

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 754 779 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
09.09.1998 Bulletin 1998/37

(51) Int Cl.⁶: **C23F 11/10**

(21) Numéro de dépôt: **96401530.9**

(22) Date de dépôt: **11.07.1996**

(54) **Procédé de traitement de surface d'une tôle d'acier revêtue partiellement de zinc ou d'alliage de zinc**

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von mit Zink oder Zinklegierung teilplattiertem Stahlblech

Process for treating steel sheet surfaces which are partially coated by zinc or a zinc alloy

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

(30) Priorité: **21.07.1995 FR 9508822**

(43) Date de publication de la demande:
22.01.1997 Bulletin 1997/04

(73) Titulaire: **SOLLAC S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Derule, Hervé**
57070 - Metz (FR)
• **Steinmetz, Jean**
54240 - Laxou (FR)

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger**
TECHMETAL PROMOTION (Groupe USINOR),
Immeuble " La Pacific "
11/13 Cours Valmy
La Défense 7,
TSA 10001
92070 Paris La Défense Cédex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 038 364 **EP-A- 0 556 087**
EP-A- 0 564 721 **US-A- 4 406 811**
US-A- 4 647 392

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 006, no. 208 (C-130), 20 octobre 1982**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 005, no. 128 (C-067), 18 août 1981**

EP 0 754 779 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne la protection temporaire contre la corrosion de tôles d'acier revêtues partiellement de zinc ou d'alliage de zinc, notamment seulement sur une seule face.

Après électrozingage, les tôles d'acier subissent généralement un traitement de surface anti-corrosion.

Dans le cas de revêtement partiel, notamment sur une seule face, le même traitement doit être efficace sur les deux faces à la fois.

Ce traitement anti-corrosion doit être également efficace sur des tôles bobinées, pendant leur durée de stockage.

Si elle se développe, la corrosion se manifeste généralement par des taches sur le revêtement et/ou des piqûres sur la face nue.

Parmi les causes possibles de corrosion, on trouve :

- les bains d'électrozingage, notamment les bains chlorures ;
- les traitements qui entourent l'électrozingage, notamment le dégraissage, l'avivage et le rinçage ;
- l'atmosphère de la ligne d'électrozingage, qui peut être elle-même très corrosive.

Le bobinage des tôles met en contact des parties nues et des parties revêtues de la tôle, ce qui aggrave le risque de corrosion.

Le traitement anti-corrosion peut consister à huiler les tôles en sortie d'électrozingage.

Mais la protection contre la corrosion apportée par un simple huilage est insuffisante.

Pour améliorer l'efficacité de la protection, avant huilage mais toujours après électrozingage, il est connu de traiter les bandes revêtues à l'aide d'une solution inhibitrice de la corrosion.

Cette solution inhibitrice, outre qu'elle doit être adaptée à la fois à la prévention de la corrosion de l'acier et de celle du zinc ou d'alliage de zinc, doit aussi permettre d'empêcher la corrosion provenant des contacts parties nues - parties revêtues, que l'on provoque inévitablement en bobinant la tôle.

On applique cette solution généralement sur les deux faces de la bande, par enduction ou pulvérisation.

L'application par enduction, par exemple par un rouleau encreur, assure en général un étalement uniforme de la solution inhibitrice qui convient à un traitement uniforme de la surface.

Le procédé d'application de la solution est donc adapté pour obtenir un film homogène à la surface de la tôle à protéger.

Pour améliorer l'étalement de la solution sur la bande, on introduit généralement dans la solution inhibitrice un agent mouillant.

Les solutions aqueuses inhibitrices de la corrosion et utilisées jusqu'ici avant huilage pour le traitement de tôles présentent des inconvénients :

- les solutions à base de nitrosamines risquent de se décomposer en produits carcinogènes si l'on réchauffe ultérieurement la tôle.
- les solutions contenant du nitrite de sodium et des azoles peuvent être efficaces sur les parties nues de la tôle mais ont tendance à tacher les parties revêtues de la tôle, notamment si le revêtement est en alliage de zinc-nickel et, a fortiori, en zinc pur.
- les solutions contenant du nitrite et du phosphate de sodium, à pH de environ 7, engendrent des effluents coûteux à traiter ou à rejeter.

L'emploi de nitrites peut également présenter des inconvénients dans des étapes ultérieures de transformation de la tôle : par exemple, à l'occasion d'un dégraissage, on risque de polluer les bains de dégraissage.

Par ailleurs, on connaît, notamment du document EP-A-0 308 037, des solutions aqueuses inhibitrices de la corrosion contenant un sel alcalin d'acide carboxylique aliphatique présentant une chaîne linéaire de 6 à 12 atomes de carbone, un borate alcalin et un hydrocarbyle triazole.

Ces solutions sont utilisées dans des circuits fermés de refroidissement, c'est à dire dans une application tout à fait différente d'un traitement de protection de tôle partiellement revêtue, dans lequel on traite la surface de la tôle par une solution inhibitrice de la corrosion, puis on la huile.

En effet, dans le domaine des circuits de refroidissement :

- la question du tassage n'est pas critique,
- la question de la compatibilité, voire même de la synergie, des composants de la solution inhibitrice avec une huile ne se pose pas,
- les risques de corrosion concernent essentiellement la corrosion en milieu liquide, et non pas essentiellement la corrosion aérienne comme dans l'invention.

L'invention a pour but d'apporter une meilleure protection temporaire contre la corrosion à une tôle d'acier revêtue partiellement de zinc ou d'alliage de zinc en évitant les inconvénients déjà cités, notamment les risques de tachage et les difficultés d'étalement d'huile.

L'invention a pour objet un procédé de traitement de surface d'une tôle d'acier revêtue partiellement, notamment sur une seule face, d'une couche de zinc ou d'alliage de zinc, dans lequel on traite la surface de ladite tôle par une solution aqueuse inhibitrice de la corrosion de manière à déposer un film homogène sur ladite surface puis on applique de l'huile sur ladite surface, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse contient un sel alcalin d'acide monocarboxylique aliphatique présentant une chaîne linéaire de 6 à 12 atomes de carbone, un hydrocarbyle triazole ou diazole et un agent tensio-actif non-ionique et en ce que le pH de ladite solution est maintenu à une valeur inférieure à 7.

La solution inhibitrice utilisée dans le procédé selon l'invention, à condition de présenter un pH strictement inférieur à 7, par exemple de 6,5, permet d'éviter l'apparition de traces de corrosion sur les parties nues (piqûrations) ou revêtues (taches) de la tôle ainsi traitée puis huilée, même après stockage prolongé en bobine.

Un avantage de cette solution inhibitrice selon l'invention est qu'elle est moins sensible aux aléas d'application, c'est à dire qu'elle reste efficace même si les conditions d'applications (par exemple : essorage de la tôle, conditions atmosphériques) fluctuent ou sont mal maîtrisées : elle est donc particulièrement facile à appliquer sur la tôle.

L'agent tensio-actif de la solution inhibitrice, de type non-ionique, améliore non seulement l'étalement de la solution inhibitrice sur la tôle, mais aussi la compatibilité des composants de cette solution inhibitrice avec l'huile appliquée ultérieurement ; l'amélioration de cette compatibilité renforce encore l'efficacité de la protection contre la corrosion apportée par le traitement de surface selon l'invention, y compris après bobinage de la tôle (corrosion "inter-spires").

De préférence, pour obtenir une bonne résistance à la corrosion tout en évitant le risque de tachage, le rapport, entre la concentration molaire du sel alcalin d'acide monocarboxylique dans la solution inhibitrice et la concentration molaire d'hydrocarbyle triazole ou diazole dans cette solution, est compris entre 0,4 et 10.

Pour appliquer la solution inhibitrice sur la surface à traiter, on adapte de préférence le traitement par la solution inhibitrice de façon à ce que le film déposé lors de ce traitement présente une densité surfacique inférieure à 200 mg/m², cette densité surfacique étant mesurée sur le film séché.

Une densité de dépôt relativement faible permet en effet, lors du huilage ultérieur du traitement selon l'invention, d'obtenir un étalement uniforme et homogène de l'huile favorable à l'efficacité de la protection contre la corrosion.

On a en effet constaté que les sels alcalins d'acide monocarboxylique aliphatique de la solution inhibitrice pouvaient provoquer des problèmes de mouillabilité et donc d'étalement de l'huile lorsque la densité de dépôt de solution inhibitrice est trop élevée.

Grâce au caractère alcalin du sel d'acide monocarboxylique de la solution inhibitrice - à savoir que le cation du sel est choisi parmi les alcalins -, des procédés classiques d'analyse de surface faciles à mettre en oeuvre peuvent être utilisés pour contrôler rapidement la densité de dépôt ou la quantité de produit déposée à la surface de la tôle, et la rétablir si besoin au niveau nécessaire et suffisant.

L'invention peut encore présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- ledit hydrocarbyle triazole ou diazole est choisi parmi le 1-2-3 triazole, le 1-2-4 triazole, le 1-H benzotriazole (1,2,3), le 5-alkyl 1-H benzotriazole (1, 2, 3), le benzimidazole (ou 1-3 benzodiazole).
- ledit acide monocarboxylique est l'acide heptanoïque,
- ledit agent tensio-actif non-ionique est de la famille des alcools polyéthoxylés.

Notamment dans le cas de sel alcalin d'acide heptanoïque et de tolyltriazole, la solution inhibitrice selon l'invention apporte, avec l'huile de protection, une meilleure protection que d'autres solutions aqueuses de l'art antérieur et les deux composants essentiels, à savoir le sel alcalin d'acide heptanoïque et le tolyltriazole, présentent une synergie dans la fonction inhibitrice.

La proportion de sel alcalin d'acide heptanoïque et de tolyltriazole dans la solution inhibitrice peut être avantageusement adaptée à la nature du revêtement partiel de la tôle à protéger:

- lorsque le revêtement de la tôle est en alliage de zinc-nickel, la concentration en tolyltriazole dans ladite solution inhibitrice est comprise entre 0,5 et 5 g/l.
- lorsque le revêtement de la tôle est en zinc pur, la concentration en tolyltriazole dans ladite solution inhibitrice est supérieure à 1,5 g/l et inférieure ou égale à 5 g/l.

Enfin, lorsque le sel alcalin d'acide monocarboxylique aliphatique est un heptanoate de sodium, le traitement par ladite solution aqueuse est réalisé de préférence de façon à ce que la quantité de sodium contenu dans ledit film déposé à la surface de la tôle soit comprise entre 2 et 8,5 mg/m².

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Exemple 1:

Cet exemple a pour but d'illustrer la protection contre la corrosion apportée par la solution inhibitrice utilisée dans le procédé selon l'invention.

A cet effet, on mesure le courant électrique en fonction du temps entre une électrode d'acier nu et une électrode d'acier revêtue de zinc immergées dans une solution inhibitrice à tester.

On prépare les solutions à tester en diluant des produits inhibiteurs de corrosion dans de l'eau dite "ASTM" ; aucun agent ni basique ni acide n'est rajouté à ces solutions, qui présentent toutes un pH dit "naturel".

L'eau dite "ASTM" contient 165 mg/l de chlorure de sodium, 138 mg/l de bicarbonate de sodium et 148 mg/ de sulfate de sodium.

Le courant électrique mesuré décroît en fonction du temps puis devient approximativement constant au bout d'une certain temps, dit temps de passivation, ou "Temps pass." mesuré en kilosecondes (k.s.).

On appelle "palier" ce niveau approximativement constant du courant électrique.

Le tableau ci-dessous présente les résultats apportés par différentes solutions :

Solution	Temps pass. - k.s.	Palier - $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Eau "ASTM" (référence corrosion)	6,00	40,00
Totyltriazole (TTA) - 1 g/l	0,03	20,00
Heptanoate de sodium (NaC7) - 6 g/l	0,07	7,00
TTA à 0,5 g/l et NaC7 à 6 g/l - pH # 6,5	<0,01	0,03

On constate donc que la solution selon l'invention apporte donc une meilleure protection que d'autres solutions de l'art antérieur et que les deux composants essentiels de la solution inhibitrice utilisée dans le procédé selon l'invention, le tolyltriazole et l'heptanoate de sodium, présentent une synergie.

Exemple 2 :

Cet exemple a pour but d'illustrer qu'une tôle d'acier, revêtue d'une couche de zinc-nickel sur une face et traitée à l'aide de la solution inhibitrice utilisée dans le procédé selon l'invention, ne risque pas de se tacher sur la face revêtue, même si la face revêtue est mise en contact avec la face nue (reproduction des conditions de corrosion "inter-spires").

Le test suivant permet d'évaluer le risque de tachage suite au traitement par une solution inhibitrice à tester :

- on prépare les solutions suivantes :

S0 : eau distillée (pour essai de référence)

S1 : solution dans l'eau distillée de nitrite et de phosphate de sodium, selon l'art antérieur.

Cette solution S1 est obtenue à partir des composés principaux suivants : Na_3PO_4 , 12 H_2O , H_3PO_4 et NaNO_2 , de telle sorte qu'elle contienne 2,25 g/l d'ions Na^+ et 2,5 g/l d'ions NO_2^- et présente un pH de environ 6,5.

La solution contient également un agent mouillant dénommé commercialement S4478 de la Société SURFAZUR.

S2 : plusieurs solutions selon l'invention, dans l'eau distillée, contenant 6 g/l d'heptanoate de sodium (soit 0,04 mole/l), 1 g/l d'agent mouillant non ionique et différentes proportions de tolyltriazole (ci après désigné par TTA) : S2a : 0,5 g/l (soit 0,0044 mole/l) - S2b : 1 g/l - S2c : 3 g/l - S2d : 5 g/l, toutes ces solutions présentant un pH dit "naturel" inférieur à 7.

Comme agent mouillant non ionique, on retient le produit dénommé commercialement MAGNUSPRAY AD de la Société HENKEL ; ce produit appartient à la famille des alcools polyéthoxylés.

- on asperge de solution à tester la face revêtue de plusieurs échantillons de tôle d'acier, préalablement dégraissés.
- on réalise ensuite des paquets par empilement d'échantillons face revêtue contre face nue, appelés FR/FN.

Chaque paquet est serré suivant la même force de serrage ; ces conditions reproduisent les conditions de recouvrement des tôles revêtues sur une seule face dans une bobine, ou les conditions de corrosion inter-spires.

- on stocke les paquets pendant trois jours à l'air libre.
- enfin, on défait les paquets pour évaluer l'aspect de surface des faces revêtues.

EP 0 754 779 B1

L'aspect de surface est réparti sur une échelle de trois cotations : +++ pour fort tachage, ++ pour un tachage moyen, + pour un aspect de surface sans tache.

Selon la solution de traitement utilisée, l'observation de la surface des échantillons donne les résultats suivants :

5

Solution	S0	S1	S2a	S2b	S2c	S2d
Faces FR/FN	+++	+	+	+	+	+

10

Les solutions selon l'invention conviennent à la prévention des taches sur un revêtement de zinc-nickel, aussi bien qu'une solution de nitrite et de phosphate de sodium, selon l'art antérieur, dès lors que la concentration de tolyltriazole dans la solution est au moins égale à 0,5 g/l (cas S2a), ou que le rapport molaire NaC7/TTA est environ inférieur à 10.

Les solutions selon l'invention engendrent des effluents moins coûteux à traiter que la solution S1 de l'art antérieur.

Exemple 3 :

15

Cet exemple a pour but de démontrer que le traitement d'une tôle d'acier revêtue sur une face à l'aide de la solution selon l'invention protège la face nue de la tôle d'acier contre les risques de corrosion, notamment de piqûrations.

20

En effet, les faces nues des aciers revêtus sur l'autre face d'un revêtement de zinc-nickel sont particulièrement difficiles à protéger du fait de la présence simultanée sur cette face nue de traces de chlorures et de sels de nickel, qui augmentent la réactivité de la surface.

Le test suivant permet d'évaluer le risque de corrosion après application d'une solution inhibitrice à tester:

25

- 1 - on asperge d'une solution corrosive de chlorure des échantillons de tôle d'acier revêtus sur une seule face d'une couche d'alliage zinc-nickel, directement issus d'une ligne industrielle.

On choisit une solution corrosive de chlorure connue en elle-même représentative de l'électrolyte utilisé couramment pour réaliser des dépôts électrolytiques industriels, contenant notamment des composés ZnCl_2 et KCl .

- 2 - on prépare des solutions inhibitrices comme dans l'exemple 2:

30

S1 : solution selon l'art antérieur identique à la solution de l'exemple 2 (nitrite + phosphate).

S3 : solution selon l'invention : 1 g/l d'agent mouillant, 1,5 g/l de tolyltriazole (soit 0,013 mole/l) et des proportions différentes d'heptanoate de sodium (NaC7) : S3a : NaC7 à 3 g/l - S3b : NaC7 à 6 g/l - S3c : NaC7 à 12 g/l (0,08 mole/l).

35

L'agent mouillant est le même que dans l'exemple 2.

- 3- on applique ensuite la solution à tester sur les échantillons.

Pour appliquer la solution sur les échantillons, on peut procéder par aspersion ou par enduction ; grâce en général à l'utilisation d'un rouleau encreur au contact de la tôle, l'application par enduction assure une répartition plus homogène de la solution sur la surface à traiter que l'application par aspersion.

- 4 - on huile enfin les échantillons, pour déposer une pellicule uniforme de environ 1 g/m².

40

On utilise une huile classique de protection temporaire contre la corrosion, ici par exemple l'huile dénommée commercialement 4107S de la Société FUCHS.

45

- 5 - on place ensuite les échantillons dans une chambre d'essais climatiques pour leur faire subir plusieurs fois le cycle suivant :

- 8 h à 20°C en phase humide (humidité relative : 95%).
- 16 h à 20°C en phase sèche (humidité relative : 30%).

50

- 6 - enfin, pendant le déroulement de ces cycles, on évalue l'aspect de surface des faces nues des échantillons, et son évolution en fonction du temps.

L'aspect de surface est réparti sur une échelle de huit cotations : 0 pour absence de corrosion ... jusqu'à 8 pour une corrosion très forte.

55

On prévoit un test de référence sans réaliser l'étape n°3, c'est à dire en huilant la surface directement sans traitement préalable ; l'abréviation "réf.: huile" désigne ce test.

Le tableau ci-après illustre l'évolution de l'aspect de surface en fonction du temps (0 à 90 h) passé par les échantillons dans la chambre d'essais climatiques.

EP 0 754 779 B1

En appliquant les solutions inhibitrices à tester par aspersion, on obtient la cotation suivante de corrosion des faces nues après test selon la procédure ci-dessus :

Temps	0 h	15 h	25 h	45 h	65 h	90 h
réf. huile	0	1,0	3,5	4,5	5,0	5,0
S1	0	0,5	3,5	4,0	4,5	4,5
S3(a à c)	0	0	2,5	3,0	3,5	4,0

Les solutions selon l'invention apporteraient donc, sur les parties nues d'une tôle partiellement revêtue de zinc-nickel, une amélioration de l'ordre de 25% de la résistance à la corrosion par rapport à une solution classique contenant des nitrites et des phosphates.

La résistance à la corrosion est à peu près la même pour toutes les solutions S3(a à c), c'est à dire pour des concentrations d'heptanoate de sodium comprises entre 3 et 12 g/l ou pour des rapports molaires NaC7/TTA compris entre 1,5 et 6.

En appliquant les mêmes solutions inhibitrices par enduction, on obtient la cotation suivante de corrosion des faces nues après test selon la procédure ci-dessus :

Temps	0 h	15 h	25 h	45 h	65 h	90 h
réf. huile	0	2,2	3,2	3,8	4,4	
S1	0	0,4	0,8	1,2	1,5	
S3(a à c)	0	0	0	0	0	0

Lorsqu'elles sont appliquées par enduction, les solutions selon l'invention, apportent donc une amélioration de la résistance à la corrosion à un degré encore supérieur, par rapport à des solutions inhibitrices de l'art antérieur ; dans cet exemple, le degré d'amélioration est en effet largement supérieur à 25%.

On a analysé le sodium déposé en surface de la tôle dans les deux modes d'application - aspersion et enduction ; le tableau ci-dessous indique la quantité de sodium par unité de surface (en mg/m²), qui reflète la quantité d'heptanoate de sodium déposée pour les solutions selon l'invention (les concentrations sont entre parenthèses).

application par	S3a (3 g/l)	S3b (6 g/l)	S3c (12 g/l)
aspersion	2,0 mg/m ²	4,5 mg/m ²	8,5 mg/m ²
enduction	2,0 mg/m ²	3,5 mg/m ²	5,0 mg/m ²

Ainsi, pour un dépôt de sodium compris entre 2 et 8,5 mg/m² correspondant à un dépôt d'heptanoate de sodium compris entre 13 et 56 mg/m², on obtient une amélioration de la résistance à la corrosion.

Dans le cas d'une solution inhibitrice dans laquelle le rapport molaire NaC7/TTA vaudrait 0,4, la quantité totale de produits inhibiteurs déposée à la surface de la tôle pourrait donc atteindre 200 mg/m² au maximum.

On constate que le mode d'application par enduction conduit à une moindre densité de dépôt mais pourtant à une meilleure résistance à la corrosion que le mode d'application par aspersion.

Une densité de dépôt trop élevée peut nuire au bon étalement de l'huile et donc à la résistance à la corrosion.

On a également constaté que l'agent mouillant contenu dans les solutions inhibitrices - cf. étape n°2 - contribuait non seulement à un étalement uniforme de la solution de traitement contre la corrosion (étape n°3) mais aussi à un étalement uniforme de la couche d'huile (étape n°4).

Dans d'autres essais non décrits ici, on a formulé des solutions inhibitrices avec d'autres agents mouillants, qui n'appartiennent pas à la famille des alcools polyéthoxylés, notamment des mouillants non-ioniques fluorés commercialisés par la Société ATOCHEM.

On a constaté que ces mouillants convenaient moins bien pour exercer la double fonction d'étalement de la solution et d'étalement de la couche d'huile et que la tôle, traitée par les solutions contenant ces mouillants puis huilée, résistait moins bien à la corrosion.

Exemple 4 :

Cet exemple a pour but de démontrer qu'une tôle d'acier revêtue d'une couche de zinc pur sur une face et traitée

EP 0 754 779 B1

à l'aide de la solution selon l'invention ne risque pas de se tacher sur la face revêtue, contrairement à d'autres solutions de l'art antérieur.

On entend par tôle d'acier revêtue d'une couche de "zinc pur", une tôle classique d'acier zingué.

On procède aux mêmes types de tests que dans l'exemple 2, mais sur des échantillons de tôles d'acier zinguées sur une face.

Comme dans l'exemple 2, l'aspect de surface des faces revêtues est réparti sur une échelle de trois cotations : +++ pour fort tachage, ++ pour un tachage moyen, + pour un aspect de surface sans tache.

On reprend les mêmes solutions que pour l'exemple 2, à la différence près que la solution S2b est remplacée par la solution S'2b qui contient 1,5 g/l au lieu de 1 g/l de tolyltriazole.

L'observation de la surface des échantillons donne les résultats suivants :

Solution	S0	S1	S2a	S'2b	S2c	S2d
Faces FR/FN	+++	++	+++	++	+	+

Les solutions selon l'invention apportent donc une protection contre le tachage plus efficace que la solution S1 de l'art antérieur, dès lors que la concentration de tolyltriazole dans la solution est supérieure à 1,5 g/l.

Exemple 5 :

Cet exemple a le même but que l'exemple 3, appliqué au cas de tôle d'acier revêtue de zinc pur sur une face.

On effectue les mêmes test que dans l'exemple 3, en appliquant ici les mêmes solutions inhibitrices uniquement par aspersion, mais en utilisant deux types d'huile différentes de protection temporaire :

- huile A : dénommée commercialement 6130 de la Société QUAKER.
- huile B : mélange d'une huile minérale dénommé "Sn" de la Société SHELL et d'un additif anti-corrosion dénommé "Q" de la Société QUAKER.

L'aspect de surface des échantillons est réparti sur une échelle de huit cotations : 0 pour absence de corrosion ... jusqu'à 8 pour une corrosion très forte.

On prévoit deux tests de référence en huilant la surface directement sans traitement préalable, désignés par "réf. huile A" et "réf. huile B".

Le tableau ci-après illustre l'évolution de l'aspect de surface en fonction du temps (0 à 90 h) passé par les échantillons dans la chambre d'essais climatiques.

En appliquant l'huile A, on obtient la cotation suivante de corrosion des faces nues après test selon la procédure ci-dessus :

Temps	0 h	15 h	25 h	40 h	70 h
réf. huile A	0	3,2	4,5	5,0	6,5
S1	0	2,7	3,2	3,5	4,5
S3a	0	1,7	2,0	2,5	3,5
S3(b et c)	0	1,2	1,7	2,2	3,0

Ainsi comme dans l'exemple 3 (cas aspersion), on améliore de plus de 25% la résistance à la corrosion sur la face nue par rapport à une solution classique contenant des nitrites et des phosphates.

La résistance à la corrosion croît ici légèrement avec la concentration d'heptanoate de sodium.

En appliquant l'huile B, on obtient la cotation suivante de corrosion des faces nues après test selon la ci-dessus :

Temps	0 h	15 h	25 h	40 h	70 h	90 h
réf. huile B	0	0,5	0,7	1,2	2,2	2,7
S1	0	0	0,5	0,5	1,0	1,5
S3a	0	0	0,2	0,5	1,0	1,7
S3(b et c)	0	0	0,5	0,7	1,5	2,0

Dans le cas de l'huile B, la résistance à la corrosion est à peu près identique, que l'on utilise la solution S1 de l'art antérieur ou les solutions S3 selon l'invention ici, au delà d'une concentration de 3 g/l d'heptanoate de sodium dans la solution, la résistance à la corrosion se maintient à peu près au même niveau.

Exemple 6 :

Cet exemple a pour but d'illustrer l'importance de la valeur du pH de la solution inhibitrice de la corrosion qu'on utilise lorsqu'on met en oeuvre le procédé selon l'invention.

En effet, toutes les solutions selon l'invention des exemples précédents sont utilisées à leur pH "naturel", c'est à dire un pH inférieur à 7.

On prépare une solution inhibitrice S6/0 contenant 3 g/l d'heptanoate de sodium et 5 g/l de tolyltriazole et le même agent mouillant que dans les solutions S2 de l'exemple 2.

Sans autres additifs, la solution inhibitrice obtenue S6/0 présente un pH "naturel" de environ 6,5.

Par addition d'ammoniaque à cette solution S6/0, on prépare ensuite une solution S6/1 à pH = 7, puis une solution S6/2 à pH = 10.

On teste ensuite les solutions S6/0, S6/1 et S6/2 selon la même procédure que dans l'exemple 2.

Selon la solution de traitement utilisée, l'observation de la surface des échantillons donne les résultats suivants :

Solution	S6/0	S6/1	S6/2
Faces FR/FN	+	++	++

Les solutions inhibitrices contenant un sel alcalin d'acide monocarboxylique aliphatique présentant une chaîne linéaire de 6 à 12 atomes de carbone, un hydrocarbyle triazole ou diazole et un agent tensio-actif non-ionique, conviennent donc à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention à condition de présenter un pH strictement inférieur à 7.

Revendications

1. Procédé de traitement de surface d'une tôle d'acier revêtue partiellement, notamment sur une seule face, d'une couche de zinc ou d'alliage de zinc, dans lequel on traite la surface de ladite tôle par une solution aqueuse inhibitrice de la corrosion de manière à déposer un film homogène sur ladite surface puis on applique de l'huile sur ladite surface, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse contient un sel alcalin d'acide monocarboxylique aliphatique présentant une chaîne linéaire de 6 à 12 atomes de carbone, un hydrocarbyle triazole ou diazole et un agent tensio-actif non-ionique et en ce que le pH de ladite solution est maintenu à une valeur inférieure à 7.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport, entre la concentration molaire dudit sel alcalin d'acide monocarboxylique dans ladite solution et la concentration molaire d'hydrocarbyle triazole ou diazole dans ladite solution, est compris entre 0,4 et 10.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement par ladite solution aqueuse est réalisé de façon à ce que ledit film déposé présente une densité surfacique inférieure à 200 mg/m², ladite densité surfacique étant mesurée sur ledit film séché.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit hydrocarbyle triazole ou diazole est choisi parmi le 1-2-3 triazole, le 1-2-4 triazole, le 1-H benzotriazole (1,2, 3), le 5-alkyl 1-H benzotriazole (1, 2, 3), le benzimidazole (ou 1-3 benzodiazole).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que :

- ledit acide monocarboxylique est l'acide heptanoïque,
- ledit hydrocarbyle triazole ou diazole est le tolyltriazole (5-méthyl 1-H benzotriazole),
- ledit agent tensio-actif non-ionique est de la famille des alcools polyéthoxylés.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, lorsque ledit revêtement est en alliage de zinc-nickel, la concentration en tolyltriazole dans ladite solution inhibitrice est comprise entre 0,5 et 5 g/l.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, lorsque ledit revêtement est en zinc pur, la concentration

en tolyltriazole dans ladite solution inhibitrice est supérieure à 1,5 g/l et inférieure ou égale à 5 g/l.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, lorsque ledit sel alcalin d'acide monocarboxylique aliphatique est un heptanoate de sodium, le traitement par ladite solution aqueuse est réalisé de façon à ce que la quantité de sodium contenu dans ledit film déposé à la surface de la tôle soit comprise entre 2 et 8,5 mg/m².

Claims

1. Process for the surface treatment of a steel sheet partially coated, especially on only one side, with a layer of zinc or of zinc alloy, in which the surface of the said sheet is treated using a corrosion-inhibiting aqueous solution so as to deposit a homogeneous film on the said surface and then oil is applied to the said surface, characterized in that the said aqueous solution contains an alkaline salt of an aliphatic monocarboxylic acid having a linear chain of 6 to 12 carbon atoms, a triazole or diazole hydrocarbon and a non-ionic surfactant and in that the pH of the said solution is maintained at a value of less than 7.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the ratio between the molar concentration of the said alkaline salt of a monocarboxylic acid in the said solution and the molar concentration of triazole or diazole hydrocarbon in the said solution is between 0.4 and 10.
3. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the treatment using the said aqueous solution is carried out so that the said deposited film has a surface density of less than 200 mg/m², the said surface density being measured on the said film when it is dried.
4. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the said triazole or diazole hydrocarbon is chosen from 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole, 1*H*-benzotriazole (1,2,3), 5-alkyl-1*H*-benzotriazole (1,2,3) and benzimidazole (or 1,3-benzodiazole).
5. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that:
 - the said monocarboxylic acid is heptanoic acid;
 - the said triazole or diazole hydrocarbon is tolyltriazole (5-methyl-1*H*-benzotriazole);
 - the said non-ionic surfactant is of the family of polyethoxylated alcohols.
6. Process according to Claim 5, characterized in that, when the said coating is made of a zinc/nickel alloy, the concentration of tolyltriazole in the said inhibiting solution is between 0.5 and 5 g/l.
7. Process according to Claim 5, characterized in that, when the said coating is made of pure zinc, the concentration of tolyltriazole in the said inhibiting solution is greater than 1.5 g/l and less than or equal to 5 g/l.
8. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that, when the said alkaline salt of an aliphatic monocarboxylic acid is a sodium heptanoate, the treatment using the said aqueous solution is carried out so that the amount of sodium contained in the said film deposited on the surface of the sheet is between 2 and 8.5 mg/m².

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bearbeitung der Oberfläche eines Stahlblechs, das teilweise, insbesondere einseitig, mit einer Schicht aus Zink oder einer zinklegierung beschichtet ist, bei welchem die Oberfläche des Blechs mit einer wäßrigen korrosionshemmenden Lösung in der Weise behandelt wird, daß ein homogener Film auf die Fläche aufgebracht wird, und dann auf die Fläche Öl aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung ein alkalisches Salz der aliphatischen Monocarbonsäure enthält, welche eine geradlinige Kette mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen aufweist, sowie ein Hydrocarbyltriazol oder Hydrocarbyldiazol und ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, und daß der pH-Wert der Lösung auf einem Wert unter 7 gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen der molaren Konzentration

des alkalischen Salzes der Monocarbonsäure in der Lösung und der molaren Konzentration des Hydrocarbyltriazols bzw. Hydrocarbyldiazols in der Lösung zwischen 0,4 und 10 beträgt.

- 5 3. verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der wäßrigen Lösung in der Weise vorgenommen wird, daß der aufgebrachte Film ein Flächengewicht von unter 200 mg/m² besitzt, wobei das Plächengewicht des Films im getrockneten Zustand gemessen wird.
- 10 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrocarbyltriazol bzw. das Hydrocarbyldiazol aus der Gruppe 1-2-3-Triazol, 1-2-4-Triazol, 1-H-Benzotriazol (1, 2, 3), 5-Alkyl-1-H-Benzotriazol (1, 2, 3), Benzimidazol (bzw. 1-3-Benzodiazol) gewählt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß:
- die Monocarbonsäure Heptanolsäure ist,
 - das Hydrocarbyltriazol bzw. das Hydrocarbyldiazol Tolyltriazol (5-Methyl-1-H-Benzotriazol ist,
 - und daß das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel zur Gruppe der Polyethoxylalkohole gehört.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tolyltriazolkonzentration in der Inhibitorlösung zwischen 0,5 und 5 g/l beträgt, wenn die Beschichtung aus einer Zink-Nickel-Legierung besteht.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tolyltriazolkonzentration in der Inhibitorlösung höher als 1,5 g/l und höchstens gleich 5 g/l ist, wenn die Beschichtung aus Zink besteht.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der wäßrigen Lösung in der Weise erfolgt, daß die in der auf die Oberfläche des Blechs aufgetragenen Filmschicht enthaltene Natriummenge zwischen 2 und 8,5 mg/m² beträgt, wenn das alkalische Salz der aliphatischen Monocarbonsäure ein Natriumheptanoat ist.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55