

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 478 680

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 03042**

(54) Procédé de production d'une feuille d'acier à revêtement d'étain extrêmement mince et produit obtenu.

(51) Classification internationale (Int. Cl.º). C 25 D 3/30; C 23 F 7/26; C 25 D 11/38.

(22) Date de dépôt..... 16 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 18 mars 1980, n° 33433/80.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 25-9-1981.

(71) Déposant : Société dite : TOYO KOHAN CO., LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Hitoshi Kuroda, Yasuhiko Nakagawa, Ichiro Onoda et Tsuneo Inui.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne un procédé de production d'une feuille d'acier portant un revêtement d'étain extrêmement mince et douée d'excellentes caractéristiques de soudabilité. L'invention concerne en particulier un 5 procédé de production d'une feuille d'acier portant une mince couche supérieure d'oxyde de chrome hydraté et une mince couche inférieure d'étain.

Le remplacement récent de dépôts électrolytiques d'étain de prix élevé par un acier sans étain (ASE) coûtant 10 moins cher, consistant en chrome métallique et en oxyde de chrome hydraté, de même qu'une réduction du poids de revêtement d'étain dans des étamages électrolytiques, s'est rapidement imposé dans le domaine des boîtes de conserve. Cela est dû au fait que l'étain utilisé pour la production de 15 revêtements par étamage coûte très cher, et que l'on s'inquiète de l'épuisement des ressources mondiales en étain.

Une boîte métallique ordinaire est formée de deux extrémités et d'un corps unique. Dans le cas d'acier ASE, le joint du corps de la boîte est généralement réalisé à l'aide 20 d'adhésifs en "Nylon", par les procédés "Toyo" et "Mira" de formation de joints.

Actuellement, un corps de boîte en acier ASE dont le joint est formé à l'aide d'un adhésif du type "Nylon" est utilisé non seulement pour la bière et les boissons gazeuses, 25 mais aussi pour des produits alimentaires tels que des jus de fruits (qui sont immédiatement conditionnés après une pasteurisation à une température de 90 à 100°C) ou du café, de la viande et du poisson (qui sont pasteurisés à la vapeur chaude à une température supérieure à 100°C dans un autoclave 30 avant d'être mis en boîte à 90-100°C). Cela résulte des progrès réalisés dans les techniques de fabrication de l'acier ASE et des perfectionnements apportés aux minces feuilles d'acier ASE, comme illustré dans les demandes de brevets japonais mises à l'inspection publique sous les 35 N° Sho 53-58 442, N° Sho 54-64 034 et N° Sho 54-89 946.

Un autre procédé de soudage d'un corps de boîte en acier ASE est le procédé bien connu de soudage électrique. Dans ce procédé de soudage électrique, la formation du joint

est toutefois compliquée parce que la couche de chrome métallique et la couche d'oxyde de chrome hydraté doivent être enlevées mécaniquement ou chimiquement de la surface de l'acier ASE. Par contre, le joint d'un corps de boîte étamé 5 est généralement effectué par brasage. Dans cette opération de brasage, il est cependant impossible de réduire le poids de revêtement d'étain du fer blanc à une valeur inférieure à 2,8 g/m<sup>2</sup>, parce qu'il est difficile de stabiliser le processus de brasage lorsque le poids de revêtement est 10 inférieur à 2,8 g/m<sup>2</sup>.

Un procédé de soudage du corps de boîte en fer blanc utilisant des adhésifs organiques a aussi été proposé, par exemple dans les demandes de brevets japonais mises à 15 l'inspection publique sous les N° Sho 49-37 829 et N° Sho 48-18 929. Toutefois, au bout de quelques mois, le corps de la boîte en fer blanc soudé au moyen d'un adhésif organique peut se rompre du fait que la force de liaison du joint devient remarquablement faible.

Pour les raisons exposées ci-dessus, un soudage 20 par joints à recouvrement, par exemple le procédé "Soudronic", a été récemment proposé en tant que procédé nouveau de soudage du corps de boîte en fer blanc. Ce procédé "Soudronic" est utilisé pour la fabrication d'un corps de boîte à aérosol ou d'un corps de boîte à charge sèche. Dans 25 ce domaine, il est également désirable de réduire le poids de revêtement d'étain, mais la soudabilité du fer blanc souffre d'une réduction du poids de revêtement d'étain.

