

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 274 284
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **87400031.8**(51) Int. Cl. 4: **C23C 22/50**, **C23C 22/83**,
C23C 22/84(22) Date de dépôt: **09.01.87**(43) Date de publication de la demande:
13.07.88 Bulletin 88/28(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE(71) Demandeur: **UNIVERSITE PAUL SABATIER**
(TOULOUSE III)
118 Route de Narbonne
F-31062 Toulouse Cédex(FR)(72) Inventeur: **Aries, Lucien**
38, Rond-point des Bleuets Baziege
F-31450 Mont Giscard(FR)
Inventeur: **Traverse, Jean-Pierre**
72, rue de la Fontaine des Cerdans
F-31520 Ramonville Saint Agne(FR)(74) Mandataire: **Barre, Philippe**
Cabinet Barre-Gatti-Laforge 95 rue des
Amidonniérs
F-31069 Toulouse Cédex(FR)(54) **Procédé de traitement de surface d'un acier en vue de réaliser un revêtement coloré.**

(57) L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'un substrat en acier, en vue de réaliser un revêtement coloré stable. Ce procédé consiste (a) à choisir un substrat en un alliage ferreux contenant du chrome et à élaborer sur celui-ci une couche poreuse de conversion chimique, noire ou grise, en disposant ledit substrat dans un bain, notamment acide contenant de l'oxygène et sous forme dissoute un chalcogène, en particulier du soufre, (b) à oxyder ladite couche poreuse en disposant le substrat dans un milieu oxydant à faible pouvoir de dissolution vis-à-vis de ladite couche, (c) le cas échéant, à fixer un colorant dans ladite couche oxydée en immergeant le substrat dans un bain de coloration approprié, (d) et préférentiellement, à imprégner et recouvrir la couche ainsi traitée d'un film dur protecteur transparent.

EP 0 274 284 A1

PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN ACIER EN VUE DE REALISER UN REVETEMENT COLORE

L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'un substrat en acier, en vue de réaliser un revêtement coloré, noir, gris ou toute autre couleur du spectre. Elle peut s'appliquer dans tous les cas où il est nécessaire d'obtenir un acier coloré en surface de façon stable et durable.

Les aciers, notamment inoxydables, sont difficiles à colorer de façon stable, et on connaît actuellement un seul type de procédé permettant d'obtenir une pellicule stable colorée sur un acier inoxydable (brevets FR 71.18913, FR 72.22436, GB 1 122 173). Ce type de procédé consiste à plonger l'acier dans une solution contenant de l'acide chromique et de l'acide sulfurique ; la couleur obtenue est fonction de la durée d'immersion et est due à des effets d'interférence qui ne se produisent que lorsqu'est atteinte une certaine épaisseur de pellicule. Ce type de procédés présente l'inconvénient d'utiliser des bains coûteux et très polluants de d'être généralement mis en oeuvre à des températures élevées (de l'ordre de 150° C). Il présente aussi l'inconvénient d'être fondé sur l'élaboration de couches dont l'épaisseur doit être parfaitement uniforme en tout point et parfaitement contrôlée ; en raison de la coloration intense du bain de traitement, il est difficile de contrôler visuellement le processus de coloration. De ce fait, le procédé est peu fiable. Il présente aussi le défaut de conduire à des couches de faible dureté ayant une mauvaise résistance à l'abrasion.

Par ailleurs, on sait colorer l'aluminium ou ses alliages par une oxydation anodique spécifique en milieu acide ; toutefois, ce procédé est inopérant dans le cas des aciers et les expérimentations ont démontré qu'il n'était pas possible de fixer de façon stable une coloration sur des aciers traités selon ce procédé.

La présente invention se propose de fournir un nouveau procédé de traitement de surface des aciers notamment inoxydables en vue de réaliser un revêtement stable coloré.

Un objectif de l'invention est de permettre de réaliser une coloration donnée et ce, d'une manière précise et reproductible.

Un autre objectif est d'éviter l'utilisation de bains chers ou très polluants.

Un autre objectif est d'indiquer un procédé se prêtant à une mise en oeuvre simple à température peu élevée, sans consommation énergétique importante.

A cet effet, le procédé visé par l'invention pour traiter en surface un substrat en vue de réaliser un revêtement coloré consiste à combiner les phases de traitement suivantes :

(a) à choisir un substrat en un alliage ferreux contenant à l'état allié du chrome et à élaborer sur ledit substrat une couche poreuse de conversion chimique, noire ou grise, en disposant ledit substrat dans un bain contenant des atomes d'oxygène et sous forme dissoute au moins un chalcogène, en particulier du soufre,

(b) à oxyder la couche poreuse de conversion chimique obtenue, en disposant le substrat dans un milieu oxydant à faible pouvoir de dissolution vis-à-vis de ladite couche poreuse,

(c) et, le cas échéant, si la coloration du revêtement recherchée est autre que noire ou grise, à fixer un colorant dans ladite couche oxydée, en immergeant le substrat dans un bain de coloration contenant un colorant correspondant à la couleur du revêtement recherché.

La première étape (a) du procédé permet d'obtenir une couche de conversion chimique de la surface, se prêtant à la fixation ultérieure d'un colorant en raison de ses caractéristiques spécifiques : épaisseur suffisante et sensiblement uniforme, porosité élevée, relative uniformité de la répartition des pores, continuité entre le substrat et la couche. Il est essentiel de noter que cette couche ne constitue pas un dépôt surajouté sur le substrat, mais vient en continuité avec le coeur de celui-ci, de sorte que sa tenue sur le substrat est bonne malgré sa porosité. L'étape (b) d'oxydation partielle contribue à accroître encore la stabilité physico-chimique de cette couche, comme l'ont démontré les expérimentations ; de plus, comme on le verra plus loin, elle permet le cas échéant de décolorer la couche poreuse, noire ou grise, obtenue afin d'éviter un masquage de la couleur à l'issue de l'étape (c). Il est inattendu à cet égard de constater qu'il est possible de décolorer, par une oxydation, une couche réalisée à partir d'un alliage ferreux (contrairement à ce qui peut être observé lors d'une oxydation thermique). Il est à noter que cette oxydation paraît également améliorer la porosité, de sorte que la couche ainsi traitée présente une remarquable aptitude à adsorber les colorants à l'étape (c).

