



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 895.746

Classif. Internat. :

C25D

Mis en lecture le :

28-07-1983

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 28 janvier 19 83 à 15 h. 30

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION
21441 Hoover Road, Warren, Michigan 48089, (Etats-Unis d'Amérique);*

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Dépôt électrolytique d'alliages zinc-cobalt,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées en Grande-Bretagne le 29 janvier 1982, N°s 82.02580 et 82.02581, le 2 juin 1982, n° 82.16049 et le 22 novembre 1982, n° 82.33238 au nom de Oxy Metal Industries (Benelux) B.V. dont elle est l'ayant cause

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 28 juillet 1983

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. WUYTS.

835748

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION.

p o u r

Dépôt électrolytique d'alliages zinc-cobalt.

Demandes de brevets anglais n° 82.02580 et 82.02581
du 29 janvier 1982, n° 82.16049 du 2 juin 1982 et
n° 82.33238 du 22 novembre 1982 ~~en sa faveur.~~
au nom de OXY METAL INDUSTRIES (BENELUX) B.V.



La présente invention concerne des dépôts électrolytiques mixtes à base de zinc d'une nouvelle composition, de même que de nouveaux bains et procédés d'électrodéposition qui sont utiles pour former des dépôts électrolytiques d'alliages zinc-cobalt sur des substrats qui ne sont pas plans.

La demande de brevet anglais n° 20700.63 (inventeurs Adaniya et al.) décrit l'électro-galvanisation d'un feuillard continu d'acier dans un bain de zinc, de cobalt et de chrome à de grandes vitesses de l'électrolyte en sens transversal par rapport au mouvement du feuillard constituant la cathode entre le flux de bain et les anodes. Ce mémoire précise que cette combinaison permet de conserver la résistance à la corrosion sans traitement (avant passivation) et la résistance à la corrosion (après passivation) à de meilleures valeurs parce que d'importantes variations de la teneur en cobalt du dépôt sont évitées alors que d'autres facteurs opératoires varient entre certaines limites. De cette façon, la teneur en cobalt se maintient entre 0,7 et 0,8% pour des variations de la température de 35 à 60°C (bien qu'à 30°C elle soit de 1,1% et à 70°C de 3,2%).

A 50°C, la teneur en cobalt ne fluctue qu'entre 0,5 et 0,8% pour des variations de la densité de courant de 5 à 40 ampères par dm^2 .

Lorsque la vitesse d'écoulement est de 0,5 m par seconde, et que la teneur en cobalt du bain varie de 5 à 35 g par litre, la teneur en cobalt du dépôt varie d'environ 0,05 à environ 0,9%, tandis que pour une vitesse de 0,1 m par seconde à peine, la teneur en cobalt du dépôt varie entre environ 0,5 et 5,2%.

Pour une teneur en cobalt de 5 g par litre et des densités de courant de 30 à 40 ampères par dm^2 à 50°C, la teneur en cobalt du dépôt est d'environ 0,2% pour des vitesses d'écoulement excédant 0,5 m par seconde et pour une teneur en cobalt du bain de 20 g par litre, la teneur en cobalt est d'environ 0,8% pour des vitesses d'écoulement de plus de 0,5 m par seconde.

Adaniya indique que des dépôts contenant du cobalt en présence de chrome et ayant des teneurs en

cobalt d'au moins 0,3% améliorent la résistance à la corrosion avant passivation et qu'au-delà de 1,0% de cobalt, le dépôt devient noir.

Tout le mémoire de Adaniya est basé sur des bains au sulfate contenant de l'acétate et bien qu'il soit mentionné que le chlorure de zinc conviendrait, tous les exemples sont des bains au sulfate. En outre, suivant Adaniya, il faut que du chrome soit présent dans le dépôt, mais tous les exemples concernent des dépôts contenant 0,7 ou 0,8% de cobalt. Adaniya donne des exemples de comparaison, mais ceux-ci sont relatifs au zinc pur ou au cobalt en présence de chrome, mais avec des teneurs en cobalt n'excédant pas 0,08%.

Les résultats d'essais de corrosion sont ceux relevés après formation d'une couche de chromate, mais aucun détail n'est donné sur la formation de la couche de chromate.

Un travail plus ancien sur ce procédé et au moyen d'un bain du même type, mentionné dans Nippon Kokan Technical Report Overseas n° 26 (1979, pages 10 à 16) et dans Sheet Metal Industries International, décembre 1978, pages 73 à 79 et 82, concerne du feuil-
lard d'acier électro galvanisé qui a été phosphaté et qui contient environ 0,2% de cobalt et environ 0,05% de chrome.

La présente invention concerne l'amélioration de la résistance à la corrosion d'objets non continus en tôle, en particulier d'articles tels que des rondelles, vis ou pinces, et d'autres objets de forme plane à découpes ou bords profilés ou de forme creuse et non plans, ou bien d'objets tels que des boîtiers, comme des boîtiers pour moteurs d'essuie-glaces, qui, du fait qu'ils ne sont pas en forme de tôle continue, induisent d'importantes différences locales de densité de courant d'un point à l'autre de la surface.

Ces objets présentent donc des régions à haute densité de courant près des bords ou aux extrémités des saillies, des régions à basse densité de courant dans les découpes, creux et replis et des régions à moyenne densité de courant.

L'invention concerne non seulement l'amélioration de la résistance à la corrosion, mais également l'acquisition de ce résultat en conférant un fini brillant ou semi-brillant, l'intérêt porté par le consommateur au produit étant d'autant plus élevé que l'aspect est meilleur à la condition que la résistance à la corrosion persiste.

La Demanderesse a découvert que les bains au sulfate comme ceux du brevet Adaniya sont impropres à former des dépôts continus brillants ou semi-brillants sur les produits concernés par l'invention.

De plus, les bains habituels acides au chlorure contenant du zinc avec un apport de cobalt se sont révélés inadéquats jusqu'à incorporation des nouveaux additifs conformes à l'invention. Ce n'est qu'avec l'apport de l'additif que ces bains sont à même de déposer des alliages zinc-cobalt d'une teneur en cobalt inférieure à 1%, à laquelle ces alliages sont économiquement compétitifs avec des alliages zinc-nickel contenant 10% de nickel qui font l'objet de nombreuses recherches, mais apparemment jusqu'ici sans conduire à un système applicable dans l'industrie. Ces dépôts d'alliages zinc-nickel laissent aussi à désirer dans le domaine de la ductilité du fait qu'ils tendent à être cassants.

Des alliages zinc-cobalt contenant environ 0,1 à environ 1,5% de cobalt déposés partir d'un bain au sulfate contenant de l'acétate à pH 4,2 à 50°C sous 30 ampères par dm^2 sur de la tôle d'acier ont été décrits par Adaniya dans J. Electrochem. Soc., Volume

128, n° 10, pages 2081-2085 (octobre 1981). La chromatisation ou la passivation de ces dépôts n'est pas mentionnée.

La Demanderesse a essayé d'utiliser des bains de ce genre qui sont de même inopérants pour des objets comportant des creux et dont la forme induit d'importantes variations de densité de courant d'un point à l'autre de la surface qui doit être revêtue.

Des analyses spectroscopiques exécutées par Leidheiser et al. sur des dépôts électrolytiques de zinc-cobalt sont mentionnées dans J. Electrochem. Soc., Volume 128, n° 7, pages 1456-1459 (juillet, 1981). Leidheiser utilise aussi un bain au sulfate contenant du cobalt dopé au 57 Co et de très faibles quantités de chrome et contenant aussi des ions acétate.