Le but de la présente invention est de trouver un 30 procédé de production d'une feuille d'acier à revêtement d'étain extrêmement mince douée d'une excellente soudabilité ainsi que d'une excellente adhésion du vernis et d'une excellente résistance à la corrosion après l'application du vernis et le formage.

Ce but peut être atteint par la formation d'une 35 couche uniforme d'oxyde de chrome hydraté au poids de 0,5 à 5 mg/m<sup>2</sup> exprimé en chrome, sur une feuille d'acier qui a été recouverte d'une couche dense et mince d'étain à un poids de revêtement d'étain de 0,05 à 1,12 g/m<sup>2</sup>.

Des recherches portant sur l'aptitude au soudage de feuilles d'acier portant un revêtement extrêmement mince d'étain, ayant une couche d'oxyde de chrome hydraté formée par traitement de la feuille d'acier à revêtement d'étain dans une solution contenant principalement des ions de chrome hexavalent, ont permis de déterminer que la soudabilité d'une telle feuille d'acier à revêtement d'étain par le procédé "Soudronic" dépendait de la quantité d'oxyde de chrome hydraté, exprimé en chrome, se trouvant sur la feuille d'acier à mince revêtement d'étain. La soudabilité est améliorée avec une réduction de la quantité d'oxyde de chrome hydraté, exprimé en chrome, notamment dans le cas d'une feuille d'acier à mince revêtement d'étain.

Bien que la raison n'en soit pas évidente, on présume que l'effet de la quantité d'oxyde de chrome hydraté, sur la base de la quantité de chrome, peut être négligé au cas où le poids de revêtement d'étain est élevé, parce qu'une grande quantité d'étain qui est présent sous la couche d'oxyde de chrome hydraté est fondue pendant le soudage, et lorsque le poids de revêtement d'étain est réduit, la quantité d'oxyde de chrome hydraté exprimé en chrome affecte la soudabilité parce que la mince couche d'étain est convertie immédiatement en une couche d'alliage fer-étain.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, la soudabilité est améliorée par la simple réduction de la quantité d'oxyde de chrome hydraté, exprimé en chrome, sur la feuille d'acier à mince revêtement d'étain, mais les excellentes propriétés désirées d'adhésion d'un vernis et de résistance à la corrosion après l'application du vernis et le formage ne sont pas maintenues. Ainsi, il importe également dans la présente invention de soumettre la feuille d'acier à une opération d'étamage en couche dense et mince qui est nécessaire pour la formation d'une couche mince et uniforme d'oxyde de chrome hydraté sur la feuille d'acier portant un mince revêtement d'étain.

Le procédé conforme à l'invention pour la production d'une feuille d'acier à mince revêtement d'étain comprend, comme seules étapes essentielles, la formation d'un

dépôt électrolytique d'étain sur une feuille d'acier très propre et l'exposition de la feuille d'acier résultante à un traitement à l'acide chromique pour former une couche d'oxyde de chrome hydraté sur la surface exposée de l'étain. Du point 5 de vue industriel, la présente invention peut être mise en oeuvre conformément au processus suivant : dégraissage avec une base alcaline et décapage avec un acide → rinçage à l'eau → étamage électrolytique en couche très mince → rinçage à l'eau → traitement à l'acide chromique → rinçage à l'eau → séchage;

Dans quelques cas, le chauffage de la feuille d'acier à très mince couche d'étain à une température inférieure ou supérieure au point de fusion de l'étain et les opérations subséquentes de refroidissement sont conduits 10 après la déposition d'une mince couche d'étain.

