(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 887 440 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
28.01.2004 Bulletin 2004/05

(51) Int Cl.[7]: **C25D 3/22**, C25D 3/56

(21) Numéro de dépôt: **98401533.9**

(22) Date de dépôt: **23.06.1998**

(54) Bain aqueux d'électrodéposition à base de chlorures pour la préparation d'un revêtement à base de zinc ou d'alliage de zinc

Wassriges Elektroplattierungsbad auf der Basis von Chloride zur Herstellung einer Beschichtung auf der Basis von Zink oder einer Zinklegierung

Chloride based aqueous electrodeposition bath for the preparation of a coating based on zinc or a zinc alloy

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

(30) Priorité: **26.06.1997 FR 9707985**

(43) Date de publication de la demande:
30.12.1998 Bulletin 1998/53

(73) Titulaire: **SOLLAC**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
- **Klam, Geneviève**
  57970 Stuckange (FR)
- **Marolleau, Isabelle**
  57110 Basse-Ham (FR)
- **Petitjean, Jacques**
  57100 Manom (FR)

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger**
USINOR,
Direction Propriété Industrielle,
Immeuble "La Pacific",
La Défense,
11/13 Cours Valmy,
TSA 10001
92070 La Défense (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 472 204
EP-A- 0 538 081
FR-A- 2 732 365
US-A- 5 575 899

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 14, 2 avril 1984 Columbus, Ohio, US; abstract no. 111028, NIPPON MINING CO., LTD., JAPAN: "Acidic zinc plating bath" XP002061636 & JP 58 136 793 A (NIPPON MINING CO., LTD., JAPAN)**

Remarques:
Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

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).

EP 0 887 440 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention concerne un bain d'électrozingage à base de chlorures, un procédé d'électrodéposition dans ce bain d'un revêtement de protection contre la corrosion à base de zinc ou d'alliage de zinc sur une surface métallique, notamment sur une tôle d'acier, ainsi qu'un substrat, notamment en acier, protégé contre la corrosion par un revêtement réalisé à partir de ce procédé.

[0002] L'invention cherche à résoudre simultanément deux problèmes : diminuer la rugosité des tôles revêtues tout en améliorant leur résistance à la corrosion.

[0003] Le premier problème concerne donc la rugosité : en effet, après un revêtement électrolytique de zinc ou d'alliage de zinc sur un substrat métallique, notamment sur une tôle d'acier, on constate que la rugosité du revêtement peut être différente de la rugosité initiale du substrat.

[0004] On peut évaluer la rugosité d'une surface de la manière classique suivante : on effectue plusieurs relevés profilométriques (ou "profils") de la surface, chaque profil étant filtré en cours d'enregistrement, au moyen d'un filtre électronique passe-haut réduisant l'amplitude des ondulations dépassant un seuil prédéterminé de filtrage par exemple à 75% de sa valeur dans le profil après filtrage (le seuil de filtrage est par exemple de 0,8 mm) ; on représente ensuite l'étalement vertical de ce profil, c'est à dire la répartition de la profondeur enregistrée par rapport à une ligne de référence donnée (Ox) ; suivant la normalisation française (AFNOR EO5.015/017/052), cette ligne de référence (Ox) est la droite menée parallèlement à la direction générale du profil et passant par ses points supérieurs ; sur l'axe des ordonnées (Oz), tracé perpendiculairement à Ox, on porte les profondeurs du profil ; l'écart du profil de rugosité par rapport à la ligne de référence Ox peut être considéré comme une variable aléatoire et l'ensemble des écarts ou profondeurs forme alors une distribution statistique à partir de laquelle on calcule la position de ligne moyenne du profil et l'écart moyen arithmétique de la profondeur par rapport à la ligne moyenne ; cet écart moyen arithmétique est appelé rugosité arithmétique R_a.

[0005] Les mesures de rugosité R_a révèlent généralement que la rugosité du revêtement est supérieure à celle du substrat initial, notamment lorsqu'on utilise des bains d'électrolyse à base de chlorures et notamment lorsque l'on procède au revêtement sous des densités de courant « élevées ».

[0006] On appelle densité de courant « élevée », une densité de courant supérieure à 0,25 x J_{lim}.

[0007] J_{lim} est la densité de courant limite, qui correspond au palier de densité de courant sur la courbe "intensité-potentiel" caractéristique d'un bain d'électrozingage pour une vitesse relative donnée du bain par rapport à la surface à électrozinguer.

[0008] J_{lim} correspond aussi à la densité de courant pour laquelle la concentration locale en ions de zinc du bain devient nulle au voisinage immédiat de la tôle à revêtir.

[0009] J_{lim} correspond également à la densité de courant à partir de laquelle des phénomènes électrochimiques autres que la réduction des ions de zinc prennent place sur la surface à électrozinguer, notamment des dégagements d'hydrogène.

[0010] J_{lim} correspond donc aussi à la densité de courant à partir de laquelle le rendement électrochimique (ou faradique) de dépôt de zinc chute sensiblement.

[0011] Ainsi, dans le domaine des faibles densités de courant (inférieures à 0,25 x J_{lim}), on sait que la rugosité du revêtement dépend essentiellement de la taille des grains de la couche électrodéposée.

[0012] A l'inverse, dans le domaine des fortes densités de courant (supérieures à 0,25 x J_{lim}), qui correspond aux conditions industrielles les plus courantes et à celles de l'invention, on sait que la rugosité du revêtement dépend essentiellement de la rugosité du substrat.

[0013] La frontière entre ces deux domaines de comportement dépend de la valeur de J_{lim}., c'est à dire de la composition du bain et des conditions hydrodynamiques d'utilisation.

[0014] Dans les installations industrielles, la recherche de productivité amène à électrodéposer sous des densités de courant les plus élevées possible ; comme la densité de courant maximum, utilisable pratiquement, dépend de J_{lim} , il convient alors d'adapter la composition du bain pour augmenter la valeur de J_{lim} ; c'est pourquoi, entre autres, on utilise des bains dont la concentration ionique est élevée, notamment la concentration en ions Zn2+ (dans le cas de l'électrozingage).

[0015] Ainsi, une densité de courant supérieure à 50 A/dm2 est considérée comme « élevée » pour un bain classique d'électrozingage à base de chlorures contenant plus de 1 mole/litre d'ions Zn2+ utilisé dans des conditions hydrodynamiques classiques.

[0016] Dans un bain de ce type, la concentration en ions Cl- peut dépasser 5 moles/litre.

[0017] L'augmentation de rugosité qu'on obtient après électrodéposition, appelée "prise de rugosité" ΔR_a , peut être par exemple de l'ordre de 0,5 µm pour une rugosité initiale du substrat R_a de l'ordre de 1,3 µm.

[0018] Dans l'art antérieur, on a proposé de rajouter dans le bain d'électrozingage des additifs destinés à diminuer cette prise de rugosité, additifs qu'on a donc appelés « agents nivelants ».

[0019] Parmi les additifs connus qu'on ajoute dans les bains d'électrodéposition, on distingue d'une manière classi-

que les « agents nivelants », les « agents brillanteurs » , les « agents affineurs et les « agents mouillants » (appelés aussi « agents surfactants »).

[0020] L'effet de ces additifs dépend souvent des conditions d'utilisation du bain, notamment de la densité de courant appliquée lors du revêtement.

[0021] Un revêtement électrodéposé « nivelé » ou « brillant » présente généralement une structure de grains fins ; mais, à l'inverse, un revêtement électrodéposé dont la structure est « affinée » n'est pas pour autant « brillant » ni « nivelé ».

[0022] Un « agent nivelant » ou un « agent brillanteur » est donc en général aussi un « agent affineur ».

[0023] Un « agent brillanteur » n'est pas forcément « nivelant » ni forcément « mouillant ».

[0024] Un « agent nivelant » n'est pas forcément « brillanteur » ni forcément « mouillant ».

[0025] A titre d'exemple d'utilisation de ces différents agents, le document US 4 229 268 décrit des bains d'électrozingage, à base de chlorures, utilisables sur une large gamme de valeurs de densité de courant.

[0026] Ces bains contiennent des agents nivelants et brillanteurs, répondant à la formule générale R-S-(R'-O)$_n$H ou S[(R'O)$_n$H]$_2$.

[0027] L'addition supplémentaire d'agents brillanteurs, choisis par exemple parmi des acétophénones, peut également renforcer l'effet nivelant.

[0028] On peut encore améliorer les propriétés du revêtement obtenu en rajoutant dans le bain des naphtols polyoxyalkylés.

[0029] On peut enfin rajouter dans le bain des agents mouillants (ou surfactants) comme des copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ; on a en particulier constaté de bons résultats avec des condensats de polyéthylène glycol de formule générale : H-O-(CH2-CH2-O)$_n$-H , notamment pour lesquels :

- n # 20 à 24, de masse moléculaire moyenne comprise entre 950 et 1050 g ;
- n # 68 à 85, de masse moléculaire moyenne comprise entre 3000 et 3700 g.

[0030] Le document FR 2 597 118 décrit des bains d'électrodéposition de revêtements d'alliage de zinc (Zn-Ni), à base de chlorures ou de sulfates, utilisables sous des densités de courant pouvant atteindre 215 A/dm2.

[0031] Comme agent brillanteur, on utilise des composés polyoxyalkylénés comme des copolymères d'oxydes d'alkylène et de groupes R^1 et R^2 de formule générale R^1-O-(CH2-CH2-O)$_n$-R^2 où n = 10 à 50, où :

- soit R^1 = CH3-(CH2)$_x$-CH3 et R^2 = H - avec x compris entre 9 et 15,
- soit R^1 = H-(CH2)$_x$-Ar- et R^2 = -CH2-CH2-OH - avec x compris entre 6 et 15, Ar désignant un noyau benzénique.