Leidheiser mentionne des dépôts contenant 0,68 à 0,90% de cobalt, 0,12 à 0,24% de cobalt, 0,08 à 0,12% de cobalt et 0,03 à 0,1% de cobalt, de même que 0,008 à 0,014%, environ 0,5%, environ 0,75% et environ 2%. Aucun de ces dépôts n'est décrit comme étant chromaté ou passivé.

La Demanderesse a découvert à présent que des dépôts de zinc-cobalt sur des objets distincts qui ne sont pas des substrats en tôle continue, peuvent être formés au moyen du nouveau bain d'électrodéposition acide au chlorure contenant du zinc et du cobalt et que les dépôts peuvent être semi-brillants à brillants dans un grand intervalle de densité de courant.

La Demanderesse a découvert qu'à des teneurs en cobalt de plus d'environ 0,10%, en particulier de plus de 0,21% et spécialement de plus de 0,25% de cobalt, jusqu'à 0,8%, en particulier jusqu'à 0,7%, plus spécialement jusqu'à 0,67% et spécifiquement jusqu'à 0,65% de cobalt, une résistance bien meilleure à la corrosion avant passivation est obtenue et, qu'en

outre, dans cet intervalle des teneurs en cobalt, en particulier dans l'intervalle de 0,1 à 0,4% et spécialement de 0,15 à 0,35% de cobalt, la passivation peut être réalisée, par exemple, par passivation au dichromate de la manière habituelle, ce qui conduit à une meilleure résistance d'ensemble à la corrosion.

L'invention concerne donc un objet présentant une surface non plane, laquelle surface porte un dépôt électrolytique continu, adhérent, semi-brillant ou brillant d'un alliage zinc-cobalt qui contient jusqu'à environ 5% en poids de cobalt, habituellement moins d'environ 1% de cobalt, généralement 0,1 à 0,8% de cobalt, de préférence 0,1 à moins de 0,7% de cobalt, plus avantageusement 0,15 à 0,65% de cobalt et spécialement 0,21 à 0,35% de cobalt, mais en particulier 0,22 à 0,30% de cobalt, le dépôt ayant de préférence une épaisseur d'au moins 1 μm , par exemple d'au moins 2 μm et spécialement de 2 à 20 μm et plus avantageusement de 3 à 15 μm , par exemple de 5 à 10 μm .

On qualifie de plane une surface qui est plate et exempte de trous, découpes, creux et ondulations. Par surface non plane, il y a lieu d'entendre toute surface qui n'est pas plane telle que défini ci-dessus.

La teneur en cobalt d'un dépôt de zinc-cobalt peut être déterminée aisément par dissolution du dépôt dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis par mesure de la teneur en cobalt de la manière habituelle par spectrophotométrie d'émission atomique sous induction couplée par plasma (dite ci-après analyse I.C.P.).

De tels dépôts conformes à l'invention offrent l'avantage de pouvoir être aussi passivés, par exemple dans les solutions habituelles de passivation par immersion dans le dichromate. Suivant une autre forme de réalisation satisfaisante, l'invention concerne un objet comprenant un substrat présentant une surface

extérieure conductrice non plane portant un dépôt électrolytique de zinc-cobalt brillant contenant du cobalt en une quantité propre à améliorer la résistance à la corrosion par pulvérisation de sel suivant la norme ASTM 117 et un mince voile de zinc d'une épaisseur suffisante pour permettre sa conversion en une couche passivante au zinc adhérente et sensiblement continue.

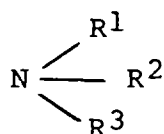
La Demanderesse a découvert qu'il est possible d'obtenir des résultats particulièrement bons dans le domaine de la résistance d'ensemble à la corrosion lorsque la teneur en cobalt est de 0,1 à 0,4% en poids et spécialement de 0,15 à 0,35% en poids.

Suivant une forme préférée, l'invention concerne aussi un objet dont la surface porte un dépôt électrolytique continu et adhérent d'alliage zinc-cobalt passivé contenant 0,1 à 0,4% en poids et de préférence 0,15 à 0,35% de cobalt, le dépôt ayant de préférence une épaisseur d'au moins 1 μ m, par exemple d'au moins 2 μ m et spécialement de 2 à 20 μ m, mais plus avantageusement de 3 à 15 μ m, par exemple de 5 à 10 μ m, la surface étant de préférence aussi semi-brillante à brillante.

L'objet que concerne cet aspect de l'invention peut être une pièce présentant une surface non plane ou bien l'objet peut être plan.

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet un bain d'électrodéposition permettant de former un dépôt électrolytique de zinc-cobalt brillant contenant avantageusement 0,1 à 0,8% et, en particulier, 0,15 à 0,65% de cobalt qui comprend, comme constituant A, une source d'ions zinc; comme constituant B, une source d'ions cobalt; comme constituant C, une source d'ions chlorure (qui peut être la même que la source A ou B ou différente); comme constituant D, de l'acide

borique; comme constituant E, de l'acide benzoïque, de l'acide salicylique ou de l'acide nicotinique ou un de leurs sels de métaux alcalins ou d'ammonium compatibles avec le bain; comme constituant F de la benzylidène acétone; comme constituant G, de la N-allylthiourée ou un composé de formule :



où

R¹ représente un radical alcoyle de 1 à Y atomes de carbone, ou un radical alcoyle de 1 à Y atomes de carbone dont au moins un est substitué par un radical hydroxyle, et

R² et/ou R³ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à Y atomes de carbone ou un radical alcoyle de 1 à Y atomes de carbone dont au moins un est substitué par un radical hydroxyle ou un radical amino, et R² et R³ peuvent être identiques ou différents et peuvent être identiques à R¹ ou différents de R¹, Y représentant un nombre entier de 2 à 6 et de préférence 2, 3 ou 4, et de préférence au moins l'un d'entre R¹, R² et R³ étant un radical alcoyle substitué par un radical hydroxyle,

et comme constituant H, un alcool acétylénique à longue chaîne éthoxylé ou une alcoylamine éthoxylée ou un polyéthylèneglycol, de préférence ayant un effet d'affiniage du grain, le bain contenant au moins un, de préférence au moins 2, spécialement au moins 3 et le plus avantageusement l'ensemble des constituants E, F, G et H, par exemple G et H, ou G et F, ou G et E, ou G, H et F, ou G, H et E, ou F et H, ou E et F et H, le bain ayant un pH de 3 à 6, par exemple de 4 à 5.

En termes généraux, le constituant H peut comprendre un polyéther d'un poids moléculaire d'environ 100 jusqu'à environ 1.000.000; un polyalcoylène-glycol, tel qu'un polyéthylèneglycol ou un polypropylèneglycol; un polyglycidol; un phénol éthoxylé; un naphтол éthoxylé; un glycol acétylénique éthoxylé; un glycol oléfinique éthoxylé; une alcoylamine éthoxylée ou un mélange de tels composés.

Le constituant G peut être la triéthanolamine auquel cas $R^1=R^2=R^3=-CH_2CH_2OH$ ou la N-allylthiourée.

Le constituant G peut être omis pour le dépôt sous basse densité de courant, comme le dépôt au tonneau, mais est hautement désirable pour le dépôt sous plus haute densité de courant, par exemple le dépôt sur râtelier.