Pour effectuer l'étamage électrolytique conformément à la présente invention, on peut utiliser un électrolyte connu d'étamage, par exemple un électrolyte acide tel que le sulfate stanneux, un sulfonate aromatique stanneux, le fluoroborate stanneux et le chlorure stanneux, ou bien on peut utiliser un électrolyte alcalin tel que le stannate de sodium et le stannate de potassium, ou choisir un électrolyte neutre tel que le sulfate stanneux additionné d'un acide carboxylique. Pour la formation d'une couche dense d'étain dans la présente invention, il est préférable 15 d'utiliser les électrolytes alcalins ou les électrolytes faiblement acides connus ayant une faible concentration en ions stanneux (voir demande de brevet japonais N° Sho 46-25 603, et demande de brevet japonais mise à l'inspection 20 publique sous le N° Sho 55-73 887), notamment un électrolyte alcalin perfectionné (décrit dans la demande de brevet japonais mise à l'inspection publique sous le N° Sho 54-117 332) dans lequel une quantité considérable d'hydrogène 25 gazeux est engendrée.

On utilise dans la présente invention les 30 conditions suivantes de formation d'un dépôt électrolytique d'étain, lorsqu'on a choisi un électrolyte acide :

concentration en ions stanneux : 1,5-15 g/l  
concentration en acide libre (exprimé en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) : 1,0-15 g/l  
concentration en additifs organiques tels que l'acide α-naphtol-sulfonique éthoxylé ou l'acide crésol-sulfonique :

5 1-6 g/l

température de l'électrolyte : 25-60°C

densité de courant : 5-50 A/dm<sup>2</sup>

En général, on applique une faible densité de courant pour la formation d'une couche dense d'étain à de 10 basses températures de l'électrolyte, pour une faible concentration en ions stanneux, et on utilise finalement de faibles densités de courant pour des concentrations élevées en acide libre. Au contraire, lorsqu'on utilise des températures élevées et de fortes concentrations en ions 15 stanneux ainsi que de faibles concentrations en acide libre, on doit appliquer une densité de courant élevée. De plus, lorsque la concentration des ions stanneux et celle de l'acide libre sont, respectivement, inférieures à 1,5 et 1,0 g/l, la résistance électrique de l'électrolyte croît et 20 le rendement du courant dans l'opération d'étamage devient très faible et, en conséquence, d'aussi faibles concentrations ne conviennent pas pour la production industrielle de feuilles d'acier portant un mince revêtement d'étain.

Il est préférable, conformément à la présente 25 invention, que l'électrodéposition de l'étain soit effectuée avec un rendement de courant de 20 à 70 % par rapport à la déposition de l'étain.

Dans la présente invention, on utilise les 30 conditions électrolytiques suivantes lorsqu'on choisit les électrolytes alcalins :

concentration en ions stanniques : 30-70 g/l

concentration en base (exprimée en NaOH ou KOH) : 10-25 g/l

température de l'électrolyte : 70-90°C

densité de courant : 1-10 A/dm<sup>2</sup>

35 Généralement, dans un électrolyte alcalin, comparativement à un électrolyte acide, on obtient une couche d'étain plus dense mais le rendement relatif au courant de l'opération d'étamage est plus faible. En particulier, le

rendement d'étamage par rapport au courant diminue remarquablement lorsque la densité de courant croît et lorsque la température de l'électrolyte décroît.

Dans la présente invention, la plage optimale de 5 quantité déposée d'étain va de 0,05 à 1,12 g/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,22 à 1,12 g/m<sup>2</sup>. Si la quantité d'étain est inférieure à 0,05 g/m<sup>2</sup>, la résistance à la corrosion s'affaiblit remarquablement. Une élévation de la quantité au-dessus de 1,12 g/m<sup>2</sup> n'est pas économique à cause du prix 10 élevé de l'étain, bien que la soudabilité n'en soit pas affectée.

Dans quelques cas, la feuille d'acier portant une mince couche d'étain est chauffée à une température supérieure ou inférieure à la température de fusion de 15 l'étain et la plaque ainsi chauffée est refroidie. Le chauffage est alors effectué par des procédés connus, par exemple à l'aide d'une résistance comme c'est le cas généralement dans l'électrodéposition d'étain.

La couche d'oxyde de chrome hydraté est formée 20 sur la feuille d'acier portant un mince dépôt d'étain, conformément à un traitement cathodique ou à un traitement par immersion dans une solution connue contenant des ions de chrome hexavalent, par exemple une solution de bichromate de sodium ou une solution d'acide chromique.