[0032] Ces agents brillanteurs ont donc un effet d'affinage structural du revêtement ; ils sont utilisés dans les bains à des concentrations assez faibles généralement comprises entre 0,02 et 5 g/l ; on ne décrit aucun effet nivelant.

[0033] Le document EP 0 285 931 décrit des bains d'électrodéposition, généralement à base de sulfates, pour le revêtement d'alliages de zinc (Zn-Cr) qui contiennent également des composés polyoxyalkylénés ; ces additifs sont ici des « agents d'incorporation » destinés à favoriser l'incorporation homogène du chrome (entre 5 et 40%) dans le revêtement et à améliorer l'aspect « couleur » du revêtement, de façon à éviter des couleurs gris-noir, ou gris-blanc.

[0034] De la même façon, le document EP 0 342 585 décrit également des bains d'électrodéposition de revêtement d'alliage de zinc (Zn-Cr), à base de sulfates, qui contiennent des polymères sur les motifs desquels sont greffés des fonctions « amines quaternaires » dans le but, essentiellement, de favoriser l'incorporation de chrome (entre 5 et 30%) dans le revêtement.

[0035] Ces polymères cationiques sont mis en solution dans le bain à des concentrations pondérales comprises entre 0,005 et 5%.

[0036] L'effet de ces polymères en solution est de favoriser la précipitation du chrome durant l'électrodéposition, avec lequel, d'ailleurs, ils co-précipitent en très faible proportion, ce qui améliore la résistance au poudrage du revêtement.

[0037] La teneur en polymère cationique dans le revêtement obtenu peut ainsi atteindre 5%.

[0038] Le document US 4 146 442 décrit des bains d'électrozingage, à base de cyanures (basique) ou de sulfates ou de chlorures (acide), utilisables sous des densités de courant relativement faibles (jusqu'à 15 A/dm2).

[0039] Ces bains contiennent des agents mouillants polyglycols à des concentrations comprises entre 3 et 5 g/l.

[0040] Ainsi, dans les bains d'électrodéposition, notamment d'électrozingage, on peut utiliser comme "agents mouillants" ou "agents surfactants" des polymères polyéthylène glycol non substitués ou substitués à une seule extrémité.

[0041] Dans ces mêmes bains d'électrodéposition, on peut utiliser comme « agents brillanteurs » des composés polyéthylène glycol substitués à au moins une extrémité.

[0042] Les polyéthylène glycol utilisés ici comme agents mouillants ou brillanteurs présentent un nombre élevé d'oxy-

de d'éthylène par molécule, au moins égal à 10, généralement supérieur à 20.

[0043] Ces polymères peuvent être également utilisés dans les bains d'électrodéposition d'alliage Zn-Cr pour faciliter l'incorporation du chrome dans le dépôt.

[0044] Le document US 5 575 899 (correspondant à FR 2 723 966) décrit un bain aqueux d'électrodéposition à base de chlorures pour la préparation d'un revêtement d'alliage de zinc et de nickel, contenant en solution :

- du polyéthylène glycol en tant qu'agent tensio-actif non-ionique (donc agent mouillant), possédant un poids moléculaire plus faible que précédemment, ici compris entre 400 et 800 g/Mole, en une quantité comprise entre 0,01 et 1 g/l ;
- au moins un composé possédant un doublet électronique libre choisi dans le groupe comprenant l'acide nicotinique, l'urée, la thio-urée, la nicotinamide, l'acide thioglycolique, le thiosulfate de sodium, en une quantité comprise entre 0,001 et 1 g/l.

[0045] De préférence, la concentration molaire en ions de zinc ou d'alliage de zinc est telle que : $1 \leq (|Zn^{2+}| + |Ni^{2+}|) \leq 4$ Mole/l, $|Cl^-| > 4$ M/l

[0046] De préférence, on procède à l'électrodépôt Zn-Ni à l'aide de ce bain sous un densité de courant comprise entre 50 et 150 A/dm2.

[0047] Selon ce document, la fonction du polyéthylène glycol est d'améliorer la mouillabilité de la surface à revêtir ; le choix de masse moléculaire est déterminant : en deçà de 400, on rencontre des problèmes de brûlage sur les bords - au delà de 800, l'incorporation de nickel baisse sensiblement dans le dépôt Zn-Ni.

[0048] Ce document décrit principalement un moyen pour empêcher :

- l'apparition, sur la surface revêtue, de taches de forme aciculaire résultant d'hétérogénéités d'écoulement du bain sur la surface de la tôle,
- le brûlage sur les bords de la tôle revêtue.

[0049] Ainsi, le « composé possédant un doublet électronique libre » est destiné à empêcher la croissance des cristaux qui se déposent dans les parties de la surface où l'écoulement du bain est perturbé, « étant donné que la paire libre d'électrons est adsorbée sur la surface » ; on utilise de préférence un composé portant une liaison C=C (double).

[0050] L'objet du document JP 58136793 concerne un bain électrolytique contenant de nouveaux agents de lissage. Ce document décrit des bains acides électrolytiques pour le dépôt d'une couche de zinc sur une bande d'acier, et contenant les composants suivants :

- sels de zinc (10 à 30 g/l),
- sels conducteurs : NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4BF_4, KCl, H_3BO_3 (20 à 350 g/l),
- agents de lissage : polyethylèneoxydiacide de formule générale HOOC-CH2-$(CH2CH2O-)_n$-CH2COOH et/ou polyéthylèneoxydiamine, avec n compris entre 1 et 1000, (0,01 à 30 g/l) , et des additifs optionnels tels que
- agents de freinage de polymérisation : acide benzoïque, acide phtalique, acide salycilique (0,1 à 20 g/l)
- agents de brillance : cétone ou aldéhyde aromatique (0,01 à 3 g/l) Naphtalènesulfonate de sodium ou urée phényléthylique (0,1 à 20 g/l)

[0051] Aucun des autres documents cités précédemment ne décrit l'utilisation de polyéthylène glycol comme agent nivelant ; comme agent nivelant, le document US 4 229 268 déjà cité décrit un composé de type : R-S-$(R'-O)_nH$ ou $S[(R'O)_nH]_2$, R' étant un radical alkylène et n étant notamment égal à 2 ; l'inconvénient d'un tel agent nivelant réside d'une part dans ses odeurs nauséabondes et sa toxicité, d'autre part dans sa faible solubilité dans les bains d'électrodéposition fortement chargés en sels, comme les bains d'électrozingage à base de chlorures utilisables à des densités de courant élevées.

[0052] L'invention a donc pour but de fournir un agent nivelant pour bain d'électrozingage ne présentant pas ces inconvénients.

[0053] Le deuxième problème que cherche à résoudre l'invention concerne donc l'amélioration de la résistance à la corrosion de tôles d'acier : il est classique de leur appliquer à cet effet, un revêtement métallique électrodéposé de protection, notamment un revêtement à base de zinc ou d'alliage de zinc.

[0054] Pour des conditions déterminées d'électrodéposition, l'efficacité de protection est en général proportionnelle à l'épaisseur du revêtement.

[0055] A l'inverse, à épaisseur donnée de revêtement, on recherche des conditions d'électrodéposition permettant d'atteindre l'efficacité maximale de protection.

[0056] Pour évaluer l'efficacité de la protection apporté par un revêtement protecteur d'épaisseur connue E sur un

substrat donné, on peut procéder comme suit :

[0057] On crée un pile électrochimique ayant comme anode l'échantillon à tester (substrat + revêtement), comme cathode une plaque de même nature que le substrat (sans revêtement), et comme électrolyte une solution aqueuse de chlorure de sodium à une concentration de 0,03 mole/litre, et on mesure le courant électrique de décharge de ladite pile en fonction du temps ; on repère le temps Tp au bout duquel le courant de décharge chute brutalement à un niveau beaucoup plus faible (cette chute brutale du courant correspond à l'apparition de la corrosion sur l'échantillon, sous forme de rouille rouge) ; ce temps Tp correspond donc au temps de protection contre la corrosion que confère le revêtement au substrat ; la durée de la protection étant proportionnelle à l'épaisseur du revêtement, on rapporte le temps Tp à l'épaisseur E ; la valeur obtenue $T_{ps} = T_p/E$ est spécifique de la nature du revêtement et peut être considérée comme indicatrice de l'efficacité spécifique de protection du revêtement.

[0058] Le document EP 0 472 204 décrit un revêtement de protection contre la corrosion, à base de zinc ou d'alliage de zinc, contenant 0,001 à 10 % (exprimé en carbone) d'un composé polymère acrylique ou métacrylique de formule : $-CH2-CRR'-CO-X-(CH2)_n-NR"R'"$, où X = NH ou O.

[0059] Le composé polymère présente de préférence un poids moléculaire élevé, supérieur à 1000, pour éviter des problèmes de mise en forme ; le poids moléculaire doit néanmoins rester inférieur à 1000000 pour permettre une solubilisation suffisante du composé dans le bain d'électrozingage.

[0060] Ce revêtement « composite » offre une bonne aptitude à la mise en forme et surtout à la mise en peinture (adhérence et efficacité de la protection de la couche de peinture) mais ne présente pas d'efficacité spécifique de protection remarquable.

[0061] Pour préparer un tel revêtement, on utilise des bains aqueux d'électrozingage dont le pH est inférieur à 4.

[0062] L'avantage de ce composé organique en solution dans le bain d'électrodéposition est qu'il permet de contrôler la localisation du courant électrique due à la rugosité de la surface du substrat et peut ainsi contribuer à la préparation de revêtements à surface douce et uniforme, voire à surface uniformément brillante.