Selon un mode de mise en oeuvre préféré, le procédé est complété par une phase finale de colmatage et durcissement (d), consistant à imprégner et recouvrir la couche de façon à boucher ses pores et à la doter d'un film dur protecteur transparent. L'étape (b) d'oxydation contribue à améliorer la fixation de ce film ; celui-ci permet d'obtenir un revêtement coloré de stabilité remarquable (résistance à la corrosion, dureté...). Cette phase (d) peut être mise en oeuvre au moyen d'une matière à base de vernis organique

polymérisable ou d'un silicate, ou encore par électrolyse à partir d'une solution diluée contenant un sel métallique, de façon à réaliser un dépôt mince sur la couche.

Le procédé donne d'excellents résultats en choisissant un substrat en un acier austénitique contenant du chrome et du nickel ; toutefois, il est applicable aux autres aciers inoxydables (acier ferritique, martensitique...).

Selon un mode de mise en oeuvre qui combine de nombreux avantages (résultat optimisé, simplicité de mise en oeuvre, très faible consommation énergétique, coût réduit des réactifs), la couche poreuse de conversion chimique (a) est avantageusement élaborée par le processus suivant, consistant :

(a₁) à préparer un bain acide contenant des atomes d'oxygène et sous forme dissoute au moins un chalcogène, en particulier du soufre,

(a₂) à ajuster l'état de surface du substrat de façon à conférer à son potentiel de corrosion naturelle en présence du bain précité, une valeur inférieure à son potentiel de passivation primaire en vue de porter la surface dudit substrat à l'état actif,

(a₃) et à disposer le substrat dans le bain précité pendant une durée nécessaire à l'obtention de la couche poreuse par migrations des atomes métalliques de l'alliage ferreux, migrations des atomes métalloïdiques du bain et réactions d'interface entre ces éléments.

Il est à noter que, dans le brevet FR n° 81.13815, est décrite la formation d'une couche noire mince pour fabriquer un absorbeur sélectif d'énergie solaire, formation s'effectuant selon un mode de mise en oeuvre général analogue à celui ci-dessus défini en a₁, a₂, a₃ ; toutefois, cette couche est réalisée avec un objectif totalement différent, consistant à obtenir une émission thermique minimale (liée notamment à la minceur de la couche). Au contraire dans l'invention, on s'attache à réaliser une couche épaisse et poreuse (donc présentant un facteur d'émission élevé), et cette phase du procédé sera de préférence mise en oeuvre dans les conditions suivantes :

(a₁) préparation d'un bain aqueux contenant un acide et du soufre, en concentration relative molaire comprise entre 0,5 et 20 protons d'hydrogène acide par mole de soufre, et chauffage de ce bain à une température comprise entre 40° C et 60° C, (a₃) immersion du substrat dans ce bain pendant une durée comprise entre 10 et 35 minutes.

Ces conditions de mise en oeuvre, qui se caractérisent par un rapport acide/soufre réduit, par une température de bain plus élevée et par une durée d'immersion plus longue, permettent d'obtenir une couche poreuse de conversion chimiques ayant une épaisseur au moins égale à 1 500 Å,

dont le facteur d'émission thermique à 20° C est supérieur à 0,35. Cette couche est particulièrement bien adaptée à la mise en oeuvre des étapes suivantes et permet d'obtenir un revêtement coloré d'excellente stabilité.

En outre, à la sortie du bain acide chaud (a₃), il est souhaitable de maintenir la surface du substrat à l'état uniformément humide, jusqu'à une opération de rinçage qui précède l'oxydation (b). Cette précaution évite des séchages locaux du substrat qui pourraient entraîner une évolution locale de la couche et ensuite une hétérogénéité de coloration. (Pour des substrats de petites dimensions, il est possible d'éviter la mise en oeuvre de cette précaution, en transférant rapidement le substrat d'un bain à l'autre). Un tel maintien de la surface du substrat à l'état humide peut être réalisé en humidifiant la surface du substrat au moyen d'un pulvérisateur d'eau ou en refroidissant le substrat par tout moyen non desséchant (courant d'air interne...).

De plus, dans certains cas, les expérimentations ont montré qu'il était intéressant d'ajouter au bain acide (a₁) un inhibiteur de corrosion spécifique de l'alliage et dudit bain, en particulier un alcool acétylénique (notamment alcool propargylique) ; cette addition paraît accroître la longévité du bain et favoriser la formation de la couche poreuse, en limitant les phénomènes de dissolution du substrat dans le bain et optimisant les migrations des atomes réactifs.

Les expérimentations ont également montré qu'il peut être intéressant d'ajouter au bain acide (a₁) un sel de nickel soluble dans ce bain, en particulier du sulfate de nickel, en proportion pondérale très faible (de l'ordre de 0,1 %). Il semble que cet ajout renforce l'homogénéité de la couche poreuse de conversion chimique. De plus, dans le cas où l'on recherche un revêtement de coloration noire, cet ajout permet d'obtenir une nuance noire plus intense (notamment sur acier ferritique) et est donc préférentiellement prévu en l'absence d'opération ultérieure de coloration.

Par ailleurs, dans le mode de réalisation de la couche poreuse ci-dessus défini (a₁, a₂, a₃), une des conditions essentielles pour obtenir les migrations et réactions précitées réside dans l'ajustement du potentiel de corrosion naturelle de l'alliage plongé dans le bain, potentiel qui doit impérativement être inférieur au potentiel de passivation primaire dudit alliage. Ces potentiels sont des paramètres bien connus de l'homme de l'art qui sait les mesurer. (Il est à noter qu'ils caractérisent un alliage plongé dans un bain donné).

Pour certains aciers, notamment les alliages recuits, blanc brillant, cette condition est souvent remplie naturellement par l'alliage pour les types de bain visés par l'invention. L'ajustement du po-

tentiel de corrosion naturelle se limite alors à un contrôle préalable pour vérifier si cette condition est bien remplie.

D'une façon générale, cet ajustement sera avantageusement réalisé de la façon suivante :

- . en premier lieu, en effectuant une opération de mesure consistant à mesurer ce potentiel au moyen d'un circuit de mesure possédant une électrode constituée par le substrat et une électrode de référence plongée dans le bain,
- . ensuite, si le potentiel de corrosion naturelle mesurée est supérieur au potentiel de passivation primaire, en effectuant une opération d'activation cathodique consistant à plonger une anode dans le bain et à faire passer un courant entre ladite anode et le substrat jouant alors le rôle de cathode,
- . les opérations de mesure et d'activation cathodique précitées étant renouvelées jusqu'à l'obtention d'un potentiel de corrosion naturelle, inférieur au potentiel de passivation primaire.

L'opération d'activation cathodique ci-dessus décrite engendre sur le substrat un dégagement d'hydrogène naissant, qui possède un pouvoir réducteur extrêmement efficace, permettant d'activer la surface de celui-ci, c'est-à-dire de mettre à nu les métaux alliés sans oxydes superficiels ; le potentiel de corrosion naturelle de cette surface devient ainsi très faible (convention française de signe), ce qui permet d'en abaisser la valeur au-dessous du potentiel de passivation primaire, soit par une seule opération d'activation cathodique durant quelques minutes, soit, le cas échéant, par deux ou plusieurs opérations successives avec contrôle du potentiel au terme de chacune de celles-ci.

Pour certains alliages et certains états de surface, le potentiel de corrosion naturelle peut être ajusté par des opérations préalables d'apprêt : décapage et/ou abrasion et/ou dégraissage. Au terme de ces opérations, le potentiel de corrosion naturelle est contrôlé et, le cas échéant, une ou plusieurs opérations d'activation cathodique sont entreprises.

Par ailleurs, la réalisation (a) de la couche poreuse peut également être assurée par un procédé électrolytique utilisant un bain d'acide du type précédemment défini ; en particulier, la mise en oeuvre peut être effectuée d'une façon analogue à celle décrite dans la brevet FR 79.18414. Comme précédemment, l'obtention d'une couche épaisse très poreuse sera favorisée en diminuant le teneur d'acide par rapport à celle du chalcogène, en prolongeant les durées d'immersion et en augmentant la température du bain.

En pratique, deux types de coloration à effectuer peuvent se présenter : soit l'obtention d'un revêtement noir ou gris, soit l'obtention d'un revêtement coloré, autre que noir ou gris. Dans ce

dernier cas, l'opération (b) d'oxydation est réalisée de sorte que la couche poreuse soit au moins partiellement décolorée, en vue d'éviter de masquer le colorant au terme de l'opération suivante (c). Cette oxydation ménagée est effectuée en pratique en adaptant la concentration en éléments oxydants du bain oxydant et la durée d'immersion du substrat dans ce bain.

Dans le cas d'un revêtement noir ou gris, il est possible de supprimer l'opération de coloration (c) à condition de limiter l'oxydation obtenue à l'opération (b) de façon à accroître la stabilité physico-chimique de la couche poreuse sans décoloration sensible de celle-ci. La coloration noire ou grise du revêtement est alors due à la coloration naturelle de la couche poreuse. Bien entendu, il est également possible d'obtenir un revêtement noir ou gris (notamment si une nuance particulière est recherchée), en suivant le premier mode de mise en oeuvre : (b) décoloration et (c) colorant noir ou gris adapté.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre de cette oxydation (b), l'on utilise un bain oxydant aqueux, contenant un peroxyde, en particulier du peroxyde d'hydrogène. Dans le cas d'un revêtement de couleur requérant une décoloration de la couche poreuse, le substrat est avantageusement plongé dans un bain de peroxyde d'hydrogène de concentration pondérale comprise entre 0,05 % et 1 % pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes. Dans le cas d'un revêtement noir ou gris où l'on recherche simplement une augmentation de la stabilité chimique de la couche, le substrat est avantageusement plongé dans un bain de peroxyde d'hydrogène de concentration pondérale comprise entre 0,01 % et 0,1 % pendant une durée comprise entre 10 et 100 secondes.

Bien entendu, d'autres bains oxydants de force correspondant à l'effet recherché peuvent être prévus, par exemple solution aérée d'hydroxyde alcalin, solution aqueuse contenant un oxydant dissous (ozone, oxygène...) ; par "bain oxydant", on entend de façon générale un bain contenant des éléments oxydants, lesquels sont préférentiellement des éléments chimiques comme ci-dessus évoqué, mais peuvent être électrochimiques. L'immersion dans un bain oxydant conduit en pratique à une grande facilité de mise en oeuvre et à des faibles coûts ; toutefois, cette oxydation peut, le cas échéant, être effectuée dans un milieu oxydant autre qu'un bain, par exemple en phase vapeur.

Par ailleurs, l'opération de coloration (c) peut être effectuée par tout bain colorant traditionnel dans lequel le colorant se présente soit sous forme dissoute dans un solvant, soit sous forme dispersée avec une granulométrie des particules suffisamment faible pour pénétrer dans les pores de

la couche poreuse.

Il est en particulier possible d'utiliser un bain aqueux contenant sous forme dissoute en colorant organique de type bien connu.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer le procédé de l'invention ; les figures 1 et 2 du dessin sont des diagrammes se rapportant à l'exemple 1.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable Z 3 CN 18-10 (norme AFNOR) (composition : 18 % de chrome, 10 % de nickel, 0,03 % de carbone, le pourcentage restant étant du fer).

a - Formation de la couche poreuse

La tôle est préalablement décapée dans une solution d'acide sulfurique à 60 % en poids d'acide, à 45° C pendant 30 secondes.

Le bain de traitement est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,18 % en poids d'acide additionnée de 0,13 gramme de soufre par litre sous forme de thiosulfate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Juste avant de disposer la tôle dans la solution, le bain est brassé énergiquement pour l'homogénéiser. L'agitation est arrêtée pendant le traitement. Le traitement est effectué à 55° C pendant 20 minutes. Dans ce bain, le potentiel de corrosion de l'acier précité est de - 0,45 volt et le potentiel de passivation - 0,3 volt.

La tôle traitée est sortie du bain de traitement en prenant soin d'éviter son séchage à l'aide d'un vaporisateur d'eau déminéralisée.

La tôle traitée est ensuite rincée dans de l'eau déminéralisée. On obtient une surface d'aspect noir mat dont le facteur d'absorption α_s (pourcentage total du rayonnement solaire absorbé par rapport au rayonnement incident) et le facteur d'émission ϵ_{20} à 20° C (pourcentage global du rayonnement émis par rapport à celui du corps noir à la même température) ont été mesurés (après séchage) $\alpha_s = 0,95$, $\epsilon_{20} = 0,40$. Ces valeurs élevées de α_s et ϵ_{20} démontrent une épaisseur de couche relativement importante et supérieure à celle des couches sélectives pour capteurs solaires obtenues par les brevets (1) et (2). Ces couches font 2000 à 3000 Å.

Une microanalyse à la sonde ionique a été réalisée sur un échantillon de la surface obtenue, les courbes de la figure 1 sont les enregistrements obtenus et illustrent les profils de répartition des éléments selon la profondeur. (Il n'est pas possible d'étalonner de façon simple les axes de coor-

données ; la profondeur est déduite directement du temps d'abrasion lors de l'analyse à la sonde ionique, temps qui dépend également de la nature de la couche).

On constate que la surface contient non seulement les éléments métalliques présents dans l'acier mais aussi du soufre et de l'oxygène en concentration croissante lorsqu'on se rapproche de la surface.

b - Oxydation ménagée de la couche poreuse

Après la phase a de formation de la couche poreuse, la tôle rincée à l'eau déminéralisée est plongée dans un bain en vue de la phase b. Ce bain est une solution de peroxyde d'hydrogène à 0,15 % en poids (soit à 0,55 volume) obtenue en diluant une eau oxygénée à 110 volumes (soit à 30 %) dans de l'eau déminéralisée à raison de 5 ml par litre. L'opération est conduite à la température ambiante (20° C) pendant 7 minutes sans agitation. La tôle est ensuite rincée avec de l'eau déminéralisée. On obtient une surface d'aspect gris clair dont le facteur d'absorption α_s a été mesuré après séchage : $\alpha_s = 0,70$. Après ce dernier traitement, la tôle rincée à l'eau minéralisée a les propriétés attendues.

Une microanalyse à la sonde ionique a été réalisée sur un échantillon de la surface obtenue, les profils de répartition des éléments sont indiqués sur la figure 2 du dessin (à noter que l'échelle des abscisses diffère de celle de la figure 1 pour la raison indiquée précédemment).

En comparant ces profils à ceux obtenus après la phase a du traitement (figure 1), on constate que :

- le temps d'abrasion pour arriver au substrat métallique (le chrome, le nickel et le fer atteignant alors une valeur constante) est plus court après la phase b qu'après la phase a de traitement.

Ce phénomène est probablement à relier à une vitesse de pénétration plus rapide dans une couche devenue plus poreuse.

- l'allure des profils est modifiée dans le cas de l'oxygène pour lequel on note une augmentation sensible de l'intensité. Cette augmentation pourrait traduire une modification de l'état d'oxydation des divers éléments qui peut entraîner la modification observée des propriétés optiques.

Ainsi, la phase b du traitement conduirait à une couche très poreuse, principalement incolore et apte à être colorée.

c - Coloration

Après la phase b d'oxydation de la couche poreuse, le tôle rincée à l'eau distillée et maintenue humide est disposée dans le bain de coloration pendant 15 minutes. Ce bain est une solution aqueuse de Rouge Sanodal B3LW à 10 g/l. La température du bain de coloration est fixée à 60° C.

La tôle colorée est ensuite rincée à l'eau déminéralisée puis séchée dans un four à 80° C pendant 2 minutes.

d - Colmatage et durcissement

La tôle colorée et séchée est disposée dans un bain de colmatage pendant 15 minutes. Ce bain est une solution aqueuse de silicate de sodium de densité 1,33 dont la température est fixée à 60° C.

La tôle est sortie très lentement du bain à l'aide d'un dispositif de levage approprié. La couche est ensuite durcie par un maintien à 180° C pendant 30 minutes.

La dureté de la couche exprimée en dureté crayon est de 8H.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable Z 3 CN18-10.

a - Formation de la couche poreuse Décapage : 30 secondes dans un bain fluonitrique (100 l d'acide nitrique à 52 % + 20 l d'acide fluorhydrique à 65 % + 900 l d'eau) à 52° C.

Traitement : - composition du bain : H₂SO₄ 0,36 % en poids, soufre : 0,39 g/l sous forme de thiosulfate de sodium hydraté Na₂S₂O₃ 5 H₂O, alcool propargylique : 0,5 g/l

- température du bain : 45° C

- durée : 25 minutes

Paramètres électrochimiques : potentiel de corrosion naturelle D_{oc} = -0,5 V, de passivation E_p = -0,2 V.

Rinçage en eau déminéralisée (propriétés optiques $\alpha_s = 0,95$, $\epsilon_{20} = 0,45$).

b - Oxydation de la couche poreuse - composition du bain : peroxyde d'hydrogène 0,09 % en poids

- température du bain : 45° C

- durée : 2 minutes

5 $\alpha_s = 0,60$

Rinçage en eau déminéralisée.

c - Coloration - composition du bain : Rouge Sanodal B3LW 10 g/l

- température : 60° C

- durée : 15 minutes

Rinçage à l'eau déminéralisée

Séchage au four à 80° C pendant 2 minutes

15

d - Colmatage et durcissement - composition du bain : solution de silicate de sodium densité 1,26

- température du bain : 60° C

20 - durée : 15 minutes

Séchage au four à 180° C pendant 30 minutes

Dureté de la couche : 8 H exprimée en dureté crayon.

25 EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable austénitique Z03 CN18-10.

30

a - Formation de la couche poreuse Décapage : 30 secondes dans un bain fluonitrique dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2.

35

Traitement : - composition du bain : acide sulfurique : 0,36 % en poids, soufre : 0,39 g/l sous forme de thiosulfate de sodium hydraté Na₂S₂O₃ 5 H₂O, alcool propargylique : 0,5 g/l

40 - température du bain : 45° C

- durée : 25 minutes

Paramètres électrochimiques : potentiel de corrosion E_{corr} = -0,5 V, potentiel de passivation E_p = -0,2 V.

45

Rinçage à l'eau déminéralisée (propriétés optiques de la surface après séchage $\alpha_s = 0,95$, $\epsilon_{20} = 0,45$).

50 b - Oxydation de la couche poreuse - composition du bain : hydroxyde de sodium : 0,4 g/l, peroxyde d'hydrogène : 0,09 g/l

- température du bain : 45° C

- durée : 2 minutes

55 Rinçage en eau déminéralisée (propriétés optiques de la surface après séchage $\alpha_s = 0,60$)

c - Coloration - composition du bain : bleu Sanodal G (Sandoz) : 10 g/l
 - température : 60° C
 - durée : 15 minutes
 Rinçage en eau déminéralisée
 Séchage au four à 80° C pendant 2 minutes

d - Colmatage et durcissement : trempage dans un vernis incolore Alkyde Melamine
 cuisson de 30 minutes à 140° C
 dureté : 5 H (dureté crayon)

EXEMPLE 4

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable austénitique Z 3 CN 18-10.

a - Formation de la couche poreuse Traitement identique à celui effectué dans l'exemple 3.

b - Oxydation de la couche poreuse - composition du bain : hydroxyde de sodium : 0,4 g/l, potassium périodate : 1 g/l
 - température du bain : 45° C
 - durée : 15 minutes
 Rinçage : eau déminéralisée
 Les propriétés optiques de la surface mesurées après séchage sont $\alpha_s = 0,60$

c - Coloration effectuée comme dans l'exemple 3.

d - Colmatage et durcissement Trempage dans un vernis silicones haute température (CAUWET)
 Cuisson de 15 minutes à 200° C
 Dureté crayon : 5 H.

EXEMPLE 5

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable ferritique Z6 C Nb 17 (17 % Cr, 1,5 % Nb, 0,06 % C).

a - Formation de la couche poreuse Décapage : 30 secondes dans un bain d'acide sulfurique à 60 % en poids, à 50° C

Traitement : - composition du bain : H₂SO₄, 0,18 % en poids, soufre : 0,39 g/l sous forme de thiosulfate de sodium hydrate : Na₂S₂O₃ 5 H₂O
 - température du bain : 55° C

- durée : 25 minutes

- paramètres électrochimiques : $E_{corr} = -0,55$ V/ecs, $E_p = +0,7$ V/ecs.

Ce traitement est suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

Propriétés optiques de la surface : $\alpha_s = 0,80$, $\epsilon_{20} = 0,35$

b - Oxydation de la couche poreuse - composition du bain : peroxyde d'hydrogène, 0,06 % en poids
 - température : 20° C
 - durée : 10 secondes

Le traitement est suivi d'un rinçage à l'eau

Propriétés optiques de la surface : $\alpha_s = 0,65$

c - Coloration comme dans l'exemple 3

d - Colmatage et durcissement comme dans l'exemple 3

EXEMPLE 6

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable Z3C DT 17-3 (17 % Cr, 3 % Ni, 1 % Ti, 0,04 % C).

a - Formation de la couche poreuse Décapage : comme dans l'exemple 5

Traitement : - composition du bain : acide sulfurique : 0,27 % en poids, soufre : 0,39 g/l sous forme de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ 5 H₂O

- température du bain : 55° C

- durée : 15 mn

Paramètres électrochimiques : $E_{corr} = -0,5$ V/ecs, $E_p = +0,4$ V/ecs

Le traitement est suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

Propriétés optiques de la surface : $\alpha_s = 0,90$, $\epsilon_{20} = 0,40$

b - Oxydation de la couche poreuse - composition du bain : peroxyde d'hydrogène, 0,15 % en poids
 - température du bain : 20° C
 - durée : 5 minutes

c et d - Coloration, colmatage et durcissement comme dans l'exemple 3.

EXEMPLE 7

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable Z3 CN 18-10 (19 % Cr, 10 % Ni, 0,03 % C).

a - Formation de la couche poreuse Décapage : comme dans l'exemple 2

Traitement : - composition du bain : acide sulfurique : 0,36 % en poids, soufre : 0,39 g/l sous forme de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, alcool propargylique : 0,5 g/l

- température de traitement : 45° C

- durée : 35 minutes

Paramètres électrochimiques : $E_{\text{corr}} = 0,05 \text{ V}$, $E_p = -0,2 \text{ V}$

Le traitement est suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

Propriétés optiques de la surface : $\alpha_s = 0,95$, $\epsilon_{20} = 0,35$

b - Oxydation de la couche poreuse - composition du bain : hydroxyde de sodium : 1 g/l (solution aérée)

- température du bain : 80° C

- durée : 2 heures

- propriétés optiques de la surface : $\alpha_s = 0,70$

c et d - Coloration, colmatage et durcissement comme dans l'exemple 2

EXEMPLE 8

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable Z6 CNb 17.

a - Formation de la couche poreuse comme dans l'exemple 5.

b - Oxydation ménagée de la couche poreuse - composition du bain : peroxyde d'hydrogène, 0,02 % en poids

- température du bain : 20° C

- durée : 19 secondes

Propriétés optiques $\alpha_s = 0,75$ (couche grise)

Le traitement est suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

c - Colmatage et durcissement - composition du bain : oxyde de chrome VI (CrO_3) 30 g/l

- température du bain : 45° C

L'opération est effectuée par électrolyse, la tôle est placée à la cathode de l'électrolyseur. Le potentiel de la tôle mesurée par rapport à l'électrode ou calomel est fixé à -1,5 V.

- durée de traitement : 2 minutes

Après colmatage, la tôle est séchée dans un four à 80° C pendant 2 minutes.

Le revêtement obtenu est de couleur grise et sa dureté est de 5 H.

EXEMPLE 9

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable austénitique Z3 CN18-10.

a - Formation de la couche poreuse Dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1.

b - Oxydation ménagée de la couche poreuse - composition du bain : peroxyde d'hydrogène, 0,05 % en poids

- température du bain : 20° C

- durée de traitement : 30 secondes

Rinçage à l'eau déminéralisée

c et d - Colmatage et durcissement Dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1.

Le revêtement obtenu est de couleur noire (sans opération spécifique de fixation d'un colorant) et sa dureté crayon est de 8 H.

EXEMPLE 10

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable ferritique Z6 C Nb 17.

a - Formation de la couche poreuse Décapage : 30 secondes dans un bain d'acide sulfurique à 60 % en poids à 50° C

Traitement : - composition du bain : H_2SO_4 , 0,18 % en poids, soufre : 0,39 g/l sous forme de thiosulfate de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), nickel : 0,20 g/l sous forme de sulfate de nickel hydraté ($\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

- température du bain : 55° C

- durée : 25 minutes

- paramètres électrochimiques : $E_{\text{corr}} = -0,55$

$v/ecs, E_p = 0,7 v/ecs$

Ce traitement est suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

Propriétés optiques de la surface : $\alpha_s = 0,90 \epsilon_{20} = 0,38$

b - Oxydation ménagée de la couche poreuse
Comme dans l'exemple 8.

c - Colmatage et durcissement Comme dans l'exemple 1 Le revêtement obtenu est de couleur gris foncé (sans opération spécifique de fixation d'un colorant et a une dureté de 8 H.

EXEMPLE 11

Dans cet exemple, on traite une tôle d'acier inoxydable Z 3 CN 18-10.

a - Formation de la couche poreuse Décapage : 30 secondes dans un bain nitrique (100 l d'acide nitrique + 900 l d'eau) à 52° C

Traitement : - composition du bain : H_2SO_4 , 0,36 % en poids, soufre : 0,39 g/l sous forme de thiosulfate de sodium hydraté $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, alcool propargylique : 0,5 g/l

- température du bain : 45° C

- paramètres électrochimiques : potentiel de corrosion naturelle $E_{oc} = +0,1 V$, potentiel de passivation $E_p = -0,2 V$

Le potentiel de corrosion naturelle étant supérieur au potentiel de passivation, on procède à une activation cathodique préalable. On dispose le substrat dans le bain relié à une source de courant de façon qu'il joue le rôle de cathode, l'autre borne de la source étant reliée à l'anode.

Le courant est amené à passer pendant une minute environ avec une densité de courant de l'ordre de 1 ampère par décimètre carré.

On mesure ensuite à nouveau le potentiel de corrosion naturelle qui s'est fixé à une valeur de -0,5 V.

Le traitement est alors effectué en maintenant la tôle plongée dans le bain pendant 25 minutes.

La tôle est ensuite rincée à l'eau déminéralisée ($\alpha_s = 0,95 \epsilon_{20} = 0,40$)

b - c et d : mise en oeuvre et performances obtenues analogues à l'exemple 2.

5 Revendications

1/ - Procédé de traitement de surface d'un substrat en acier en vue de réaliser un revêtement coloré, caractérisé en ce qu'il consiste à combiner les phases de traitement suivantes :

(a) à choisir un substrat en un alliage ferreux contenant à l'état allié du chrome et à élaborer sur ledit substrat une couche poreuse de conversion chimique, noire ou grise, en disposant ledit substrat dans un bain contenant des atomes d'oxygène et sous forme dissoute au moins un chalcogène, en particulier du soufre,

(b) à oxyder la couche poreuse de conversion chimique obtenue, en disposant le substrat dans un milieu oxydant à faible pouvoir de dissolution vis-à-vis de ladite couche poreuse,

(c) et, le cas échéant, si la coloration du revêtement recherchée est autre que noire ou grise, à fixer un colorant dans ladite couche oxydée, en immergeant le substrat dans un bain de coloration contenant un colorant correspondant à la couleur du revêtement recherché.

2/ - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élaboration de la couche poreuse de conversion chimique consiste :

(a₁) à préparer un bain acide contenant des atomes d'oxygène et sous forme dissoute au moins un chalcogène, en particulier du soufre,

(a₂) à ajuster l'état de surface du substrat de façon à conférer à son potentiel de corrosion naturelle en présence du bain précité, une valeur inférieure à son potentiel de passivation primaire en vue de porter la surface dudit substrat à l'état actif,

(a₃) et à disposer le substrat dans le bain précité pendant une durée nécessaire à l'obtention de la couche poreuse par migrations des atomes métalliques de l'alliage ferreux, migrations des atomes métalloïdiques du bain et réactions d'interface entre ces éléments.

3/ - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on élabore une couche poreuse de conversion chimique ayant une épaisseur au moins égale à 1 500 Å, se caractérisant par un facteur d'émission thermique à 20° C supérieur à 0,40,

(a₁) en préparant un bain aqueux contenant un acide et du soufre en concentration relative molaire comprise entre 0,5 et 20 protons d'hydrogène acide par mole de soufre, et en chauffant ce bain à

une température comprise entre 40° C et 60° C,
(a₃) en disposant le substrat dans ce bain pendant une durée comprise entre 10 et 35 minutes.

4/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, à la sortie du bain acide (a₃), l'on maintient la surface du substrat à l'état uniformément humide, jusqu'à une opération de rinçage précédant l'oxydation (b).

