 à 16% en poids de Ni coûteux et il faut appliquer à la tôle un revêtement atteignant 20 g/m^2 (sur chaque face) pour obtenir une résistance stable à la corrosion, 3 à 4 fois supérieure à celle des tôles d'acier classiques revêtues galvaniquement de Zn. Le coût équivaut à celui de la formation d'une couche classique de Zn de double épaisseur. Aussi, les tôles d'acier connues revêtues galvaniquement d'alliage Zn-Ni peuvent faire concurrence aux tôles d'acier classiques revêtues galvaniquement de Zn dans des domaines où il faut utiliser des tôles portant un revêtement galvanique de Zn de 40 g/m^2 (sur chaque face) ou

d'avantage. Mais la tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni ne peut pas faire concurrence à la tôle classique revêtue galvaniquement de Zn dans les domaines où l'on n'a pas besoin d'utiliser un revêtement galvanique de Zn atteignant 40 g/m^2 (sur chaque face), étant donné que la tôle d'acier revêtue galvaniquement de Zn est moins coûteuse.

La demanderesse a fait des études étendues afin d'élaborer une tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni qui soit supérieure par sa résistance à la corrosion aux tôles d'acier connues revêtues d'alliage Zn-Ni avec le même poids de revêtement et on a trouvé que l'on peut obtenir une telle tôle en faisant en sorte qu'une petite quantité de titane (sous la forme de certains composés de titane) se dépose à l'état finement réparti dans la couche revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni. A la suite d'une étude détaillée supplémentaire, on a trouvé qu'il est approprié que la couche d'alliage Zn-Ni contenant 8 à 16% en poids de Ni contienne du titane à raison de 0,0005 à 1% en poids, calculé en titane.

La tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni d'une telle composition présente une excellente résistance à la corrosion avec une seule couche de revêtement et peut faire concurrence à la tôle d'acier peu coûteuse revêtue galvaniquement de Zn dans des domaines où une grande résistance à la corrosion n'est pas exigée.

On peut obtenir la tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni contenant des composés de titane en revêtant galvaniquement une tôle d'acier avec un bain galvanique acide, de préférence acidifié par l'acide sulfurique, contenant 10 à 40 g/l de Zn^{2+} , 15 à 160 g/l de Ni^{2+} , 0,2 à 10 g/l de Ti^{4+} , le rapport $\text{Ni}^{2+}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ étant ajusté à environ 0,2 à 0,8, en

concentration molaire. (Publication de brevet JP 104194/83).

Toutefois, dans le cas où l'on utilise de la tôle d'acier revêtue galvaniquement pour un panneau extérieur de carrosserie d'automobile qui risque d'être atteint par des cailloux projetés par les pneumatiques ou par d'autres voitures, il se peut que la couche de revêtement s'écaille à l'endroit où le caillou la frappe. Lorsqu'on utilise la tôle d'acier dans une telle application, il est préférable de commencer par le revêtir galvaniquement au préalable d'un alliage Zn-Ni et de la revêtir ensuite de l'alliage Zn-Ni contenant des composés de titane, de la composition mentionnée ci-dessus, en tant que couche de revêtement principale. La couche de pré-revêtement doit être un alliage Zn-Ni contenant 12-87% de Ni en poids et avoir une épaisseur de 0,05 à 1 μ m .

Quand on applique à une tôle d'acier deux couches de revêtement, c'est-à-dire quand on la revêt préalablement d'une couche d'alliage Zn-Ni riche en nickel, on commence par revêtir la tôle avec un bain contenant des ions zinc Zn^{2+} et des ions nickel Ni^{2+} , le rapport $Ni^{2+} / (Zn^{2+} + Ni^{2+})$ étant réglé à 0,72 à 0,86 en concentration molaire (0,70 à 0,85 en poids), puis on la revêt avec le même bain qui est décrit plus haut (Publication de brevet JP 85889/84).

Toutefois quand on revêt galvaniquement une tôle d'acier avec le bain contenant des ions zinc, des ions nickel et des ions titane comme décrit ci-dessus, la quantité de composés de titane déposée varie en fonction de la modification du bain avec le temps et des fluctuations des conditions de dépôt et il se peut que la résistance à la corrosion de la tôle revêtue varie. Il a été confirmé aussi que le dépôt des composés de titane est stabilisé par l'addition d'une petite quantité d'un ou plusieurs des ions aluminium, magnésium, ferrique,