[0063] La concentration de ce composé organique ne doit cependant pas être trop élevée dans le bain, pour éviter d'augmenter trop sensiblement la viscosité ; l'augmentation de la viscosité empêcherait de créer les conditions hydrodynamiques permettant l'utilisation de densités de courant élevées.

[0064] Les exemples donnés dans ce document indiquent que, selon la concentration de polymère solubilisé dans le bain d'électrodéposition, la teneur en carbone dans le revêtement qu'on obtient varie par exemple comme suit: 0,2 g/l, 7 g/l et 10 g/l dans le bain donnent respectivement 0,01 %, 0,6 % et 0,7-0,8% de carbone dans le revêtement.

[0065] Outre le fait que l'addition de composés polymères acryliques ou méthacryliques dans un bain d'électrozingage n'augmente pas ici l'efficacité spécifique de protection du revêtement obtenu par ce bain, l'utilisation de ces composés n'est pas envisageable dans des bains à base de chlorures dont le pH doit rester supérieur à 4 pour offrir de bons rendements faradiques.

[0066] L'utilisation de ces composés n'est pas envisageable non plus parce que, pour pouvoir effectuer le revêtement de zinc ou d'alliages de zinc sous des densités de courant élevées, il convient que le bain contienne de fortes concentrations en sels solubles (KCl, ZnCl2, ...) et que, dans de tels bains, les composés polymères acryliques ou métacryliques ne sont plus suffisamment solubles pour pouvoir être incorporés dans le revêtement en cours d'électrodéposition.

[0067] Dans le cas de dépôts d'alliages de zinc et de nickel tel que décrit dans le document US 5 575 899 à l'aide d'un bain à base de chlorures sous une densité de courant élevée (50 à 150 A/dm2), on ne constate aucune amélioration de l'efficacité spécifique de protection (voir résultats présentés dans l'exemple 10), du fait, notamment, de la présence de « composé possédant un doublet électronique libre » dans le bain et malgré la présence de polyéthylène glycol dans le bain.

[0068] Par ailleurs, dans ce document, seuls quatre exemples (4, comp.2, 13, comp.6) utilisent un polyéthylène glycol de poids moléculaire moyen inférieur à 600 ; les quatorze autres exemples et les six autres exemples comparatifs utilisent généralement du polyéthylène glycol de poids moléculaire moyen égal à 600, parfois supérieur à 600 (ex. 14 : 750).

[0069] Or, l'exemple comparatif 1 ci-après montre bien que l'addition, dans le bain d'électrodéposition, d'un polymère polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 600 n'a aucun effet significatif sur l'efficacité spécifique de la protection apportée par le revêtement (ici, du zinc pur), même en l'absence de « composé possédant un doublet électronique libre ».

[0070] L'invention a pour but de fournir un agent nivelant pour des bains d'électrozingage à base de chlorures, permettant d'obtenir, avec un bon rendement faradique et sous des densités de courant élevées, des revêtements présentant une efficacité spécifique de protection contre la corrosion sensiblement améliorée.

[0071] L'invention a pour objet un bain aqueux d'électrodéposition à base de chlorures pour la préparation d'un revêtement à base de zinc ou d'alliage de zinc,

- dont le pH est supérieur à 4,

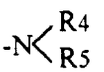
- dont la concentration molaire en ions de zinc ou d'alliage de zinc est supérieure à 1 mole/litre,
- ne contenant pas de « composé possédant un doublet électronique libre » choisi dans le groupe comprenant le thiosulfate de sodium, l'acide nicotinique, l'urée, la thio-urée, la nicotinamide et l'acide thioglycolique,
- contenant en solution au moins un polymère polyéthylène-glycol répondant à la formule générale R^1-O-(CH2-CH2-O)$_n$-R^2,

caractérisé en ce que :

- en premier lieu, $n \leq 13$,
- en deuxième lieu, la concentration dudit polymère dans le bain est adaptée pour incorporer dans ledit revêtement un composé organique à une teneur pondérale supérieure à 0,1%, exprimée en poids de carbone par rapport au poids dudit revêtement,
- en troisième lieu :

soit R^1 et/ou R^2 sont des atomes d'hydrogène et ledit polymère présente une masse moléculaire moyenne M inférieure à 500 g/mole,
soit R^1 et R^2 sont des groupements substituants d'extrémité de chaîne, différents ou identiques, choisis parmi :
- des groupements non substitués, alkyls ($-C_mH_{2m+1}$) ,alkènes ($-C_mH_{2m-1}$), ou alkynes ($-C_mH_{2m-3}$).
- des groupements substitués en position terminale alkyl (C_mH_{2m}-R^3), alkènes (C_mH_{2m-2}-R^3), ou alkynes (C_mH_{2m-4}-R^3),

où -R^3 = -Q-R^4 (éthers ou "oxy"), -COO-R^4 (esters ou "carboxy") ou -COOM (sel d'acide carboxylique), -SO3-R^4 ("sulfonyl") ou -SO3-M (sel d'acide sulfonique), -CO-R^4 (cétone), -N=R^4 ou



(amine), -S-R^4 ("thio"), ou -C≡N (nitrile),
où R^4, R^5 est choisi parmi H, un groupement alkyl ($-C_mH_{2m+1}$), alkène ($-C_mH_{2m-1}$), ou alkyne ($-C_mH_{2m-3}$),
la valeur de m étant suffisamment faible pour que ledit polymère soit soluble à ladite concentration dans le bain.

[0072] Le bain selon l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- la masse moléculaire moyenne M dudit polymère est supérieure à 150 g/mole.
- la concentration dudit polymère dans le bain est comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} mole/litre.
- R^1 et R^2 sont des atomes d'hydrogène.
- R^1 = R^2 = -CH2-COOH.

[0073] On considère que le bain ne contient pas de « composé possédant un doublet électronique libre » dès lors que la concentration mesurée est inférieure à 0,001 g/l.

[0074] L'invention a également pour objet un procédé d'électrodéposition d'un revêtement à base de zinc ou d'alliage de zinc sur une bande de tôle d'acier dans lequel :

- on fait défiler ladite bande dans un bain d'électrodéposition selon l'invention,
- et on fait passer un courant électrique d'électrodéposition entre ladite bande servant de cathode et au moins une anode disposée dans ledit bain face à ladite bande,

caractérisée en ce que la densité moyenne de courant, mesurée sur la portion de ladite bande faisant face à l'au moins une anode, est supérieure à 0,25 x J_{lim} , où J_{lim} est la densité de courant limite, qui correspond au palier de densité de courant sur la courbe "intensité-potentiel" caractéristique dudit bain d'électrozingage pour une vitesse de défilement donnée de ladite bande par rapport à ce bain.

[0075] L'invention a également pour objet une tôle d'acier revêtue d'une couche de protection contre la corrosion à base de zinc ou d'alliage de zinc préparée par le procédé selon l'invention, caractérisée en ce que ladite couche contient plus de 0,1%, de préférence plus de 0,65%, en poids (exprimé en carbone) d'un composé organique.

[0076] De préférence, dans l'épaisseur de ladite couche et en dehors de la zone d'interface acier-couche, la teneur en carbone est supérieure ou égale à 0,5 % en poids.

[0077] La teneur en carbone peut être mesurée par spectroscopie de décharge luminescente de manière à obtenir une courbe « C » d'évolution de la teneur en carbone dans l'épaisseur de ladite couche, comme illustré à la figure 4

qui concerne l'exemple 6 ; on appelle « teneur en carbone dans l'épaisseur de la couche en dehors de la zone d'interface acier-couche » la teneur en carbone mesurée sur cette courbe « C » sans prendre en compte le pic d'interface « Ci » décrit à l'exemple 6.

[0078] L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description qui suit, donnée à titre d'exemple non limitatif, et en référence :

- - aux figures 1 à 3 qui concernent l'exemple 8 et représentent en ordonnée le coefficient de frottement plan-plan d'échantillons de tôle électrozinguées (figures 2 et 3 : selon l'invention) sur une échelle croissante de 0 à 0,27 par incréments de 0,03 et en abscisse la pression de serrage au niveau du frottement sur une échelle croissante de 0 à 800 10^5 Pa par incréments de 100.10^5 Pa.
- à la figure 4 qui concerne l'exemple 6 et représente un spectre « SDL » (Spectroscopie de Décharge Luminescente) d'un échantillon d'acier revêtu de zinc selon l'invention, les courbes Zn, C, Fe représentant respectivement la teneur (ordonnée) en Zn, C, Fe dans la profondeur du revêtement (abscisse).
- aux figures 5 à 15 qui concernent l'exemple 7 et représentent des spectres « SDL » d'échantillons d'acier revêtus de zinc, chaque spectre comprenant trois courbes comme à la figure 4.

[0079] On cherche à réaliser, en continu et sous forte densité de courant, un revêtement électrolytique à base de zinc sur une bande d'acier pour la protéger efficacement contre la corrosion tout en limitant la prise de rugosité.

[0080] L'installation d'électrodéposition est connue en elle-même et ne sera pas décrite ici en détail ; elle comprend une succession de cellules d'électrolyse.

[0081] Chaque cellule d'électrolyse comprend une cuve, un rouleau conducteur de support de bande et des anodes solubles en zinc ou en alliage de zinc faisant face audit rouleau.

[0082] En vue de procéder au revêtement de la bande d'acier, on prépare un bain d'électrodéposition contenant en solution des ions de zinc.

[0083] Le bain d'électrodéposition est un bain classique à base de chlorures, connu en lui-même, permettant l'électrodéposition à rendement élevé sous des densités de courant élevées, notamment supérieures à 50 A/dm2, c'est à dire par exemple présentant un pH supérieur à 4 et une concentration en ions Zn2+ supérieure à 1 mole/litre.