Le constituant A est de préférence apporté par du chlorure de zinc, par exemple en une concentration de 40 à 120 g par litre, par exemple de 60 à 100 et spécialement de 70 à 90 g par litre (à savoir 33 à 43 g par litre d'ions zinc).

Le constituant B est de préférence apporté par du sulfate de cobalt ou du chlorure de cobalt, par exemple, pour le sulfate, en une concentration de 20 à 60 g par litre, par exemple 30 à 50 et spécialement 35 à 45 g par litre (à savoir 7 à 10 g par litre d'ions cobalt).

Le constituant C est de préférence apporté par un chlorure de métal alcalin ou d'ammonium, par exemple le chlorure de sodium en une concentration de 85 à 245 g par litre ou 100 à 200 g par litre et spécialement 150 à 180 g par litre, à savoir 90 à 100 g par litre d'ions chlorure, ou bien au cas préféré où le constituant A est le chlorure de zinc, en concentration de 125 à 165 g par litre d'ions chlorure (sur base de 90 à 70 g par litre de $ZnCl_2$ et 150 à 180 g par litre

de NaCl).

Le chlorure de potassium peut être utilisé en remplacement du chlorure de sodium et offre l'avantage d'élever le point de trouble des agents mouillants anioniques et non ioniques.

Le constituant D, qui est l'acide borique, est éventuellement mais de préférence présent en une concentration de 15 à 45 g par litre, par exemple 20 à 40 et spécialement 25 à 35 g par litre.

Le constituant E peut être le salicylate de sodium, le nicotinate de sodium ou le benzoate de sodium et est de préférence présent en une concentration de 2 à 12 g par litre, par exemple de 3 à 10 et spécialement de 4 à 6 g par litre.

Le constituant F, qui est la benzyldène acétone, est de préférence présent en une concentration de 0,05 à 0,5 g par litre, par exemple de 0,07 à 0,2 g par litre.

Le constituant G peut être la triéthanolamine qui peut être prise en quantité de 0,5 à 5 ml par litre, par exemple de 0,7 à 3 ml par litre, mais est de préférence la N-allylthiourée qui peut être prise en quantité de 0,01 à 1 g par litre, par exemple de 0,05 à 0,5 g par litre.

Le constituant H peut être un alcool acétylénique à longue chaîne éthoxylé, qui est de préférence un composé à chaîne carbonée en C₆ à C₁₅, par exemple en C₈ à C₁₂ et spécialement en C₁₀ qui peut être substitué par un ou plusieurs, par exemple 2 à 6, et spécialement 4 chaînes latérales comptant, par exemple jusqu'à 4 atomes de carbone, spécialement des radicaux méthyle, et de préférence le produit de réaction de 20 à 40, par exemple de 25 à 45 et spécialement 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool acétylénique et, en particulier, il est de préférence apporté par le

tétraméthyldécynediol éthoxylé OE 30:1 qui peut être utilisé en une concentration de 1 à 10 g par litre, par exemple de 2 à 8 et spécialement d'environ 4 à 6 g par litre, ou bien il peut être une alcoylamine à longue chaîne éthoxylée dont le radical alcoyle est de préférence une chaîne carbonée en C_{10} à C_{30} , par exemple en C_{16} à C_{20} et spécialement en C_{18} et de préférence le produit de réaction de 10 à 100, par exemple de 40 à 60 et spécialement de 50 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcoylamine et est en particulier de préférence une (C_{18} alcoyl)amine éthoxylée - OE 50:1 qui peut être utilisée en une concentration de 0,1 à 10 g par litre, par exemple de 0,5 à 5 g par litre et spécialement 1 g par litre; ou bien il peut être un polyéthylèneglycol d'un poids moléculaire de 1000 à 6000, spécialement de 1250 à 4500 et avantageusement d'environ 1500 à 4000, qui peut être pris en quantité de 0,1 à 10 g par litre, par exemple 1 à 5 g par litre et spécialement 4 g par litre.

Dans une forme de réalisation préférée, l'invention a pour objet un bain d'électrodéposition pour former un dépôt électrolytique de zinc-cobalt brillant contenant de préférence 0,1 à 1,0% de cobalt, qui comprend comme constituant A ou source d'ions zinc, du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) en une concentration de 40 à 120 g par litre, par exemple de 60 à 100 et spécialement de 70 à 90 g par litre; comme constituant B ou source d'ions cobalt, du sulfate de cobalt ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) en une concentration de 20 à 60 g par litre, par exemple de 30 à 50 et spécialement de 35 à 45 g par litre; comme constituant C ou source d'ions chlorure, du chlorure de sodium en une concentration de 85 à 245 g par litre, par exemple de 100 à 200 g par litre et spécialement de 150 à 180 g par litre; comme constituant D, de l'acide borique en une concentration de 15

à 45 g par litre, par exemple de 20 à 40 et spécialement de 25 à 35 g par litre; comme constituant E, du benzoate de sodium en une concentration de 2 à 12 g par litre, par exemple de 3 à 10 et spécialement de 4 à 6 g par litre; comme constituant F, de la benzylidène acétone en une concentration de 0,05 à 0,5 g par litre, par exemple de 0,07 à 0,2 g par litre; comme constituant G, de la triéthanolamine en quantité de 0,5 à 5 ml par litre, par exemple de 0,7 à 3 ml par litre; comme constituant H, du tétraméthyldécynediol éthoxylé - OE 25-35:1, en une quantité de 1 à 10 g par litre et spécialement de 4 à 6 g par litre, le bain ayant un pH de 3 à 6, par exemple de 4 à 5.

Suivant une autre forme préférée, l'invention a pour objet un bain d'électrodéposition pour former un dépôt électrolytique de zinc-cobalt brillant contenant de préférence plus de 0,21% de cobalt, qui comprend comme constituant A ou source d'ions zinc, du chlorure de zinc (ZnCl_2) en une concentration de 40 à 120 g par litre, par exemple de 60 à 100 et spécialement de 70 à 90 g par litre; comme constituant B ou source d'ions cobalt, du chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en une concentration de 20 à 60 g par litre, par exemple de 25 à 45 et spécialement de 30 à 40 g par litre; comme constituant C ou source d'ions chlorure, du chlorure de potassium en une concentration de 85 à 245 g par litre ou de 100 à 200 g par litre et spécialement de 150 à 180 g par litre; comme constituant D de l'acide borique en une concentration de 15 à 45 g par litre, par exemple de 20 à 40 et spécialement de 25 à 35 g par litre; comme constituant E, du benzoate de sodium en une concentration de 1 à 12 g par litre, par exemple de 2 à 8 g par litre et spécialement de 2 à 4 g par litre; comme constituant F, de la benzylidène acétone en une concentration de 0,05 à 0,5 g par litre, par exemple de

0,07 à 0,2 g par litre; comme constituant G facultatif, de la N-allylthiourée en une quantité de 0,1 à 1 g par litre, par exemple de 0,05 à 0,5 g par litre; comme constituant H, du tétraméthyldécynediol éthoxylé - EO 25-35:1, en une quantité de 1 à 10 g par litre et spécialement de 4 à 6 g par litre ou une (C₁₆-20 alcoyl)amine éthoxylée - OE 40-60:1 en une quantité de 0,1 à 10 g par litre, par exemple 0,5 à 5 g par litre ou un polyéthylèneglycol d'un poids moléculaire de 2500 à 4500 en une quantité de 0,1 à 10 g par litre, par exemple de 1 à 5 g par litre, ou un mélange de tels composés, le bain ayant un pH de 3 à 6, par exemple de 4 à 5.

