

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: **88401614.8**

⑤① Int. Cl. 4: **C 23 C 22/23**  
**C 23 C 22/18**

⑳ Date de dépôt: **24.06.88**

③① Priorité: **25.06.87 FR 8708989**

④③ Date de publication de la demande:  
**11.01.89 Bulletin 89/02**

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

⑦① Demandeur: **Roquette Frères**  
**F-62136 Lestrem (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés: **FR**

⑦① Demandeur: **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS**  
**INDUSTRIELS**  
**28, Boulevard Camélinat**  
**F-92233 Gennevilliers (FR)**

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

⑦② Inventeur: **Gosset, Serge**  
**393, Chemin du Paradis**  
**F-62136 Lestrem (FR)**

**Malras, Jean-Claude**  
**158, rue de Biez**  
**F-59193 Erquinghem-Sur-La-Lys (FR)**

⑦④ Mandataire: **Koch, Gustave**  
**Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam**  
**F-75009 Paris (FR)**

⑤④ **Solution et procédé de phosphatation mixte.**

⑤⑦ Solution acide de phosphatation mixte, propre à conduire sur un substrat métallique au dépôt concomitant d'au moins deux ions métalliques dont au moins l'un est généralement choisi dans le groupe comprenant le zinc, le manganèse et le fer, ladite solution étant caractérisée par le fait qu'elle comporte

- un polyphosphate de formule  $(XPO_3)_n$  dans laquelle  $n \geq 3$  et X représente un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium, et
- un agent chélatant.

## Description

## Solution et procédé de phosphatation mixte

L'invention a pour objet une solution aqueuse acide pour la phosphatation mixte, cette expression désignant toute phosphatation propre à conduire sur un substrat métallique au dépôt concomitant d'au moins deux ions métalliques, dont au moins l'un est généralement choisi dans le groupe comprenant le zinc, le manganèse et le fer.

Elle vise également un procédé de phosphatation mettant en oeuvre la susdite solution.

Les substrats métalliques propres à être traités par mise en oeuvre des susdits solution et procédé sont notamment ceux à base de fer et des alliages de ce métal.

On rappelle que les traitements classiques de phosphatation ont pour but, selon le cas,

- de favoriser l'adhérence sur les substrats traités des revêtements organiques, notamment peintures et vernis, appliqués ultérieurement,

- d'accroître la résistance des substrats traités à la corrosion.

- dans le cas plus particulier des pièces métalliques destinées à être déformées à froid, de créer à la surface du métal une couche "anti-friction" qui permet d'améliorer les caractéristiques de surface du métal après déformation, d'éviter par ailleurs le contact direct avec l'outil et de réduire ainsi les frottements et d'augmenter la longévité de l'outil, et enfin, dans le cas de la lubrification des pièces mécaniques en mouvement, notamment durant la phase de rodage, d'éviter le contact métal-métal et, par conséquent, le phénomène de grippage.

Lorsque l'on cherche plus particulièrement à obtenir une "couche anti-friction", on a généralement recours aux procédés de phosphatation mixte, notamment à ceux du type zinc-manganèse, ces procédés visant alors notamment à accroître la proportion de manganèse dans les dépôts obtenus.

A cet égard, on peut citer la demande de brevet européen N° 81200442.2.

Or, les qualités du point de vue anti-friction des dépôts obtenus par mise en oeuvre de ce procédé, bien que supérieures à celles des dépôts obtenus par les procédés antérieurs, restent insuffisantes compte tenu des contraintes de plus en plus sévères imposées par les utilisateurs (industries métallurgiques de transformations) aux fabricants de solutions de phosphatation, lesdits utilisateurs exigeant de plus une amélioration, des propriétés anticorrosion des substrats traités ainsi qu'une amélioration de l'adhérence des peintures ou autres revêtements filmogènes sur ces substrats.

Et il est du mérite de la Société Demanderesse d'avoir réussi à améliorer de façon décisive les propriétés dont il a été question ci-dessus en ce qui concerne les dépôts obtenus et notamment à accroître de façon décisive la proportion de manganèse, lorsqu'il est présent, dans les couches obtenues par phosphatation mixte, en faisant comporter aux solutions de phosphatation mixte en question des quantités efficaces

- d'une part, d'un polyphosphate soluble dans

l'eau de formule  $(XPO_3)_n$  dans laquelle  $n \geq 3$  et X représente un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium et

- d'autre part, un agent chélatant organique.

Plus particulièrement, lorsqu'il s'agit d'une phosphatation mixte zinc-manganèse, la solution acide de phosphatation mixte conforme à l'invention est caractérisée par le fait qu'elle comprend

- au moins environ 0,5 g/l d'ion zinc,

- au moins environ 2 g/l d'ion manganèse,

un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium et

- au moins environ 0,5 g/l d'agent chélatant.

Dans le cas où l'adhérence des peintures est particulièrement recherchée, l'ion nickel sera introduit dans la solution acide de phosphatation mixte, en complément ou en remplacement total du manganèse.

La susdite solution acide de phosphatation mixte conforme à l'invention est donc également caractérisée par le fait qu'elle comprend

- soit

- au moins 0,5 g/l d'ion zinc et

- au moins 0,5 g/l d'ion nickel,

- soit

- au moins 0,5 g/l d'ion zinc et

- au moins 0,5 g/l d'ions manganèse et

- au moins 0,5 g/l d'ions nickel,

la nature et les proportions des autres constituants étant inchangées.

L'invention vise également un certain nombre d'autres dispositions mises en oeuvre isolément ou en combinaison et dont il va être question.

Ainsi, les limites supérieures des quantités de polyphosphate, d'agent chélatant organique, d'ions Zn, d'ions Mn et d'ions Ni amenés sous forme de sels, éventuellement ceux de l'agent chélatant, entrant dans la composition de la solution conforme à l'invention ne sont imposées, en théorie, que par les limites de solubilité ; en pratique, on veillera à choisir une quantité de polyphosphate compatible avec un bon rendement du procédé faisant l'objet de l'invention, en évitant que les boues formées ne soient trop importantes.

Concernant les proportions d'ions zinc, manganèse et nickel dans la constitution de la susdite solution acide de phosphatation mixte, elles sont,

a) en ce qui concerne le couple d'ion zinc et d'ion manganèse, telles que

$$0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 10 \text{ g/l}$$

$$2 \text{ g/l} \leq \text{ion Mn} \leq 6 \text{ g/l}$$

et, de préférence,

$$0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 6 \text{ g/l}$$

$$2 \text{ g/l} \leq \text{ion Mn} \leq 4 \text{ g/l},$$

b) en ce qui concerne le couple d'ion zinc et d'ion nickel, telles que

$$0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 10 \text{ g/l}$$

$$0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Ni} \leq 6 \text{ g/l}$$

et, de préférence,

$$0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 6 \text{ g/l}$$

0,5 g/l  $\leq$  ion Ni  $\leq$  3 g/l,  
 c) en ce qui concerne les ions Zn, Mn et Ni,  
 lorsqu'ils sont mis en oeuvre conjointement,  
 0,5 g/l  $\leq$  ion Zn  $\leq$  10 g/l  
 0,5 g/l  $\leq$  ion Mn  $\leq$  5 g/l  
 0,5 g/l  $\leq$  ion Ni  $\leq$  6 g/l  
 et, de préférence,  
 0,5 g/l  $\leq$  ion Zn  $\leq$  6 g/l  
 2 g/l  $\leq$  ion Mn  $\leq$  4 g/l  
 0,5 g/l  $\leq$  ion Ni  $\leq$  3 g/l.

Selon un mode de réalisation avantageux de la solution conforme à l'invention, le polyphosphate est choisi dans le groupe constitué par les triméta-, tétraméta- et hexamétaphosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium ou HMPP étant préféré.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la solution conforme à l'invention, l'agent chélatant est choisi dans le groupe constitué par :

- l'acide éthylène-diamine-tétracétique ou EDTA, l'acide nitrilo-triacétique ou NTA, l'acide diéthylène-triamine-pentacétique ou DTPA,
- les acides polycarboxyliques, notamment les acides citrique, oxalique, malique, glutamique, tartrique, aspartique et malonique ainsi que leurs sels,
- les acides polyhydroxycarboxyliques, notamment les acides gluconique et glucoheptonique (éventuellement apportés sous la forme lactone interne) ainsi que leurs sels.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la solution conforme à l'invention comprend un acide minéral choisi dans le groupe constitué par les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique, l'acide nitrique étant préféré, en une quantité suffisante pour amener le pH à une valeur initiale inférieure à 2, de préférence comprise entre 0,5 et 1,7.

Le fait que l'acide nitrique soit préféré est lié à son caractère oxydant.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la susdite solution, celle-ci comprend

- de l'hexamétaphosphate de sodium,
- de l'acide gluconique sous la forme d'un de ses sels ou de sa lactone interne,
- l'ion zinc,
- l'ion manganèse,
- de l'acide nitrique.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la solution conforme à l'invention, l'ion zinc et l'ion manganèse sont introduits sous forme de sels notamment choisis dans le groupe constitué par les oxydes, sulfates, nitrates, carbonates et phosphates.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la solution conforme à l'invention, l'ion zinc et/ou l'ion manganèse sont introduits sous forme combinée avec l'agent chélatant, de préférence sous forme de citrate, de tartrate, de glucoheptonate et tout particulièrement sous forme de gluconate.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la solution conforme à l'invention comprend

- de l'hexamétaphosphate de sodium,
- du gluconate de zinc,
- l'ion manganèse amené sous forme de sel ou sous forme de gluconate, et
- de l'acide nitrique.

5

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la solution de phosphatation conforme à l'invention comprend de 8 g/l à 350 g/l, de préférence de 14 à 300 g/l et, plus préférentiellement encore, de 30 à 230 g/l d'une composition constituée du polyphosphate, de l'agent chélatant et des ions zinc et manganèse sous forme de leurs sels qui peuvent être ceux de l'agent chélatant.

10

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la solution conforme à l'invention,

15

- le rapport pondéral entre, d'une part, le mélange constitué par le zinc et par le manganèse (exprimés tous deux sous forme d'ion métallique) et, d'autre part, l'hexamétaphosphate de sodium, est compris entre environ 6/1 et 1/50, de préférence entre environ 3/1 et 1/20 et, plus préférentiellement encore, entre environ 1,5/1 et 1/5,

20

- le rapport pondéral entre le zinc et le manganèse est compris entre 0,01/1 et 50/1, de préférence entre 0,2/1 et 20/1 et, plus préférentiellement encore, entre 0,5/1 et 5/1, et

25

- le rapport pondéral entre l'ion gluconique et l'hexamétaphosphate de sodium est compris entre environ 50/1 et 1/30, de préférence entre environ 30/1 et 1/10 et, plus préférentiellement encore, entre environ 10/1 et 1/4.

30

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la solution conforme à l'invention, le mélange constitué par l'ion de zinc et l'ion manganèse est utilisé en une quantité comprise entre 2,5 et 30 g/l et la quantité d'hexamétaphosphate utilisée est de 2 à 30 g/l.

35

Le procédé de phosphatation mixte au zinc conforme à l'invention et qui comprend successivement :

40

- une étape de dégraissage,
- une étape de rinçage,
- une étape acide de réactivation,
- une étape facultative de rinçage, notamment si le bain de réactivation est constitué par une solution d'acide nitrique,
- l'étape de phosphatation proprement dite,
- une étape de rinçage, puis une étape facultative de séchage en fonction des traitements à venir dans une phase ultérieure,

45

est caractérisé par le fait que, pour l'étape de phosphatation proprement dite, on a recours à la solution de phosphatation mixte au zinc conforme à l'invention qui est appliquée par immersion ou pulvérisation, l'étape de réactivation et l'étape facultative de rinçage ultérieur pouvant éventuellement être remplacées par une étape d'affinage comprenant par exemple des sels de Jernstedt à base de titane, étant entendu

55

- d'une part, que la température de la solution est comprise entre environ 40°C et 100°C, plus particulièrement supérieure à 70°C et, dans la pratique, voisine de 90-98°C,

60

- d'autre part, que le contact entre la solution de phosphatation et le substrat métallique est maintenu pendant un temps variant, dans la pratique, de 2 secondes à 30 minutes, de préférence de 5 à 20 minutes.

65

En comparant ce procédé à la succession d'étapes des procédés de l'art antérieur, on

constate la simplification qu'il apporte par notamment la suppression des étapes de passivation et de "graissage" dans le cas où l'on recherche une protection contre la corrosion.

En effet, les objets traités par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention peuvent être stockés à l'air libre sans aucun traitement de protection préalable et ce, sans qu'il apparaisse des phénomènes de dégradation de la couche.

Selon un mode de réalisation préféré, on fait évoluer le pH de la solution de phosphatation depuis la valeur initiale comprise entre 0,5 et 1,7 jusqu'à une valeur comprise entre 2,3 et 2,9 en ajoutant à la solution une quantité suffisante de limaille de fer, comprise entre 0,3 et 5 g/l de solution et plus préférentiellement entre 1 et 4 g/l.

Après mise en place et mûrissement, la solution de phosphatation est prête à être utilisée.

Le fer joue un rôle de catalyseur (ou de réducteur) de conversion. En effet, en absence de fer ou en présence d'une quantité trop faible de fer, inférieure à 0,3 g/l, on constate qu'aucun dépôt de phosphate se forme sur le substrat métallique. Ce n'est que lorsque, du fait de l'attaque du substrat par la solution, la concentration de celle-ci en fer a atteint la valeur minimale nécessaire, que le phénomène de conversion a lieu.

Outre les constituants indiqués plus haut, la solution conforme à l'invention peut avantageusement comprendre :

- des agents mouillants,
- des agents améliorant la conversion à la surface de corps creux tels que certaines pièces de carrosserie automobile, ces agents pouvant être des composés de titane comme  $TiCl_4$ ,
- des accélérateurs de conversion tels que le nickel, le cuivre, et autres, amenés sous forme de nitrate, nitrite, fluorure, chlorate, molybdate ou leurs acides.

La teneur en nickel dans le bain pourra être comprise entre 0,5 et 6 g/l et préférentiellement entre 0,5 et 3 g/l.

Ainsi, dans la solution de phosphatation conforme à l'invention, l'acide nitrique est particulièrement préféré en tant qu'agent accélérateur, et permet d'améliorer considérablement la vitesse de formation du dépôt.

La concentration préférée en acide nitrique est comprise entre 0,4 g/l et 60 g/l, plus préférentiellement entre 2 et 50 g/l et, plus préférentiellement encore, entre 5 et 30 g/l.

La solution conforme à l'invention conduit à des couches de conversion présentant des caractéristiques particulièrement intéressantes. Ainsi, l'analyse des dépôts prélevés à la surface des objets traités a révélé que, d'une façon surprenante, la composition de ces dépôts était caractérisée par une teneur en manganèse sensiblement plus élevée que celle obtenue avec les solutions de phosphatation utilisées dans l'art antérieur, cette teneur pouvant dépasser 10 %.

En raison de l'augmentation de la teneur en manganèse des dépôts, les propriétés de ceux-ci se trouvent améliorées, en particulier du point de vue des applications visant le traitement de pièces

métalliques destinées à subir des frottements ou bien des déformations à froid.

Ces dépôts, de par leurs propriétés absorbantes, retiennent plus efficacement les agents lubrifiants à la surface de la pièce.

Par ailleurs, durant les phases de rodage, l'état de surface permet de diminuer les forces de frottement, d'augmenter les cadences de formage et de réduire l'usure du matériel.

L'épaisseur des couches obtenues est suffisante pour faire en sorte que les contraintes mécaniques soient amorties.

Enfin, par suite de l'acidité de la solution, les cristaux constitutifs des dépôts sont parfaitement ancrés à la surface du métal, ce qui confère aux dépôts une remarquable résistance mécanique.

Outre les qualités mécaniques rappelées ci-dessus et dues à la fois à leur structure et à leur teneur en manganèse, les dépôts obtenus grâce à la solution conforme à l'invention possèdent une remarquable résistance à la corrosion et constituent une excellente base d'accrochage pour la plupart des revêtements organiques.

D'autres avantages importants obtenus grâce à l'invention résident par ailleurs, d'une part, dans la réduction décisive des quantités de boues de phosphate formées au cours des traitements de phosphatation et, d'autre part, dans le fait que la solution conforme à l'invention est essentiellement composée de produits biodégradables.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui sont relatifs à des modes de réalisation avantageux.

#### EXEMPLE 1

Des éprouvettes métalliques d'acier de dimensions égales à 9,5 x 6,5 cm ayant subi un dégraissage chimique, suivi d'un décapage chimique à froid en milieu chlorhydrique 6N, sont plongées dans une solution de phosphatation selon l'art antérieur comprenant :

- 16,9 g/l d'acide phosphorique à 85 %,
- 19,7 g/l de  $ZnSO_4$ ,  $H_2O$ , soit un équivalent en Zn de 7,2 g/l,
- 22,8 g/l de  $MnSO_4$ ,  $H_2O$ , soit un équivalent en Mn de 7,4 g/l,
- 0,65 g/l de fer apporté sous forme de limaille,
- 4,2 g/l d'ion  $NO_3^-$ .

Pendant le traitement dont la durée est de 15 minutes, la température du bain est maintenue à 97°C. Après le traitement, les plaques sont rincées à l'eau déminéralisée et séchées.

Le dépôt cristallin formé est recueilli par grattage.

Il présente les caractéristiques suivantes :

- épaisseur : 20  $\mu m$ ,
- teneur en zinc : 26,2 %,
- teneur en manganèse : 4,41 %.

#### EXEMPLE 2

Des éprouvettes métalliques d'acier analogues à celles utilisées dans l'exemple 1, sont soumises à un dégraissage chimique, suivi d'un décapage chimique en milieu chlorhydrique 6N, puis plongées dans

une solution de phosphatation comprenant :

- 15 g/l d'hexamétaphosphate de sodium,
- 19,7 g/l de  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , soit un équivalent en Zn de 7,2 g/l,
- 22,8 g/l de  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , soit un équivalent en Mn de 7,4 g/l,
- 1 g/l de fer apporté sous forme de limaille,
- 5,6 g/l d'ion  $\text{NO}_3^-$ .

Comme dans l'exemple 1, la durée du traitement est de 15 minutes, la température de la solution étant réglée à 97°C.

Le dépôt obtenu à l'aide de cette solution de conversion présente les caractéristiques suivantes :

- épaisseur : 5 à 10  $\mu\text{m}$ ,
- teneur en zinc : 30,7 %,
- teneur en manganèse : 5,83 %.

Cet exemple montre que le remplacement de l'acide phosphorique par l'hexamétaphosphate de sodium conduit à un dépôt plus riche en manganèse que celui obtenu par la solution décrite dans l'exemple 1.

Mais ce dépôt présente l'inconvénient d'une épaisseur faible, irrégulière, comportant à certains endroits de la plaque traitée des lacunes ; l'irrégularité du dépôt est incompatible avec une bonne protection contre la corrosion et une lubrification efficace de la pièce métallique, dans le cas où celle-ci doit subir une opération de déformation à froid.

L'utilisation d'un polyphosphate seul n'est donc pas suffisante.

#### EXEMPLE 3

Pour cet essai, les éprouvettes et la méthode expérimentale utilisée sont identiques à celles décrites dans les exemples 1 et 2. La solution mise en oeuvre est toutefois différente ; elle comprend :

- 16,9 g/l d'acide phosphorique à 85 %,
- 60 g/l de gluconate de zinc, soit un équivalent en zinc de 7,2 g/l,
- 60 g/l de gluconate de manganèse, soit un équivalent en Mn de 7,4 g/l,
- 1 g/l de fer apporté sous forme de limaille,
- 17,5 g/l d'ion  $\text{NO}_3^-$ .

Le dépôt obtenu à l'aide de cette solution susdécrite présente les caractéristiques suivantes :

- épaisseur : 8 à 20  $\mu\text{m}$ ,
- teneur en zinc : 26,3 %,
- teneur en manganèse : 6,00 %.

On constate que l'apport de zinc et de manganèse sous forme de gluconate permet d'élever sensiblement la teneur en manganèse dans le dépôt. L'ion gluconique par son intervention sur les équilibres chimiques réactionnels favorise la précipitation de phosphate de manganèse au niveau de la plaque d'acier et influe sur la taille des cristaux : le dépôt cristallin est plus fin et plus homogène que celui obtenu avec la solution de conversion de l'exemple 1.

Par contre, l'épaisseur du revêtement est très irrégulière et l'ensemble des plaques traitées laissent apparaître des défauts de phosphatation.

L'utilisation de l'agent chélatant seul n'est pas non plus suffisante.

#### EXEMPLE 4

Dans cet exemple, les éprouvettes et la méthode expérimentale utilisées sont identiques à celles décrites dans les exemples précédents. La solution de phosphatation mise en oeuvre comprend :

- 15 g/l d'hexamétaphosphate de sodium,
- 60 g/l de gluconate de zinc, soit un équivalent en zinc de 7,2 g/l,
- 60 g/l de  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , soit un équivalent en Mn de 7,4 g/l,
- 2 g/l de fer apporté sous forme de limaille,
- 17,5 g/l d'ion  $\text{NO}_3^-$ .

Le dépôt obtenu avec cette solution présente les caractéristiques suivantes :

- épaisseur : 20  $\mu\text{m}$ ,
- teneur en zinc : 30,7 %,
- teneur en manganèse : 6,75 %.

Cette solution conduit à l'obtention d'un dépôt riche en manganèse particulièrement adapté à l'utilisation comme revêtement avant déformation à froid. De plus, ce dépôt cristallin, fin, dense et régulier, permet d'assurer une bonne protection contre la corrosion.

Par conséquent, l'utilisation conjointe d'un polyphosphate et d'un agent chélatant, comme prévu par l'invention, conduit non seulement à une nette augmentation de la teneur du dépôt en manganèse, mais permet d'obtenir, de plus, un dépôt de bonne qualité.

#### EXEMPLE 5

Dans cet exemple, les éprouvettes et la méthode utilisée sont identiques à celles décrites dans les exemples précédents. La solution de phosphatation mise en oeuvre comprend :

- 15 g/l d'hexamétaphosphate de sodium,
- 60 g/l de gluconate de zinc, soit un équivalent en zinc de 7,2 g/l,
- 60 g/l de gluconate de manganèse, soit un équivalent en Mn de 7,4 g/l,
- 1 g/l de fer apporté sous forme de limaille,
- 21 g/l d'ion  $\text{NO}_3^-$ .

Le dépôt obtenu à l'aide de cette solution présente les caractéristiques suivantes :

- épaisseur : 20 à 25  $\mu\text{m}$ ,
- teneur en zinc : 28,6 %,
- teneur en manganèse : 6,97 %.

Cette solution conduit à un dépôt dont la teneur en manganèse est particulièrement élevée ; ce dépôt est parfaitement adapté à la déformation à froid et présente en outre un aspect cristallin, fin, régulier, offrant ainsi une bonne protection contre la corrosion.

Cet exemple montre que de très bons résultats sont obtenus quand l'agent chélatant est introduit sous la forme de ses sels de Zn et de Mn.

#### EXEMPLE 6

Dans cet exemple, les éprouvettes métalliques et la méthode expérimentale utilisées sont identiques à celles décrites dans les exemples précédents. La

solution de phosphatation mise en oeuvre comprend :

- 15 g/l d'hexamétaphosphate de sodium,
- 19,7 g/l de  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ , soit un équivalent en zinc de 7,2 g/l,
- 22,8 g/l de  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , soit un équivalent en Mn de 7,4 g/l,
- 1 g/l de fer apporté sous forme de limaille,
- 17,5 g/l d'ion  $NO_3^-$ ,
- 114 g/l de gluconate de sodium.

Dans cette solution, l'apport d'ion gluconique se fait sous forme de gluconate de sodium, de telle sorte que la quantité d'ion gluconique présente soit identique à celle rencontrée dans les solutions dans lesquelles le zinc et le manganèse sont apportés sous forme de gluconate.

Le dépôt obtenu à l'aide de cette solution présente les caractéristiques suivantes :

- épaisseur : 12  $\mu m$ ,
- teneur en zinc : 27,3 %,
- teneur en manganèse : 10,0 %.

Cette solution conduit à la formation d'un dépôt exceptionnellement riche en manganèse. Elle est d'un fonctionnement stable et régulier, et permet l'obtention d'un dépôt cristallin fin, dense, d'épaisseur convenable, assurant une bonne protection contre la corrosion.

Cet exemple montre que les meilleurs résultats sont obtenus quand, dans la solution conforme à l'invention, l'agent chélatant est introduit séparément, c'est-à-dire non pas sous la forme de son sel de Zn et/ou de Mn.

## Revendications

1. Solution acide de phosphatation mixte, propre à conduire sur un substrat métallique au dépôt concomitant d'au moins deux ions métalliques dont au moins l'un est généralement choisi dans le groupe comprenant le zinc, le manganèse et le fer, ladite solution étant caractérisée par le fait qu'elle comporte

- un polyphosphate de formule  $(XPO_3)_n$  dans laquelle  $n \geq 3$  et X représente un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium, et
- un agent chélatant.

2. Solution acide de phosphatation mixte selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend

- au moins environ 0,5 g/l d'ion zinc,
- au moins environ 2 g/l d'ion manganèse,
- au moins environ 2 g/l de polyphosphate de formule  $(XPO_3)_n$  dans laquelle  $n \geq 3$  et X représente un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium
- au moins environ 0,5 g/l d'agent chélatant.

3. Solution acide de phosphatation mixte selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les teneurs en ion zinc et en ion manganèse sont respectivement de

- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 10 \text{ g/l}$
- $2 \text{ g/l} \leq \text{ion Mn} \leq 6 \text{ g/l}$

et, de préférence, de

- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 6 \text{ g/l}$
- $2 \text{ g/l} \leq \text{ion Mn} \leq 4 \text{ g/l}$ .

4. Solution acide de phosphatation mixte selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend

- au moins environ 0,5 g/l d'ion zinc,
- au moins environ 0,5 g/l d'ion nickel,
- au moins environ 2 g/l de polyphosphate de formule  $(XPO_3)_n$  dans laquelle  $n \geq 3$  et X représente un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium
- au moins environ 0,5 g/l d'agent chélatant.

5. Solution acide de phosphatation mixte selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les teneurs en ion zinc et en ion nickel sont respectivement de

- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 10 \text{ g/l}$
- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Ni} \leq 6 \text{ g/l}$

et, de préférence, de

- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 6 \text{ g/l}$
- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Ni} \leq 3 \text{ g/l}$ .

6. Solution acide de phosphatation mixte selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend

- au moins environ 0,5 g/l d'ion zinc,
- au moins environ 0,5 g/l d'ion manganèse,
- au moins environ 0,5 g/l d'ion nickel,
- au moins environ 2 g/l de polyphosphate de formule  $(XPO_3)_n$  dans laquelle  $n \geq 3$  et X représente un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium
- au moins environ 0,5 g/l d'agent chélatant.

7. Solution acide de phosphatation mixte selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les teneurs en ions zinc, manganèse et nickel sont respectivement de

- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 10 \text{ g/l}$
- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Mn} \leq 5 \text{ g/l}$
- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Ni} \leq 6 \text{ g/l}$

et, de préférence, de

- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Zn} \leq 6 \text{ g/l}$
- $2 \text{ g/l} \leq \text{ion Mn} \leq 4 \text{ g/l}$
- $0,5 \text{ g/l} \leq \text{ion Ni} \leq 3 \text{ g/l}$ .

8. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisée par le fait que le polyphosphate est choisi dans le groupe constitué par les triméta-, tétraméta- et hexamétaphosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium ou HMPP étant préféré.

9. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que l'agent chélatant est choisi dans le groupe constitué par :

- l'acide éthylène-diamine-tétracétique ou EDTA, l'acide nitrilo-triacétique ou NTA, l'acide diéthylène-triamine-pentacétique ou DTPA,
- les acides polycarboxyliques, notamment les acides citrique, oxalique, malique, glutamique, tartrique, aspartique et malonique ainsi que leurs sels,
- les acides polyhydroxycarboxyliques, notamment les acides gluconique et glucoheptonique (éventuellement apportés sous la forme

lactone interne) ainsi que leurs sels.

10. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 9, caractérisée par le fait qu'elle comprend un acide minéral choisi dans le groupe constitué par les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique, l'acide nitrique étant préféré, en une quantité suffisante pour amener le pH à une valeur initiale inférieure à 2, de préférence comprise entre 0,5 et 1,7.

11. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 10, caractérisée par le fait qu'elle comprend

- de l'hexamétaphosphate de sodium,
- de l'acide gluconique sous la forme d'un de ses sels ou de sa lactone interne,
- l'ion zinc,
- l'ion manganèse,
- de l'acide nitrique.

12. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 11, caractérisée par le fait que l'ion zinc et l'ion manganèse sont introduits sous forme de sels notamment choisis dans le groupe constitué par les oxydes, sulfates, nitrates, carbonates et phosphates.

13. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 12, caractérisée par le fait que l'ion zinc et/ou l'ion manganèse sont introduits sous forme combinée avec l'agent chélatant, de préférence sous forme de citrate, de tartrate, de glucoheptonate et tout particulièrement sous forme de gluconate.

14. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend

- de l'hexamétaphosphate de sodium,
- du gluconate de zinc,
- l'ion manganèse amené sous forme de sel ou sous forme de gluconate, et
- de l'acide nitrique.

15. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 14, caractérisée par le fait qu'elle comprend de 8 g/l à 350 g/l, de préférence de 14 à 300 g/l et, plus préférentiellement encore, de 30 à 230 g/l d'une composition constituée du polyphosphate, de l'agent chélatant et des ions zinc et manganèse sous forme de leurs sels qui peuvent être ceux de l'agent chélatant.

16. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 15, caractérisée par le fait que

- le rapport pondéral entre, d'une part, le mélange constitué par le zinc et par le manganèse (exprimés tous deux sous forme d'ion métallique) et, d'autre part, l'hexamétaphosphate de sodium, est compris entre environ 6/1 et 1/50, de préférence entre environ 3/1 et 1/20 et, plus préférentiellement encore, entre environ 1,5/1 et 1/5,

- le rapport pondéral entre le zinc et le manganèse est compris entre 0,01/1 et 50/1, de préférence entre 0,2/1 et 20/1 et, plus préféren-

tiellement encore, entre 0,5/1 et 5/1, et

- le rapport pondéral entre l'ion gluconique et l'hexamétaphosphate de sodium est compris entre environ 50/1 et 1/30, de préférence entre environ 30/1 et 1/10 et, plus préférentiellement encore, entre environ 10/1 et 1/4.

17. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 16, caractérisée par le fait que la concentration en acide nitrique est comprise entre 0,4 g/l et 60 g/l, plus préférentiellement entre 2 et 50 g/l et, plus préférentiellement encore, entre 5 et 30 g/l.

18. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 17, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur en ions fer de 0,3 à 5 g/l, de préférence de 1 à 4 g/l, son pH étant compris entre 2,3 et 2,9.

19. Solution acide de phosphatation mixte selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le fer est amené par dissolution du substrat traité ou, de préférence, sous forme de limaille.

20. Solution acide de phosphatation mixte selon l'une des revendications 2 à 19, caractérisée par le fait qu'elle comprend

- des agents mouillants,
- des agents améliorant la conversion à la surface de corps creux tels que certaines pièces de carrosserie automobile, ces agents pouvant être des composés de titane comme  $TiCl_4$ ,
- des accélérateurs de conversion tels que le nickel, le cuivre, et autres, amenés sous forme de nitrate, nitrite, fluorure, chlorate, molybdate ou leurs acides.

21. Procédé de phosphatation mixte comprenant successivement :

- une étape de dégraissage,
  - une étape de rinçage,
  - une étape acide de réactivation,
  - une étape facultative de rinçage, notamment si le bain de réactivation est constitué par une solution d'acide nitrique,
  - l'étape de phosphatation proprement dite,
  - une étape de rinçage, puis une étape facultative de séchage en fonction des traitements à venir dans une phase ultérieure,
- caractérisé par le fait que, pour l'étape de phosphatation proprement dite, on a recours à la solution de phosphatation mixte au zinc selon l'une des revendications 1 à 20, cette solution étant appliquée par immersion ou pulvérisation, étant entendu

- d'une part, que la température de la solution est comprise entre environ 40°C et 100°C, plus particulièrement supérieure à 70°C et, dans la pratique, voisine de 90-98°C,

- d'autre part, que le contact entre la solution de phosphatation et le substrat métallique est maintenu pendant un temps variant, dans la pratique, de 2 secondes à 30 minutes, de préférence de 5 à 20 minutes.



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)
X	EP-A-0 102 284 (ROQUETTE FRERES) * Revendications 1-16; page 5, ligne 14 - page 6, ligne 29; page 8, ligne 7 - page 9, ligne 2; page 11, lignes 22-36; page 12, lignes 14-17; exemples 3,4,7 *	1,21	C 23 C 22/23 C 23 C 22/18
Y	---	2-20	
Y	EP-A-0 175 606 (COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS) * Revendications 1-7; exemples 2,6 *	4,5,8- 20	
Y	EP-A-0 042 631 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Revendications 1,3; page 3, lignes 20-30; page 4, lignes 1-32 *	2,3,8- 20	
X	DE-A-2 247 165 (CHEMISCHE WERKE KLUTHE KG) * Revendications 1-7; exemple 3; page 5, lignes 12-18 *	1	
Y	---	6,7	
A	US-A-2 826 517 (D.E. MILLER) * Revendications; colonne 4, lignes 7-16 *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)  C 23 C
A	DE-A- 973 195 (METALLGESELLSCHAFT AG)		
A	FR-A-2 492 413 (CHAFFOTEUX & MAURY)		
A	US-A-2 955 967 (B. BLASER et al.) * Colonne 3, lignes 27-30 *	1	
A	DE-A-2 931 693 (FOSFA-COL S.a.s.) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-10-1988	Examineur DE ANNA P. L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			