[0084] Dans ce bain, selon l'invention, on dissout au moins un polymère polyéthylène-glycol répondant à la formule générale R^1-O-(CH2-CH2-O)$_n$-R^2 avec $n \leq 13$ et où :

- soit R^1 et/ou R^2 sont des atomes d'hydrogène et ledit polymère présente une masse moléculaire moyenne M inférieure à 500 g/mole,
- soit R^1 et R^2 sont des groupements substituants d'extrémité de chaîne, différents ou identiques, choisis parmi :
- des groupements non substitués, alkyls ($-C_mH_{2m+1}$) ,alkènes ($-C_mH_{2m-1}$), ou alkynes ($-C_mH_{2m-3}$).
- des groupements substitués en position terminale alkyl (C_mH_{2m}-R^3), alkènes (C_mH_{2m-2}-R^3), ou alkynes (C_mH_{2m-4}-R^3),

où -R^3 = -O-R^4 (éthers ou "oxy"), -COO-R^4 (esters ou "carboxy") ou -COOM (sel d'acide carboxylique), -SO3-R^4 ("sulfonyl") ou -SO3-M (sel d'acide sulfonique), -CO-R^4 (cétone), -N=R^4 ou



(amine), -S-R^4 ("thio"), ou -C≡N (nitrile),

où R^4, R^5 est choisi parmi H, un groupement alkyl ($-C_mH_{2m+1}$), alkène ($-C_mH_{2m-1}$), ou alkyne ($-C_mH_{2m-3}$).

[0085] Selon l'invention, le bain ne contient pas de composés organiques soufrés tels que ceux qui sont décrits comme agents nivelants et brillanteurs dans le document US 4 229 268.

[0086] On fait circuler le bain d'électrodéposition dans les cellules d'électrodépostion de telle sorte que la vitesse relative du bain au voisinage de la bande soit supérieure à 30 m/minute, généralement comprise entre 80 et 160 m/minute, ce qui correspond à des conditions hydrodynamiques classiques en production industrielle.

[0087] De préférence, on maintient la température du bain d'électrolyse entre 55°C et 65°C.

[0088] La concentration molaire en polyéthylène-glycol dissout dans le bain doit être adaptée pour obtenir, dans les conditions d'emploi du bain, un revêtement à base de zinc ou d'alliage de zinc incorporant un composé organique à une teneur supérieure à 0,1% (exprimée en carbone) ; les exemples illustrent l'adaptation de cette concentration dans le bain.

[0089] De préférence, la concentration molaire en polyéthylène-glycol dissout dans le bain est comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} mole/litre.

[0090] Par ailleurs, la valeur m concernant les groupements de substitution du polyéthylène-glycol doit être suffisamment faible pour que le polymère soit soluble à des concentrations suffisantes.

[0091] Pour procéder au revêtement de la bande d'acier, tout en faisant défiler la bande dans chaque cellule de l'installation sur les rouleaux conducteurs, on fait passer un courant électrique entre ladite bande formant cathode et les anodes.

[0092] On applique une densité de courant supérieure à 0,25 x $J_{lim.}$, où $J_{lim.}$ est la densité limite de courant précédemment définie qui dépend de la nature du bain d'électrozingage mais aussi de la vitesse de circulation du bain au voisinage de la bande.

[0093] Pour un bain chlorure selon l'invention circulant à une vitesse comprise entre 100 et 150 m/min. par rapport à la bande, la valeur de $J_{lim.}$ est en général proche de 140-150 A/dm2.

[0094] Ainsi, la densité de courant électrique doit être supérieure à 35 A/dm2 ; elle est en pratique généralement comprise entre 50 A/dm^2 et 140 A/dm^2.

[0095] On adapte également les conditions d'électrodéposition, par exemple la vitesse de défilement de la bande d'acier dans l'installation, pour obtenir une épaisseur de revêtement suffisante pour une protection efficace de la bande contre la corrosion ; cette épaisseur est généralement comprise entre 3 et 15 micromètres.

[0096] On obtient ainsi une bande d'acier revêtue d'une couche de protection à base de zinc contenant un composé organique de même nature ou dérivé du polyéthylène-glycol contenu dans le bain selon l'invention.

[0097] Le bain d'électrodéposition selon l'invention permet d'obtenir des revêtements de très bonne qualité, c'est à dire notamment à la fois peu rugueux et fortement résistants à la corrosion.

[0098] Cet effet simultané de nivellement et d'amélioration de l'efficacité spécifique de protection contre la corrosion est atteint grâce au produit polymère ajouté dans le bain d'électrozingage et au composé organique incorporé au revêtement ; pour obtenir cet effet, il importe que la teneur en carbone dans le revêtement soit supérieure à 0,1 %.

[0099] Le revêtement selon l'invention présente une rugosité inférieure à celle que présenterait un revêtement réalisé dans les mêmes conditions sur le même substrat, mais avec un bain d'électrodéposition classique ne contenant pas de ce produit polymère.

[0100] L'effet nivelant apporté par le produit polymère dans des conditions de densité de courant élevée s'accompagne d'un effet affineur apportant une texture de revêtement particulièrement homogène.

[0101] Le revêtement selon l'invention apporte à la bande d'acier une résistance à la corrosion nettement améliorée par rapport à celle que conférerait un revêtement de même épaisseur en zinc pur ou alliage de zinc pur selon l'art antérieur, préparé dans les mêmes conditions à partir d'un bain d'électrodéposition classique ne contenant pas de ce produit polymère.

[0102] Lorsqu'on recherche un niveau prédéterminé de protection contre la corrosion, on peut donc se contenter de revêtements de plus faible épaisseur que dans l'art antérieur, ce qui présente un avantage économique certain.

[0103] Avantageusement, cette diminution d'épaisseur s'accompagne d'une diminution des risques de fissuration du revêtement (en cas de déformation de la tôle).

[0104] Outre cet effet de nivellement et d'amélioration de l'efficacité spécifique de protection contre la corrosion, on a constaté que les revêtements selon l'invention présentaient des propriétés tribologiques intéressantes et offraient, en cas de mise en peinture, une adhérence très forte à la couche de peinture.

[0105] Soumis au frottement après huilage, ces revêtements offrent largement moins de broutage que des revêtements identiques préparés à l'aide de bains d'électrozingage classiques.

[0106] Cet avantage au niveau des propriétés tribologiques permet notamment de faciliter les opérations de mise en forme, notamment d'emboutissage, de tôles électrozinguées.

[0107] Si on applique une couche de peinture par électrophorèse sur ces revêtements, on constate que la couche de peinture adhère beaucoup mieux que sur des revêtements identiques préparés à l'aide de bains d'électrozingage classiques.

[0108] Les exemples suivants illustrent l'invention :

Exemple 1 :

[0109] Cet exemple a pour but d'illustrer le niveau élevé de protection contre la corrosion et la faible prise de rugosité qu'on obtient en utilisant des bains d'électrodépostion selon l'invention contenant des polyéthylène-glycols non substitués.

[0110] On utilise des échantillons de tôle d'acier nu, découpés en forme de disque.

[0111] Dans une cellule d'électrodéposition de laboratoire, du type à électrode tournante, on prépare un bain d'électrolyse selon la composition suivante :

- Zn 2+ (sous forme ZnCl2) : 1,6 moles/litre
- KCl : 5,3 moles/litre

- Polyéthylène-Glycol dit "PEG 300" : concentration c variable.

représenté par la formule générale H-O-(CH2-CH2-O)$_n$-H , où n est compris entre 6 et 7, dont la masse moléculaire moyenne vaut environ 300 g.

[0112] Le pH du bain est de 5 et sa température maintenue à 63°C environ.

[0113] On met ensuite en rotation l'échantillon immergé dans le bain à une vitesse de rotation de V = 2500 t/min.

[0114] On dépose ensuite une couche de zinc sur cet échantillon d'acier en faisant passer, entre la tôle d'acier formant cathode (ici tournante) et des anodes plongeant dans le bain, un courant électrique tel que la densité de courant par unité de surface de la tôle soit de environ J = 80 A/dm2, ce qui représente une densité de courant élevée.

[0115] On maintient cette densité de courant jusqu'à ce que le revêtement atteigne une épaisseur de environ 10 µm.

[0116] On a reporté au tableau 1, pour différentes concentrations c de PEG 300 dans le bain :

- l'efficacité spécifique de protection contre la corrosion que le revêtement apporte à la tôle ; cette efficacité est évaluée ici par le terme T_{ps} tel que défini précédemment; on considère que la précision de mesure de T_{ps} est de l'ordre de ± 0,5 Heure/µm.
- la prise de rugosité ΔR_a telle que définie précédemment ; on considère que la précision de mesure de ΔR_a est de l'ordre de ± 0,01 µm.

[0117] A titre de comparaison, on a reporté, sous l'intitulé "référence", les résultats obtenus sur un revêtement préparé de la même façon à la différence près que le bain ne contient pas de PEG 300 mais un additif commercial dénommé USSP de la Société US Steel.

Tableau I :

bains contenant du PEG 300			
Bain d'électrolyse	Concentration c (Mole/litre)	Temps protection T_{ps} (Heure/µm)	Prise de rugosité ΔR_a (µm)
Référence (USSP)	-	10	0,13
PEG 300	10^{-3}	14	0,06
PEG 300	10^{-2}	14	0,10
PEG 300	3.10^{-2}	15	
PEG 300	5.10^{-2}	15	

[0118] On constate donc que le bain d'électrozingage permet de limiter la prise de rugosité lorsque la concentration en « PEG 300 » reste inférieure ou égale à 10^{-2} molaire et que le revêtement obtenu résiste mieux à la corrosion que le revêtement de référence.