Le bain d'électrodéposition conforme à cet aspect de l'invention est de préférence utilisé à un pH de 4 à 5, à une température de 15 à 30°C et sous une densité de courant de 1 à 5 ampères par dm². Il est de préférence utilisé sous agitation mécanique. Le substrat à revêtir est utilisé comme pièce à traiter et les anodes sont en zinc pur.

Une couche passivante au zinc peut être formée par passivation au chromate ou dichromate, par exemple dans un bain de passivation par immersion.

Le substrat ou pièce ou à revêtir peut être utilisé ensuite sans autre traitement (sauf le lavage et le séchage) en raison de l'excellent aspect brillant ou semi-brillant, ou bien il peut recevoir un revêtement organique, par exemple de vernis, de cire ou de peinture.

Comme indiqué ci-dessus, le dépôt électrolytique de zinc-cobalt est de préférence muni d'une couche passivante adhérente, par exemple suivant une technique de passivation classique. La passivation préférée est la passivation au dichromate qui assure une très bonne résistance à la corrosion. D'autres

techniques de passivation entrent toutefois aussi dans le cadre de l'invention.

L'invention concerne également un procédé en plusieurs stades suivant lequel le dépôt électrolytique de zinc-cobalt est recouvert d'un voile de zinc sensiblement pur électrodéposé, après quoi ce voile de zinc est converti en couche passivante au zinc.

Le voile de zinc est de préférence formé de zinc sensiblement pur, par exemple à 99,90% ou 99,95% ou davantage, et est de préférence sensiblement exempt de cobalt et contient certainement moins de cobalt que la couche de zinc-cobalt, par exemple moins de 10%, de préférence moins de 5% et plus avantageusement moins de 1% de cette quantité. Le voile de zinc est d'une épaisseur de nature à laisser apparent l'aspect brillant de la couche de zinc-cobalt, de manière que l'aspect du produit reste brillant, bien qu'il ne soit pas aussi brillant que la couche de zinc-cobalt avant le dépôt du voile de zinc. Normalement, le voile de zinc a une épaisseur inférieure à 1 μm , par exemple inférieure à 0,7 μm et même inférieure à 0,5 μm . L'épaisseur est limitée en valeur inférieure par la fonction requise, mais doit être suffisante pour procurer par passivation une couche passivante au zinc qui adhère. La passivation préférée est la passivation au dichromate, spécialement la passivation au dichromate par immersion, parce qu'elle confère une très bonne résistance à la corrosion. Toutefois, d'autres techniques de passivation entrent également dans le cadre de l'invention.

La passivation dissout la majeure partie du voile de zinc pur en formant une couche passivante au zinc en remplacement. L'épaisseur de la couche passivante peut être supérieure à l'épaisseur du voile de zinc initial.

Le voile de zinc peut être formé par un bref contact électrolytique, par exemple de 5 à 40, comme 20 à 30 secondes, dans un bain d'électrodéposition de zinc pur, par exemple contenant 40 à 120 g par litre, par exemple 60 à 100 et spécialement 70 à 90 g par litre de chlorure de zinc, 85 à 245 g par litre, par exemple 100 à 200 g par litre et spécialement 150 à 180 g par litre de chlorure de sodium et 15 à 45, par exemple 20 à 40 et spécialement 25 à 35 g par litre d'acide borique, dans les mêmes conditions de dépôt que celles choisies pour le bain d'électrodéposition du zinc-cobalt.

Le voile de zinc est ensuite converti en une couche passivante au zinc, de préférence par passivation chromate ou dichromate, par exemple dans un bain de passivation par immersion à 22°C pendant une durée suffisante pour dissoudre tout le voile de zinc, par exemple 20 à 30 secondes.

Le substrat ou la pièce ainsi revêtu peut être ensuite utilisé sans autre traitement (sauf le lavage et le séchage) en raison de son excellent aspect brillant, ou peut recevoir un revêtement organique, par exemple de vernis, de cire ou de peinture.

L'invention offre donc la possibilité de former des dépôts protecteurs mixtes sur des substrats non plans, par exemple accusant des différences sensibles de densité de courant entre les régions à haute et à basse densité de courant, par exemple de 0,1 à 8 ou 9 ampères par dm^2 .

L'invention est davantage illustrée par la description non limitative donnée ci-après de certaines de ses formes de réalisation. Aux fins de l'invention et sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont en poids.

EXEMPLE 1.-Préparation d'un dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

On prépare un bain de la constitution suivante :

Constituant A

Chlorure de zinc (ZnCl_2)	80 g/l
	40 g/l zinc

Constituant B

Sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	38,4 g/l
	8 g/l cobalt

Constituant C

Chlorure de sodium	165 g/l
	100 g/l ion
	chlorure
Ion chlorure au total	142 g/l

Constituant D

Acide borique	30 g/l
---------------	--------

Constituant E

Benzoate de sodium	4,75 g/l
--------------------	----------

Constituant F

Benzylidène acétone	
($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHC} = \text{OCH}_3$)	0,1 g/l

Constituant G

Triéthanolamine	1 ml/l
-----------------	--------

Constituant H

2,3,7,9-Tétraméthyl-5-décyne-4,7-	
diol éthoxylé - OE 30:1	4,8 g/l
pH	4,5

On nettoie une tôle plane d'acier doux et on l'active de manière classique suivant les techniques habituelles pour le dépôt du zinc sur l'acier, après quoi on y forme un revêtement de 10 μm par immersion dans le bain ci-dessus à 23°C pendant 10 minutes sous une densité de courant de 2 ampères par dm^2 sous agitation mécanique. Le dépôt brillant contient 0,6 à

0,8% de cobalt et a une excellente résistance à la corrosion lors de l'épreuve par pulvérisation de sel neutre ASTM 117.

EXEMPLE 2.-

Préparation d'un dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

On prépare un bain de la constitution suivante :

Constituant A

Chlorure de zinc (ZnCl_2)	80 g/l
--------------------------------------	--------

Constituant B

Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	32,5 g/l
--	----------

Constituant C

Chlorure de potassium	165 g/l
	78,6 g/l ion
	chlorure
Ion chlorure au total	128 g/l

Constituant D

Acique borique	30 g/l
----------------	--------

Constituant E

Benzoate de sodium	3,0 g/l
--------------------	---------

Constituant F

Benzylidène acétone	
($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHC} = \text{OCH}_3$)	0,1 g/l

Constituant G

N-Allylthiourée	0,1 g/l
-----------------	---------

Constituant H

2,3,7,9-Tétraméthyl-5-décyne-	
4,7-diol éthoxylé - OE 30:1	1,0 g/l
(C_{18} alcoyl)amine éthoxylée -	
OE 50:1	1 g/l
Polyéthylèneglycol P.M. 4000	4 g/l
pH	4,5

On nettoie une tôle plane d'acier doux et l'active de manière classique suivant les techniques habituelles pour le dépôt du zinc sur l'acier, après

quoi on y forme un revêtement de 10 μ m par immersion dans le bain ci-dessus à 23°C pendant 10 minutes sous une densité de courant de 2 ampères par dm^2 sous agitation mécanique. Le dépôt brillant contient 0,2 à 0,4% de cobalt et a une excellente résistance à la corrosion lors de l'épreuve par pulvérisation de sel neutre ASTM 117.