25 Dans la présente invention, le composé de chrome hexavalent est choisi dans le groupe comprenant l'acide chromique, le chromate d'ammonium, le bichromate d'ammonium et le chromate ou le bichromate d'un métal alcalin. Il est également possible, dans quelques cas, d'ajouter au moins un 30 composé choisi entre des composés de chrome trivalent, des composés sulfurés, des composés fluorés et des composés phosphorés à la solution contenant des ions de chrome hexavalent.

Des ions de chrome trivalent sont formés par 35 l'addition d'un composé de chrome trivalent tel que le sulfate de chrome, l'hydroxyde de chrome, par l'addition d'un agent réducteur formé par exemple d'un alcool et de peroxyde d'hydrogène ou par une réduction électrolytique des ions de

chrome hexavalent. Les composés sulfurés sont choisis dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, un acide disulfonique aromatique, un sulfate, un sulfite, un thiocyanate ou un disulfonate aromatique d'ammonium et de métaux alcalins et la thiourée. Le composé fluoré est choisi entre l'acide fluorhydrique, un acide hydrofluoroborique, un acide hydrofluosilicique, un fluorure, un borofluorure ou un silicofluorure d'ammonium et de métaux alcalins. Le composé phosphoré est choisi entre l'acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique, un phosphate ou un pyrophosphate d'ammonium et de métaux alcalins.

Dans le cas d'un traitement par immersion de la feuille d'acier portant un mince revêtement d'étain, il est désirable de régler le pH de la solution à une valeur inférieure à 6, pour une période d'immersion d'environ 0,1 à 15 10 secondes. Dans le cas d'un traitement électrolytique, la feuille d'acier portant un mince dépôt d'étain est généralement soumise à un traitement cathodique au moyen d'une solution aqueuse contenant des ions de chrome hexavalent.

Toutefois, dans la présente invention, un traitement anodique, un traitement anodique faisant suite à un traitement cathodique ou un traitement cathodique faisant suite à un traitement anodique, est également appliqué à la feuille d'acier portant un mince dépôt d'étain. En outre, il est possible de répéter plusieurs fois ces traitements. Au stade de l'application pratique, une quantité d'électricité inférieure à 10 coulombs/dm<sup>2</sup> est suffisante pour la formation de l'oxyde de chrome hydraté en quantité correspondant à moins de 5 mg/m<sup>2</sup> de chrome sur la feuille d'acier portant un mince dépôt d'étain, bien que la quantité d'électricité dépende de la composition de l'électrolyte, de son pH, de sa température et de l'état de surface de la feuille d'acier étamée.

Les conditions à respecter pour la formation de l'oxyde de chrome hydraté sont récapitulées ci-dessous :  
concentration en ions de chrome hexavalent : 5-50 g/l  
pH de la solution : 1-6  
température de la solution : 35-60°C

densité de courant (dans le cas d'un traitement électrolytique) : 5-50 A/dm<sup>2</sup>

durée de traitement ou d'immersion : 0,1 - 10 secondes

concentration des additifs éventuels tels que composé

5 sulfuré, composé fluoré et composé phosphoré : 1/10 à 1/150  
des ions de chrome hexavalent

La plage optimale de quantité d'oxyde de chrome hydraté se formant dans les conditions définies ci-dessus est de 0,5 à 5 mg/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,5 à 3 mg/m<sup>2</sup>, exprimé en chrome. Si la quantité d'oxyde de chrome hydraté exprimé en chrome est supérieure à 5 mg/m<sup>2</sup>, la soudabilité est réduite.

Généralement, la soudabilité est améliorée lorsque la quantité d'oxyde de chrome hydraté est réduite parce que la résistance en surface est réduite, mais si la quantité d'oxyde de chrome hydraté s'abaisse au-dessous de 0,5 mg/m<sup>2</sup>, sur la base de la teneur calculée en chrome, la résistance à la corrosion et l'adhésion d'un vernis sont remarquablement réduites.