[0119] Le revêtement obtenu selon l'invention se présente sous forme de grains de taille très homogène, de environ 0,2 µm, et contient un composé organique de même nature ou dérivé du produit polymère introduit selon l'invention dans le bain d'électrozingage.

Exemple comparatif 1 :

[0120] Cet exemple a pour but d'illustrer l'importance du nombre n de radicaux « éthoxy » du polyéthylène-glycol qu'on utilise dans le bain d'électrodéposition (selon la formule H-O-(CH2-CH2-O)$_n$-H).

[0121] On procède comme dans l'exemple 1 à la différence près qu'on utilise un polyéthylène-glycol dit « PEG 600 » , dont la masse moléculaire moyenne est proche de 600 et pour lequel n vaut environ 14, soit une valeur supérieure à la limite que prévoit l'invention.

[0122] On obtient alors les résultats reportés au tableau II, présentés d'une manière analogue à ceux du tableau I.

Tableau II : bains contenant du PEG 600

Bain d'électrolyse	Concentration c (Mole/litre)	Temps protection T_{ps} (Heure/µm)	Prise de rugosité ΔR_a (µm)
Référence (USSP)	-	10	0,13
PEG 600	10^{-3}	10	
PEG 600	$2,5\ 10^{-2}$	10,25	
PEG 600	$4,0\ 10^{-2}$	10,1	

[0123] On constate alors que l'addition d'un tel polymère dans le bain n'a aucun effet significatif sur l'efficacité spécifique de la protection apportée par le revêtement.

Exemple 2 :

[0124] Cet exemple a pour but d'illustrer le niveau élevé de protection contre la corrosion et la faible prise de rugosité qu'on obtient en utilisant des bains d'électrodépostion selon l'invention contenant des polyéthylène-glycols substitués aux deux extrémités de chaîne.

[0125] On prépare des échantillons revêtus dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 à la différence près qu'on remplace le PEG 300 par du potyéthylèneglycolbiscarboxyméthyléther (ou PEGbiCOOH 250) de formule générale R^1-O-(CH2-CH2-O)$_n$-R^2, où $R^1 = R^2$ = -CH2-COOH et où n = 3 environ, la masse moléculaire moyenne M valant ici environ 250 g/mole.

[0126] Les résultats obtenus en termes de tenue à la corrosion (T_{ps}) et de prise de rugosité ΔR_a sont reportés au tableau III ci-après.

Tableau III :

bains contenant du PEGbiCOOH 250			
Bain d'électrolyse	Concentration c (Mole/litre)	Temps protection T_{ps} (Heure/µm)	Prise de rugosité ΔR_a (µm)
Référence (USSP)	-	10	0,13
PEGbiCOOH 250	10^{-2}	13	0,08
PEGbiCOOH 250	5.10^{-2}	15	0,06

[0127] Comme dans l'exemple 1, on constate donc que le bain d'électrozingage permet de limiter la prise de rugosité, du moins pour des concentrations en « PEGbiCOOH 250 » comprises entre 1 et 5 10^{-2} molaire, et que le revêtement obtenu résiste mieux à la corrosion que le revêtement de référence.

Exemple 3 :

[0128] Cet exemple a pour but d'illustrer le niveau élevé de protection contre la corrosion et la faible prise de rugosité qu'on obtient en utilisant des bains d'électrodépostion selon l'invention contenant des polyéthylène-glycols substitués aux deux extrémités de chaîne, mais avec un degré de polymérisation supérieur à celui de l'exemple 2.

[0129] On prépare des échantillons revêtus dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2 à la différence près qu'on remplace le PEGbiCOOH 250 par un produit de même formule générale mais davantage polymérisé, appelé « PEGbiCOOH 600 », pour lequel n = 11 environ, la masse moléculaire moyenne M valant environ 600 g/mole.

[0130] Les résultats obtenus en terme de tenue à la corrosion (T_{ps}) et de prise de rugosité (ΔR_a) sont consignés au tableau IV ci-après.

Tableau IV:

bains contenant du PEGbiCOOH 600			
Bain d'électrolyse	Concentration c (Mole/litre)	Temps protection T_{ps} (Heure/µm)	Prise de rugosité ΔR_a (µm)
Référence (USSP)	-	10	0,13
PEGbiCOOH 600	$0,5.10^{-3}$	12,5	- 0,15
PEGbiCOOH 600	10^{-3}	12,5	- 0,05

[0131] On constate donc que, dans les conditions d'utilisation du bain d'électrodéposition et dans le cas de polymères polyéthylène-glycols de type « PEGbiCOOH », on parvient, même pour des concentrations très faibles, à une diminution de rugosité après dépôt, alors même que l'efficacité spécifique de la protection du revêtement contre la corrosion est augmentée.

Exemple 4 :

[0132] Cet exemple a pour but d'illustrer le niveau d'incorporation de composé organique dans les revêtements de protection selon l'invention.

[0133] Sur un échantillon d'aluminium qui est un substrat réputé « non adhérent », on prépare un « pré-dépôt » de zinc d'une épaisseur de 3 µm, dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 3, à la différence près qu'on ne rajoute pas de polyéthylène-glycol dans le bain d'électrozingage.

[0134] Par dessus ce pré-dépôt, on poursuit l'électrodéposition dans des bains identiques à ceux de l'exemple 3 jusqu'à obtenir une épaisseur de 100 µm environ.

[0135] On détache le revêtement obtenu de son substrat d'aluminium, ce qui permet de doser le carbone total contenu dans le revêtement ; grâce au pré-dépôt, on isole du substrat le polymère éventuellement contenu dans ce revêtement.

[0136] On dose ensuite le carbone contenu dans le revêtement à l'aide d'un appareil classique de dosage de carbone comprenant un four à induction (référence commerciale LECO HF-100) couplé à un analyseur infra-rouge.

[0137] Les résultats obtenus figurent au tableau V.

Tableau V:

bains PEGbiCOOH 600 - taux de carbone dans le revêtement.		
Bain d'électrolyse	Concentration c (Mole/litre)	Taux pondéral de C dans le revêtement en %.
Référence (USSP)	-	-
PEGbiCOOH 600	$0,5.10^{-3}$	de 0,1 à 0,4 %
PEGbiCOOH 600	10^{-3}	de 0,5 à 1 %

[0138] Le revêtement obtenu selon l'invention contient donc du carbone - donc un composé organique - en quantité significative, proportionnelle à la concentration de polymère polyéthylène-glycol rajouté dans le bain d'électrozingage selon l'invention.

[0139] Cette évaluation de l'incorporation d'un composé organique dans le revêtement selon l'invention ne permet pas de rendre compte de phénomènes d'incorporation spécifiques de l'interface substrat-revêtement (contrairement à l'exemple 7).

Exemple 5 :

[0140] Cet exemple a pour but d'illustrer l'importance des conditions d'utilisation du bain d'électrozingage selon l'invention sur les propriétés du revêtement, en termes de résistance à la corrosion et de prise de rugosité (ΔR_a).

[0141] On prépare des bains identiques à ceux de l'exemple 2, contenant, selon l'invention, du PEGbiCOOH 250 à différentes concentrations.

[0142] On opère cette fois sur des échantillons d'acier en forme de plaques de environ 300 cm2 de surface.

[0143] Pour préparer des revêtements à partir de ces bains, on utilise cette fois une cellule d'électrodéposition où l'échantillon (plaque) est mis en position fixe face à l'anode et où on fait circuler le bain d'électrozingage entre l'échantillon servant de cathode et l'anode à une vitesse d'écoulement constante de 150 m/minute.

[0144] Les échantillons sont ainsi revêtus d'une couche à base de zinc d'épaisseur de l'ordre de 10 µm en utilisant des densités de courant comprises entre 50 et 140 A/dm2.

[0145] Pour ces bains d'électrozingage et leurs conditions de vitesse d'écoulement par rapport à la surface à revêtir, on estime que la valeur de la densité de courant limite $J_{lim.}$ est proche de 140 A/dm2.

[0146] Le domaine de densités de courant 50 à 140 A/dm2 correspond donc bien à un domaine où la rugosité du revêtement dépend essentiellement de la rugosité du substrat (« effet de pointes »), et non pas de la taille des grains.

[0147] Sur chaque échantillon revêtu, on évalue la tenue à la corrosion cosmétique, outre la tenue à la corrosion perforante (T_{ps}) et la prise de rugosité (ΔR_a) comme précédemment.

[0148] Pour effectuer les tests de tenue à la corrosion cosmétique sur ces échantillons revêtus, il convient au préalable de les peindre d'une manière standard ; cette mise en peinture comprend, d'une manière classique, un traitement de phosphatation, l'application d'une première couche de peinture par cataphorèse, puis d'une deuxième couche dite d'apprêt, enfin d'une troisième couche de laque.

[0149] Après cette mise en peinture standardisée, on pratique une rayure sur la tôle revêtue et peinte, à l'aide d'un appareil normalisé adapté pour former une rayure de largeur environ 0,5 mm jusqu'au niveau du métal de la tôle.

[0150] Afin d'évaluer la résistance à la corrosion cosmétique, on soumet ensuite les échantillons revêtus, peints et rayés à des cycles climatiques.

[0151] Chaque cycle élémentaire dure une semaine et se décompose comme suit :

- 24 heures sous brouillard salin en enceinte climatique (selon la norme NF 41 002), puis rinçage à l'eau bi-permutée et essuyage,
- 4 jours en chambre climatique décomposés comme suit :
  - de 9 H à 17 H : 40°C et 95 à 100% d'humidité relative,
  - de 17 H à 9 H : 20°C et 70 à 75 % d'humidité relative,
- 2 jours en chambre de séchage : 20°C et 60 à 65% d'humidité.

[0152] On observe et on mesure la largeur moyenne de dégradation de la rayure, dite « largeur de cloquage », sur chaque échantillon, après, dans le cas présent, 14 cycles climatiques.