EXEMPLE 3.-

Préparation d'un dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

On prépare un bain de la constitution suivante :

Constituant A

Chlorure de zinc (ZnCl_2)	80 g/l
--------------------------------------	--------

Constituant B

Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	32,5 g/l
--	----------

Constituant C

Chlorure de potassium	165 g/l
	78,6 g/l ion
	chlorure

Ion chlorure au total	128 g/l
-----------------------	---------

Constituant D

Acique borique	30 g/l
----------------	--------

Constituant E

Benzoate de sodium	3,0 g/l
--------------------	---------

Constituant F

Benzylidène acétone	
($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHC} = \text{OCH}_3$)	0,1 g/l

Constituant G

néant

Constituant H

2,3,7,9-Tétraméthyl-5-décyne-	
4,7-diol éthoxylé - OE 30:1	1,0 g/l
(C_{18} alcoyl)amine éthoxylée -	
OE 50:1	1 g/l
Polyéthylèneglycol P.M. 4000	4 g/l
pH	4,5

Ce bain se révèle satisfaisant pour le dépôt électrolytique sous basse densité de courant, par exemple au tonneau, le constituant G n'étant nécessaire que pour le travail sous haute densité de courant. On forme un dépôt électrolytique sur des vis d'acier en travaillant au tonneau à l'aide du bain ci-dessus à 27-29°C pendant 15 à 20 minutes sous une densité de courant moyenne de 0,5 à 1,0 ampère par dm^2 , avec une vitesse de rotation du tonneau d'environ 6 tours par minute. Le dépôt d'environ 10 μm est brillant, contient 0,2 à 0,4% de cobalt et a une excellente résistance à la corrosion lors de l'épreuve par pulvérisation de sel neutre ASTM 117.

EXEMPLE 4.-

Formation d'une couche passivante.

On utilise un bain de passivation jaune au dichromate de type classique qui contient, par litre, 4 g d'acide chromique, 1 g de sulfate de sodium, 3-4 ml d'acide nitrique concentré et a un pH de 1,4 à 1,8. On l'utilise à 25°C avec une durée d'immersion de 20 à 30 secondes.

On rince le produit de l'exemple 1 à l'eau froide et on l'immerge dans le bain de passivation à 22°C pendant 35 secondes pour former une couche passivante.

Le dépôt électrolytique passivé, après rinçage à l'eau froide, puis à l'eau chaude et ensuite séchage, a encore un bel aspect brillant.

EXEMPLE 5.-

On forme un dépôt électrolytique de zinc pur sur la même éprouvette que dans l'exemple 1 en utilisant un bain classique de la constitution suivante :

Sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	500 g/l
Sulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	50 g/l
Acétate de sodium	12 g/l
pH	4,0

sous une densité de courant de 15 ampères par dm^2 , à 50°C avec une durée de dépôt de 120 secondes.

EXEMPLE 6.-

On rince le produit de l'exemple 5 à l'eau froide, puis on le passive comme dans l'exemple 4 pendant 20 secondes.

On soumet les produits des exemples 1, 4, 5 et 6 à l'épreuve de pulvérisation de sel neutre ASTM 117, dont les résultats sont rassemblés au tableau I ci-après.

D'autres tampons peuvent remplacer l'acide borique comme constituant D, mais l'acide borique est préféré. Le constituant D est préféré mais n'est pas toujours nécessaire.

T A B L E A U I

Exemple	Poids du dépôt électrolytique g/dm ²	Composition du dépôt Co %	Passivation	Début de la rouille blanche (1)	100% de rouille blanche (1)	Début de la rouille rouge (1)	30% de rouille rouge (1)
1	0,67	0,6	-	24	24	240	406
4	0,67	0,6	dichromate 35 secondes	240	400	576	> 648
5	0,64	zéro	-	24	24	72	120
6	0,64	zéro	dichromate 20 secondes	160	384	480	648

Notes

(1) Nombre d'heures d'exposition à la pulvérisation de sel neutre suivant ASTM 117.

(2) La rouille blanche est formée par des carbonates de zinc.

(3) La rouille rouge traduit la corrosion de l'acier sous-jacent.

EXEMPLES 7 à 23.-

On forme sur tôles d'acier pour cellule de Hull (surface couverte 1 dm^2) des dépôts dans une cuve rectangulaire de 30 litres, en utilisant des anodes de zinc masquées par des diaphragmes, en filtrant le bain et en entretenant une densité de courant de 2 ampères par dm^2 , sous agitation par admission d'air au fond de la cuve.

On modifie la teneur en cobalt du bain dans l'intervalle ci-après, la valeur particulière à chaque exemple étant donnée au tableau II.

Composition du bain

Constituant A

ZnCl_2	78,0 g/l
-----------------	----------

Constituant B

CoCl_2	3,25-32,5 g/l (0,8 à 8,0 g/l de Co)
-----------------	---

Constituant C

Chlorure de potassium	165 g/l
-----------------------	---------

Constituant D

Acide borique	30 g/l
---------------	--------

Constituant E

Benzoate de sodium	4 g/l
--------------------	-------

Constituant F

Benzylidène acétone	0,05 g/l
---------------------	----------

Alcoylnaphtalènesulfonate	0,2 g/l
---------------------------	---------

Ether monoéthylique de diéthylène- glycol	0,2 g/l
--	---------

Constituant H

2,3,7,9-Tétraméthyl-5-décyne-4,7- diol éthoxylé - OE 30:1	1,2 g/l
--	---------

(C_{18} alcoyl)amine éthoxylée - OE 50:1	1,2 g/l
---	---------

Polyéthylèneglycol P.M. 4000	3,6 g/l
------------------------------	---------

Le tableau II indique la teneur en cobalt (B) en g par litre, le pH et la température du bain, l'état d'agitation et la teneur en cobalt du dépôt (dans les régions indiquées à la Fig. 1 comme précisé ci-après) de même que l'épaisseur du dépôt au même endroit, en μm .

TABLEAU II

Ex.	B	pH	Temp. °C	Agita- tion l/min air	Co %		Epaisseur du dépôt	
					bdc	hdc	bdc	hdc
7	0,8	4,70	30	2	0,01	0,01	5,58	10,67
8	4,0	4,70	30	2	0,04	0,04	5,78	10,14
9	6,6	4,45- 4,70	30	2	0,06	0,07	5,71	10,34
10	8,0	4,70	30	2	0,09	0,11	5,83	10,39
11	8,0	4,75	30	2	0,11	0,12	5,79	10,14
12	8,0	4,70	30	2	0,09	0,11	5,93	9,83
13	8,0	5,20	30	2	0,10	0,11	6,42	10,04
14	8,0	4,75	30	(1)	0,16	0,16	5,72	9,73
15	8,0	5,20	37	1,5	0,13	0,13	5,58	9,62
16	8,0	4,75	37	2	0,16	0,17	5,51	10,22
17	8,0	5,20	30	néant	0,17	0,17	4,71	8,46
18	8,0	4,75	30	néant	0,18	0,25		
19	8,0	5,20	45	1,5	0,28	0,30	5,20	9,95
20	8,0	4,75	45	2	0,23	0,25	5,38	10,61
21	8,0	4,75	37	néant	0,24	0,39	6,36	11,00
22	8,0	5,20	45	néant	0,40	0,51	6,09	9,54
23	8,0	4,75	45	néant	0,30	0,37	5,73	9,47

(1) Cathode en forme de tige.