Il est très important, conformément à la présente invention, qu'une couche mince et uniforme d'oxyde de chrome hydraté soit formée sur la feuille d'acier à mince dépôt d'étain de manière que toutes les propriétés, à savoir une excellente soudabilité et une excellente résistance à la corrosion après l'application d'un vernis et le formage, soient obtenues de même qu'une excellente adhésion du vernis. On a trouvé que l'uniformité de la couche d'oxyde de chrome hydraté formée dépend de l'uniformité et de la densité de la couche d'étain à traiter, bien qu'elle soit également influencée par les conditions utilisées pour la formation de l'oxyde de chrome hydraté. En fait, au cas où la couche d'étain déposée ne recouvre pas suffisamment la surface de la feuille d'acier, la couche d'oxyde de chrome hydraté formée sur la feuille d'acier étamée n'est pas uniforme et présente une structure réticulée.

En conséquence, il est très important conformément à l'invention que la feuille d'acier soit soumise à un étamage dense et uniforme par l'utilisation des électrolytes alcalins ou des électrolytes faiblement acides connus ayant

une faible concentration en ions stanneux de manière à former une couche d'oxyde de chrome hydraté uniforme sur la feuille d'acier portant un mince dépôt d'étain.

L'invention est illustrée par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

Une feuille d'acier amincie à froid ayant une épaisseur de 0,23 mm est dégraissée par voie électrolytique dans une solution d'hydroxyde de sodium, puis décapée dans de l'acide sulfurique dilué. La feuille d'acier, après rinçage à l'eau, est soumise à une électrodéposition d'étain dans les conditions définies ci-après, puis rincée à l'eau et séchée. Composition de l'électrolyte : .

sulfate stanneux : 5 g/l

15 acide phénol-sulfonique (solution aqueuse à 60 %) : 20 g/l

acide  $\alpha$ -naphtol-sulfonique éthoxylé : 5 g/l

température du bain : 40°C

densité de courant cathodique : 10 A/dm<sup>2</sup>

poids de revêtement d'étain : 0,51 g/m<sup>2</sup>

20 Ensuite, l'étain déposé sur la feuille d'acier est fondu par chauffage par résistance, puis traité par immersion dans la solution suivante :

Composition de la solution :

acide chromique : 25 g/l

25 hydroxyde de sodium : 10 g/l

température du bain : 40°C

poids de chrome dans l'oxyde de chrome hydraté : 1,4 mg/m<sup>2</sup>

EXEMPLE 2

Une feuille d'acier préalablement traitée comme dans l'exemple 1 est revêtue d'étain par électrodéposition dans les conditions suivantes, puis rincée à l'eau et séchée :

Composition de l'électrolyte :

stannate de sodium : 80 g/l

35 hydroxyde de sodium : 20 g/l

température du bain : 85°C

densité de courant cathodique : 15 A/dm<sup>2</sup>

poids de revêtement d'étain : 0,39 g/m<sup>2</sup>

Ensuite, la feuille d'acier portant le revêtement d'étain est chauffée à 210°C, puis traitée par immersion dans la solution suivante :

Composition de la solution :

5 acide chromique : 30 g/l

fluorure de sodium : 0,5 g/l

température du bain : 50°C

poids de chrome dans l'oxyde de chrome hydraté : 0,7 mg/m<sup>2</sup>

EXEMPLE 3

10 Une feuille d'acier prétraitée comme dans l'exemple 1 est revêtue d'étain par électrodéposition dans les conditions suivantes, puis rincée à l'eau et séchée :

Composition de l'électrolyte : -

stannate de sodium : 70 g/l

15 hydroxyde de sodium : 15 g/l

aluminate de sodium : 40 g/l.

température du bain : 85°C

densité de courant cathodique : 5 A/dm<sup>2</sup>

Ensuite, on fait fondre l'étain sur la feuille d'acier par chauffage par résistance, puis on procède à un traitement cathodique dans les conditions ci-après, on rince ensuite à l'eau et on sèche :

Composition de l'électrolyte :

bichromate de sodium : 30 g/l

25 température du bain : 40°C

densité de courant cathodique : 5 A/dm<sup>2</sup>

poids de chrome dans l'oxyde de chrome hydraté : 2,3 mg/m<sup>2</sup>

EXEMPLE COMPARATIF 1

Une feuille d'acier prétraitée comme dans l'exemple 1 est soumise à une électrodéposition d'étain en quantité de 0,25 g/m<sup>2</sup> dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Après rinçage à l'eau et séchage, on fait fondre l'étain sur la feuille d'acier revêtue par chauffage par résistance, puis on procède à un traitement cathodique dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 en vue de former de l'oxyde de chrome hydraté sur la feuille d'acier revêtue d'étain, en quantité de 6,1 mg/m<sup>2</sup> exprimé en chrome. La feuille d'acier traité est ensuite rincée à l'eau et séchée.

