

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 79400312.9

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 25 D 11/36**

(22) Date de dépôt: 17.05.79

(30) Priorité: 19.05.78 FR 7814950

(43) Date de publication de la demande:  
12.12.79 Bulletin 79/25

(84) Etats Contractants Désignés:  
AT BE CH DE GB IT LU NL

(71) Demandeur: **CHAFFOTEAUX ET MAURY**  
2, rue Chaintron  
F-92120 Montrouge(FR)

(72) Inventeur: **Rosset, Robert**  
50, rue de la Tour  
F-75016 Paris(FR)

(72) Inventeur: **Jardy, Alain**  
97, Av. Aristide Briand  
F-92120 Montrouge(FR)

(74) Mandataire: **Le Vaguerese, Sylvain Jacques et al,**  
**CABINET PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam**  
F-75009 Paris(FR)

(54) Procédé et composition pour la formation de revêtements protecteurs sur des surfaces de zinc, et objets ainsi protégés.

(57) L'invention est relative à la protection des surfaces de zinc par dépôt de revêtement protecteur.

Le procédé selon l'invention comprend la formation d'un revêtement de pyrophosphate par oxydation électrolytique des objets traités au contact d'une solution contenant des ions pyrophosphates ou des ions capables de donner des pyrophosphates.

L'invention est particulièrement utile pour la protection des objets galvanisés au contact de milieux aqueux.

**EP 0 006 046 A1**

Procédé et composition pour la  
formation de revêtements protecteurs sur des  
surfaces de zinc, et objets ainsi protégés.

L'invention concerne un procédé de formation  
de revêtements protecteurs sur des surfaces de zinc.  
Elle concerne aussi des compositions utilisées pour la  
mise en oeuvre de ce procédé et des objets présentant  
5 un revêtement tel qu'obtenu par ledit procédé.

Les surfaces de zinc et particulièrement les  
surfaces obtenues par galvanisation de métaux ferreux  
sont sensibles à la corrosion. En particulier dans un  
usage prolongé, les eaux naturelles constituent des mi-  
lieux agressifs à l'égard des objets galvanisés.  
10

Pour protéger les surfaces de zinc et notam-  
ment les surfaces obtenues par galvanisation, mais éga-  
lement, le cas échéant, pour faciliter certains traite-  
ments ultérieurs, il est connu de former sur le zinc  
15 une couche superficielle protectrice de phosphates in-  
solubles.

Ce revêtement, dans les techniques connues  
jusqu'à présent, est réalisé par contact des pièces  
avec une solution traitante contenant des ions phos-  
20 phates. Le dépôt de sels insolubles à partir de cette  
solution résulte du déplacement chimique d'un équil-  
bre auquel participent bien entendu les constituants de  
la solution, mais aussi le métal de la surface traitée.  
Dans cette opération, les paramètres qui influencent  
25 le résultat obtenu sont multiples. Les principaux sont  
bien entendu liés à la composition de la solution  
(nature et concentration), à son pH, mais interviennent  
également d'autres facteurs comme la température, la  
durée de traitement, etc.

30 De façon générale, les solutions traitantes  
pour la formation d'un dépôt protecteur de phosphates  
contiennent un ou des phosphates solubles en solution  
acide. Cette solution, au contact de la surface métal-  
lique, produit une attaque légère du métal et la pré-

cipitation de phosphates de zinc insolubles.

Ces techniques connues sont d'une mise en oeuvre délicate. Pour fonctionner de façon satisfaisante, comme nous l'avons indiqué, les solutions doivent présenter une série de caractéristiques bien déterminées. Or, l'utilisation de ces solutions conduit rapidement à une modification de ces caractéristiques, si bien que l'utilisateur est astreint à un contrôle et à un réglage permanent de leur composition. A défaut de se placer dans les bonnes conditions, soit le dépôt ne se forme pas, soit il s'accompagne de phénomènes indésirables, et notamment de précipitations importantes de boues qui affectent la qualité du revêtement et conduisent à un appauvrissement inutile de la solution.

Un autre genre de difficulté est lié au fait que, pour des traitements contre la corrosion, la durée de formation du revêtement est ordinairement de plusieurs heures, voire même de plusieurs jours. La longueur du traitement est d'autant plus gênante qu'il est effectué le plus souvent à des températures supérieures à la température ambiante et nécessite un chauffage permanent.

Pour toutes ces raisons, les procédés connus sont d'une mise en oeuvre mal commode et relativement coûteuse.

Quelles que soient les mesures prises pour maintenir la solution de traitement dans les meilleures conditions, les résultats obtenus ne donnent pas toujours satisfaction, un des défauts les plus souvent rencontrés étant le manque d'uniformité du revêtement sur un même lot d'objets, ou même à différentes parties d'un même objet. On sait, dans le domaine de la protection anticorrosion, l'importance qu'il y a de parvenir à des revêtements parfaitement uniformes sans quoi les phénomènes de corrosion se concentrent à l'endroit où le revêtement fait défaut, conduisant ainsi à une détérioration rapide de l'objet considéré. Une raison de ce type de défaut est la difficulté d'obtenir des conditions homogènes de contact de la

solution avec la surface à traiter. Aussi, pour limiter le risque de tels défauts, on s'efforce d'assurer une agitation des objets ou une circulation de la solution d'où une charge supplémentaire pour la mise en oeuvre de ces procédés.

Compte tenu de ce qui vient d'être indiqué, la demanderesse s'est efforcée de trouver un procédé qui supprimerait, ou au moins réduirait, les inconvénients constatés jusqu'à présent dans les traitements de protection de surfaces de zinc, et notamment de surfaces galvanisées.

Ceci a pu être obtenu grâce à l'invention qui consiste en un procédé de formation sur une surface de zinc d'un revêtement de pyrophosphates de zinc, caractérisé en ce que les objets dont les surfaces sont à revêtir sont soumis à une oxydation électrochimique au sein d'un électrolyte renfermant des ions pyrophosphates ou des ions phosphates capables de donner des pyrophosphates par déplacements d'équilibres chimiques.

Les espèces acides oxygénées du phosphore au degré d'oxydation V et les ions correspondants sont très variés. Ce sont notamment les orthophosphates, les pyrophosphates, les métaphosphates. On connaît aussi les acides associés sous forme macromoléculaire, de composition moyenne intermédiaire entre celle des acides pyrophosphoriques et métaphosphoriques. Toutes ces espèces en solution aqueuse donnent lieu à des équilibres et, selon la concentration globale, le pH, la température, les proportions de chacune d'elles peuvent varier.

Il est préférable, selon l'invention, de choisir une solution pour laquelle la condensation en phosphore des ions phosphates présents est voisine de celle qui correspond aux pyrophosphates, ou encore est supérieure à cette condensation.

Dans la suite de la description, on désignera donc, pour simplifier, par solution de phosphates ou encore de pyrophosphates une solution dans laquelle

différentes espèces peuvent coexister.

De même, dans la suite de la description et des exemples, le revêtement protecteur formé est désigné comme étant du pyrophosphate de zinc. L'analyse du revêtement montre en effet que le pyrophosphate de zinc est le constituant essentiel du dépôt formé dans les conditions de mise en oeuvre préférées du procédé selon l'invention. Il peut se faire cependant que l'on précipite avec le pyrophosphate d'autres phosphates de zinc insolubles.

Pour préparer l'électrolyte, on utilise avantageusement une solution de pyrophosphates solubles et contenant par conséquent des ions phosphates et en particulier pyrophosphates.

Il est aussi possible de préparer l'électrolyte utilisé pour la formation du revêtement de pyrophosphate à partir d'autres polyphosphates ou d'un mélange de polyphosphates capables de donner des pyrophosphates dans les conditions qui sont celles de mise en oeuvre de cet électrolyte. Comme nous l'avons déjà indiqué, il est bien connu de l'art antérieur notamment que les ions polymétaphosphate éventuellement mélangés avec des ions orthophosphates peuvent conduire, en solution et par des réactions d'équilibre, à des mélanges d'ions contenant en particulier des pyrophosphates.

En conséquence, ce qui est indiqué dans la suite de la description, en se rapportant par commodité aux solutions de pyrophosphate, vaut également pour les solutions d'autres phosphates, et en particulier de polymétaphosphate éventuellement en mélange avec des orthophosphates, dès lors qu'ils peuvent conduire à des pyrophosphates dans les conditions d'utilisation décrites.

Les solutions peuvent être préparées également à partir des orthophosphates par déshydratation au moyen de l'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ .

Les pyrophosphates sont dans l'ensemble très peu solubles, et en pratique, pour obtenir des solu-

tions suffisamment concentrées, on est conduit à choisir ceux dont la solubilité est la plus élevée possible. Pour cette raison, on utilise de préférence, selon l'invention, une solution de pyrophosphates alcalins, notamment ceux de sodium ou de potassium.

La teneur de la solution en ions polyphosphates et notamment en pyrophosphates est limitée en valeur supérieure par les caractéristiques de solubilité. Cette teneur peut être accrue sans conduire à la formation de précipité en modifiant par exemple les conditions de pH de la solution. En sens inverse, la présence de cations susceptibles de conduire à des composés très peu solubles, notamment d'ions  $Zn^{2+}$ , réduit la teneur admissible en ions pyrophosphates.

Autrement dit, les conditions de solubilité des phosphates de cations réputés insolubles sont fonction non seulement des concentrations ioniques respectives en phosphates et en cations mais également du domaine de pH de la solution, étant entendu que, lorsque l'on parle de phosphates insolubles, on se réfère à des solutions neutres ou qui ne s'écartent pas trop de la neutralité.

Par ailleurs, il est avantageux d'opérer avec une solution dont la teneur en pyrophosphate soit aussi élevée que le permettent les conditions de solubilité afin de faciliter et d'accélérer la formation du dépôt lors du traitement selon l'invention.

On utilise avantageusement une solution dont la teneur globale en phosphates exprimée en phosphore est comprise entre 0,6 et 12,5 g/l. De façon typique, lorsque la solution est préparée à l'aide de pyrophosphate de sodium, on utilise de 0,01 à 0,2 mole/l, et de préférence environ 0,1 mole/l, soit 44,6 g/l de  $Na_2P_2O_7$ , 10  $H_2O$ .

Selon l'invention, il est préférable d'utiliser un électrolyte faiblement acide. En effet, une solution basique pourrait entraîner une modification de la structure du dépôt par formation de sels basiques

ou d'hydroxydes de zinc, et, à la limite, pourrait conduire à la dissolution du zinc de l'objet traité. Il est avantageux d'opérer avec un électrolyte dont le pH est inférieur à 6.

5        -        Une solution très fortement acide n'est pas non plus souhaitable. Une telle solution, en favorisant la solubilité des phosphates de zinc, retarderait la formation du revêtement recherché. Par ailleurs, si la solution est très acide, elle peut attaquer la surface de  
10    zinc à revêtir de façon inappropriée. Selon l'invention, les électrolytes utilisés présentent avantageusement un pH qui n'est pas inférieur à 2,5.

En outre, suivant que l'électrolyse est effectuée en courant continu ou en courant alternatif, ce qui sera  
15    précisé plus loin, les conditions de pH préférées varient un peu. Avantageusement, si l'on opère en courant continu, le pH est compris entre 2,7 et 3, et si l'on opère en courant alternatif, entre 4,5 et 5.

Le choix de l'acide utilisé pour ajuster le pH  
20    n'est pas critique. Le plus avantageux est d'acidifier au moyen d'acides phosphoriques et en particulier d'acide orthophosphorique, ces acides contribuant à l'établissement de la teneur en ions phosphates recherchée, mais on peut aussi utiliser d'autres acides, notamment de  
25    l'acide sulfurique.

Outre les ions pyrophosphates (ou les ions donnant des pyrophosphates) qui sont indispensables pour la formation et la mise en oeuvre de l'électrolyte utilisé dans le procédé selon l'invention, il est possible  
30    d'ajouter d'autres composés dans le but d'améliorer les résultats ou d'en faciliter l'obtention. Il est ainsi avantageux d'introduire dans l'électrolyte des composés libérant des ions  $Zn^{2+}$ . En effet, comme cela a déjà été indiqué, la précipitation de phosphate de  
35    zinc sur la surface traitée résulte du déséquilibre provoqué au contact de la surface elle-même par les ions  $Zn^{2+}$  formés par l'oxydation électrochimique. La présence d'ions  $Zn^{2+}$  dans la solution, avant l'oxyda-

tion électrochimique, facilite la formation du précipité en rapprochant la solution des conditions limites de solubilité, et l'oxydation électrochimique nécessaire de la surface traitée est d'autant plus limitée que la composition se trouve plus proche des teneurs en zinc et en phosphates au-delà desquelles la précipitation commencerait.

Il va de soi que l'addition de composés libérant des ions zinc est limitée de telle sorte qu'il ne se produise pas de précipité avant que l'oxydation électrochimique de la surface n'ait été commencée. La teneur en ions  $Zn^{2+}$  admissible est fonction principalement à la fois de la teneur en ions phosphates et du pH de la solution.

Dans les conditions de teneur en phosphates et de pH indiquées plus haut, et sous réserve que soient respectées les conditions de solubilité que l'on a vues, on utilise avantageusement un électrolyte dont la teneur en  $Zn^{2+}$  peut aller jusqu'à  $8 \cdot 10^{-3}$  ion g/l.

A titre indicatif, en tenant compte de l'influence du pH, pour une même teneur en ions pyrophosphates de 0,1 ion g/l, on utilise avantageusement, à pH 3,  $2,5 \times 10^{-3}$  ion g/l de  $Zn^{2+}$ , et  $6 \times 10^{-3}$  ion g/l lorsque le pH est abaissé à 2,7.

Comme composé introduit dans l'électrolyte pour y libérer des ions  $Zn^{2+}$ , on peut utiliser avantageusement du chlorure de zinc ou de l'oxyde de zinc. Lorsqu'on utilise de l'oxyde de zinc, il faut nécessairement tenir compte de sa basicité propre et modifier en conséquence les quantités d'acide utilisées pour maintenir le pH de la solution dans les valeurs préférées.

La température à laquelle est effectué le procédé selon l'invention n'est pas critique. Cette température n'est cependant pas indifférente. Un accroissement de la température se traduit par deux effets antagonistes, d'une part, une augmentation de la solubilité des phosphates, qui par suite est contraire à la formation du précipité, d'autre part, une augmentation de la ciné-

tique chimique du processus correspondant au déplacement des équilibres, qui favorise la formation du précipité. Globalement cependant, il semble que le deuxième effet prédomine et qu'une augmentation de température accélère la formation du dépôt.

On opère avantageusement, selon l'invention, à une température comprise entre 20 et 70°C, et de préférence à environ 60°C.

En pratique, les bains électrolytiques ayant tendance à s'échauffer par effet Joule, lorsqu'ils sont en service, on peut opérer à la température qui s'établit d'elle-même, sans qu'il soit besoin de les réchauffer ou de les refroidir.

Dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on effectue une électrolyse de façon traditionnelle, avec un électrolyte tel que défini ci-dessus.

Il est possible de réaliser l'électrolyse en courant continu ou alternatif. Dans les deux cas, on obtient bien un dépôt de pyrophosphates de zinc engendré par l'oxydation anodique superficielle du zinc de l'objet traité.

Lorsqu'on opère en courant continu, l'objet traité est placé à l'anode du dispositif d'électrolyse. Le rendement électrolytique est d'autant meilleur que l'électrolyte utilisé est plus proche des conditions de précipitation des phosphates insolubles. Une oxydation même très limitée de l'anode, en modifiant les conditions d'équilibre de l'électrolyte, permet alors la formation du dépôt recherché.

Toujours lorsqu'on opère en courant continu, il faut éviter que la réaction cathodique modifie les conditions d'équilibre de l'électrolyte, et notamment il faut éviter de déposer du zinc. A cet effet, on sépare les compartiments anodique et cathodique à l'aide d'une membrane ne laissant pas passer les ions  $Zn^{2+}$ . Les membranes de ce type sont bien connues dans les domaines de l'électrochimie industrielle; il peut s'agir notamment de membranes d'amiante ou de membranes de

résines échangeuses d'anions.

On ne connaît pas en détail avec certitude les mécanismes qui conduisent à la formation du revêtement de phosphate lorsqu'on opère en courant alternatif et que la surface de zinc traitée joue successivement le rôle d'anode et de cathode. Des études antérieures pour d'autres systèmes ont montré néanmoins que, dans une électrolyse en courant alternatif, la formation d'un revêtement "isolant" a tendance à s'accompagner d'un effet de redressement à l'alternance qui n'engendre pas la formation du revêtement.

En plus de l'avantage que constitue le fait d'utiliser un courant qui n'a pas besoin d'être redressé, on constate que l'opération en courant alternatif peut conduire à un dépôt plus régulier et à grain plus fin.

On peut raisonnablement penser que dans le cas présent, lorsqu'on effectue l'électrolyse avec une électrode de zinc sur laquelle le dépôt de pyrophosphate se comporte comme un isolant, les mécanismes réactionnels sont bien de cette nature. Quoi qu'il en soit, on obtient bien la formation du revêtement de pyrophosphate recherché.

Un avantage supplémentaire que procure l'utilisation de courant alternatif selon l'invention est qu'il devient superflu d'utiliser un diaphragme. Ceci est particulièrement avantageux lorsque le traitement envisagé nécessite l'utilisation de dispositifs (cuves, électrodes ...) de formes complexes.

La cathode est choisie dans un matériau tel qu'elle reste stable au contact de la solution électrolytique et, par suite, ne modifie pas la composition de celle-ci. On peut utiliser notamment des cathodes d'acier, de plomb ou de graphite.

Pour effectuer l'électrolyse faisant partie du procédé selon l'invention, la seule condition nécessaire pour les paramètres électriques est que la tension appliquée aux électrodes soit suffisante, dans les conditions opératoires, pour que l'oxydation électrochimique super-

ficielle du zinc des objets traités se produise.

Cette tension dépend de nombreux facteurs : nature de l'électrolyse, nature et configuration des électrodes, disposition des électrodes, résistance du diaphragme, etc. En pratique, on fixe la tension pour qu'il y ait oxydation du zinc des objets traités de façon régulière, ce que l'on peut contrôler par la densité de courant anodique.

La tension appliquée ne doit pas dépasser celle à laquelle on aboutirait à l'électrolyse de l'eau de la solution utilisée, faute de quoi, en plus de modifications préjudiciables du bain, le rendement faradique de l'opération baisserait sensiblement. De préférence, en continu, on utilise des densités de courant de l'ordre de  $40 \text{ A/m}^2$ . Il est bien entendu possible d'opérer avec des densités de courant plus réduites, mais la formation du dépôt est alors plus lente et le traitement est plus long pour un dépôt de même importance.

A titre indicatif, des différences de potentiels appliquées aux systèmes électrolytiques expérimentaux, et qui ont permis d'obtenir des valeurs de densités de courant indiquées ci-dessus, se situent entre environ 2 et 4 volts. Mais, comme on l'a dit, ces valeurs ne sont pas limitatives car elles dépendent de facteurs qui peuvent être modifiés à volonté sans sortir du cadre du procédé objet de l'invention.

En courant alternatif, les densités de courant et tension efficaces appliquées sont plus élevées.

Avantageusement, on règle la densité de courant à des valeurs de 40 à  $100 \text{ A/m}^2$ . De même que précédemment, à titre indicatif, pour établir des densités de courant de l'ordre de celles qui viennent d'être indiquées et pour les installations utilisées, les tensions appliquées sont comprises entre 5 et 10 V.

La durée du traitement varie selon l'importance du dépôt recherché, mais aussi en fonction de nombreux facteurs comme la densité de courant, la tempé-

rature, la concentration de la solution, etc.

Lorsque le traitement selon l'invention a pour but la formation complète d'un revêtement protecteur, étant donné comme nous l'avons indiqué le caractère  
5 isolant de la couche de pyrophosphates déposée, on poursuit le traitement jusqu'à ce que la tension nécessaire appliquée devienne trop importante, risquant de conduire à l'électrolyse de l'eau ou au "claquage" du revêtement protecteur.

10 A titre d'exemple en continu, en appliquant une densité de courant initiale de  $40 \text{ A/m}^2$  avec un électrolyte répondant aux conditions préférées définies ci-dessus, la protection est achevée en environ 30 minutes.

Des traitements conduisant à des revêtements  
15 plus minces peuvent aussi être pratiqués grâce à l'invention.

Il est aussi possible de combiner le procédé selon l'invention avec d'autres modes de traitement, et notamment avec des procédés purement chimiques, pour  
20 la formation de revêtements protecteurs. L'avantage qu'il y a à traiter électrolytiquement, suivant l'invention, des objets ayant préalablement subi une protection par dépôt chimique de phosphates insolubles tient à ce que le dépôt obtenu par voie électrochimique va se localiser aux points précis où le premier  
25 revêtement fait défaut ou est insuffisant. Ainsi, par un traitement supplémentaire limité, les défauts sont cicatrisés et l'on obtient un revêtement bien uniforme, ce qui est indispensable pour garantir une protection  
30 efficace.

Eventuellement, l'ordre des traitements électrochimique selon l'invention et chimique selon des modes traditionnels peut être interverti.

En règle générale, on peut traiter par le pro-  
35 cédé selon l'invention les objets de formes les plus diverses. Dans la mesure du possible, il est préférable d'opérer de telle façon que les lignes de champ électrique soient réparties de façon régulière à la

surface de l'objet traité. Ceci peut être favorisé par des moyens traditionnels tels, par exemple, que l'utilisation d'électrodes associées présentant des formes particulières.

- 5            On a vérifié sur des échantillons de tôle galvanisée l'efficacité de la protection conférée par le traitement selon l'invention. Ces essais ont été réalisés, d'une part, en déterminant les courbes de polarisation ou courbes intensité-potentiel des échantillons
- 10 traités par rapport à ceux d'échantillons témoins, et, d'autre part, en soumettant des échantillons traités et témoins à des tests de corrosion accélérée par contact avec des solutions aérées contenant des ions cuivrique et chlorure.
- 15            Les résultats obtenus montrent l'excellente résistance à la corrosion des échantillons traités par rapport aux échantillons témoins.

Revendications de brevet

1. Procédé de formation sur une surface de zinc d'un revêtement essentiellement constitué de pyrophosphate de zinc, caractérisé en ce que les objets dont les surfaces sont à revêtir, placés au contact d'un électrolyte renfermant des ions pyrophosphates ou des ions phosphates capables de donner des pyrophosphates, sont soumis à une oxydation électrolytique superficielle du zinc entraînant la précipitation du pyrophosphate de zinc.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte est formé par dissolution d'un ou plusieurs phosphates solubles du groupe comprenant les pyrophosphates, métaphosphates, les polyphosphates, ou les mélanges des précédents et d'orthophosphates, ou des acides correspondants.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en ions phosphates de la solution, exprimée en phosphore, est comprise entre 0,6 et 12,5 g/l.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyte est réglé à un pH compris entre 2,5 et 6.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'électrolyte contient en outre des ions  $Zn^{2+}$  allant jusqu'à une teneur de  $8 \cdot 10^{-3}$  ion g/l.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de l'électrolyte est comprise entre 20 et 70°C.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyse est poursuivie jusqu'à formation d'un dépôt isolant la surface de zinc traitée.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, lorsqu'on opère en courant continu, les objets traités sont placés à l'anode du dispositif d'électrolyse.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on prévient la réduction cathodique des ions

zinc en séparant la cathode de l'électrolyte par une membrane faisant obstacle au passage de ces ions.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on opère en courant alternatif.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyse est conduite en appliquant une tension suffisante pour entraîner une oxydation superficielle du zinc de l'objet traité, et est inférieure à celle qui s'accompagnerait de l'électrolyse de l'eau de la solution.

12. Solution électrolytique pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est formée par une solution d'un ou plusieurs phosphates solubles du groupe comprenant les pyrophosphates, les métaphosphates, les polyphosphates, ou de mélanges des précédents et d'orthophosphates, ou des acides correspondants, et qu'elle présente un pH compris entre 2,5 et 6.

13. Solution selon la revendication 12, caractérisée en ce que, globalement, la condensation en phosphore des ions phosphates en solution est voisine de celle correspondant aux pyrophosphates ou supérieure à celle-ci.

14. Solution selon la revendication 12 ou la revendication 13, caractérisée en ce que la teneur en phosphates, exprimée en phosphore, est comprise entre 0,6 et 12,5 g/l.

15. Solution selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce qu'elle contient en outre des ions  $Zn^{2+}$  à une teneur pouvant aller jusqu'à  $8.10^{-3}$  ion g/l, mais restant inférieure à celle correspondant à la valeur limite de solubilité, compte tenu des concentrations en phosphates et du pH de ladite solution.

16. Produit présentant une surface de zinc revêtue d'une couche protectrice de pyrophosphates présentant les caractéristiques de celle que l'on obtient par mise

en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

17. Produit selon la revendication 16, caractérisé en ce que la couche protectrice est formée sur une

5

surface galvanisée.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0006046

Nu n ro de la demande

EP 79 40 0312

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                           |                                                                                    |                                                 | CLASSEMENT DE LA<br>DEMANDE (Int. Cl. <sup>2</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                       | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties<br>pertinentes | Revendica-<br>tion<br>concernée                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| A                                                                                                               | GB - A - 1 090 743 (COUNCIL OF<br>SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH)              |                                                 | C 25 D 11/36                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|                                                                                                                 | --                                                                                 |                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| A                                                                                                               | FR - A - 2 219 245 (SOC. CONTINEN-<br>TALE PARKER)                                 |                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                                                                                 | ----                                                                               |                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                                                                                 |                                                                                    |                                                 | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl. <sup>2</sup> )                                                                                                                                                                                                                                           |
|                                                                                                                 |                                                                                    |                                                 | C 25 D 11/00<br>C 25 D 11/34<br>C 25 D 11/36<br>C 23 F 7/08                                                                                                                                                                                                                                          |
|                                                                                                                 |                                                                                    |                                                 | CATEGORIE DES<br>DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|                                                                                                                 |                                                                                    |                                                 | X: particulièrement pertinent<br>A: arrière-plan technologique<br>O: divulgation non-écrite<br>P: document intercalaire<br>T: théorie ou principe à la base<br>de l'invention<br>E: demande faisant interférence<br>D: document cité dans<br>la demande<br>L: document cité pour d'autres<br>raisons |
|                                                                                                                 |                                                                                    |                                                 | &: membre de la même famille,<br>document correspondant                                                                                                                                                                                                                                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications |                                                                                    |                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Lieu de la recherche<br>La Haye                                                                                 |                                                                                    | Date d'achèvement de la recherche<br>03-08-1979 | Examineur<br>VAN LEEUWEN                                                                                                                                                                                                                                                                             |