- indium et antimoine au bain contenant du zinc, du nickel et du titane. La raison pour laquelle le dépôt du composé de titane est stabilisé par l'addition d'ions aluminium, etc. n'est pas encore entièrement connue. Mais
- 5 il a été confirmé que la couche ainsi déposée contient une petite quantité d'aluminium, de fer, de chrome, d'indium ou d'antimoine lorsque le bain galvanique contient des ions aluminium, des ions ferrique, des ions chrome, indium ou antimoine.
- 10 On ne connaît aucune mesure de post-traitement de la couche ainsi déposée, à part la conversion chimique, telle que la chromatation, quand on forme une couche de grande résistance à la corrosion en améliorant la composition de la couche. La demanderesse a essayé de trouver
- 15 un procédé de post-traitement qui puisse améliorer la résistance à la corrosion de la couche d'alliage Zn-Ni contenant des composés de titane et a trouvé que la résistance à la corrosion de cette couche est accrue si l'on chauffe la tôle d'acier revêtue en présence d'eau.
- 20 L'invention concerne un procédé de préparation de tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni améliorée, selon lequel on revêt galvaniquement une tôle d'acier avec un bain acide contenant 10 à 40 g/l de Zn^{2+} , 15 à 160 g/l de Ni^{2+} , 0,2 à 10 g/l
- 25 de Ti^{4+} et pouvant contenir, en outre, moins de 2 g/l d'au moins un des ions Al^{3+} , Mg^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} et Sb^{3+} , le rapport $Ni^{2+} / (Zn^{2+} + Ni^{2+})$ étant ajusté à environ 0,2 à 0,8 en concentration molaire, caractérisé en ce qu'on chauffe la tôle revêtue obtenue en présence d'eau.
- 30 L'invention concerne en outre un procédé de préparation de tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni améliorée, selon lequel on revêt préalablement une tôle d'acier avec un bain contenant Zn^{2+} et Ni^{2+} , le rapport $Ni^{2+} / (Zn^{2+} + Ni^{2+})$ étant ajusté
- 35 à environ 0,72 à 0,86 en concentration molaire, on revêt

galvaniquement la tôle d'acier, ainsi revêtue préalablement, avec un bain acide contenant 10 à 40 g/l de Zn^{2+} , 15 à 160 g/l de Ni^{2+} , 0,2 à 10 g/l de Ti^{4+} et pouvant contenir, en outre, moins de 2 g/l d'au moins un des ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} et Sb^{3+} , le rapport $Ni^{2+}/(Zn^{2+} + Ni^{2+})$ étant ajusté à environ 0,2 à 0,8, en concentration molaire et, on chauffe les tôles revêtues en présence d'eau.

Le procédé de formation de la couche unique de revêtement galvanique Zn-Ni contenant des composés de Ti est décrit en détail dans la publication de brevet JP 104194/83.

Le procédé de pré-revêtement de tôles d'acier est décrit en détail dans la publication de brevet JP 85889/84. Ce procédé consiste à revêtir galvaniquement entre 55 et 80°C une tôle d'acier dans un bain acide contenant 7 à 38 g/l de Zn et 41 à 88 g/l de Ni, le rapport de concentration $Ni^{2+}/(Zn^{2+} + Ni^{2+})$ étant de 0,70 à 0,85 et la densité de courant étant de 2 à 20 A/dm², de manière à former une couche de pré-revêtement contenant 12 à 87% en poids de Ni.

Dans le mode de mise en oeuvre préféré, le bain de pré-revêtement contient 11 à 34 g/l de Zn et 62 à 79 g/l de Ni, et le bain de dépôt principal contient 12 à 25 g/l de Zn, 20 à 60 g/l de Ni et 1 à 8 g/l de Ti.

Dans un mode de mise en oeuvre spécialement préféré, le bain de pré-revêtement contient 15 à 30 g/l de Zn et 85 à 70 g/l de Ni, et le bain de revêtement principal contient 13 à 21 g/l de Zn, 30 à 50 g/l de Ni et 3 à 7 g/l de Ti.

L'agent d'acidification peut être l'acide chlorhydrique et/ou l'acide sulfurique pour le bain de pré-revêtement et le bain de revêtement principal. La température du bain est, de préférence, de 55 à 80°C pour le pré-revêtement et, de préférence, de 50 à 70°C pour

le revêtement principal. La densité de courant est, de préférence, de 2 à 20 A/dm² pour le pré-revêtement et, de préférence de 10 à 40 A/dm² pour le revêtement principal.

- On peut ajouter des ions métalliques au
- 5 bain de dépôt, sous la forme d'un sel approprié du métal. On peut avantageusement utiliser des chlorures, sulfates, nitrates et acétates. Toutefois, on ajoute de préférence le titane au bain sous forme de tartrate, d'oxalate, de fluorure de sodium et de titane, ou de fluorure de
- 10 potassium et de titane.

Les ions aluminium, magnésium, ferrique, chrome, indium et antimoine sont, de préférence, ajoutés au bain à une concentration de 0,05 à 1,0 g/l.