[0153] Cette largeur de cloquage permet d'évaluer la résistance à la corrosion cosmétique : plus la largeur est faible, meilleure est la résistance à la corrosion.

[0154] Les résultats obtenus en termes de tenue à la corrosion (temps de protection T_{ps} et largeur de cloquage) et de prise de rugosité (ΔR_a) sont consignés aux tableaux VI, VII, VIII et IX ci-après, respectivement pour des densités de courant J = 50, 80, 110 et 140 A/dm2.

Tableau VI :

bains contenant du PEGbiCOOH 250 - J = 50 A/dm2				
Bain d'électrolyse	Concentration (Mole/litre)	Protection T_{ps} (H/µm)	Cloquage largeur (mm)	Prise rugosité ΔR_a (µm)
Référence (USSP)	-	10,2	1,5	0,10
PEGbiCOOH 250	10^{-2}	12,4	1,5	0,00
PEGbiCOOH 250	5.10^{-2}	14,5	1	0,10

Tableau VII :

bains contenant du PEGbiCOOH 250 - J = 80 A/dm2				
Bain d'électrolyse	Concentration (Mole/litre)	Protection T_{ps} (H/µm)	Cloquage largeur (mm)	Prise rugosité ΔR_a (µm)
Référence (USSP)	-	10,5	1,5	0,18
PEGbiCOOH 250	10^{-2}	12,4	1,75	0,08
PEGbiCOOH 250	5.10^{-2}	14,0	1,25	0,18

Tableau VIII :

bains contenant du PEGbiCOOH 250 - J = 110 A/dm2				
Bain d'électrolyse	Concentration (Mole/litre)	Protection T_{ps} (H/µm)	Cloquage largeur (mm)	Prise rugosité ΔR_a (µm)
Référence (USSP)	-	10,6	1,5	0,27
PEGbiCOOH 250	10^{-2}	12,0	1,75	0,15
PEGbiCOOH 250	5.10^{-2}	13,0	1,0	0,27

Tableau IX :

bains contenant du PEGbiCOOH 250 - J = 140 A/dm2				
Bain d'électrolyse	Concentration (Mole/litre)	Protection T_{ps} (H/µm)	Cloquage largeur (mm)	Prise rugosité ΔR_a (µm)
Référence (USSP)	-	10,7	1,5	0,28
PEGbiCOOH 250	10^{-2}	12,4	1,75	0,20
PEGbiCOOH 250	5.10^{-2}	13,0	0,75	0,28

[0155] Sur la ligne « référence », on constate que la prise de rugosité augmente avec la densité de courant, passant de 0,1 µm sous 50 A/dm2 à 0,27-0,28 µm sous 110 A/dm2 et au-delà.

[0156] Ces résultats indiquent que, par rapport à la référence dans les mêmes conditions de densité de courant, la prise de rugosité diminue sensiblement à une concentration de 10^{-2} molaire de « PEGbiCOOH 250 » dans le bain, mais reste comparable à la référence pour une concentration supérieure (5 10^{-2} molaire) ; il convient donc d'adapter la concentration en polymère dans le bain pour optimiser l'effet nivelant.

[0157] Pour le même additif « PEGbiCOOH 250 », l'exemple 2 indiquait que la prise de rugosité diminuait à une concentration de 10^{-2} molaire, et surtout diminuait encore plus fortement (sans atteindre cependant 0,1 µm) à une concentration supérieure (5 10^{-2} molaire).

[0158] On déduit donc que l'optimum de concentration en agent nivelant selon l'invention (ici « PEGbiCOOH 250 ») dépend de ses conditions d'utilisation.

[0159] Les exemples illustrant l'invention montrent qu'il existe un effet « seuil » pour la concentration en polymère dans le bain d'électrozingage selon l'invention, au delà duquel la prise de rugosité entraînée par le revêtement ne diminue plus en fonction de la concentration ; cet effet de seuil a d'ailleurs été déjà décrit pour d'autres agents nivelants que ceux de l'invention, comme pour le chlorure de tétrabutyle ammonium (M. Sanchez Cruz : F. Alonso ; J.M. Palacios dans J. of Applied Electrochemistry , Vol. 20 - 1990 - p 611 : « The effect of the concentration of TBACI on the electrodeposition of zinc from chloride and perchlorate electrolytes »).

[0160] Sur le plan de la résistance à la corrosion, les tableaux de résultats VI à IX montrent que :

- dans les conditions d'utilisation du bain de cet exemple, l'efficacité spécifique de protection contre la corrosion perforante des revêtements (T_{ps}) dépend peu des densités de courant sous lesquelles ils ont été réalisés (à condition de rester dans le domaine $J > 0,25 \times J_{lim.}$), mais essentiellement de la concentration en polymère dans le bain d'électrozingage, qui est liée à la concentration en composé organique incorporé dans le revêtement lui-même (selon les exemples 4 et 6).
- la résistance à la corrosion cosmétique (inversement proportionnelle à la largeur de cloquage) est identique ou se dégrade par rapport à celle de la référence pour une concentration de 10^{-2} molaire de « PEGbiCOOH 250 » dans le bain, mais s'améliore significativement pour une concentration supérieure (5 10^{-2} molaire) ; le résultat de ce test étant également significatif de l'aptitude à la mise en peinture des échantillons revêtus par cataphorèse (cf. tests d'adhérence : exemple 9), il reste difficile d'en tirer des conclusions spécifiques sur la résistance à la corrosion.

Exemple 6 :

[0161] Cet exemple a pour but d'illustrer l'incidence de la concentration en polymère de type polyéthylène-glycol dans le bain d'électrozingage sur la prise de rugosité (ΔR_a), sur l'efficacité spécifique de protection (T_{ps}) et sur le niveau

d'incorporation de composé organique dans le revêtement obtenu (taux de C), en utilisant cette fois le dispositif d'électrodéposition de l'exemple 5 dans les conditions suivantes :

- température du bain : environ 63°C.
- vitesse d'écoulement de l'électrolyte contre la tôle à revêtir : 100 m/min.
- densité de courant : 80 A/dm2.
- épaisseur des dépôts : 8 à 10 μm.

[0162] Le bain de référence contient 5,3 moles/litre de chlorure de potassium (Kcl), 1,6 mole/litre de chlorure de zinc (ZnCl2) et 0,7 à 1 ml/litre d'additif référencé USSP de la Société US Steel.

[0163] Cet additif USSP contient essentiellement du polyéthylène-glycol de masse moléculaire moyenne proche de 600, du benzoate de sodium et de l'acide borique.

[0164] En dehors du bain de référence, les bains d'électrozingage utilisés conformément à l'invention sont préparés par addition de polymère polyéthylène-glycol dans ce bain de référence.

[0165] La quantité de polyéthylène-glycol apportée par l'additif USSP dans ces bains est très largement inférieure à celle qu'on ajoute par ailleurs aux bains selon l'invention.

[0166] Pour évaluer la teneur en carbone dans le revêtement, on procède ici par spectroscopie de décharge luminescente (« SDL ») ; on obtient alors un spectre tel que représenté à la figure 4.

[0167] Ce spectre représente en ordonnée la concentration en élément et en abscisse la profondeur d'érosion.

[0168] En se reportant à la figure 4, la spectroscopie de décharge luminescente donne alors l'évolution, dans la profondeur de l'échantillon à partir de sa surface revêtue, de la teneur en zinc (signal « Zn », décroissant au niveau de l'interface revêtement-substrat), de la teneur en fer (signal « Fe », croissant au niveau de l'interface revêtement-substrat) et de la teneur en carbone (signal «C»).

[0169] Pour évaluer la teneur en carbone dans le revêtement, on a mesuré l'aire comprise sous la courbe formée par le signal « C ».

[0170] On remarque que la courbe « C » forme un pic en « Ci » positionné environ au niveau de l'interface entre le revêtement de zinc et la tôle d'acier ; ce pic « Ci » traduit une surconcentration en composé organique à l'interface.

[0171] Pour évaluer la teneur en carbone dans l'épaisseur du revêtement en excluant la zone d'interface acier-zinc, on mesurerait l'aire comprise sous la courbe formée par le signal « C » sans prendre en compte le pic « Ci ».

[0172] Les résultats obtenus sont présentés en fonction de la nature et de la concentration c de polymère dans le bain d'électrolyse aux tableaux X pour des revêtements de 10 μm d'épaisseur et au tableau XI pour des revêtements de 8 μm d'épaisseur.