EXEMPLE COMPARATIF 2

On soumet une feuille d'acier prétraitée, comme dans l'exemple 1, à une électrodéposition d'étain en quantité de  $0,56 \text{ g/m}^2$  dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

5 Après rinçage à l'eau, la feuille d'acier étamée est traitée par voie cathodique dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 pour la formation d'oxyde de chrome hydraté sur la couche d'étain en une quantité de  $8,2 \text{ mg/m}^2$ . Ensuite, la feuille d'acier traitée est rincée à l'eau et séchée.

10 La soudabilité, la résistance à la corrosion et l'adhésion de vernis de la feuille d'acier ainsi traitée dans les exemples décrits ci-dessus et dans les exemples comparatifs, ont été évaluées par les méthodes d'essai suivantes dont les résultats sont reproduits sur le tableau annexé.

15 (1) Soudabilité

On évalue la soudabilité en utilisant une machine d'essai de soudage semblable à la machine du type "Soudronic", comportant un fil de cuivre comme électrode intermédiaire, dans les conditions de soudage ci-après.

20 Conditions de soudage :

fréquence de la source d'énergie : 60 Hz

vitesse de soudage : 8,4 m/min

recouvrement de la feuille : 0,4 mm

masse exerçant la pression : 45 kg

25 La soudabilité est représentée comme une plage disponible de courant secondaire lors du soudage. La limite supérieure de la plage disponible de courant secondaire correspond aux conditions de soudage dans lesquelles apparaissent certains défauts tels que des projections et la limite inférieure correspond aux conditions de soudage dans lesquelles la rupture apparaît dans le métal d'origine ou dans la partie soudée, d'après des essais de déchirure.

30 Cette soudabilité est appréciée par la méthode de Williams, c'est-à-dire que la soudabilité est d'autant meilleure que la plage secondaire de courant dans le soudage est plus large.

(2) Résistance à la corrosion après application de vernis et formage

L'échantillon est traité à 210°C pendant 12 minutes après application d'un revêtement de 50 mg/dm<sup>2</sup> d'un vernis de type époxy-phénolique. L'échantillon revêtu est découpé aux cotes de 15 mm x 100 mm. L'échantillon d'essai est plié à 180° par une masse de 3 kg tombant d'une hauteur de 150 mm, après l'insertion d'une feuille d'acier ayant une épaisseur de 0,25 mm entre les parties de la pièce d'essai préalablement pliée. La pièce d'essai pliée est revêtue de paraffine, excepté la partie mise en forme, et elle est placée dans 300 ml d'une solution à 0,01 mole/litre d'acide phosphorique, dans laquelle on la maintient pendant une semaine à la température ambiante.

On répète le même processus pour un autre échantillon d'essai à la différence qu'on utilise une solution à 0,01 mole/litre d'acide citrique contenant 0,3 % en poids de chlorure de sodium. On mesure la quantité de fer passant dans chaque solution.

(3) Adhésion d'un vernis

On soumet deux morceaux de l'échantillon à un traitement préalable. On traite l'un d'eux à 210°C pendant 12 minutes après application de 60 mg/dm<sup>2</sup> d'un vernis de type époxy-phénolique et on traite l'autre morceau dans les mêmes conditions thermiques que ci-dessus, après application de 25 mg/dm<sup>2</sup> du même vernis. Les deux morceaux de l'échantillon différemment revêtu, qui sont découpés chacun aux dimensions de 5 mm x 100 mm, sont liés ensemble par un film de "Nylon" de 100 µm à 200°C pendant 30 secondes sous pression de 0,3 MPa en utilisant une presse chauffante, après un chauffage préalable à 200°C pendant 120 secondes.

On mesure la résistance au décollement (kg/5 mm) de l'ensemble au moyen d'une machine classique d'essai en traction.

La soudabilité, la résistance à la corrosion après application de vernis et mise en forme et l'adhésion du vernis de la feuille d'acier obtenue dans les exemples de l'invention et dans les exemples comparatifs ont été évaluées par les essais décrits ci-dessus dont les résultats sont reproduits sur le tableau ci-après.

Comme le fait apparaître le tableau, la feuille d'acier traitée de la présente invention présente d'excellentes caractéristiques de soudabilité, de résistance à la corrosion après application d'un vernis et mise en forme et d'adhésion du vernis.

Cette feuille d'acier traitée convient donc très bien comme matière pour la production de boîtes de conserve soudées.

TABLEAUCaractéristiques de la feuille d'acier traitée

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2
Plage disponible de courant secondaire pour le soudage (ampères)					
	210	250	180	0	50
0,01 mole de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /l	0,15	0,22	0,23	0,71	0,46
Résistance à la corrosion (ppm)	0,01 mole d'acide citrique/l	0,18	0,20	0,22	0,65
Adhésion du vernis (kg/5 mm)	6,4	6,1	7,3	0,8	0,5
Evaluation totale en tant que matière pour la fabrication de boîtes de conserve soudées					
	Excellent	Excellent	Excellent	Faible	Passable

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'une feuille d'acier portant une couche inférieure d'étain et une couche supérieure d'oxyde de chrome hydraté et ayant une excellente soudabilité, caractérisé en ce qu'il consiste à former un dépôt électrolytique d'étain sur une feuille d'acier essentiellement propre dans un électrolyte contenant du sulfate stanneux, du phénol-sulfonate stanneux, du chlorure stanneux, du fluoborate stanneux, du stannate de sodium ou du stannate de potassium pour obtenir une feuille d'acier étamée sur laquelle la quantité d'étain déposée est de 0,05 à 1,12 g/m<sup>2</sup>; et à soumettre la feuille d'acier résultante à un traitement par immersion ou à un traitement électrolytique dans une solution contenant des ions de chrome hexavalent ou des ions de chrome hexavalent et au moins une substance choisie dans le groupe comprenant un composé de chrome trivalent, un composé sulfuré, un composé fluoré et un composé phosphoré, pour former une couche supérieure essentiellement constituée par de l'oxyde de chrome hydraté, en une quantité de 0,5 à 5 mg/m<sup>2</sup>, exprimé en chrome.

2. Procédé de production d'une feuille d'acier portant une couche inférieure d'étain et d'alliage de fer-étain et une couche supérieure d'oxyde de chrome hydraté et ayant une excellente soudabilité, caractérisé en ce qu'il consiste à former un dépôt électrolytique d'étain sur une feuille d'acier essentiellement propre dans un électrolyte contenant du sulfate stanneux, du phénol-sulfonate stanneux, du chlorure stanneux, du fluoborate stanneux, du stannate de sodium ou du stannate de potassium pour obtenir une feuille d'acier étamée dont la quantité d'étain déposée va de 0,05 à 1,12 g/m<sup>2</sup>; à chauffer ladite feuille d'acier étamée à une température supérieure ou inférieure au point de fusion de l'étain pendant une courte période; et à soumettre la feuille d'acier résultante à un traitement par immersion ou à un traitement électrolytique dans une solution contenant des ions de chrome hexavalent ou des ions de chrome hexavalent, plus au moins un représentant du groupe comprenant un composé de chrome trivalent, un composé sulfuré, un composé fluoré et

un composé phosphoré pour former une couche supérieure essentiellement constituée par de l'oxyde de chrome hydraté en une quantité de 0,5 à 5 mg/m<sup>2</sup>, exprimé en chrome.

5     3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et  
      2, caractérisé en ce que l'électrodéposition d'étain est  
      effectuée dans un électrolyte acide à une température de 25-  
      60°C et à une densité de courant de 5 à 50 A/dm<sup>2</sup>; la  
      concentration de l'ion stanneux dans l'électrolyte étant  
      égale à 1,5-15 g/l; la concentration de l'acide, exprimé en  
10     acide sulfurique, dans l'électrolyte étant comprise entre 1,5  
      et 15 g/l; et l'électrolyte contenant de l'acide α-naphtol-  
      sulfonique éthoxylé à une concentration de 1 à 6 g/l.