La Fig. 1 est une vue en plan des éprouvettes

pour cellule de Hull utilisées dans les exemples 7 à 23 (de même que 24 et 25).

On détermine la teneur en cobalt en découpant les régions des éprouvettes marquées bdc et hdc, chacune de 1 cmx2 cm, et en dissolvant les morceaux dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis en dosant le cobalt et le zinc par I.C.P.

EXEMPLES 24 et 25.-

On répète les opérations des exemples 7 à 23 à l'aide d'un bain de la constitution suivante pour l'exemple 24 :

Constituant A	ZnCl ₂	80 g/l
Constituant B	CoCl ₂	32,5 g/l
Constituant C	NaCl	165 g/l
Constituant D	Acide borique	30 g/l
Constituant E	Benzoate de sodium	5 g/l
Constituant F	Benzylidène acétone	0,05 g/l
	Alcoylnaphtalènesulfonate	0,2 g/l
	Ether monoéthylique de diéthylèneglycol	0,2 g/l
Constituant H	2,3,7,9-Tétraméthyl-5-décyne-4,7-diol éthoxylé - OE 30:1	0,48 g/l

Dans l'exemple 25, le bain est le même que dans l'exemple 24, mais est additionné de 1 ml par litre de triéthanolamine (constituant G).

Le tableau III rassemble les mêmes données que celles du tableau II pour les exemples 7 à 23.

TABLEAU III

Ex.	B	pH	Temp. °C	Agita- tion l/min air	Co %		Epaisseur du dépôt	
					bdc	hdc	bdc	hdc
23	8,0	4,80	28	(1)	0,46	0,60	6,57	9,54
24	8,0	4,75	28	(1)	0,52	0,78	6,41	9,72

(1) Agitateur mécanique.

On soumet les produits des exemples 7 à 25 ensuite à une épreuve de corrosion par pulvérisation de sel neutre à 5%, suivant ASTM B117. Les résultats sont rassemblés au tableau IV ci-après, en % de rouille rouge pour différentes durées d'exposition. Le tableau IV permet également de comparer les résultats que donne un étalon portant un dépôt de zinc à 100% (exemple 26) dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur (8 /um).

TABLEAU IV

Ex.	Co %	Exposition en heures							
		48	72	96	120	144	168	192	216
26	néant	début de R.R.	30	60	80	90	90	-	-
7	0,01-0,01	-	30	30	50	60	60	-	-
8	0,04-0,04	-	10	15	20	30	50	-	-
9	0,06-0,07	-	10	10	20	30	40	-	-
10	0,09-0,11	-	5	5	20	20	30	-	-
14	0,16-0,16	-	3	3	3	5	15	30	40
16	0,16-0,17	-	1	1	1	5	5	20	25
18	0,18-0,25	-	1	1	1	5	10	25	30
20	0,23-0,25	-	1	1	1	5	5	5	10
21	0,24-0,30	-	1 ta- che	1	1	5	10	20	20
23	0,30-0,37	-	-	-	-	1 ta- che	1 ta- che	2	15
24	0,46-0,60	-	-	-	-	-	-	1	5
25	0,52-0,78	-	-	-	-	-	-	-	1 ta- che

EXEMPLES 27 à 39.

Les exemples 27 à 39 illustrent l'application du procédé pour le dépôt électrolytique au tonneau.

La charge du tonneau est formée de 150 billes d'acier de sorte que la surface moyenne soit de 10 dm². La succession des opérations de dépôt est la suivante : nettoyage électrolytique alcalin classique

rinçage à l'eau froide

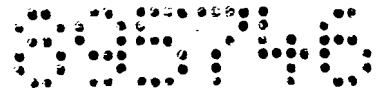
activation classique à l'acide

rinçage à l'eau froide

dépôt de zinc-cobalt avec le bain de l'exemple 3

rinçage à l'eau froide

prépassivation par immersion dans l'acide, 10 secondes



dans l'acide nitrique aqueux à 0,5-1% v/v

rinçage à l'eau froide

passivation classique au dichromate jaune au moyen du bain de l'exemple 4 à la température ambiante sans agitation, avec 40 secondes d'immersion et durée de 15 secondes

rinçage à l'eau froide

séchage.

Le volume du bain est de 30 litres, on filtre le bain, les anodes en zinc sont protégées par des diaphragmes, les conditions de dépôt comprennent une température de 30°C, un pH de 4,4 à 5,0, une vitesse normale de rotation du tonneau, par exemple de 10 à 30 tours par minute pour assurer l'agitation mécanique, une intensité de 5 à 10 ampères et une durée de dépôt de 20 à 40 minutes pour les exemples 27 à 34, de même qu'une température de 37°C, un pH de 4,4 à 5,10, la même vitesse du tonneau, une intensité de 5 à 10 ampères et une durée de dépôt de 20 à 40 minutes pour les exemples 35 à 37.

Le tableau V comprend les détails relatifs au pH, à l'intensité (en ampères), à la vitesse de rotation du tonneau (tours par minute), à la durée de dépôt (minutes) et à l'épaisseur moyenne du dépôt (/um), de même qu'au pourcentage pondéral de cobalt dans le dépôt, qui est la moyenne pour un certain nombre des billes, l'aspect du dépôt étant commenté dans la dernière colonne.

La teneur en cobalt est la moyenne obtenue par dissolution de la couche dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis dosage du cobalt par I.C.P.

T A B L E A U V

Exem- ple	pH	Intensité	Tonneau tpm	Durée de dépôt	Epaisseur	Co %	Aspect
27	4,75	10	10	20	4,0	0,23	Brillant, jaune quel- ques taches bleues.
28	5,00	10 (4.2V)(1)	10	20	4,7	0,29	(2) (6)
29	5,00	10	10	20	4,0	0,45	(3)
30	5,00	10	15	20	4,3	0,30	Brillant, jaune avec quelques petits points bleu foncé.
31	4,75	5	10	30	2,7	0,22	(2)
32	5,00	5 (2,2V)(4)	15	40	4,6	0,23	(2)
33	4,40	10	10	20	4,5	0,26	(2)
34	4,50	10	15	20	4,2	0,28	(3)
35	4,50	5	15	40	5,1	0,24	Semi-brillant uni- forme. Très mat dans les creux.
36(5)	5,10	5	15	40	4,5	0,34	Brillant uniforme. Foncé dans les creux.
37	4,40	10	15	20	4,9	0,43	(3)

000000

Notes du tableau V

- (1) Tension en volts mesurée à 10 ampères.
- (2) Brillant jaune, uniforme.
- (3) Brillant avec région bleu foncé.
- (4) Tension en volts mesurée à 5 ampères.
- (5) L'exemple 36 est le même que l'exemple 35, sauf le pH et une addition de 0,01 g par litre du benzyli-dène acétone.
- (6) Lors d'une répétition de l'exemple 26, on omet l'immersion préalable dans l'acide pour obtenir ainsi un dépôt brillant jaune, généralement uniforme et présentant des taches bleu-noir foncé dans la couche passivante jaune.

On peut déduire du tableau V que sous des densités de courant de 0,5 ampère par dm^2 à 30°C et à pH 4,4 - 5,0, on obtient des dépôts brillants reproductibles avec quelques défauts ternes dans les régions à basse densité de courant. Les teneurs en cobalt sont de 0,22 à 0,25% et la passivation ne suscite aucune difficulté.