Tableau X :

Bains PEGbiCOOH - revêtements 10 μm				
Bain d'électrolyse	Concentr. c (Mole/litre)	Taux de C (en %)	T. protection T_{ps} (H/μm)	P. rugosité ΔR_a (μm)
Référence (USSP)	-	0,05%	11	0,28
PEGbiCOOH 600	$0,5\ 10^{-3}$	0,5 %	11	0,10
PEGbiCOOH 600	$1,5\ 10^{-3}$	0,65 %	11,5	0,04
PEGbiCOOH 600	$2,0\ 10^{-3}$	0,8 %	13	0,02
PEGbiCOOH 600	$3,0\ 10^{-3}$	1 %	13,5	0,08
PEGbiCOOH 250	5.10^{-2}	0,3 %	14	0,16

Tableau XI :

Bains PEGbiCOOH - revêtements 8 μm				
Bain d'électrolyse	Concentr. c (Mole/litre)	Taux de C (en %)	T. protection T_{ps} (H/μm)	P. rugosité ΔR_a (μm)
Référence (USSP)	-	-	9	0,23
PEGbiCOOH 600	$0,5\ 10^{-3}$	-	11,8	0,12
PEGbiCOOH 600	$2,0\ 10^{-3}$	-	-	0,08

Tableau XI : (suite)

Bains PEGbiCOOH - revêtements 8 µm				
Bain d'électrolyse	Concentr. c (Mole/ litre)	Taux de C (en %)	T. protection T_{ps} (H/ µm)	P. rugosité ΔR_a (µm)
PEGbiCOOH 600	$3,0\ 10^{-3}$	-	13,0	0,11
PEGbiCOOH 250	5.10^{-2}	-	13,8	0,13

[0173] En ce qui concerne la prise de rugosité, on remarque :

- que les résultats concernant le « PEGbiCOOH 250 » diffèrent de ceux de l'exemple 5 ; cette différence pourrait être attribuée à l'additif commercial USSP présent dans les bains de l'exemple 6 mais absent dans les bains de l'exemple 5.
- que les résultats concernant le « PEGbiCOOH 600 » comparés à ceux de l'exemple 3, montrent que - comme pour le « PEGbiCOOH 250 » : cf. conclusions de l'exemple 5 - il existe un « optimum » de concentration de polymère dans le bain (« effet seuil ») et que la valeur de cet optimum dépend ici non seulement de ses conditions d'utilisation mais aussi des autres constituants du bain (additif USSP par exemple).

[0174] En ce qui concerne la teneur en carbone dans le revêtement, on observe que le produit « PEGbiCOOH 600 » donne des revêtements plus riche en carbone que le produit « PEGbiCOOH 250 » ; cette différence est moins grande si l'on exprime l'incorporation dans le revêtement en « nombre de molécules - ou chaînes - de polymère ».

Exemple 7 :

[0175] Cet exemple a pour but d'illustrer l'influence de la densité de courant d'électrozingage et de la concentration en polyéthylène-glycol dans les bains selon l'invention sur le niveau et l'endroit d'incorporation de composé organique dans les revêtement de zinc obtenu.

[0176] On prépare des échantillons dans les mêmes conditions que dans l'exemple 6 (bains d'électrozingage additivés de « PEGbiCOOH 600 », épaisseur 10 µm) sous différentes densités de courant (20 à 140 A/dm2) et on évalue comme dans l'exemple 6 le taux de carbone incorporé dans les revêtements obtenus.

[0177] Les spectres « SDL » des revêtements obtenus sont représentés d'une manière analogue à celle de la figure 4 :

- aux figures 5, 6, 7 pour le bain de référence à, respectivement, 20, 80 et 140 A/dm2.
- aux figures 8 à 12 pour des bains contenant $1\ 10^{-3}$ mole/litre de « PEGbiCOOH 600 » à, respectivement, 20, 50, 80, 110 et 140 A/dm2.
- aux figures 13 à 15 pour des bains contenant $2\ 10^{-3}$ mole/litre de « PEGbiCOOH 600 » à, respectivement, 20, 50 et 80 A/dm2.

[0178] Sur chaque figure, on repère la courbe de teneur en carbone par comparaison de cette figure avec celle de la figure 4 décrite en détail à l'exemple 6.

[0179] Les résultats obtenus sont récapitulés au tableau XII.

Tableau XII : incorporation en composé organique dans le revêtement.

Bain d'électrozingage						
Additif	Conc. c M/l	Concentration C dans revêtement %				
Référence	-	# 0 %	-	0,05	-	0,05%
PEGbiCOOH 600	$1\ 10^{-3}$	0,20	0,40	0,55	0,70	0,80
PEGbiCOOH 600	$2\ 10^{-3}$	0,25	0,50	0,60	-	-
Densité de courant (A/dm2)		20	50	80	110	140

[0180] Le tableau XII montre que la densité de courant et la concentration en polymère polyèthylène-glycol dans le bain ont une incidence sur la quantité de composé organique incorporée dans le revêtement.

[0181] L'influence de la concentration en polymère polyèthylène-glycol dans le bain avait déjà été illustrée par l'exemple 4 à une densité de courant élevée (80 A/dm2).

[0182] A faible densité de courant (20 A/dm2, figures 8 et 13), le revêtement incorpore peu de composé organique.

[0183] Pour des densités de courant supérieures ($J > 0,25 \times J_{lim.}$), l'évolution de l'incorporation de composé organique en fonction de la densité de courant est différente selon qu'il s'agit d'incorporation au coeur du revêtement ou à l'interface revêtement-acier, comme l'illustrent les figures 9 à 12, 14 et 15 ; sur la figure 12, la concentration en carbone à l'interface atteint presque le double de la concentration en carbone au coeur du revêtement (cf. pic « Ci » de la figure 4, très prononcé ici).

[0184] On peut déduire de ces résultats les éléments suivants :

- la teneur en carbone dans l'épaisseur de la couche, en dehors de la zone d'interface acier-zinc (zone du pic « Ci »), croit avec la densité de courant puis reste à peu près constante au delà d'une densité de courant située 80 et 110 A/dm2 (« effet de seuil ») ;
- la teneur en carbone à l'interface acier-zinc (hauteur du pic « Ci ») croît régulièrement avec la densité de courant, sans effet de seuil.

[0185] En comparant les figures 8 à 12 et les figures 13 à 15, on constate que le seuil de concentration de carbone dans l'épaisseur de la couche est plus élevé à la concentration 2.10-3 M/l qu'à la concentration 1.10-3 M/l de « PEGbiCOOH 600 » ; or, les résultats des tableaux X et XI (exemple 6) concernant ce polymère montrent une amélioration plus importante de l'efficacité spécifique de protection contre la corrosion (T_{ps}) dès que le taux de carbone dépasse 0,65% dans le revêtement ; on estime que, dans ce cas, la teneur en carbone, mesurée uniquement dans l'épaisseur de ladite couche et en dehors de la zone d'interface acier-couche, est supérieure ou égale à 0,5 % en poids ; on évalue cette « teneur en carbone dans l'épaisseur de la couche en dehors de la zone d'interface acier-couche » en mesurant l'aire sous la courbe « C » sans prendre en compte le pic d'interface « Ci ».

Exemple 8 :

[0186] Cet exemple a pour but d'illustrer l'incidence, de l'additif polymère introduit dans les bains d'électrodéposition selon l'invention et de l'incorporation de ce polymère dans le revêtement électrodéposé à partir de ce bain, sur les propriétés tribologiques du revêtement.

[0187] On procède aux essais tribologiques dans un tribomètre classique adapté pour mesurer le coefficient de frottement de type « plan-plan » d'un échantillon contre une surface « standard » en augmentant progressivement la pression de serrage de cet échantillon contre cette surface.

[0188] Tous les échantillons sont revêtus comme dans l'exemple 7 sous une densité de courant de 80 A/dm2.

[0189] Avant le test de frottement, les échantillons sont tous huilés de la même façon à l'aide d'une huile référencée 4107S de la Société FUCHS qui n'est pas considérée comme une huile spécialement adaptée pour l'emboutissage.

[0190] Les résultats obtenus sont représentés aux figures 1 à 3 et récapitulés au tableau XIII.

Tableau XIII :

propriétés tribologiques du revêtement.					
Bain d'électrozingage		cf.	Coefficient de frottement		
Additif	Conc. c M/l	Figure	mini	moyen	maxi
Référence	-	1	0,05	0,14	0,23
PEGbiCOOH 600	$2\ 10^{-3}$	2	0,06	0,13	0,18
PEGbiCOOH 250	$5\ 10^{-2}$	3	0,09	0,14	0,20

[0191] On constate donc, surtout à l'analyse des figures, que l'addition de polyéthylène-glycol au bain d'électrodépostion selon l'invention permet de réaliser des revêtement à base de zinc qui présentent de meilleures propriétés tribologiques : en effet, le frottement sur des revêtements selon l'invention présente beaucoup moins de broutage que le frottement sur un revêtement classique réalisé à partir du même bain mais sans additif.

[0192] Cet avantage est particulièrement précieux pour la mise en forme, notamment par emboutissage, de tôles électrozinguées.

Exemple 9 :

[0193] Cet exemple a pour but d'illustrer les caractéristiques exceptionnelles d'adhérence aux peintures qu'offrent les revêtement à base de zinc ou d'alliages de zinc réalisés selon l'invention, notamment dans le cas de peintures appliquées par électrophorèse.

[0194] Dans des conditions analogues à celles de l'exemple 6, on prépare deux types d'échantillons de tôles zinguées :

- des échantillons dits de référence (USSP seulement comme additif dans le bain d'électrozingage),
- des échantillons selon l'invention dans un bain additivé de $1\ 10^{-3}$ mole/litre de « PEGbiCOOH 600 ».

[0195] Ces échantillons sont enduits de peinture par cataphorèse selon deux modalités différentes :

- mode 1 : phosphatation (épaisseur 3 μm) puis enduction ;
- mode 2 : enduction directe, sans phosphatation préalable.

[0196] Les conditions d'enduction sont identiques dans les deux modes : on utilise en particulier le même bain de cataphorèse référencé PPG 742 (Société PPG).

[0197] Sur les échantillons peints, on effectue ensuite des tests d'adhérence de peinture de la manière suivante :

- on plonge les échantillons peints dans l'eau bipermutée à 50°C pendant 10 jours ;
- puis, après séchage, à l'aide d'un outil coupant de type « cutter » (en langue anglaise), on effectue sur la couche de peinture des rayures suffisamment profondes pour atteindre le métal sous la peinture ; on réalise en fait un quadrillage de rayures sur une surface de 1 cm2 d'échantillon, les lignes de rayures étant équidistantes de 1 mm environ les unes des autres.
- on déforme ensuite l'échantillon au niveau de la surface quadrillée de la manière suivante : comme pour un test dit « Erichsen », on appuie un poinçon hémisphérique (diamètre : 20 mm) à tête polie sur la face opposée à la surface quadrillée et on l'enfonce sur 8 mm de profondeur, l'échantillon étant bloqué dans une matrice annulaire (serre-flan).
- on applique un ruban plastique auto-adhésif par pression (de type « Scotch ») sur le quadrillage à l'endroit de la déformation ;
- on arrache ensuite le ruban et on mesure, à l'endroit du quadrillage, la proportion de la surface qui n'est plus couverte par la couche de peinture.