15     4. Procédé suivant l'une des revendications 1 et  
      2, caractérisé en ce que l'électrodéposition d'étain est  
      effectuée dans un électrolyte alcalin à une température de 70  
      à 90°C et à une densité de courant de 1 à 10 A/dm<sup>2</sup>; la  
      concentration des ions stanniques dans l'électrolyte étant  
      comprise entre 30 et 70 g/l; et la concentration de matière  
      alcaline dans l'électrolyte étant comprise entre 10 et  
20     25 g/l.

5     5. Procédé suivant la revendication 2,  
      caractérisé en ce que le chauffage de la feuille d'étain  
      étamée est effectué à une température de 150 à 300°C pendant  
      0,5 à 10 secondes.

25     6. Procédé suivant l'une des revendications 1 et  
      2, caractérisé en ce que la couche supérieure est formée par  
      un traitement par immersion conduit à une température de 35 à  
      60°C et pendant une période d'immersion de 0,1 à 10 secondes  
      dans une solution aqueuse contenant 5 à 50 g/l d'ions de  
30     chrome hexavalent, ladite solution aqueuse ayant un pH de 1 à  
      6.

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 et  
      2, caractérisé en ce que la couche supérieure est formée par  
      un traitement par immersion mis en oeuvre à une température  
35     de 35 à 60°C et pendant une durée d'immersion de 0,1 à  
      10 secondes dans une solution aqueuse ayant un pH de 1 à 6,  
      et contenant 5 à 50 g/l d'ions de chrome hexavalent et au  
      moins un additif choisi dans le groupe comprenant un composé

de chrome trivalent, un composé sulfuré, un composé fluoré et un composé phosphoré, ledit additif étant présent en une quantité de 1/10 à 1/150 sur la base de la quantité d'ions de chrome hexavalent présente dans la solution aqueuse.

5       8. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la couche supérieure est formée par un traitement électrolytique mis en oeuvre à une température de 35 à 60°C et avec une quantité d'électricité inférieure à 10 coulombs/dm<sup>2</sup>, sous une densité de courant de 5 à 50 A/dm<sup>2</sup>

10      et dans une solution aqueuse ayant un pH de 1 à 6 et contenant 5 à 50 g/l d'ions de chrome hexavalent.

15      9. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la couche supérieure est formée par un traitement électrolytique mis en oeuvre à une température de 35 à 60°C et avec une quantité d'électricité inférieure à 10 coulombs/dm<sup>2</sup>, sous une densité de courant de 5 à 50 A/dm<sup>2</sup>

20      et dans une solution aqueuse ayant un pH de 1 à 6 et contenant 5 à 50 g/l d'ions de chrome hexavalent et au moins un additif choisi dans le groupe comprenant un composé de chrome trivalent, un composé sulfuré, un composé fluoré et un composé phosphoré, ledit additif étant présent en une quantité comprise entre 1/10 et 1/150 sur la base de la quantité d'ions de chrome hexavalent présente dans les solutions aqueuses.

25      10. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé de chrome trivalent est choisi dans le groupe comprenant le sulfate de chrome, le sulfate de chrome et d'ammonium, l'hydroxyde de chrome et un produit formé par la réduction électrolytique d'ions de chrome hexavalent ou par l'addition d'alcool ou de peroxyde d'hydrogène.

35      11. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé sulfuré est choisi dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, le 2,4-disulfo-phénol, le 3,5-disulfocatéchol, le 3,6-disulfonaphthal-2, le 3,6-disulfo-1,8-dihydroxynaphtalène et leurs sels d'ammonium ou de métaux alcalins et un sulfite ou un thiocyanate d'ammonium ou d'un métal alcalin.

12. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé fluoré est choisi dans le groupe comprenant HF, NaF, KF, NH<sub>4</sub>F, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, HBF<sub>4</sub>, NaBF<sub>4</sub>, KBF<sub>4</sub>, NaHF<sub>2</sub>, KHF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> et  
5 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

13. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé phosphoré est choisi dans le groupe comprenant l'acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique et un phosphate ou un pyrophosphate d'ammonium  
10 ou de métaux alcalins.

14. Feuille d'acier portant une couche inférieure d'étain et une couche supérieure d'oxyde de chrome hydraté, produite conformément au procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes.