

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 84420104.6

51 Int. Cl.³: **B 22 F 1/00**
C 23 F 11/18

22 Date de dépôt: 19.06.84

30 Priorité: 21.06.83 FR 8310610

43 Date de publication de la demande:
27.12.84 Bulletin 84/52

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **Société Française d'Electrometallurgie**
SOFREM
Tour Manhattan La Défense 2-5 et 6 Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie(FR)

72 Inventeur: **Castera, Jean-Pierre**
Cité Sofrem Marignac
F-31440 Saint Beat(FR)

72 Inventeur: **Desbrest, Jean**
Labroquère
F-31510 Barbazan(FR)

72 Inventeur: **Mauret, Pierre**
4, Allée Roland Garros
F-31520 Ramonville(FR)

72 Inventeur: **Moyen, Jean**
Les Moulingues
F-31510 Barbazan(FR)

74 Mandataire: **Pascaud, Claude et al.**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3(FR)

54 **Procédé de passivation à sec de magnésium à l'état divisé.**

57 L'invention concerne un procédé de passivation à sec de magnésium à l'état divisé.

Le procédé consiste à mettre le magnésium divis en contact intime avec un inhibiteur de corrosion à l'état pulvérulent, en atmosphère sèche puis en atmosphère saturée de vapeur d'eau, mais en l'absence d'eau liquide, puis finalement en atmosphère sèche.

L'inhibiteur est un composé minéral dont le cation est choisi parmi le zinc, le cadmium, le baryum, le plomb et l'étain, et dont l'anion est choisi parmi le chromate, le bichromate, le permanganate, le chlorate, le perchlorate, les vanadates, les phosphates, le fluorophosphate, le fluorure, les borates, et il est introduit dans une proportion comprise entre 0,01 et 1% et, de préférence, entre 0,05 et 0,2% en poids par rapport au magnésium à passiver.

PROCEDE DE PASSIVATION A SEC DE MAGNESIUM A L'ETAT DIVISE

Il est connu que le magnésium et les alliages à base de magnésium, à l'état divisé (poudre, grains, grenailles, copeaux, etc...) présentent une grande activité chimique et sont sujets à une corrosion rapide en présence de certains composés, et même par simple stockage à l'air humide. C'est le cas, par exemple, de la poudre de magnésium utilisée pour l'enrobage de certaines électrodes de soudure, sous forme d'une pâte dont le liant est à base de silicate de sodium.

La poudre de magnésium non-passivée réagit avec le silicate de sodium et forme une quantité importante d'hydrogène. Si l'on veut assurer la conservation au stockage prolongé de la poudre destinée à la fabrication des électrodes, il faut absolument la passiver.

Les procédés actuels opèrent par trempage des poudres en solution aqueuse, et font appel le plus souvent à du chromate ou à du bichromate de potassium. Ils obligent à procéder à un séchage suivi d'un démottage.

L'objet de la présente invention est un procédé de passivation, à sec, de magnésium et alliages de magnésium à l'état divisé, qui est mis en oeuvre par simple mise en contact intime du magnésium divisé à passiver et d'un inhibiteur de corrosion à l'état pulvérulent.

Dans tout ce qui suit, on conviendra de désigner par "magnésium" aussi bien le magnésium pur non allié que les alliages à base de magnésium.

Le procédé de passivation est mis en oeuvre dans les conditions suivantes :

- A. - le magnésium divisé est introduit dans un récipient clos, de dimensions suffisantes pour permettre une agitation efficace, et muni d'une entrée et d'une sortie de gaz.
- B. - l'inhibiteur, à l'état pulvérulent, est également introduit dans le récipient clos.
- C. - on établit, dans le récipient clos, une atmosphère sèche, par exemple, par circulation d'air sec ou de tout autre gaz sec inactif vis-à-vis du magnésium divisé à froid, tel que l'azote ou l'argon.

D. - on soumet la poudre à une agitation convenable de façon à mettre en contact intime le magnésium divisé et l'inhibiteur, pendant une durée de l'ordre de 1 à 15 minutes.

5 E. - on établit, dans le récipient, une atmosphère humide en saturant de vapeur d'eau l'air ou le gaz inactif, par exemple par barbotage préalable dans de l'eau portée à une température comprise entre 20 et 80° C, et, de préférence, entre 50 et 70° C. Cette opération doit s'effectuer sans entraînement d'eau à l'état liquide ; sa durée est sensiblement égale à
10 l'opération précédente, et il est préférable d'agiter.

F. - on achève le traitement par passage d'air sec ou de gaz inactif sec, éventuellement préchauffé à une température inférieure à 100° C, pendant quelques minutes, et on récupère le magnésium divisé passivé.

15

Les paramètres de ces différentes opérations sont les suivants :

1°/ Granulométrie du magnésium divisé : elle peut varier dans des limites très larges, de quelques micromètres à quelques millimètres. Toutefois, la passivation est particulièrement efficace -et nécessaire-
20 pour les poudres inférieures à 500 micromètres. Les poudres utilisées pour la fabrication des électrodes de soudure, par exemple, se situent généralement entre 60 et 400 micromètres.

2°/ Nature de l'inhibiteur : c'est un produit minéral dont le cation est choisi parmi le zinc, le cadmium, le baryum, le plomb et l'étain et dont l'anion est choisi parmi le chromate, le bichromate, le permanganate, le chlorate, le perchlorate, les vanadates, les phosphates (ortho, méta ou poly), le fluorophosphate, le fluorure, les borates. Parmi les inhibiteurs les plus actifs, on peut citer le chromate de zinc (ZnCrO_3), le fluorophosphate de zinc (ZnPO_3F) et le métavanadate
30 de zinc.

3°/ Quantité d'inhibiteur : elle est de 0,01 à 1 % et, de préférence, de 0,05 à 0,2 % en poids, par rapport au magnésium divisé à passiver. L'effet de passivation, évalué par un test qui sera décrit un peu plus loin, est corrélé à la teneur en inhibiteur. C'est le cas avec
35 le chromate de zinc, tout au moins dans l'intervalle de 0,05 à 0,5 % en poids.

4°/ Granulométrie de l'inhibiteur : l'inhibiteur doit être finement

pulvérisé et, de préférence, passé entièrement au tamis à maille de 40 micromètres.

5°/ Atmosphère : pendant les phases C et F (passivation et séchage final), l'air sec convient parfaitement ; de même que les gaz inactifs vis-à-vis du magnésium à la température ambiante ou à une température inférieure à 100° C, ce qui est le cas de l'azote ou de l'argon. Des essais effectués avec des mélanges argon-oxygène ou avec de l'air ozoné ont également donné des résultats satisfaisants.

6°/ Durée de l'agitation : selon le type d'agitation (à secousses, à rotation, à renversements alternés, etc...) la durée optimale peut varier de 1 à 15 minutes. Une durée excessive provoque, par auto-abrasion, la destruction progressive de la couche protectrice d'oxyde de magnésium en surface des grains et va à l'encontre du but recherché.

7°/ Température de traitement : bien que l'on puisse opérer à la température ambiante, le meilleur compromis entre la durée et l'efficacité du traitement se situe vers 50 à 70° C.

La qualité de la passivation peut être évaluée par réaction du magnésium divisé sur du silicate de sodium. Dans le cas d'une poudre pour électrodes, on fait réagir un gramme de poudre passivée avec 20 millilitres de solution de silicate de sodium, obtenue par dilution de deux volumes de la solution commerciale de densité 1,33 avec un volume d'eau, pendant 3 heures à 90° C.

Une poudre de granulométrie 100 à 200 micromètres donne lieu, dans ces conditions, à un dégagement d'hydrogène de 1000 à 4000 Ncm³.

La même poudre passivée avec 0,05 % de chromate de zinc, donne un dégagement de 100 à 200 Ncm³ et avec 0,1 % de chromate de zinc, nettement inférieur à 100 Ncm³.

Le fluorophosphate de zinc, dans les mêmes proportions, conduit à des résultats à peu près identiques.

Il faut souligner que le test au silicate à 90° C est particulièrement sévère et que, en pratique, la poudre passivée avec 0,05 % de chromate

de zinc convient parfaitement pour la fabrication des électrodes de sou-
dure et ne donne lieu à aucune corrosion lors du stockage prolongé.

5 La poudre de magnésium 100-200 micromètres a une teneur initiale en oxy-
gène (exprimée en MgO) de l'ordre de 0,2 à 0,3 %, et au maximum de 0,4 %, selon les conditions particulières de fabrication. Après passivation, la teneur en MgO peut augmenter jusqu'à 0,4 % à 0,8 % selon le pourcentage d'inhibiteur utilisé.

10 Quelles que soient la granulométrie du magnésium divisé et la teneur en inhibiteur, le produit obtenu après passivation conserve sa granulométrie et son état initial, et ne forme ni agglomérés ni mottes. L'aspect est relativement peu modifié, tout au plus peut-on observer un très léger ternissement de l'éclat métallique, surtout sensible aux niveaux élevés
15 d'inhibiteur (0,5 %) et à peine visible aux bas niveaux (0,05 %).

La couche protectrice ainsi formée peut être nettement différenciée des couches obtenues par les procédés de trempage. Cette différenciation est basée sur la morphologie, sûr la composition chimique (par exemple,
20 présence de Cr, de Zn ou de V), déterminée à l'aide des techniques classiques d'analyse de surface telles que la microscopie électronique à balayage, la spectrographie ESCA ou AUGER, ou l'analyse ionique.

Le magnésium divisé, passivé selon le procédé objet de l'invention, con-
25 vient parfaitement à tous les usages dans lequel il doit être conservé, pendant des durées prolongées, dans des conditions ou en présence de substances qui seraient susceptibles de déclencher une corrosion.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de passivation à sec de magnésium à l'état divisé, caractérisé en ce que le magnésium est mis en contact intime, avec un inhibiteur de corrosion à l'état finement pulvérisé, constitué par un composé minéral dont le cation est choisi parmi le zinc, le cadmium, le baruym, le plomb et l'étain, et dont l'anion est choisi parmi le chromate, le bichromate, le permanganate, le chlorate, le perchlorate, les vanadates, les phosphates, le fluorophosphate, le fluorure, les borates, la mise en contact étant effectuée en trois stades successifs : en atmosphère sèche, puis en atmosphère saturée de vapeur d'eau mais en l'absence d'eau à l'état liquide, puis finalement en atmosphère sèche.
2. Procédé de passivation à sec, selon revendication 1, caractérisé en ce que la phase initiale de mise en contact en atmosphère sèche a une durée comprise entre 1 et 15 minutes.
3. Procédé de passivation à sec, selon revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la phase initiale de mise en contact en atmosphère sèche est effectuée en présence d'air sec ou d'air ozoné sec, ou de gaz inactif sec, tel qu'azote ou argon.
4. Procédé de passivation à sec, selon revendication 1, caractérisé en ce que la phase de mise en contact en atmosphère humide est effectuée en présence d'air ou de gaz inactif tel qu'azote ou argon saturé en vapeur d'eau, à une température comprise entre 20 et 80°C, de préférence, comprise entre 50 et 70°C, et, de préférence, sous agitation.
5. Procédé de passivation à sec, selon revendication 1, caractérisé en ce que la phase finale de mise en contact en atmosphère sèche est effectuée en présence d'air sec ou d'air ozoné sec ou de gaz inactif tel qu'azote ou argon, à une température ne dépassant pas 100°C.
6. Procédé de passivation à sec, selon revendication 1, caractérisé en ce que l'inhibiteur est introduit à l'état de poudre passant entièrement au tamis à maille de 40 micromètres.

7. Procédé de passivation à sec, selon revendication 1, caractérisé en ce que l'inhibiteur est introduit dans une proportion comprise entre 0,01 et 1 % et, de préférence, entre 0,05 et 0,2 % en poids par rapport au magnésium à passiver.

8. Procédé de passivation à sec, selon revendication 1, caractérisé en ce que la durée de chacune des trois phases (atmosphère sèche, atmosphère humide, atmosphère sèche) est comprise entre 1 et 15 minutes.