On peut atteindre des teneurs en cobalt de plus de 0,3% (exemples 35 à 37) par augmentation de la température et de la densité de courant ou diminution de l'agitation. On obtient d'abord des taches bleu-noir dans la couche passivante jaune, puis de fortes taches bleu foncé aux teneurs en cobalt de plus de 0,4%.

On répète les exemples 32 et 37 ce qui conduit aux couches passivantes bleues au dichromate des exemples 38 et 39.

La résistance à la corrosion dans les exemples 38 et 39 est indiquée au tableau VI.

La couche passivante bleue accentue les défauts du dépôt électrolytique de zinc-cobalt, tandis que la couche passivante jaune dissimule les défauts et agit comme masque.

On exécute ensuite l'épreuve par pulvérisation de sel neutre, comme dans les exemples 7 à 25, les résultats étant rassemblés au tableau VI en termes qualitatifs, pour les produit portant la couche passivante bleue, et au tableau VII en termes quantitatifs, en pourcentage de surface portant de la rouille noire ou blanche après une durée d'exposition déterminée, pour les produits portant la couche passivante jaune de dichromate.

TABLEAU VI

Ex.	Co %	Couche passi- vante	Durée d'exposition en heures	
			72	120
38	0,23	bleue	forte rouille blanche	20% de rouille rouge
39	0,43	bleue	forte rouille noire et blanche	50% de rouille rouge
38	-	bleue	forte rouille blanche et début de rouille rouge	100% de rouille rouge

TABLEAU VII

Ex.	Co %	Couche passi- vante	Durée d'exposition en heures			
			72(1)	120(2)	168(2)	240(2)
30	0,30	jaune	2	3	5	40
32	0,23	"	1	1	3	25
34	0,28	"	3	5	7,5	50 + RR(3)
35	0,24	"	1	1	5	40
36	0,34	3	5	40	50	100 + RR(3)
37	0,43	"	4	7,5	10	60 + RR(3)

Notes du tableau VII

- (1) Après 72 heures de pulvérisation de sel neutre, toutes les éprouvettes commencent à porter des produits de corrosion noirs et blancs. La colonne comprend les cotes attribuées à savoir 1 pour la corrosion la plus faible et 5 pour la plus forte.
- (2) Pourcentage de la surface de l'éprouvette que recouvre la corrosion noire ou blanche.
- (3) Indique que la rouille rouge a commencé au moment où la durée atteint 240 heures.

EXEMPLE 40.-Préparation d'un dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

On prépare un bain de la constitution suivante :

Constituant A

Chlorure de zinc (ZnCl_2) 78 g/l

Constituant B

Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 33 g/l

Constituant C

Chlorure de sodium 170 g/l
103,2 g/l ion
chlorure
Ion chlorure au total 153,7 g/l

Constituant D

Acique borique 30 g/l

Constituant E

Benzoate de sodium 4,0 g/l

Constituant F

Benzylidène acétone 25 mg/l

Constituant G

néant

Constituant H

2,3,7,9-Tétraméthyl-5-décyne-
4,7-diol éthoxylé - OE 30:1 2,0 g/l
Polyéthylèneglycol P.M. 1500 5 g/l
pH 5,0

On nettoie une tôle plane d'acier doux et on l'active de la manière classique pour le dépôt du zinc sur l'acier, après quoi on y forme un revêtement de 10 μm dans le bain ci-dessus à 50°C pendant 10 minutes sous une densité de courant de 2 ampères par dm^2 sous agitation mécanique. Le dépôt brillant contient 1,5% de cobalt et a une excellente résistance à la corrosion lors de l'épreuve par pulvérisation de sel neutre ASTM 117. Des dépôts d'alliages contenant plus d'environ 1% en poids de cobalt peuvent être utilisés, mais ces dépôts plus fortement alliés sont peu intéressants du point de vue économique et sont parfois aussi moins sensibles à certains bains de passivation.

EXEMPLE 41.-

Préparation d'un dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

On prépare un bain de la constitution suivante :

Constituant A

Chlorure de zinc (ZnCl_2)	80 g/l
	38,3 g/l zinc

Constituant B

Sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	38,4 g/l
	8 g/l cobalt

Constituant C

Chlorure de sodium (NaCl)	165 g/l
	100 g/l ion chlorure
Ion chlorure au total	142 g/l

Constituant D

Acique borique	30 g/l
----------------	--------

Constituant E

Benzoate de sodium	4,75 g/l
--------------------	----------

Constituant F

Benzylidène acétone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHC} = \text{OCH}_3$)	0,1 mg/l
--	----------

Constituant G

Triéthanolamine 1 g/l

Constituant H

2,3,7,9-Tétraméthyl-5-décyne-

4,7-diol éthoxylé EO 30:1 4,8 g/l

pH 4,5

On nettoie une tôle plane d'acier doux et on l'active de manière classique suivant les techniques habituelles pour le dépôt du zinc sur l'acier, après quoi on y forme un revêtement de 10 μ m par immersion dans le bain ci-dessus à 23°C pendant 10 minutes sous une densité de courant de 2 ampères par dm^2 sous agitation mécanique. Le dépôt brillant contient 0,6 à 0,8% de cobalt et a une excellente résistance à la corrosion lors de l'épreuve par pulvérisation de sel neutre ASTM 117.

EXEMPLE 42.-

Dépôt d'un voile de zinc.

On prépare un bain contenant, par litre, 80 g de chlorure de zinc (ZnCl_2), 165 g de chlorure de sodium et 30 g d'acide borique et ayant un pH de 4,5. On rince le produit de l'exemple 41 à l'eau froide, puis on l'immerge dans ce bain, en le mettant à la cathode, pendant 30 secondes, pour déposer un voile de zinc d'une épaisseur d'environ 0,1 à 0,5 μ m, dans les mêmes conditions de dépôt que dans l'exemple 41.

Le dépôt électrolytique conserve l'aspect brillant.

EXEMPLE 43.-

Passivation du voile de zinc.

On utilise un bain de passivation jaune au dichromate de type courant.

On rince le produit de l'exemple 42 à l'eau froide et on l'immerge dans le bain de passivation à 22°C pendant 20 à 30 secondes pour passiver le voile de

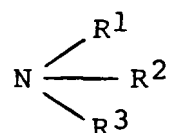
095748

zinc sans le dissoudre complètement.

Le dépôt électrolytique passivé, après rinçage à l'eau froide, puis à l'eau chaude et séchage, a encore un bel aspect brillant.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Bain aqueux acide pour l'électrodéposition du zinc-cobalt, caractérisé en ce qu'il comprend, comme constituant A, des ions zinc; comme constituant B, des ions cobalt; comme constituant C, des ions chlorure; comme constituant E, de l'acide benzoïque, de l'acide salicylique ou de l'acide nicotinique ou un de leurs sels de métaux alcalins ou d'ammonium compatibles avec le bain; comme constituant F de la benzylidène acétone; comme constituant G, un composé choisi entre de la N-allylthiourée et un composé de formule :



où

R^1 représente un radical alcoyle de 1 à Y atomes de carbone ou un radical alcoyle de 1 à Y atomes de carbone dont au moins un est substitué par un radical hydroxyle, et

R^2 et/ou R^3 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à Y atomes de carbone ou un radical alcoyle de 1 à Y atomes de carbone dont au moins un est substitué par un radical hydroxyle ou un radical amino et R^2 et R^3 peuvent être identiques ou différents et peuvent être identiques à R^1 ou différents de R^1 , Y représentant un nombre entier de 2 à 6; et comme constituant H, un alcool acétylénique à longue chaîne éthoxylé; une alcoylamine éthoxylée; un polyéther d'un poids moléculaire d'environ 100 jusqu'à environ 1.000.000; un polyalcoylèneglycol, un polyglycol; un phénol éthoxylé; un naphtol éthoxylé; un glycol oléfinique éthoxylé; un glycol acétylénique

éthoxylé; ou un mélange de tels composés, de préférence ayant un effet d'affinage du grain, le bain contenant les constituants A, B et C et au moins un des constituants E, F, G et H.

2.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, comme constituant D, un tampon.

3.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux des constituants E, F, G et H.

4.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins trois des constituants E, F, G et H.

5.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les constituants E, F, G et H.

6.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a un pH d'environ 3 à environ 6.

7.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant A est présent en une quantité d'environ 40 à environ 120 g par litre, à calculer en chlorure de zinc.

8.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant B est présent en une quantité d'environ 20 à environ 60 g par litre, à calculer en sulfate de cobalt ou chlorure de cobalt.

9.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant C est apporté par des chlorures de métaux alcalins et d'ammonium en une quantité d'environ 85 à environ 245 g par litre.

10.- Bain suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le constituant D est l'acide borique et ses sels solubles et compatibles dans le bain et est présent en une quantité d'environ 15 à environ 45 g par litre.

11.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant E est présent en une quantité d'environ 2 à environ 12 g par litre.

12.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant F est présent en une quantité d'environ 0,05 à environ 0,5 g.

13.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant G comprend de la N-allylthiourée et est présent en une quantité d'environ 0,01 à environ 1 g par litre.

14.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant G comprend de la triéthanolamine et est présent en une quantité d'environ 0,5 à environ 5 ml par litre.

15.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant H comprend l'alcool acétylénique à longue chaîne éthoxylé et est présent en une quantité d'environ 1 à environ 10 g par litre.

16.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant H comprend l'alcoylamine éthoxylée et est présent en une quantité d'environ 0,1 à environ 10 g par litre.

17.- Procédé pour produire un dépôt électrolytique semi-brillant à brillant de zinc-cobalt sur un substrat conducteur, caractérisé en ce qu'on immerge le substrat dans le bain suivant la revendication 1, on met le substrat au potentiel de la cathode et on fait passer un courant entre une anode et le substrat pendant une durée suffisante pour former sur celui-ci un dépôt électrolytique de zinc-cobalt de l'épaisseur désirée.

18.- Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'on ajuste le pH du bain dans l'intervalle d'environ 3 à environ 6.

19.- Procédé suivant la revendication 17,

caractérisé en ce qu'on ajuste la température du bain dans l'intervalle d'environ 15°C à environ 30°C.

20.- Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que le substrat conducteur est non plan.

21.- Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'on retire le substrat portant le dépôt électrolytique de zinc-cobalt hors du bain, puis on applique une couche passivante sur le dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

22.- Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'on retire le substrat portant le dépôt électrolytique de zinc-cobalt du bain, on immerge le substrat dans un second bain et on dépose électrolytiquement un voile de zinc sensiblement pur sur la surface du dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

23.- Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce qu'on règle l'épaisseur du voile de zinc électrodéposé à une valeur suffisante pour permettre la conversion du voile de zinc en une couche passivante au zinc adhérente et sensiblement continue.

24.- Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce qu'on retire le substrat portant sur ses surfaces le voile de zinc du second bain, puis on applique une couche passivante sur le voile de zinc.

25.- Produit manufacturé, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat présentant une surface conductrice non plane et, sur au moins une partie de ce substrat, un dépôt électrolytique adhérent semi-brillant à brillant d'un alliage zinc-cobalt contenant environ 0,1 à environ 1% en poids de cobalt, le reste étant sensiblement du zinc.

26.- Produit manufacturé suivant la revendication 25, caractérisé en ce que le dépôt électrolytique d'alliage zinc-cobalt a une épaisseur d'au moins

environ 1 μ m.

27.- Produit manufacturé suivant la revendication 25, caractérisé en ce qu'il porte une couche passivante adhérente sur la surface du dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

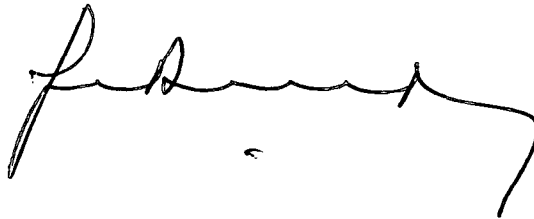
28.- Produit manufacturé suivant la revendication 25, caractérisé en ce qu'il porte un dépôt électrique adhérent de zinc sensiblement pur sur la surface du dépôt électrolytique de zinc-cobalt.

29.- Produit manufacturé suivant la revendication 28, caractérisé en ce qu'il porte une couche passivante adhérente sur la surface du dépôt électrolytique de zinc.

Bruxelles, le 28 janvier 1983.

P. Pon. de OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION.

OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'P. Pon.', written in a cursive style.

OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION

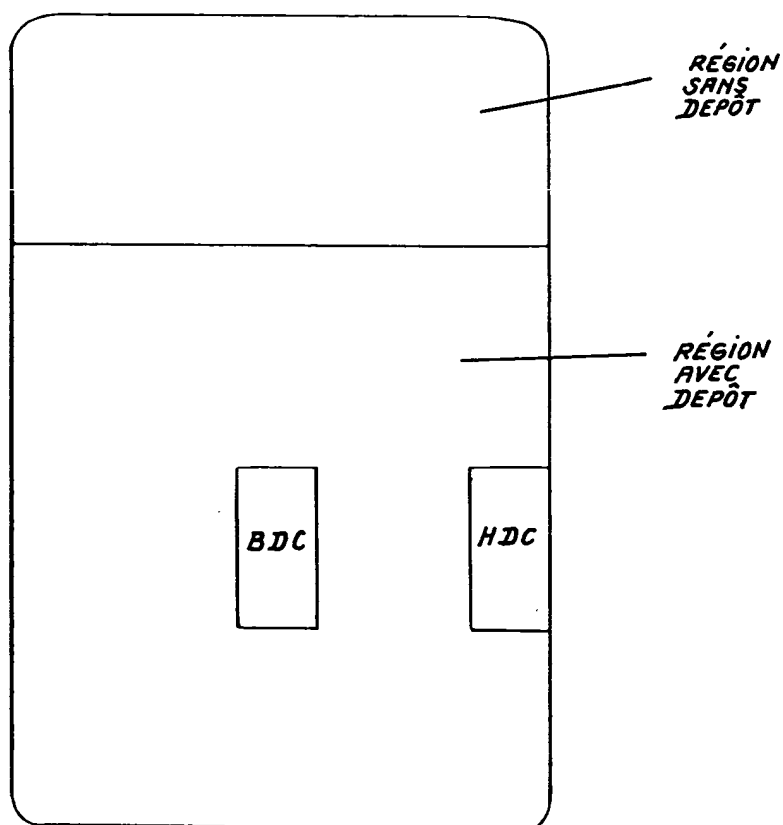


FIG. 1

Bruxelles, le 28 janvier 1983
P.Pon. de OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER