



(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92403307.9**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C25D 3/56**

(22) Date de dépôt : **07.12.92**

(30) Priorité : **13.12.91 FR 9115535**

(43) Date de publication de la demande :  
**16.06.93 Bulletin 93/24**

(84) Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE**

(71) Demandeur : **SOLLAC**  
**Immeuble Elysées La Défense, 29 Le Parvis**  
**F-92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur : **Delfrate, Franco**  
**12 Rue St Exupery**  
**F-57290 Fameck (FR)**

Inventeur : **Doucet, Régis**  
**49 Rue Charles de Villers**  
**F-57220 Boulay (FR)**  
Inventeur : **Keller, Jacques**  
**Rue Croix St Jacques**  
**F-57190 Florange (FR)**  
Inventeur : **Popadenec, Alain**  
**1 Allée Poincaré**  
**F-57100 Thionville (FR)**  
Inventeur : **Souedet, Isabelle**  
**3a promenade Leclerc**  
**F-57100 Thionville (FR)**  
Inventeur : **Wajda, Sylviane**  
**58 Route de la briquerie**  
**F-57100 Thionville (FR)**

(74) Mandataire : **Le Guen, Gérard et al**  
**CABINET LAVOIX 2, place d'Estienne d'Orves**  
**F-75441 Paris Cédex 09 (FR)**

(54) **Bain et procédé électrolytique de dépôt d'un revêtement-flash d'un alliage fer-zinc à haut pourcentage en fer sur un substrat galvanisé-allié.**

(57) L'invention a pour objet un bain électrolytique de dépôt d'un revêtement-flash, d'un alliage fer-zinc sur un substrat en acier galvanisé-allié, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un milieu aqueux qui comprend de 60 à 120 g/l d'ions  $Fe^{2+}$  sous la forme de chlorure de 20 à 60 g/l d'ions  $Zn^{2+}$ , sous la forme de chlorure, de 200 à 280 g/l de KCl, de 0,5 à 10 g/l d'acide ascorbique et de 0 à 2 g/l de KOH et a un pH d'environ 1,5 à environ 2,5.

L'invention a également pour objet un procédé de dépôt électrolytique d'un revêtement d'un alliage fer-zinc sur un substrat en acier galvanisé-allié, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact le substrat formant cathode avec un bain de revêtement électrolytique tel que revendiqué, avec une densité de courant comprise entre 20 et 200 A/dm<sup>2</sup>, à une température comprise entre 55 et 65°C, dans un système à anode soluble, pour obtenir un revêtement fer-zinc, ayant une teneur en fer supérieure à 60% en poids, de préférence d'environ 80% en poids.

L'invention concerne un bain ainsi qu'un procédé pour déposer un revêtement flash d'alliage fer-zinc sur un substrat en acier galvanisé allié, notamment une tôle en acier galvanisé allié, dite tôle "galvannealed".

Les tôles "galvanisées-alliées" sont des tôles en acier revêtues obtenues par immersion de la tôle dans un pot de zinc en fusion et traitement thermique de la tôle revêtue. A la suite du traitement thermique, une partie du fer du substrat diffuse dans la couche de revêtement en zinc de sorte que celle-ci contienne après traitement de l'ordre de 10% de fer. Ces tôles présentent cependant plusieurs inconvénients, le plus important étant la production d'un phénomène de cratérisation lors de l'opération de cataphorèse qui rend la tôle inapte à certaines utilisations comme l'industrie automobile où elle a tendance à présenter une surface irrégulière après application de peinture.

Un autre inconvénient est que ces tôles présentent un coefficient de frottement élevé aux hautes pressions d'emboutissage, ce qui les rend inaptes à d'autres utilisations.

Le moyen utilisé actuellement pour remédier à ces inconvénients consiste à appliquer un revêtement d'un alliage de fer-zinc d'une épaisseur inférieure à 1 µm, appelé revêtement-flash.

Ces revêtements-flash sont déposés industriellement au moyen de bains contenant des ions  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  en milieu sulfate, dans un système à anode insoluble.

Cependant le rendement de dépôt de tels bains est réduit par la formation d'ions  $Fe^{3+}$ .

Pour éviter la formation de ces ions  $Fe^{3+}$ , diverses solutions ont été proposées.

JP-57/31504 décrit un bain d'électrodéposition de fer-zinc ayant la composition suivante :

$ZnSO_4$ ,  $7H_2$  : 150 g/l

$FeSO_4$ ,  $7H_2O$  : 300 g/l

$(NH_4)_2 SO_4$  : 30 g/l

le pH de ce bain étant de 1, 2.

La concentration en ions  $Fe^{3+}$  est contrôlée par passage du bain à travers un lit garni de particules de zinc ou de fer.

Les bains connus de l'état de la technique présentent cependant l'inconvénient d'avoir malgré tout des rendements insuffisants.

Or, pour augmenter le rendement, il serait logique d'accroître la tension d'électrolyse, mais la Demandeuse s'est aperçue qu'un tel accroissement favorise l'apparition du phénomène de cratérisation et est donc totalement inacceptable.

En outre, une tension d'électrolyse trop élevée est fort dispendieuse en énergie.

La présente invention a pour but de fournir un bain de revêtement électrolytique d'un alliage fer-zinc destiné à procurer sur un substrat en acier galvanisé-allié, un revêtement flash ayant une teneur élevée en fer et fournissant un rendement élevé.

Ce bain est caractérisé en ce qu'il est constitué d'un milieu aqueux qui comprend de 60 à 120 g/l d'ions  $Fe^{2+}$  sous la forme de chlorures, de 20 à 60 g/l d'ions  $Zn^{2+}$  sous la forme de chlorures, de 200 à 280 g/l de KCl, de 0,5 à 10 g/l d'acide ascorbique et de 0 à 2 g/l de KOH et a un pH d'environ 1,5 à environ 2,5, et de préférence d'environ 2.

L'utilisation d'ions chlorures dans le bain électrolytique permet d'augmenter la conductivité dudit bain et donc d'accroître l'efficacité de la réaction d'électrolyse.

La présence de KCl favorise également la conductivité du bain électrolytique et permet donc de diminuer le coût énergétique du dépôt du revêtement flash fer-zinc.

Par ailleurs, la présence de KOH a pour effet de diminuer l'agressivité du bain en augmentant le pH, limitant ainsi l'agression de la tôle d'acier galvanisé-allié pendant l'opération de revêtement.

Avantageusement, le rapport  $Fe^{2+}/Fe^{2+} + Zn^{2+}$  est compris entre 60 et 80%, en poids.

L'invention a également pour objet un procédé de dépôt électrolytique d'un revêtement-flash d'un alliage fer-zinc sur un substrat en acier galvanisé-allié, notamment une tôle galvanisée-alliée, consistant à mettre en contact le substrat formant cathode avec un bain électrolytique selon l'invention, avec une densité de courant comprise entre 20 et 200 A/dm<sup>2</sup>, à une température comprise entre 55 et 65°C, dans un système à anode soluble, pour obtenir un revêtement fer-zinc, ayant une teneur en fer supérieure à 60% en poids, de préférence d'environ 80% en poids.

Les tôles en acier galvanisé-allié ont un revêtement flash fer-zinc d'épaisseur comprise entre 0,1 et 1 µm, et de préférence égale à 0,5 µm.

Avantageusement, la densité de courant est d'environ 100 A/dm<sup>2</sup>.

Le substrat en acier galvanisé-allié est par exemple une tôle en acier galvanisé-allié, dite tôle "galvannealed" dont la vitesse de défilement dans le bain électrolytique est de manière avantageuse d'environ 20 à environ 200 m/min, de préférence 100 m/min.

L'anode soluble est de préférence constituée de fer, mais peut également consister en zinc, par exemple sous la forme de lingot, feuille, particules ou poudre, ou toute autre forme appropriée.

L'acide ascorbique a pour fonction de contrôler la quantité d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui se forment, en réduisant les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  selon l'équation :



On donnera ci-après un exemple de réalisation du procédé selon l'invention.

5

#### EXEMPLE 1 :

Composition du bain :

- $\text{Fe}^{2+}$  (sous la forme  $\text{FeCl}_2$ ) : 84 g/l
- $\text{Zn}^{2+}$  (sous la forme  $\text{ZnCl}_2$ ) : 36 g/l
- KCl : 250 g/l
- acide ascorbique : 5 g/l
- KOH : 0,5 g/l
- $\text{H}_2\text{O}$  : équilibre

15

Le pH du bain est d'environ 2.

On dépose un revêtement-flash d'un alliage fer-zinc sur une tôle "galvannealed" comportant un revêtement zinc-fer à 10% en fer avec un poids de couche de 50 g/m<sup>2</sup>.

Le revêtement-flash selon l'invention est réalisé avec une anode en fer, la tôle à revêtir formant cathode.

La température du bain est de 60°C.

20

La densité de courant est de 100 A/dm<sup>2</sup>.

La vitesse de défilement de la bande en acier est de 100 m/min.

Le revêtement flash obtenu a une épaisseur de 0,5 µm avec un pourcentage en fer de 80%. Le rendement du dépôt est de 90%.

25

La Demanderesse a montré de manière surprenante et inattendue dans les essais qui suivent que le procédé de l'invention utilisant un bain électrolytique particulier pour déposer un revêtement flash fer-zinc sur une tôle d'acier galvanisé-allié procurait à la tôle d'acier galvanisé-allié ainsi revêtue, d'une part une grande facilité de mise en forme, et d'autre part une amélioration de son aspect après mise en peinture par la suppression du phénomène de cratérisation aux tensions de cataphorèse couramment utilisées.

30

La suppression de ce phénomène de cratérisation apporte une plus grande souplesse, par exemple aux carrossiers automobiles, qui peuvent ainsi notamment augmenter les tensions de cataphorèse pour accroître la productivité, sans risquer de détériorer l'aspect de la tôle revêtue après mise en peinture.

#### Essai 1

35

Cet essai vise à illustrer, à travers un test de frottement, la facilité de mise en oeuvre d'une tôle d'acier galvanisé-allié revêtue d'un revêtement flash fer-zinc selon le procédé de l'invention.

L'essai est réalisé sur deux échantillons de tôle d'acier galvanisé-allié notés ① et ②, dont le revêtement formé d'alliage fer-zinc est obtenu de manière classique par immersion de ladite tôle dans un pot de zinc en fusion et par traitement thermique de la tôle ainsi revêtue.

40

Le revêtement ainsi formé d'alliage fer-zinc a une teneur en fer voisine de 10% et a pour les deux échantillons une épaisseur de l'ordre de 8 µm, l'épaisseur du substrat métallique constitué par la tôle d'acier galvanisé-allié ayant une épaisseur de l'ordre de 0,7 mm.

Chaque échantillon mesure 40 cm de long sur 4 cm de large.

45

L'échantillon ② est mis en contact avec un bain de revêtement électrolytique selon la présente invention et dont la composition est la suivante :

#### EXEMPLE 2 :

- $\text{Fe}^{2+}$  (sous la forme  $\text{FeCl}_2$ ) : 96 g/l
- $\text{Zn}^{2+}$  (sous la forme  $\text{ZnCl}_2$ ) : 24 g/l
- KCl : 220 g/l
- acide ascorbique : 5 g/l
- KOH : 2,8 g/l
- $\text{H}_2\text{O}$  : équilibre

55

Le pH du bain est d'environ 2.

Le revêtement-flash selon l'invention est réalisé avec une anode en fer, dans les conditions suivantes :

- température du bain : 60°C
- densité de courant : 80 A/dm<sup>2</sup>

- vitesse de défilement de l'échantillon : 100 m/min  
et a une épaisseur de 0,5 µm avec un pourcentage en fer de 91%.

Le test de frottement consiste à placer chacun des échantillons verticalement entre un outil et un vérin, par exemple hydraulique, qui applique sur l'échantillon une pression variable correspondant à la pression d'emboutissage habituellement utilisée, tandis que l'échantillon est tiré verticalement vers le haut à vitesse constante égale à 0,1 m/min et avec une force proportionnelle à la pression d'emboutissage.

Préalablement à la mise en oeuvre de cet essai, on lubrifie les différentes pièces en contact au moyen d'une huile de type SHELL 2769E.

Pour chaque échantillon, on mesure à chaque pression d'emboutissage le coefficient de frottement entre ledit échantillon et l'outil, et les résultats obtenus sont consignés sur les figures 1 et 2 annexées.

Sur la figure 1, on distingue très nettement l'augmentation du coefficient de frottement qui est préjudiciable à une mise en forme de la tôle d'acier galvanisé-allié, la valeur du coefficient de frottement étant maximale et égale à 0,1959 pour une pression d'emboutissage égale à 703 bars.

Au contraire, la figure 2 montre clairement qu'une tôle d'acier galvanisé-allié revêtue d'un flash fer-zinc est parfaitement adaptée à la mise en forme, étant donné que pour une pression d'emboutissage de 700 bars, le coefficient de frottement n'est que de 0,1083.

## **Essai 2**

Cet essai a pour but de montrer la résistance à la cratérisation de tôles d'acier galvanisé-allié revêtues d'un flash fer-zinc selon l'invention lors de l'opération de cataphorèse.

L'essai est effectué sur deux échantillons de tôle d'acier galvanisé-allié notés ① et ② tels que décrits dans l'essai 1.

Chacun des échantillons est soumis à une cataphorèse de type PPG CORONA BLACK ED 3002 permettant d'appliquer une première couche de peinture d'épaisseur environ égale à 15 µm, qui subit ultérieurement une cuisson.

L'essai consiste à appliquer différentes tensions électriques à l'électrolyte lors de l'opération de cataphorèse et à relever pour chaque tension appliquée aux deux échantillons le nombre de piqûres par cm<sup>2</sup> de surface.

Les résultats de cet essai sont consignés dans le tableau suivant et montrent que pour une tôle d'acier galvanisé-allié, le phénomène de cratérisation apparaît pour une tension de cataphorèse de l'ordre de 220 V, alors que pour une tôle d'acier galvanisé-allié revêtue d'un flash fer-zinc selon l'invention, ce phénomène n'apparaît que pour une tension de cataphorèse de 260 V.

35

40

45

50

55

## MISE EN PEINTURE : Résistance à la cratérisation lors de l'opération de cataphorèse

U(V)	Echantillon 1 : Galvannealed FL	Echantillon 2 : Galvannealed + flash Fe Zn B3
210	/	/
215	0	/
220	X	/
225	X	/
230	X	/
250	10 cm <sup>2</sup> \$	/
255	/	0
260	/	X
265	/	X
% Fe du flash	/	91%

## SYMBOLES :

0	0
x	1 à 6
\$	6 à 20
/	non effectué

## Revendications

- 50 1. Bain électrolytique de dépôt d'un revêtement-flash, d'un alliage fer-zinc sur un substrat en acier galvanisé-allié, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un milieu aqueux qui comprend de 60 à 120 g/l d'ions  $Fe^{2+}$  sous la forme de chlorure de 20 à 60 g/l d'ions  $Zn^{2+}$  sous la forme de chlorure, de 200 à 280 g/l de KCl, de 0,5 à 10 g/l d'acide ascorbique et de 0 à 2 g/l de KOH et a un pH d'environ 1,5 à environ 2,5.

55 2. Bain électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH est d'environ 2.

3. Bain électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport des ions  $Fe^{2+}$  sur la somme des ions  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  est compris entre 60 et 80%, en poids.

4. Bain électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il a la compo-

sition suivante :

- $\text{Fe}^{2+}$  (sous la forme  $\text{FeCl}_2$ ) : 84 g/l
- $\text{Zn}^{2+}$  (sous la forme  $\text{ZnCl}_2$ ) : 36 g/l
- $\text{KCl}$  : 250 g/l
- acide ascorbique : 5 g/l
- $\text{KOH}$  : 0,5 g/l
- $\text{H}_2\text{O}$  : équilibre,

le pH du bain étant d'environ 2.

- 5 5. Procédé de dépôt électrolytique d'un revêtement d'un alliage fer-zinc sur un substrat en acier galvanisé-allié, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact le substrat formant cathode avec un bain de revêtement électrolytique tel que défini dans l'une des revendications 1 à 4, avec une densité de courant comprise 20 et 200 A/dm<sup>2</sup>, à une température comprise entre 55 et 65°C, dans un système à anode soluble, pour obtenir un revêtement fer-zinc, ayant une teneur en fer supérieure à 60% en poids, de préférence d'environ 80% en poids.
- 10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on dépose un revêtement d'un alliage fer-zinc comprenant une teneur en fer d'environ 80% poids.
- 15 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la densité de courant est d'environ 100 A/dm<sup>2</sup>.
- 20 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le substrat est une tôle en acier galvanisé-allié et en ce que la vitesse de défilement de la tôle dans le bain est d'environ 20 à environ 200 m/min, de préférence de 100 m/min.
- 25 9. Tôle d'acier galvanisé-allié revêtue par le procédé selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que le revêtement flash d'alliage fer-zinc a une teneur en fer supérieure à 60% en poids, et de préférence égale à 80% en poids.
- 30 10. Tôle d'acier galvanisé-allié revêtue selon la revendication 9, caractérisée en ce que le revêtement flash d'alliage fer-zinc a une épaisseur comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ , et de préférence égale à 0,5  $\mu\text{m}$ .

35

40

45

50

55

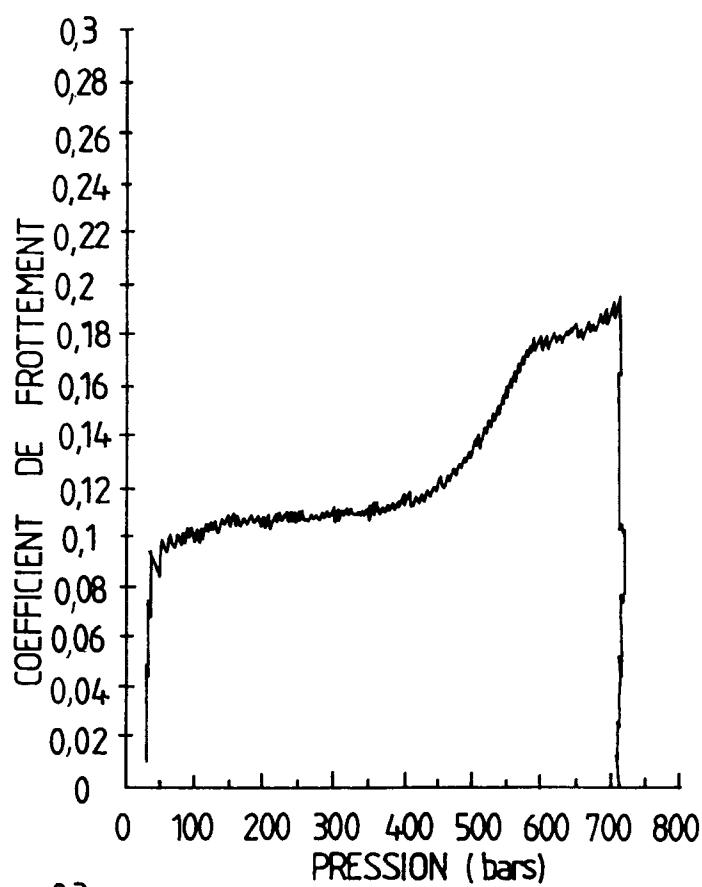


FIG.1

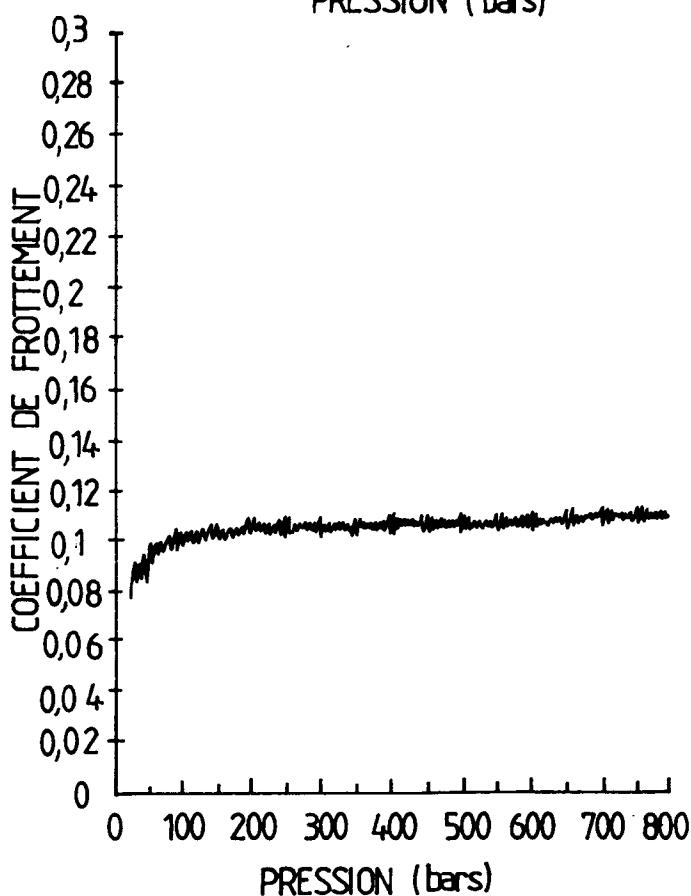


FIG.2



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 40 3307

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.5)						
X	GB-A-2 144 451 (OMI INTERNATIONAL CORPORATION) * page 2, ligne 32 - ligne 56 * * page 7; exemple 4 * * page 5, ligne 44 - ligne 47 * ----	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8	C25D3/56						
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 22, 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 195509u, KIYONO 'manufacture of zinc-iron type alloy electroplated steel sheets having excellent adherence' page 597 ; * abrégé * & JP-A-6 130 696 (KAWASAKI STEEL CORP) 12 Février 1986 -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)						
			C25D						
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 34%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>09 FEVRIER 1993</td> <td>NGUYEN THE NGHIEP N.</td> </tr> </table> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	09 FEVRIER 1993	NGUYEN THE NGHIEP N.
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
LA HAYE	09 FEVRIER 1993	NGUYEN THE NGHIEP N.							