- L'augmentation de la résistance à la
- 15 corrosion par chauffage en présence d'eau est spécifique de la couche de revêtement d'alliage Zn-Ni contenant des composés de titane et cet effet ne s'observe pas dans les couches de revêtement ne contenant pas de titane.

- En ce qui concerne la raison pour laquelle
- 20 la résistance à la corrosion de la couche de revêtement est accrue par chauffage en présence d'eau, on a trouvé le fait suivant en examinant en détail la couche de revêtement avant et après le traitement. Les composés de titane déposés dans la couche sont des hydrolysats à bas
- 25 degré de complexes de titane formés lors du revêtement galvanique, qui s'hydrolysent davantage en composés stables par chauffage en présence d'eau. Les hydrolysats à bas degré susdits se déposent à l'état concentré à la couche la plus extérieure lors du revêtement. Ces
- 30 hydrolysats se convertissent, par hydrolyse plus poussée, en composés stables qui forment une pellicule de grande résistance à la corrosion à la surface de la couche de revêtement et cette pellicule contribue à augmenter la résistance à la corrosion.

- 35 Le chauffage en présence d'eau vise à

- hydrolyser d'avantage l'hydrolysats à bas degré. C'est pourquoi on l'effectue, de préférence, en présence d'eau en abondance, c'est-à-dire que l'immersion dans l'eau chaude, le chauffage dans la vapeur d'eau etc. sont
- 5 préférables. Spécialement, l'immersion dans l'eau chaude est la plus préférée du point de vue de la facilité de travail et de la construction de l'équipement. Il est préférable aussi d'utiliser des températures plus élevées et/ou d'utiliser de l'eau^{alcaline}/afin d'accélérer l'hydrolyse.
- 10 Quand on plonge une tôle d'acier revêtue dans de l'eau à 60°C, il faut au moins 40 secondes. Mais dans l'eau à 80°C, le temps d'immersion est ramené à 10 secondes ou moins, et dans l'eau bouillante, à 5 secondes ou moins. De la même façon, le temps d'immersion est abrégé de
- 15 moitié quand on utilise de l'eau chaude à pH 9,0. Toutefois, de préférence, le pH de l'eau chaude ne doit pas dépasser 10, car une eau de pH trop élevé tend à dissoudre la couche de revêtement. Quand on utilise de l'eau alcaline, on peut conduire l'hydrolyse à de plus basses températures, c'est-
- 20 à-dire que l'hydrolyse des hydrolysats à bas degré des composés de titane s'effectue de façon satisfaisante à 40°C.

Description de modes de mise en oeuvre de l'invention

- On dégraisse des tôles d'acier laminées
- 25 à froid de 0,8 mm d'épaisseur, on les décape par les procédés classiques et on les revêt galvaniquement d'alliage avec les bains et les conditions indiquées au Tableau 1. On plonge les tôles ainsi revêtues dans de l'eau chaude dans les conditions indiquées au Tableau 2. Les
- 30 compositions chimiques des couches de revêtement sont indiquées au Tableau 3. On soumet les tôles revêtues à l'essai au brouillard salin tel qu'il est décrit dans la norme japonaise JIS Z2371 et on mesure les temps avant formation de rouille rouge. Les résultats sont récapitulés
- 35 au Tableau 4.

Comme on le voit d'après le Tableau 4, les tôles d'acier classiques revêtues galvaniquement d'alliage Zn-Ni ne sont pas améliorées quant à leur résistance à la corrosion. Par contre, la résistance à la corrosion des tôles d'acier revêtues galvaniquement d'alliage Zn-Ni contenant des composés de titane est améliorée remarquablement par immersion dans l'eau chaude en comparaison des échantillons non immergés. Les tôles d'acier revêtues galvaniquement d'alliage Zn-Ni contenant des composés de titane et obtenues au moyen de bains contenant les ions susdits qui stabilisent les composés de titane, tels que les ions aluminium, magnésium, etc. présentent une grande quantité de composés de titane déposés. La résistance à la corrosion de ces tôles revêtues galvaniquement est multipliée par 2 environ à la suite de l'immersion dans l'eau chaude. Grâce à ce traitement, on a pu ramener le poids de revêtement, de 20 g/m^2 pour la tôle d'acier classique revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni à 15 g/m^2 (par face) avec une résistance à la corrosion améliorée. On peut donc réduire notablement le coût du revêtement.

Comme on l'a dit plus haut, la résistance à la corrosion de la tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni contenant des composés de titane est remarquablement améliorée par chauffage en présence d'eau en comparaison de celle de la tôle d'acier classique revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni. Par conséquent, une couche de revêtement plus mince suffit pour obtenir le même niveau de résistance à la corrosion. Ainsi, on peut réduire le coût du revêtement, ce qui permet à la tôle d'acier revêtue galvaniquement selon l'invention de faire concurrence par son prix à la tôle d'acier classique revêtue galvaniquement -----

----- de Zn, dans des applications où la première n'était pas compétitive jusqu'ici.

TABLEAU 1

bain de revêtement	Composition du bain de pré-revêtement		Composition du bain de revêtement principal, g/l										conditions de pré-revêtement		conditions de revêtement principal		
	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Ti ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	In ³⁺	Sb ³⁺	pH *	Temp. de coulant, °C	densité de coulant, g/dm ³	pH *	Temp. de coulant, °C	densité de coulant, g/dm ³
A	-	-	30	60	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	60	20
B	-	-	30	60	4	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	60	20
C	-	-	30	60	4	0,05	5	-	-	-	-	-	-	-	2,0	60	40
D	-	-	30	60	4	-	-	1,0	0,2	-	-	-	-	-	2,0	60	40
E	-	-	30	60	4	-	-	-	-	1 0	-	-	-	-	2,0	60	20
F	-	-	30	60	4	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	2,0	60	20
G	20	60	30	60	4	0,1	-	-	-	-	-	2,0	65	10	2,0	60	20
bain de comparaison	-	-	30	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	60	20

* acide sulfurique

TABLEAU 2

Immersion dans l'eau chaude	Conditions de traitement		
	Alcalinité	Temp. (°C)	Temps (sec.)
1	Neutre	98	5
2	"	70	30
3	pH 9,5	80	7
4	pH 9,5	50	30
5	pH 8,0	90	10
6	pH 8,0	60	25

TABLEAU 4

Immersion dans l'eau chaude	couche de revêtement	Temps avant formation de rouille rouge, heures
1	A	192
	B	276
	C	288
	D	264
	E	264
	F	264
	G	312
	Comparaison 1	120
2	" 2	240
	A	192
	B	288
	C	288
	Comparaison 1	120
3	D	276
	E	264
	F	264
	Comparaison 1	120
4	A	192
	B	276
	C	276
	Comparaison-1	120
5	D	204
	E	264
	F	276
	Comparaison 1	120
6	A	192
	B	300
	C	288
	Comparaison 1	120
sans immersion dans l'eau chaude		
" 1	A	144
" 2	B	168
" 3	C	168
" 4	Comparaison 1	120

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de tôle d'acier revêtue galvaniquement d'alliage Zn-Ni améliorée, selon lequel on revêt galvaniquement une tôle d'acier avec un bain acide contenant 10 à 40 g/l de Zn^{2+} , 15 à 160 g/l de Ni^{2+} , 0,2 à 10 g/l de Ti^{4+} et pouvant contenir, en outre, moins de 2 g/l d'au moins un des ions Al^{3+} , Mg^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} et Sb^{3+} , le rapport $Ni^{2+}/(Zn^{2+} + Ni^{2+})$ étant ajusté à environ 0,2 à 0,8 en concentration molaire, caractérisé en ce qu'on chauffe la tôle revêtue obtenue en présence d'eau.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, le revêtement préalable de la tôle d'acier avec un bain contenant Zn^{2+} et Ni^{2+} , le rapport $Ni^{2+}/(Zn^{2+} + Ni^{2+})$ étant ajusté à environ 0,72 à 0,86 en concentration molaire.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on chauffe la tôle revêtue dans de l'eau chaude.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on chauffe la tôle revêtue dans de l'eau alcaline chaude ayant un pH de 10 au maximum.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on chauffe la tôle revêtue dans de la vapeur d'eau.

6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le bain de revêtement principal contient 12 à 25 g/l de Zn, 20 à 60 g/l de Ni et 1 à 8 g/l de Ti.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le bain de revêtement principal contient 13 à 21 g/l de Zn, 30 à 50 g/l de Ni et 3 à 7 g/l de Ti.

8. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le bain de revêtement principal contient 0,05 à 1,0 g/l d'au moins un des ions Al^{3+} , Mg^{2+} ,

Fe^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} et Sb^{3+} .

9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le bain de revêtement préalable contient 11 à 34 g/l de Zn et 62 à 79 g/l de Ni, et le
5 bain de revêtement principal contient 12 à 25 g/l de Zn, 20 à 60 g/l de Ni et 1 à 8 g/l de Ti.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le bain de revêtement préalable contient 15 à 30 g/l de Zn et 85 à 70 g/l de Ni et le bain
10 de revêtement principal contient 13 à 21 g/l de Zn, 30 à 50 g/l de Ni et 3 à 7 g/l de Ti.