5/ - Procédé selon l'une des revendications 2, 3, ou 4, dans lequel (a₁) le bain acide est préparé en ajoutant du soufre sous forme de thiosulfate.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 2, 3, 4 ou 5, dans lequel (a₁) on ajoute au bain acide un inhibiteur de corrosion spécifique de l'alliage et dudit bain, en particulier un alcool acétylénique.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que (a₁) l'on ajoute un sel de nickel soluble dans le bain acide.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caractérisé en ce que (a₂) l'on ajuste le potentiel de corrosion naturelle de l'alliage, en premier lieu, en effectuant une opération de mesure consistant à mesurer ce potentiel au moyen d'un circuit de mesure possédant une électrode constituée par le substrat et une électrode de référence plongée dans le bain, ensuite, si le potentiel de corrosion naturelle mesurée est supérieur au potentiel de passivation primaire, en effectuant une opération d'activation cathodique consistant à plonger une anode dans le bain et à faire passer un courant entre ladite anode et le substrat jouant alors le rôle de cathode, les opérations de mesure et d'activation cathodique précitées étant renouvelées jusqu'à l'obtention d'un potentiel de corrosion naturelle, inférieur au potentiel de passivation primaire.

9/ - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on ajuste le potentiel de corrosion naturelle de l'alliage en réalisant préalablement une opération de décapage du substrat et/ou une opération d'abrasion et/ou une opération de dégraissage, avant d'entreprendre le processus conforme à la revendication 8.

10/ - Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que (a) le substrat est disposé dans un bain acide, lequel est brassé dans une phase de début de traitement, puis laissé au repos pendant le temps restant.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que (b) le substrat est plongé dans un bain oxydant, ayant une concentration et pendant une durée, telles que la couche poreuse soit au moins partiellement décolorée.

12/ - Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, pour réaliser un revêtement noir ou gris, caractérisé en ce que (b) le substrat est plongé dans un bain oxydant, ayant

une concentration et pendant une durée, telles que la stabilité physico-chimique de la couche précitée soit exercée sans décoloration sensible de celle-ci.

13/ - Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, dans lequel (b) le substrat est plongé dans un bain oxydant aqueux, contenant un peroxyde.

14/ - Procédé selon les revendications 11 et 13 prises ensemble, caractérisé en ce que (b) le substrat est plongé dans un bain de peroxyde d'hydrogène de concentration pondérale comprise entre 0,05 % et 1 %, pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes, en vue de produire une décoloration au moins partielle de la couche poreuse.

15/ - Procédé selon les revendications 12 et 13 prises ensemble, caractérisé en ce que (b) le substrat est plongé dans un bain de peroxyde d'hydrogène de concentration pondérale comprise entre 0,01 % et 0,1 % pendant une durée comprise entre 10 et 100 secondes, en vue d'accroître la stabilité physico-chimique de la couche.

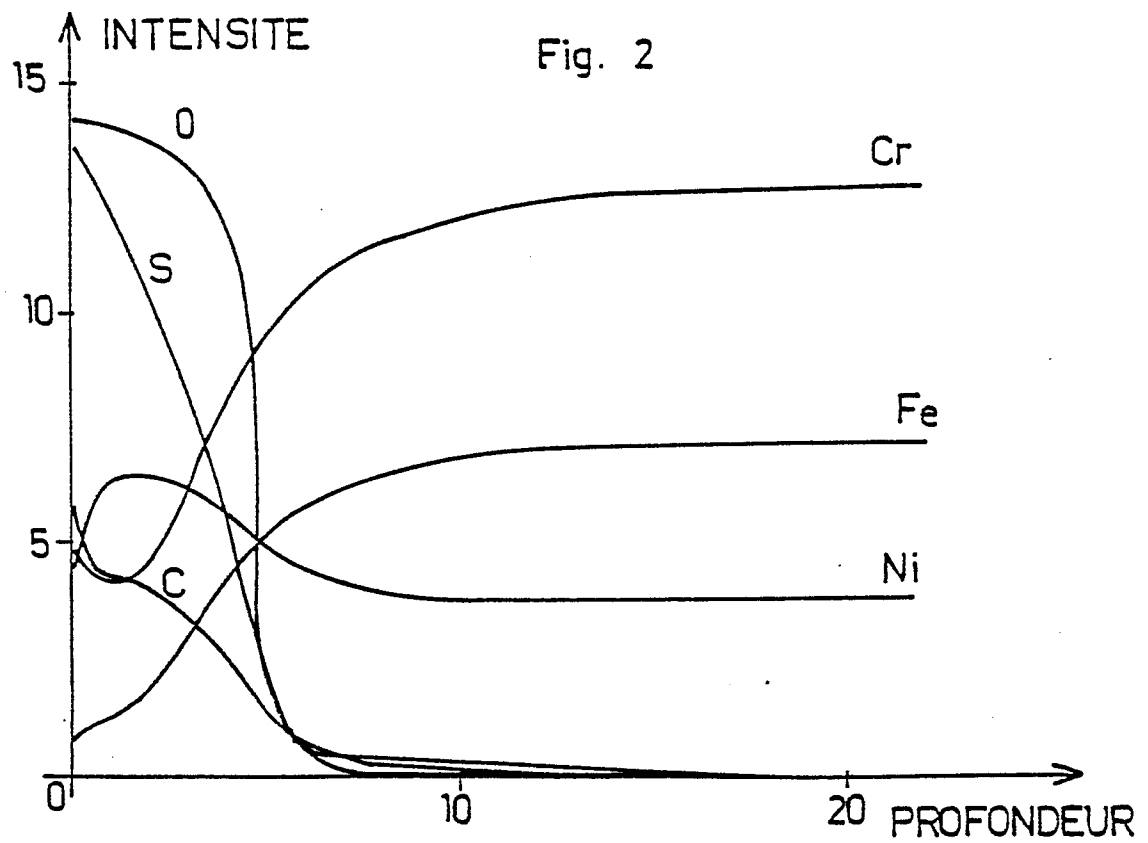
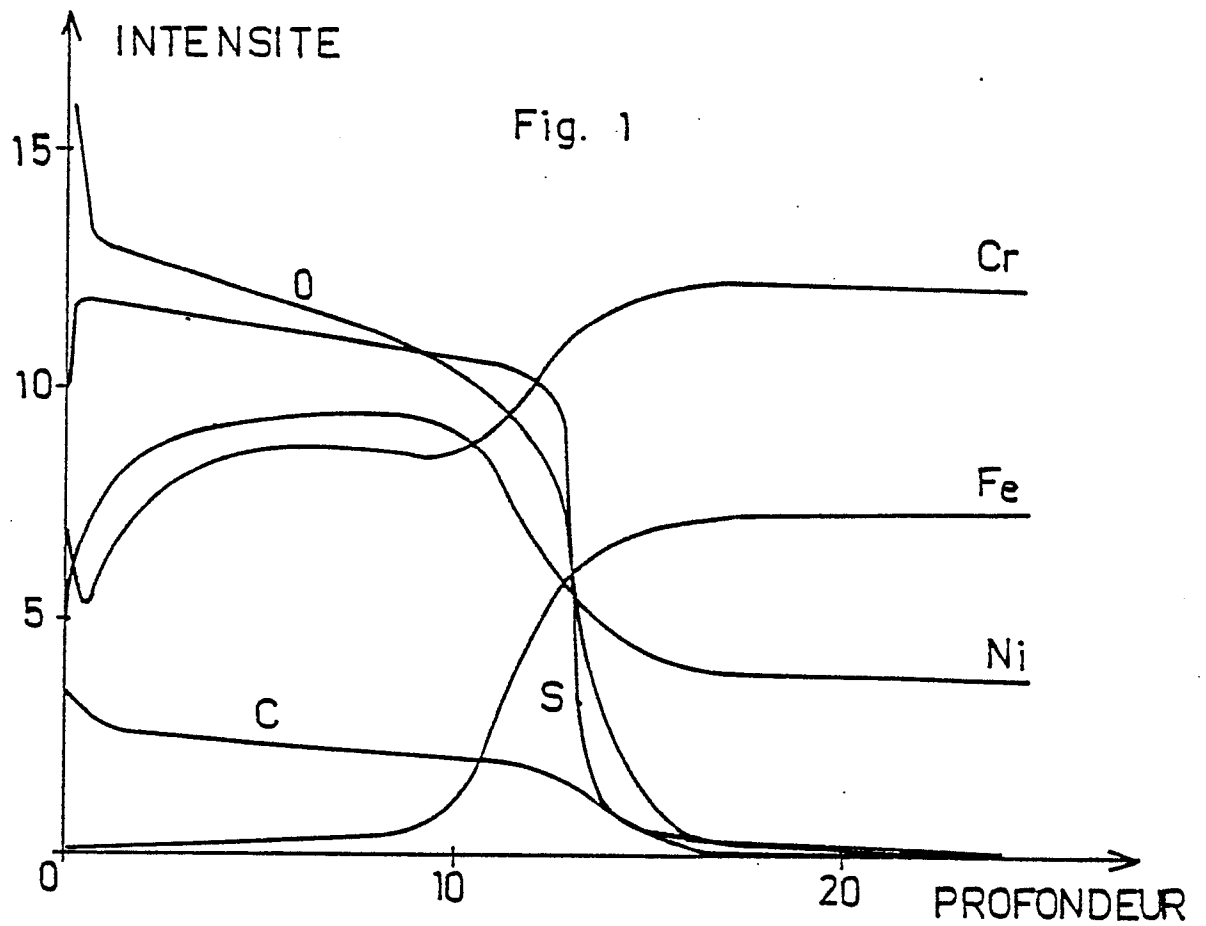
16/ - Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14 ou 15, dans lequel (c) le substrat est immergé dans un bain aqueux contenant sous forme dissoute un colorant organique.

17/ - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une phase finale de colmatage et durcissement (d), consistant à imprégner et recouvrir la couche de façon à boucher ses pores et à la doter d'un film dur protecteur transparent.

18/ - Procédé selon la revendication 17, dans lequel la phase de colmatage et durcissement (d) est mise en oeuvre au moyen d'une matière à base de vernis polymérisable ou d'un silicate.

19/ - Procédé selon la revendication 17, dans lequel la phase de colmatage et durcissement (d) est mise en oeuvre par électrolyse à partir d'une solution diluée contenant un sel métallique de façon à réaliser un dépôt mince sur la couche.

20/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, dans lequel (a) on choisit un substrat en un acier austénitique contenant du chrome et du nickel.





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D,Y	EP-A-0 070 069 (ANVAR) * Revendications 1-7,11; exemples 7,8 *	1-3,5, 6,8,9- 12,16, 20	C 23 C 22/50 C 23 C 22/83 C 23 C 22/84
Y	DE-A-1 621 424 (BOSTIK GmbH) * Revendications 1,2; page 5, lignes 5-8 *	1-3,5, 6,8,9- 12,16, 20	
A	DE-C- 594 962 (POLDIHÜTTE)		
A	DE-A-2 830 468 (VEREINIGTE METALLWERKE RANSHOFEN-BERNDORF)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 23 C 22/00
T	SOLAR ENERGY, vol. 36, no. 6, juin 1986, pages 521-529, Pergamon Press Ltd, New York, US; L. ARIES et al.: "High performance selective surfaces from stainless steel for the photothermal conversion of solar energy" * Pages 522-525 *	1-6,20	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-09-1987	Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
T	MATERIALS RESEARCH BULLETIN, vol. 18, no. 4, juillet 1983, pages 781-795, Pergamon Press Ltd, New York, US; L. ARIES et al.: "Absorbeurs sélectifs de l'énergie solaire élaborés à partir d'acier inoxydable: influence de la composition chimique et de l'état métallurgique de l'alliage sur les propriétés optiques" * Pages 786-788 *	1-6, 20	
E	FR-A-2 584 742 (UNIVERSITE PAUL SABATIER) * Revendications 1-20 * -----	1-20	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-09-1987	Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			