

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88440022.7**

㉑ Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/78**

㉒ Date de dépôt: **21.03.88**

③① Priorité: **27.03.87 FR 8704583**

④③ Date de publication de la demande:
05.10.88 Bulletin 88/40

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

⑦① Demandeur: **INSTITUT DE RECHERCHES DE LA
SIDERURGIE FRANCAISE (IRSID)
Voie Romaine B.P. 64
F-57210 Maizières-les-Metz (FR)**

⑦② Inventeur: **Charbonnier, Jean-Claude
7, rue de la Montjoie
F-78240 Chambourcy (FR)**

**Roche, Alain
Route du Pont Neuf
F-01800 Saint-Jean-de-Niost (FR)**

**Roman, Maurice
20, Impasse Chevreul
F-69100 Villeurbanne (FR)**

**Lenoir, Jamine
28, rue Chauvillard
F-69630 Chaponost (FR)**

**Sahakian, Eric
98, Avenue Jea Jaurés
F-69150 Decines (FR)**

⑦④ Mandataire: **Ventavoli, Roger
IRSID B.P. 64 Voie Romaine
F-57210 Maizières-lès-Metz (FR)**

⑤④ **Procédé de traitement chimique de surface d'un produit alumineux en vue de sa phosphatation.**

⑤⑦ Ce procédé de traitement de surfaces de produits revêtus par trempage dans un bain de zinc et d'aluminium fondus, et destinés à être phosphatés, se caractérise par une opération, préalable à la phosphatation, de décapage par une solution fortement alcaline de pH élevé et contenant du zinc en solution.

Le procédé s'applique principalement aux produits dont le revêtement présente une proportion élevée en aluminium, particulièrement pour les tôles galvanisées, dont il facilite la phosphatation.

Application au domaine des tôles de la construction automobile.

Description

PROCEDE DE TRAITEMENT CHIMIQUE DE SURFACE D'UN PRODUIT ALUMINEUX EN VUE DE SA PHOSPHATATION

La présente invention a trait au traitement chimique de surface d'un produit métallurgique en alliage d'aluminium, ou même en aluminium techniquement pur. Plus particulièrement, l'invention concerne de tels produits formant un revêtement sur un substrat qui, le plus souvent, est une tôle d'acier.

On sait en effet que le marché actuel, celui de l'automobile notamment, est très captif de ce genre de tôles d'acier revêtues sur au moins une face, généralement dénommées "galvanisées", et ceci en raison surtout de leur propriété de résistance à la corrosion, qui autorise leur mise en usage de l'état. Il arrive aussi que l'on veuille les peindre, auquel cas un traitement préalable de phosphatation s'avère nécessaire pour assurer une bonne adhérence de la peinture.

Bien que l'invention puisse s'appliquer généralement aux produits monolithiques, tels que des tôles en aluminium, on ne considérera, par la suite, pour la clarté de l'exposé, que le cas, d'ailleurs sans doute le plus fréquent, de tôles d'acier revêtues par une couche d'un composé du type "zinc-aluminium".

On sait que ces composés alumineux comportent en surface une mince pellicule d'oxyde de ces métaux, et particulièrement d'alumine, qui se forme naturellement. La présence de ces oxydes en surface perturbe les opérations ultérieures de traitement de surface auxquelles la tôle peut être soumise, et notamment l'opération de phosphatation.

On a, en particulier, constaté qu'il était difficile d'obtenir une phosphatation correcte, et même parfois que la phosphatation était impossible, lorsque la teneur en aluminium du revêtement était importante.

Par exemple, on a pu constater que de la tôle d'acier revêtue d'un alliage Zn-Al à 5 % d'aluminium ne pouvait être correctement phosphatée que si des ions fluorures étaient ajoutés au bain de phosphatation (demande de brevet français n° 2 575 188).

Dans le cas d'un revêtement zinc-aluminium à plus forte teneur en aluminium, de l'ordre de 55 % et au-delà par exemple, la phosphatation ne se réalisait pas du tout dans un bain exempt de fluor, et dans un bain qui en contenait, la couche de phosphate formée sur le revêtement riche en aluminium était très hétérogène et poreuse.

La demande de brevet français 2 567 158 décrit un procédé de préparation d'un produit en acier galvanisé à chaud par trempage dans un bain contenant du zinc ou un alliage Zn-Al, et destiné à être phosphaté. Ce procédé consiste à former sur le produit un dépôt électrolytique d'un métal choisi parmi un groupe déterminé de métaux, ce métal pouvant, en particulier, être du zinc. Selon ce document, la couche de zinc ainsi déposée sur la pellicule d'oxydes formée à la surface du revêtement, permet d'assurer un meilleur accrochage de la couche de phosphates déposée ultérieurement.

Le procédé de dépôt électrolytique en milieu

acide, décrit ci-dessus, présente cependant l'inconvénient, sur le plan industriel, de nécessiter une modification de l'ensemble de la chaîne de phosphatation habituelle, du fait de l'introduction d'un traitement supplémentaire impliquant l'utilisation d'une cuve électrolytique, et de son alimentation électrique.

Plus encore, ainsi que le document précité l'indique, le dépôt électrolytique est précédé d'un bain de décapage électrolytique (polissage électrochimique) nécessaire pour enlever la couche d'oxydes formée en surface sans polluer le bain de dépôt de zinc. On comprend facilement que, du fait des deux bains électrolytiques, ce procédé est particulièrement gourmand en énergie électrique, ce qui représente un gros inconvénient du point de vue économique.

Un autre document, la demande de brevet GB 2 152 955, relate également un procédé de traitement de tôles revêtues d'un alliage zinc-aluminium en vue de faciliter une opération de phosphatation ultérieure. Selon ce procédé, la tôle est traitée dans une solution alcaline destinée à décapier l'aluminium existant en surface. Toutefois, ainsi que les exemples décrits le révèlent, le revêtement des tôles traitées est relativement pauvre en aluminium (moins de 10 %).

De plus, la solution utilisée contient des ions d'au moins un des métaux suivants : nickel, fer, cobalt, manganèse. Ces métaux peuvent se déposer à la surface du revêtement et, bien qu'étant susceptibles de faciliter la phosphatation ultérieure, ils forment avec le zinc du revêtement, une couche superficielle hétérogène. Au sein de cette couche peuvent se créer des phénomènes électrochimiques (phénomènes de piles entre métaux différents) conduisant à une dégradation ultérieure de celle-ci.

La présente invention a pour but de faciliter la phosphatation d'un revêtement alumineux, et plus particulièrement d'un revêtement à forte teneur en aluminium, tout en évitant les phénomènes décrits ci-dessus.

Un autre but est d'améliorer l'accrochage et la tenue de la couche de phosphates déposée ultérieurement lors de la phosphatation.

Un autre but encore est d'assurer le prétraitement avant phosphatation à un coût réduit.

Plus précisément, le but de l'invention est de réaliser sur le revêtement destiné à être phosphaté, un dépôt de métal autre que l'aluminium et notamment du zinc, ayant des propriétés d'accrochage des phosphates, ce dépôt étant suffisant pour assurer un bon accrochage de la couche de phosphate déposée ultérieurement.

Avec ces buts en vue, la présente invention a pour objet un procédé de traitement de surface d'un produit alumineux destiné à être soumis à une opération de phosphatation, procédé au cours duquel on recouvre ledit produit par une couche de métal autre que l'aluminium, et possédant des

propriétés d'accrochage des phosphates, et caractérisé en ce que pour réaliser cette couche de métal, on effectue un traitement de décapage dudit produit au moyen d'une solution fortement alcaline contenant ledit métal en solution.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, la solution alcaline présente un pH supérieur à 11, et de préférence au moins égal à 12,5/

Selon une autre caractéristique, la solution alcaline est une lessive de soude caustique qui contient au moins cinq moles de NaOH par litre d'eau.

Selon une caractéristique additionnelle, le traitement est réalisé à une température de 10 à 65°C environ, et de préférence à la température ambiante (soit de l'ordre de 15 à 20°C).

Selon une autre caractéristique encore, le traitement est réalisé pendant un temps suffisant pour obtenir un dépôt de métal sous forme d'une couche sensiblement continue, celle-ci ayant de préférence une épaisseur d'environ 1 µm.

L'invention a aussi pour objet l'application du procédé décrit ci-dessus à la phosphatation des tôles revêtues par trempage dans un bain de métal fondu comportant une forte proportion d'aluminium. Dans ce cas, après un éventuel premier dégraissage de la tôle par des solvants, on la fait passer, conformément audit procédé, dans un bain de dégraissage fortement alcalin contenant le métal en solution et maintenu à la température ambiante, puis on la fait passer dans un bain de rinçage froid, suivi d'un bain d'affinage contenant du titane ou du nickel, puis dans le bain de phosphatation.

Ainsi qu'on l'aura sans doute compris, un avantage déterminant du procédé selon l'invention est de ne consommer aucune énergie électrique, ce qui le rend économiquement particulièrement intéressant. De plus, aucune modification importante n'est nécessaire pour adapter une chaîne de phosphatation conventionnelle au procédé, puisque seule la composition du bain de dégraissage alcalin est modifiée.

En effet, les inventeurs ont découvert, au cours d'une étude sur l'influence des traitements de surface des revêtements galvanisés sur l'adhérence des peintures, que, alors que les problèmes de phosphatation des tôles revêtues par des alliages Zn-Al à forte proportion en Al étaient bien connus, il n'était nullement besoin de recourir, pour résoudre ces problèmes, aux procédés coûteux de dépôt électrolytique de zinc. Les inventeurs ont en effet découvert que, contrairement au dépôt électrolytique de zinc en bain acide, le dépôt de zinc peut être réalisé par simple passage de la tôle revêtue à phosphater dans un bain de décapage fortement basique contenant du zinc en solution.

Les résultats des essais réalisés ont montré que la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche de zinc ainsi formée dépendaient essentiellement de la concentration en NaOH du bain alcalin, le dépôt étant facilité lorsque le pH du bain est élevé. Les essais réalisés ont aussi permis de montrer que la concentration du bain en zinc influe sur les caractéristiques du dépôt : une augmentation de la quantité de zinc en solution favorise le dépôt, et permet de compenser, dans une certaine mesure,

les effets d'une éventuelle diminution du pH du bain.

Il doit bien entendu être compris, comme l'explique d'ailleurs en détails le document FR 2 567 158 précité, que le résultat visé par l'invention peut être atteint grâce à un dépôt superficiel de zinc métal sur le revêtement de la tôle, ce zinc métallique permettant d'assurer l'accrochage de la couche de phosphates, qui sont eux-mêmes généralement des phosphates de zinc. L'attention doit cependant être portée sur le fait que la phosphatation a lieu en milieu acide (ce qui aurait naturellement tendance à éliminer le dépôt de zinc), et que pour éviter une attaque trop prononcée dudit dépôt conduisant à la mise à nu de l'aluminium sous-jacent, le dépôt de zinc doit avoir une épaisseur suffisante. Par ailleurs, le dépôt ne doit pas non plus être trop épais, le zinc déposé ayant alors tendance à être pulvérulent, ce qui nuirait à l'adhérence de la couche de phosphatation. En tenant compte de quelques irrégularités dues à la présence des deux métaux : zinc et aluminium, en sous-couche, on peut considérer comme optimum une épaisseur moyenne de l'ordre de 1 µm.

On peut également admettre que la couche de zinc déposée puisse ne pas être absolument continue, c'est à dire que si de minimes imperfections de cette couche apparaissent, elles ne perturberont pas la germination des phosphates, pendant l'opération de phosphatation, ceux-ci venant s'insérer dans les éventuelles imperfections de la couche de zinc. Cette tolérance ne doit, bien entendu, pas être étendue sous risque de voir les propriétés d'anticorrosion du produit se détériorer rapidement.

Les inventeurs ont essayé de comprendre et d'expliquer l'effet surprenant du dépôt de zinc en solution dans un bain de décapage alcalin sur un substrat Zn-Al.

L'hypothèse formulée est que le bain de décapage (appelé aussi dégraissage) alcalin, dans la mesure où son pH est suffisamment élevé, attaque chimiquement la couche superficielle sensiblement continue d'alumine présente à la surface de l'alliage Al-Zn, ainsi que la couche immédiatement sous-jacente d'oxydes de zinc et d'aluminium, jusqu'à ce que la surface du substrat soit totalement désoxydée. Apparaissent alors du zinc et de l'aluminium métalliques qui forment avec le zinc et l'aluminium décapés en solution sous forme ionique, deux couples red-ox. Du fait des différences de potentiels respectifs de ces deux couples, le zinc en solution a fortement tendance à se redéposer sur le substrat et en particulier sur l'aluminium apparent à sa surface, formant ainsi rapidement une couche continue de zinc. L'aluminium dissous reste en solution ou peut être complexé et se déposer sous forme de boues au fond du bain.

On pourrait penser que la quantité de zinc dissous par attaque basique de son oxyde soit suffisante pour reformer la couche superficielle en se redéposant sur le substrat. En fait, ainsi que cela a déjà été indiqué auparavant, l'addition de zinc à la solution de base du bain de décapage facilite et accélère le dépôt et compense les effets d'une éventuelle diminution du pH.

Une étude plus approfondie des réactions chimi-

ques au cours du dépôt serait cependant nécessaire pour élucider totalement les phénomènes observés.

On notera que, bien que le procédé selon la présente invention utilise le décapage de l'aluminium de surface par une solution alcaline notamment révélé par le document GB 2 152 955 déjà cité, il en diffère fortement dans son principe. Il est important de rappeler au préalable que, à de fortes concentrations en agent alcalin, le pH d'une solution n'est pas représentatif de ladite concentration. De plus, il est susceptible de varier fortement lors de traitements tels que ceux considérés ici, ceci étant dû notamment aux réactions se produisant dans la solution lors du traitement et aussi à la carbonatation, résultant du contact de la solution avec le milieu ambiant et les oxydes de carbone qu'il contient.

Les inventeurs ont pu établir que, aux concentrations visées dans le document GB 2 152 955 (1 à 60 g de soude par litre), la solution utilisée pour le décapage du revêtement verrait son pH chuter rapidement en cours de traitement, réduisant fortement de ce fait l'efficacité du décapage. Ces concentrations peuvent toutefois s'avérer suffisantes pour décaper superficiellement l'alumine de surface et permettre le dépôt sur l'alumine restante des métaux, tels que Ni, Cr, Mn, contenus dans la solution sous forme ionique.

Par contre, la présence d'alumine résiduelle après un décapage partiel interdirait le dépôt de zinc sur celle-ci. Les inventeurs ont en fait découvert qu'il est possible, grâce à une solution ayant une très forte concentration en agent alcalin (normalité au moins égale à 5), de décaper le revêtement jusqu'à supprimer l'alumine et ne laisser subsister, outre le zinc du revêtement, que l'aluminium métallique, ce qui n'était pas réalisable par les méthodes antérieures précitées. Ceci autorise alors le dépôt du zinc se trouvant en solution (zinc apporté sous forme de sel ou zinc dissous suite au décapage du revêtement). On pourra notamment utiliser une solution contenant au moins 200 g de NaOH par litre.

Un avantage primordial de ce procédé est de fournir une couche superficielle contenant uniquement du zinc, ce qui évite les problèmes de dissolution provoqués par les phénomènes électrochimiques relatés dans la première partie de ce mémoire.

On va maintenant décrire plus précisément, à titre d'exemple, le processus de phosphatation d'une tôle, du type "Galvalume" R, revêtue par immersion à chaude de la tôle d'acier dans un bain d'alliage Zn-Al à 55 % d'Al et 1,6 % Si. Ainsi que précisé ci-dessus, ce revêtement, à forte proportion en aluminium, présente des difficultés de traitement de surface. Or, ce produit, dont les applications principales actuelles sont dans le domaine du bâtiment, et, en mesure moindre, dans celui de la construction automobile, pourrait voir son utilisation s'accroître notablement dans ces secteurs d'activité en tant que matériau d'aspect, à condition de pouvoir être phosphaté correctement pour garantir une bonne adhérence des peintures et laques de finition.

On notera en particulier que le procédé selon l'invention permet de s'affranchir des opérations de

protection d'une face avant galvanisation, ou d'élimination par grattage de la couche déposée lors de la galvanisation, opérations qui étaient nécessaires pour réaliser les tôles galvanisées sur une seule face, qui sont utilisées dans ce domaine d'activités.

A cette fin, un processus de phosphatation incluant le procédé de traitement de surface selon l'invention comporte les étapes suivantes :

- la tôle passe dans un bain de dégraissage du type à solvants pour éliminer la majeure partie des huiles ou graisses de surface ;

- ensuite, après un bain de rinçage, la tôle passe dans un bain de décapage alcalin (appelé couramment bain de "dégraissage", ce bain étant fortement basique, de pH supérieur à 12, tel que, par exemple, une lessive de soude à 400 g de NaOH par litre d'eau. Ce bain comporte en solution aqueuse du zinc introduit sous forme de poudre de zinc ou d'oxyde de zinc, à raison de quelques grammes par litre. Contrairement à la pratique habituelle, on évitera d'agiter le bain par injection d'air, celui-ci favorisant la carbonatation du bain et donc la diminution de son pH. On préférera une agitation mécanique, par exemple. Pour la même raison, on évitera autant que possible la mise à l'air libre du bain, de même qu'on s'efforcera de minimiser le taux de carbonates dans l'eau du bain. De même, on pourra préférer choisir une température de bain faible, ce qui évitera ainsi une carbonatation du bain et la diminution de pH concomitante. La durée du traitement dans le bain alcalin influant sur l'épaisseur de la couche de zinc déposée, le traitement sera réalisé pendant un temps suffisant pour obtenir le dépôt d'une couche sensiblement continue. Dans le cas d'un bain fortement basique (400 g de soude caustique par litre d'eau), ce temps pourra par exemple être d'environ 45 s ;

- la tôle est ensuite rincée à froid dans de l'eau ;

- puis elle passe dans un bain de conditionnement de surface, appelé bain d'affinage, contenant du titane ou du nickel en solution, destiné à faciliter la germination ultérieure des phosphates ;

et enfin, elle passe dans un bain de phosphatation, puis les différents bains de rinçage à l'eau, rinçage chromique, étuvage, etc.

Bien évidemment, le processus décrit ci-dessus n'est pas limitatif de l'invention, et de nombreuses variantes peuvent être appliquées sans sortir du domaine couvert par l'invention. En particulier, l'invention peut s'appliquer à tous les produits ou revêtements comportant un alliage de zinc et d'aluminium, à partir de faibles pourcentages en Al de l'ordre de 5 %, jusqu'à pratiquement 100 %, soit de l'aluminium pur. Il est bien évident cependant que l'intérêt principal de la méthode se révèle pour des alliages comportant une forte proportion d'aluminium, supérieure à environ 50 %.

Les caractéristiques du bain alcalin utilisé peuvent également varier dans la limite où celui-ci reste fortement alcalin. On peut, par exemple, envisager de ne pas utiliser de bain de dégraissage en amont du bain alcalin, ou d'introduire dans celui-ci des tensioactifs non ioniques, cette solution pouvant cependant présenter le risque d'une pollution rapide de bain de dégraissage (ou décapage) alcalin.

Bien que le traitement à basse température, proche de l'ambiante, présente des avantages quant au maintien d'un pH élevé, en évitant la carbonatation du bain, on pourra néanmoins augmenter la température jusqu'à environ 60 ou 65°C sans risque de carbonation réductrice.

5

Revendications

10

1) Procédé de traitement chimique de surface d'un produit alumineux en vue de sa phosphatation, notamment d'un produit formant un revêtement sur une tôle d'acier, procédé au cours duquel on recouvre ledit produit par une couche de métal, autre que l'aluminium, ayant des propriétés d'accrochage des phosphates, caractérisé en ce que, pour réaliser ladite couche de métal, on effectue un traitement de décapage dudit produit au moyen d'une solution fortement alcaline contenant ledit métal en solution.

15

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution alcaline est de normalité au moins égale à 5.

25

3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution alcaline est une solution aqueuse de soude.

30

4) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de recouvrement est du zinc.

5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement est réalisé à une température de 10 à 65°C environ.

35

6) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le zinc est introduit dans la solution sous forme de poudre de zinc ou d'oxyde de zinc.

40

7) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement est réalisé pendant un temps suffisant pour obtenir un dépôt de zinc sous forme d'une couche sensiblement continue.

45

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la couche de zinc déposée a une épaisseur d'environ 1 µm.

9) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution alcaline contient des tensioactifs non ioniques.

50

10) Application du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes à la phosphatation des tôles revêtues par trempage dans un bain de métal fondu comportant une forte proportion d'aluminium, caractérisé en ce que, après un éventuel dégraissage par des solvants, on fait passer la tôle dans un bain de dégraissage fortement alcalin contenant du zinc en solution et maintenu à la température ambiante, puis on la fait passer dans un bain d'affinage contenant du titane ou du nickel, puis dans le bain de phosphatation.

55

60

65

5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 44 0022

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,X	GB-A-2 152 955 (NIHON PARKERIZING) * Revendications 1-8,12 *	1,3,5	C 27 C 22/78
D,Y	---	4,6-10	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 11, no. 193 (C-430)[2640], 20 juin 1987, page 77 C 430; & JP-A-62 17 183 (KAWATETSU KOHAN K.K.) 26-01-1987 * Résumé *	4,6-10	
A	---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 10, no. 172 (C-354)[2228], 18 juin 1986, page 145 C 354; JP-A-61 23 769 (NIPPON PAINT K.K.) 01-02-1986 * Résumé *	2	
D,A	FR-A-2 288 158 (ALUMINIUM SUISSE) * Revendications 1,9,11 * ---		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
	GB-A-2 161 499 (PHENIX WORKS) & FR-A-2 567 158 -----		C 23 C 22/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30-06-1988	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			