



(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **94400625.3**

(51) Int. Cl.⁵ : **C25D 3/56**

(22) Date de dépôt : **23.03.94**

(30) Priorité : **28.04.93 FR 9305038**

(43) Date de publication de la demande :
02.11.94 Bulletin 94/44

(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 : **Marolleau, Isabelle**
34 rue des Chenevières
F-57110 Basse-Ham (FR)
Inventeur : **Lombardi, Marie**
11 rue de Villars
F-57100 Thionville (FR)

(74) Mandataire : **Lanceplaine, Jean-Claude et al**
CABINET LAVOIX
2, Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cédex 09 (FR)

(54) **Procédé d'électrodéposition sur une surface d'un substrat en acier d'une couche d'un revêtement d'un alliage à base de zinc et matériau d'acier revêtu d'une couche de revêtement d'un alliage à base de zinc.**

(57) L'invention a pour objet un procédé d'électrodéposition sur une surface d'un substrat en acier d'une couche d'un revêtement d'un alliage métallique à base de zinc, du type ZnX, X étant le second élément de cet alliage. Le procédé consiste à déposer, entre la surface du substrat et la couche de revêtement dudit alliage, une couche de sous revêtement dudit alliage avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de ladite couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat, pour obtenir le pourcentage du second élément X désiré.

L'invention a également pour objet un matériau d'acier revêtu comprenant un substrat en acier et une couche de revêtement d'un alliage métallique à base de zinc.

La présente invention a pour objet un procédé d'électrodéposition sur une surface d'un substrat en acier d'un revêtement d'un alliage métallique à base de zinc.

La présente invention a également pour objet un matériau d'acier revêtu comprenant un substrat en acier et une couche de revêtement d'un alliage métallique à base de zinc.

5 On sait qu'une couche d'un alliage à base de zinc comme par exemple du type zinc/nickel, zinc/aluminium, ou zinc/cobalt déposée sur un substrat en acier a une excellente activité de protection pour ledit substrat contre la corrosion.

10 Ainsi, les matériaux d'acier revêtus d'un alliage zinc/nickel sont largement utiles comme matériaux résistants à la corrosion dans le domaine des véhicules automobiles, des appareils électroménagers et des matériaux de construction, en particulier pour le bâtiment.

A titre d'exemple dans le domaine automobile, les tôles d'acier revêtues d'une couche de zinc sur une face et d'une couche de revêtement d'un alliage de zincnickel sur l'autre face sont couramment utilisées.

L'intérêt de ce type de tôles à revêtement différentiel est particulièrement visible dans la fabrication des pièces de carrosseries automobiles, comme par exemple les portières ou les ailes.

15 En effet, ces éléments sont soumis à deux types de corrosion.

La première corrosion dite cosmétique initiée principalement par une agression mécanique du type rayures ou gravillonnages peut mettre l'acier à nu en contact avec l'atmosphère extérieure.

La seconde corrosion dite perforante apparaît le plus souvent au niveau des corps creux et progresse de l'intérieur vers l'extérieur de la carrosserie.

20 Alors que la corrosion cosmétique fait appel préférentiellement au pouvoir sacrificiel du revêtement vis à vis de l'acier, la résistance à la perforation est liée à l'effet barrière du revêtement.

L'utilisation d'une tôle à revêtement différentiel du type zinc sur une face et zinc/nickel sur l'autre face, permet d'utiliser le pouvoir sacrificiel du revêtement de zinc sur la face extérieure de l'élément de carrosserie et l'effet barrière du revêtement d'alliage zinc/nickel sur la face intérieure de cet élément de carrosserie.

25 Généralement, pour réaliser le dépôt d'une couche de revêtement d'un alliage à base de zinc sur la surface d'un substrat en acier, on utilise un procédé d'électrodéposition consistant à faire passer ledit substrat dans un bain d'électrolyte contenant des ions zinc et des ions nickel en milieu chlorure ou en milieu sulfate.

A titre d'exemple, le bain peut avoir la composition suivante :

$ZnCl_2$: 2 à 3 moles par litre

30 $NiCl_2$: 0,2 à 1 mole par litre

Le reste étant de l'eau déminéralisée ou non, Température du bain 50 à 70°C,

pH : 4 à 5.

La densité de courant est ajustée pour obtenir le pourcentage de nickel désiré dans l'alliage zinc/nickel (habituellement de l'ordre de 12% de nickel).

35 Or, on constate que le revêtement d'alliage zinc/nickel ainsi électrodéposé a une propriété d'adhérence relativement déplorable.

En effet, lors d'un test d'adhérence simple consistant à utiliser une pastille en acier revêtue et recouverte d'un ruban adhésif normalisé, qui est pliée à 90° avant de retirer le ruban adhésif, on constate que la totalité du revêtement s'est détachée du substrat en acier.

40 Pour améliorer l'adhérence du revêtement d'alliage zinc/nickel sur la surface du substrat en acier sur laquelle ledit revêtement a été déposé, une solution consiste à déposer une première couche de revêtement de nickel par dépôt chimique au trempé sans courant électrique, puis à déposer par électrodéposition une couche d'alliage zinc/nickel sur la première couche de nickel préalablement déposée.

Dans ce cas, l'adhérence du revêtement est meilleure que dans le cas d'un dépôt par électrodéposition directe, mais il n'est pas totalement satisfaisant.

45 Le test dit du "ruban adhésif" permet de constater que le revêtement est partiellement arraché de la pastille d'essai revêtue.

L'invention a donc pour but d'éviter les inconvénients précédemment mentionnés en proposant un procédé d'électrodéposition sur une surface d'un substrat en acier d'une couche d'un revêtement d'un alliage métallique à base de zinc, du type ZnX , dont X est le second élément de cet alliage, qui assure une bonne adhérence du revêtement sur ledit substrat en acier, sans réaliser de couche de revêtement par dépôt chimique au trempé.

50 L'invention a donc pour objet un procédé d'électrodéposition sur une surface d'un substrat en acier d'une couche en revêtement d'un alliage métallique à base de zinc, du type ZnX , X étant le second élément de cet alliage, caractérisé en ce que l'on dépose entre la surface du substrat et la couche de revêtement dudit alliage, une couche de sous revêtement dudit alliage avec un pourcentage dudit élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de ladite couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement de l'hydrogène sur l'acier du substrat, pour obtenir le pourcentage du second élément X désiré.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- on dépose, entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement dudit alliage, au moins une couche intermédiaire de sous revêtement avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche intermédiaire n de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche intermédiaire n - 1 de sous revêtement précédemment déposée,
- on dépose, entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement dudit alliage, une couche intermédiaire de sous revêtement avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche de sous revêtement précédemment déposée.

L'invention a également pour objet un matériau d'acier revêtu comprenant un substrat en acier et une couche de revêtement d'un alliage métallique à base de zinc du type ZnX, X étant le second élément de cet alliage, ladite couche de revêtement étant déposée par électrodéposition sur une surface dudit substrat, caractérisé en ce qu'il comporte entre la surface du substrat et la couche de revêtement, une couche de sous revêtement dudit alliage avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement de l'hydrogène sur l'acier du substrat.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- le matériau comporte, entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement, au moins une couche intermédiaire de sous revêtement avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche intermédiaire n de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche intermédiaire n - 1 de sous revêtement précédemment déposée,
- le matériau comporte, entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement dudit alliage, une couche intermédiaire de sous revêtement avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche de sous revêtement précédemment déposée.

L'invention a encore pour objet un matériau d'acier revêtu comprenant un substrat en acier et une couche de revêtement d'un alliage zinc/nickel à 12% de nickel, ladite couche de revêtement étant déposée par électrodéposition sur une surface dudit substrat, caractérisé en ce qu'il comporte entre la surface du substrat et la couche de revêtement, une couche de sous revêtement d'alliage zinc/nickel à 24% de nickel et, sur ladite couche de sous revêtement, une couche intermédiaire de sous revêtement d'alliage zinc/nickel à 18% de nickel.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple.

Dans ce qui suit, l'invention sera décrite pour un alliage métallique à base de zinc du type ZnX, le second élément X de cet alliage étant du nickel, mais pouvant être également par exemple du fer, du cobalt ou du chrome.

Pour déposer un alliage métallique par électrodéposition sur une surface d'un substrat en acier, par exemple un alliage zinc/nickel à 12% de nickel, on polarise le substrat métallique pour l'amener au potentiel de réduction de l'alliage à déposer, c'est à dire que l'on polarise ledit substrat au potentiel de -0,95 V/Ecs dans le cas de l'alliage zinc/nickel à 12% de nickel.

Selon les résultats des recherches effectuées par la Demandante, on suppose que l'adhérence du revêtement ainsi électrodéposé dépend directement du dégagement d'hydrogène.

En effet, l'électrodéposition se faisant en milieu acide aqueux par exemple dans un bain contenant $ZnCl_2$, KCl , $NiCl_2$ et H_2O le pH de la solution est très acide et on compte un nombre important d'ions H^+ en solution.

Au cours de la réaction de dépôt électrolytique, l'hydrogène dégaze sous forme de bulles et souvent ces bulles d'hydrogène se forment en dessous de la couche de revêtement empêchant celui-ci d'adhérer sur la surface du substrat métallique.

On a constaté que plus l'hydrogène se dégage au cours de la réaction d'électrodéposition, plus l'adhérence du revêtement sur la surface du substrat métallique est moins bonne.

Une série d'essais a été réalisé pour tenter de comprendre ce phénomène de dégazage de l'hydrogène au cours de la réaction d'électrodéposition pour trouver une solution afin de minimiser ce dégazage et d'éviter au maximum la formation d'hydrogène dans la solution.

Des éprouvettes ont été revêtues d'une couche de revêtement d'un alliage zinc/nickel à 12% de nickel et d'une épaisseur de 6 μ m.

Certaines éprouvettes ont fait l'objet du dépôt électrodeposité, entre la surface du substrat et la couche de revêtement d'alliage zinc/nickel, d'une couche de sous revêtement d'alliage zinc/nickel d'une épaisseur de 0,04µm avec un pourcentage de nickel différent selon les éprouvettes.

D'autres éprouvettes ont fait l'objet du dépôt électrodeposité, entre la couche de sous revêtement d'alliage zinc/nickel et la couche de revêtement d'alliage zinc/nickel, d'une couche intermédiaire de sous revêtement d'un alliage zinc/nickel d'une épaisseur de 0,04µm, avec un pourcentage de nickel différent.

Ces éprouvettes ont alors subi le test d'adhérence dit "test du ruban adhésif".

Selon le degré d'arrachement du revêtement, l'adhérence a été classée dans une fourchette de 1 à 5, le coefficient 1 étant réservé à l'arrachement total du revêtement, le coefficient 5 a aucun arrachement et les coefficients 2 à 4 selon le degré d'arrachement.

Le tableau ci-dessous donne les résultats de ces différents essais.

N°essais	%Ni couche de sous revêtement	%Ni couche intermédiaire de sous revêtement	adhérence
1			1
2	15		2
3	18		2
4	21		4
5	18	15	2
6	21	15	3
7	21	18	4
8	21	21	5
9	24	18	5

En examinant les résultats de ces essais, on constate que plus le pourcentage de nickel de la couche de sous-revêtement augmente, meilleure est l'adhérence du revêtement.

L'explication de ce phénomène est liée au potentiel de dégagement de l'hydrogène.

Dans l'essai n° 1, on a directement électrodeposité une couche de revêtement d'alliage zinc/nickel à 12% de nickel sur la surface du substrat en acier.

Pour cela, on a polarisé le substrat pour l'amener à - 0,95V/Ecs, potentiel de réduction de l'alliage zinc/nickel à 12% de nickel par rapport à une électrode au calomel saturé.

Or, pour arriver à -0,95V/Ecs, le substrat en acier a d'abord été amené à -0,78V/Ecs, potentiel de dégagement de l'hydrogène sur l'acier.

Ainsi, dès que le substrat a été porté à -0,78V/Ecs, la réaction de dégagement de l'hydrogène a débuté et s'est poursuivie jusqu'à ce que le potentiel du substrat atteigne -0,95V/Ecs.

À ce moment, le dépôt de l'alliage zinc/nickel sur la surface du substrat en acier débute et en ce qui concerne le dégagement de l'hydrogène ce n'est plus le potentiel de son dégagement sur l'acier qu'il faut prendre en compte, mais son potentiel de dégagement sur l'alliage que l'on a déposé.

En effet, dès que le dépôt commence et que l'on a déposé une mince couche d'alliage sur la surface du substrat en acier, la suite du dépôt de cet alliage s'effectue sur la couche dudit alliage précédemment déposée.

Dans l'essai n° 2, on a d'abord déposé une couche de sous revêtement d'alliage zinc/nickel à 15% de nickel avant de déposer la couche de revêtement à 12% de nickel.

Le potentiel de réduction de la couche d'alliage zinc/nickel à 15% de nickel étant égal à -0,90V/Ecs, la réaction de dégagement d'hydrogène a été plus courte que dans le premier essai avant le début du dépôt de l'alliage, ce qui explique que l'adhérence soit légèrement meilleure.

L'essai n°4 par exemple, donne un bon résultat en adhérence du fait du potentiel de réduction de l'alliage zinc/nickel à 21% de nickel qui est égal à -0,85V/Ecs, c'est à dire assez proche de -0,78V/Ecs.

Ces essais montrent déjà que dans le cas où l'on réalise une couche de sous revêtement avec un alliage zinc/nickel dont le pourcentage de nickel est tel que le potentiel dudit alliage est proche du potentiel de dégagement de l'hydrogène sur le substrat en acier, on augmente de manière significative l'adhérence du revêtement.

Les essais 5 à 9 montrent qu'il est possible d'améliorer encore la qualité de l'adhérence du revêtement en déposant une couche intermédiaire de sous revêtement entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement.

La couche intermédiaire de sous revêtement d'alliage zinc/nickel a un pourcentage de nickel tel que le potentiel de réduction dudit alliage soit proche du potentiel de dégagement de l'hydrogène sur l'alliage zinc/nickel précédemment déposé dans la couche de sous revêtement.

Le meilleur résultat est d'ailleurs obtenu lors de l'essai n° 9, dans lequel on a d'abord déposé une couche de sous revêtement de $0,04\mu\text{m}$ d'alliage zinc/nickel à 24% de nickel et une couche intermédiaire de sous revêtement de $0,04\mu\text{m}$ d'alliage zinc/nickel à 18% de nickel avant de déposer la couche de revêtement final d'alliage zinc/nickel à 12% de nickel.

De tels dépôts successifs, sont réalisés de manière connue par exemple sur une ligne d'électrodepositon de type CAROSEL, dans laquelle on règle le courant de diffusion dans le bain, d'un premier rouleau conducteur pour assurer un dépôt d'alliage zinc/nickel à 24% de nickel et dans le bain, d'un second rouleau conducteur pour assurer un dépôt d'alliage zinc/nickel à 18% de nickel.

La vitesse de défilement de la bande d'acier formant le substrat est calculée pour obtenir l'épaisseur désirée de revêtement, c'est à dire $0,04\mu\text{m}$.

Afin de pouvoir régler différemment la densité de courant au niveau de chaque rouleau il suffit par exemple de les équiper au moins les deux premiers, de ponts d'anodes afin de pouvoir brider ces ponts pour obtenir de très faibles densités de courant et donc des dépôts d'alliage zinc/nickel à pourcentage de nickel élevé.

Lors du passage du substrat d'acier sur le premier rouleau de la ligne d'électrodepositon, celui-ci est polarisé jusqu'au potentiel de réduction de l'alliage zinc/nickel à 24% de nickel, soit $-0,80\text{V/Ecs}$.

Le dégagement d'hydrogène commence dès que le substrat en acier atteint $-0,78\text{V/Ecs}$ et le dépôt de l'alliage zinc/nickel commence lorsque le substrat atteint $-0,80\text{V/Ecs}$, soit pratiquement immédiatement après le dégagement d'hydrogène qui est très limité.

Ensuite, lorsque le substrat en acier revêtu de la couche de sous revêtement d'alliage zinc/nickel à 24% de nickel passe au niveau du second rouleau conducteur, sa polarité est amenée au potentiel de réduction de l'alliage zinc/nickel à 18% du nickel, soit $-0,90\text{V/Ecs}$.

Le dégagement d'hydrogène redevient actif lorsque le substrat en acier atteint le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'alliage zinc/nickel à 24% de nickel et le dépôt de l'alliage zinc/nickel à 18% de nickel débute lorsque le potentiel dudit substrat atteint $-0,90\text{V/Ecs}$.

Au niveau des rouleaux conducteurs suivants, le substrat en acier est polarisé à $-0,95\text{V/Ecs}$, potentiel de réduction de l'alliage zinc/nickel à 12% de nickel permettant son dépôt sur le substrat en acier.

Ainsi, afin de limiter le dégagement d'hydrogène et d'assurer une bonne adhérence du revêtement, le procédé selon l'invention consiste à déposer, entre la surface du substrat en acier et la couche de revêtement d'alliage zinc/nickel, une couche de sous revêtement d'alliage zinc/nickel avec un pourcentage de nickel tel que le potentiel de réduction dudit alliage de ladite couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturée est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement de l'hydrogène sur l'acier du substrat, puis à déposer, entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement d'alliage zinc/nickel, au moins une couche intermédiaire de sous revêtement avec un pourcentage de nickel tel que le potentiel de réduction de l'alliage zinc/nickel de la couche intermédiaire de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche intermédiaire n-1 de sous revêtement précédemment déposée, jusqu'à déposer une couche d'alliage zinc/nickel.

De manière satisfaisante, on peut également déposer directement la couche intermédiaire de sous revêtement d'alliage zinc/nickel avec le pourcentage de nickel désiré sur la couche de sous revêtement précédemment déposée.

Le potentiel de réduction de l'alliage zinc-nickel de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé peut être compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 15%, ou moins 10%, ou moins 5% ou encore moins 2%.

Le potentiel de réduction de l'alliage zinc/nickel de la couche intermédiaire de sous revêtement peut être compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 15%, ou moins 10%, ou moins 5% ou encore moins 2%.

La couche de sous revêtement a une épaisseur supérieure à $0,01\mu\text{m}$ et de préférence supérieure à $0,02\mu\text{m}$.

La ou les couches intermédiaires de sous revêtement ont une épaisseur supérieure à $0,01\mu\text{m}$.

Le procédé selon l'invention n'est pas limité au dépôt d'un alliage zinc/nickel, mais peut très bien être appliqué au dépôt d'autres alliages à base de zinc, du type zinc/fer, zing/chrome ou encore zinc/cobalt.

Revendications

1. Procédé d'électrodéposition sur une surface d'un substrat en acier d'une couche d'un revêtement d'un alliage métallique à base de zinc, du type ZnX, X étant le second élément de cet alliage, caractérisé en ce que l'on dépose, entre la surface du substrat et la couche de revêtement dudit alliage, une couche de sous revêtement dudit alliage avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de ladite couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat, pour obtenir le pourcentage du second élément X désiré.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dépose, entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement dudit alliage, au moins une couche intermédiaire du sous revêtement avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche intermédiaire n de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche intermédiaire n-1 de sous revêtement précédemment déposée.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dépose, entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement dudit alliage, une couche intermédiaire de sous revêtement avec un pourcentage de second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche de sous revêtement précédemment déposée.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 15%.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est compris entre le potentiel de dégagement de l'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 10%.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 5%.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 2%.
8. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 15%.
9. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 10%.
10. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 5%.
11. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 2%.
12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de sous revêtement a une épaisseur

supérieure à 0,01µm.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la couche de sous revêtement a une épaisseur supérieure à 0,02µm.
- 5 14. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la ou les couches intermédiaires de sous revêtement ont une épaisseur supérieure à 0,01µm.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second élément X de l'alliage à base de zinc est du nickel.
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le second élément X de l'alliage à base de zinc est du fer.
- 15 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le second élément X de l'alliage à base de zinc est du cobalt.
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le second élément X de l'alliage à base de zinc est du chrome.
- 20 19. Matériau d'acier revêtu comprenant un substrat en acier et une couche de revêtement d'alliage métallique à base de zinc du type ZnX, X étant le second élément de cet alliage, ladite couche de revêtement étant déposée par électroddéposition sur une surface dudit substrat, caractérisé en ce qu'il comporte entre la surface du substrat et la couche de revêtement, une couche de sous revêtement dudit alliage avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de ladite couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat.
- 25 20. Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comporte entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement, au moins une couche intermédiaire de sous revêtement avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche intermédiaire n de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche intermédiaire n-1 de sous revêtement précédemment déposée.
21. Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comporte entre la couche de sous revêtement et la couche de revêtement dudit alliage, une couche intermédiaire de sous revêtement avec un pourcentage du second élément X tel que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est supérieur ou égal ou sensiblement inférieur au potentiel de dégagement d'hydrogène sur ledit alliage de la couche de sous revêtement précédemment déposée.
- 30 22. Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 15%.
23. Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 10%.
- 35 24. Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 5%.
25. Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que le potentiel de réduction dudit alliage de la couche de sous revêtement par rapport à une électrode au calomel saturé est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur l'acier du substrat et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 2%.
- 40 26. Matériau selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 15%.

27. Matériau selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 10%.
- 5 28. Matériau selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 5%.
- 10 29. Matériau selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le potentiel de réduction de l'alliage de la couche intermédiaire de sous revêtement est compris entre le potentiel de dégagement d'hydrogène sur la couche de sous revêtement précédemment déposée et ledit potentiel de dégagement d'hydrogène moins 2%.
- 15 30. Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que la couche de sous revêtement a une épaisseur supérieure à $0,01\mu\text{m}$.
31. Matériau selon la revendication 30, caractérisé en ce que la couche de sous revêtement a une épaisseur supérieure à $0,02\mu\text{m}$.
- 20 32. Matériau selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que la ou les couches intermédiaires de sous revêtement ont une épaisseur supérieure à $0,01\mu\text{m}$.
- 25 33. Matériau selon l'une des revendications 19 à 32, caractérisé en ce que le second élément X de l'alliage à base de zinc est du nickel.
34. Matériau selon l'une des revendications 19 à 32, caractérisé en ce que le second élément X de l'alliage à base de zinc est du fer.
- 30 35. Matériau selon l'une des revendications 19 à 32, caractérisé en ce que le second élément X de l'alliage à base de zinc est du cobalt.
36. Matériau selon l'une des revendications 19 à 32, caractérisé en ce que le second élément X de l'alliage à base du zinc est du chrome.
- 35 37. Matériau d'acier revêtu comprenant un substrat en acier et une couche de revêtement d'un alliage zinc/nickel à 12% de nickel, ladite couche de revêtement étant déposée par électrodepositon sur une surface dudit substrat, caractérisé en ce qu'il comprend, entre la surface du substrat et la couche de revêtement, une première couche de sous revêtement d'alliage zinc/nickel à 24% de nickel et, sur ladite couche de sous revêtement, une couche intermédiaire de sous revêtement d'alliage zinc/nickel à 18% de nickel.
- 40 38. Matériau selon la revendication 37, caractérisé en ce que les couches de sous revêtement ont une épaisseur égale à $0,04\mu\text{m}$.

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 94 40 0625

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.S)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 242 (C-192)(1387) 27 Octobre 1983 & JP-A-58 130 299 (NITSUSHIN SEIKOU K.K.) 3 Août 1983 * abrégé *		C25D3/56
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 191 (C-501)(3038) 3 Juin 1988 & JP-A-62 294 198 (SUMITOMO METAL IND LTD) 21 Décembre 1987 * abrégé *		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 232 (C-437)(2679) 29 Juillet 1987 & JP-A-62 044 594 (SUMITOMO METAL IND LTD) 26 Février 1987 * abrégé *		
A	GB-A-2 157 709 (NISSHIN STEEL COMPANY LTD) -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.S) C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 Mai 1994	Examinateur Nguyen The Nghiep, N
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	