[0198] Les résultats obtenus sont reportés au tableau XIV.

Tableau XIV :

tests d'adhérence de peinture.		
Bain d'électrodéposition	Modalité d'application de la peinture :	% de surface découverte après test d'adhérence.
Référence (USSP)	mode 1	90 à 100%
id.	mode 2	100%
PEGbiCOOH à 1.10-3 M/l	mode 1	0%
id.	mode 2	40%

[0199] On constate donc que les couches de peinture, notamment lorsqu'elles sont appliquées par cataphorèse, adhèrent très fortement aux revêtement à base de zinc ou d'alliages de zinc lorsqu'ils sont réalisés à partir de bains d'électrodéposition selon l'invention.

Exemple 10 :

[0200] Cet exemple a pour but de montrer que l'introduction de certains additifs dans les bains d'électrodéposition, en plus du polyéthylène glycol selon l'invention, a pour effet d'annihiler ou de limiter sensiblement les effets de l'invention, notamment au niveau de l'incorporation de composé organique dans le revêtement et de l'amélioration de l'efficacité spécifique de protection de ce revêtement.

[0201] On procède dans les mêmes conditions que dans l'exemple 6 de manière à réaliser des dépôts d'épaisseur 10 µm à partir des différents bains suivants :

- bain n°1 : bain de référence identique à celui de l'exemple 6,
- bain n°2 conforme à l'invention, préparé à partir du bain n°1 auquel on a ajouté 2.10^{-3} Mole/litre de « PEGbiCOOH 600 »,
- bain n°3, conforme au document US 5 575 899 déjà cité, préparé à partir du bain n°2 auquel on a ajouté 1 g/l de thiosulfate de sodium à titre de « composé possédant un doublet électronique libre ».

[0202] Les résultats obtenus en termes d'efficacité spécifique de protection Tps, d'incorporation de composé organique dans le revêtement (Taux de C, en unités arbitraires ou « u.a. » - mesure de l'aire sous pic « C_i » de la courbe « SDL » de teneur en carbone du type de celle de la figure 4), et de morphologie du revêtement sont reportés au Tableau XV.

[0203] Le taux d'incorporation de soufre (« Taux de S ») dans le revêtement a également été évalué par spectroscopie de décharge luminescente, selon la même méthode de mesure que pour le carbone (« Taux de C »), en unités arbitraires (« u.a »).

Tableau XV :

Incidence d'autres additifs sur le revêtement et ses propriétés.				
Bain	T.protection T_{ps} (H/µm)	Taux de C (en u.a.)	Taux de S (en u.a.)	Morphologie du revêtement
n°1	10,5	≤0,5	0,2	homogène et affiné
n°2	13,5	2,0	0,2	homogène et très affiné (paillettes)
n°3	11,4	≤0,5	3,0	hétérogène : zones affinées et zones non affinées.

[0204] On déduit de ces résultats que l'introduction dans le bain selon l'invention d'un « composé possédant un doublet électronique libre » comme le thiosulfate de sodium a totalement inhibé l'incorporation de composé organique dans le revêtement (le taux de carbone est identique à celui de la référence) et a fait perdre l'amélioration d'efficacité spécifique de protection du revêtement.

[0205] On est donc dissuadé d'utiliser les bains d'électrodéposition décrits dans le document US 5 575 899 pour mettre en oeuvre l'invention.

[0206] On constate parallèlement que le bain n°3 incorpore un composé soufré en lieu et place du composé orga-

nique selon l'invention.

Exemple 11 :

[0207] Cet exemple a pour but d'illustrer l'utilisation des bains d'électrodéposition selon l'invention pour dépôt d'alliage de zinc, en l'occurence un alliage de zinc et de nickel.

[0208] Le bain de référence (n°1) utilisé contient les éléments suivants :

- chlorure de zinc ($ZnCl_2$) : 2,8 Moles/litre - chlorure de nickel : 0,35 M/l.
- chlorure de potassium (Kcl) : 4,36 M/l.

[0209] On prépare deux bains selon l'invention en rajoutant au bain n°1 :

- n°2 : 0,5 g/l de « PEGbiCOOH 600 »,
- n°3 : 1,0 g/l de « PEGbiCOOH 600 ».

[0210] A partir de ces bains et en utilisant le dispositif d'électrodéposition de l'exemple 5, on prépare des revêtements Zn-Ni selon les modalités suivantes :

- densité de courant : 2 modalités : 50 et 70 A/dm2,
- vitesse d'écoulement de l'électrolyte par rapport à la tôle : 2 modalités : 100 m/min. et 150 m/min.

[0211] Tous les revêtements obtenus présentent la même teneur en nickel (13% à 14% en poids), ce qui montre que le polymère ajouté au bain conformément à l'invention (en l'occurence ici, le « PEGbiCOOH 600 ») n'a pas d'influence sur la teneur en élément d'alliage (en l'occurence, le nickel) dans le revêtement.

[0212] L'effet obtenu par l'utilisation du bain selon l'invention est donc tout à fait différent de celui apporté par les composés polyoxyalkylénés du document EP 0 285 931 (déjà cité) ou par les additifs polymères décrits dans le document EP 0 342 585 dans les bains d'électrodéposition d'alliage zinc-chrome, qui sont destinés à augmenter la teneur en chrome dans le revêtement.

[0213] Par ailleurs, pour toutes les modalités de dépôt selon cet exemple, les revêtements obtenus présentent une très bonne adhérence au substrat (pour le test d'adhérence, on plie à 180° la tôle revêtue, on applique un ruban adhésif Scotch® sur l'arête pliée puis on arrache le ruban, et on vérifie que le revêtement entraîné par l'arrachement).

Revendications

1. Bain aqueux d'électrodéposition à base de chlorures pour la préparation d'un revêtement à base de zinc,

- dont le pH est supérieur à 4,
- dont la concentration molaire en ions de zinc est supérieure à 1 mole/litre,
- ne contenant pas de « composé possédant un doublet électronique libre » choisi dans le groupe comprenant le thiosulfate de sodium, l'acide nicotinique, l'urée, la thio-urée, la nicotinamide et l'acide thioglycolique en considérant que le bain ne contient pas de «composé possédant un doublet électronique libre», dès lors que la concentration mesurée est inférieure à 0,001 g/l,
- contenant en solution au moins un polymère polyéthylène-glycol répondant à la formule générale R^1-O-(CH2-CH2-O)$_n$-R^2,

caractérisé en ce que :

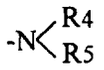
- 1) en premier lieu, $n \leq 13$,
- 2) en deuxième lieu, la concentration dudit polymère dans le bain est comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} mole/litre, et
- 3) en troisième lieu :

soit R^1 et/ou R^2 sont des atomes d'hydrogène et ledit polymère présente une masse moléculaire moyenne M inférieure à 500 g/mole,

soit R^1 et R^2 sont des groupements substituants d'extrémité de chaîne, différents ou identiques, choisis dans le groupe comprenant :

- des groupements non substitués, alkyls ($-C_mH_{2m+1}$) ,alkènes ($-C_mH_{2m-1}$), ou alkynes ($-C_mH_{2m-3}$).
- des groupements substitués en position terminale alkyl ($C_mH_{2m}-R^3$), alkènes ($C_mH_{2m-2}-R^3$), ou alkynes ($C_mH_{2m-4}-R^3$),

où $-R^3 = -O-R^4$ (éthers ou "oxy"), $-COO-R^4$ (esters ou "carboxy") ou -COOM (sel d'acide carboxylique), $-SO3-R^4$ ("sulfonyl") ou -SO3-M (sel d'acide sulfonique), $-CO-R^4$ (cétone), $-N=R^4$ ou



(amine), $-S-R^4$ ("thio"), ou $-C\equiv N$ (nitrile),

où R^4, R^5 sont choisis dans le groupe comprenant H, un groupement alkyl ($-C_mH_{2m+1}$), alkène ($-C_mH_{2m-1}$), ou alkyne ($-C_mH_{2m-3}$), la valeur de m étant suffisamment faible pour que ledit polymère soit soluble à ladite concentration dans le bain.

2. Bain d'électrozingage selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la masse moléculaire moyenne M dudit polymère est supérieure à 150 g/mole.

3. Procédé d'électrodéposition d'un revêtement à base de zinc sur une bande de tôle d'acier dans lequel :

- on fait défiler ladite bande dans un bain d'électrodéposition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2,
- la vitesse relative du bain au voisinage de la bande est supérieure à 30 m/min., et
- on fait passer un courant électrique d'électrodéposition entre ladite bande servant de cathode et au moins une anode disposée dans ledit bain face à ladite bande,

caractérisée en ce que la densité moyenne de courant, mesurée sur la portion de ladite bande faisant face à l'au moins une anode, est supérieure à 0,25 x J_{lim} , où J_{lim} est la densité de courant limite, qui correspond au palier de densité de courant sur la courbe "intensité-potentiel" caractéristique dudit bain d'électrozingage, pour la vitesse relative du bain par rapport à la bande.

4. Tôle d'acier revêtue d'une couche de protection contre la corrosion à base de zinc préparée par le procédé selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** ladite couche contient plus de 0,1 % en poids (exprimé en carbone) d'un composé organique du type polyéthylène-glycol tel que défini dans la revendication 1.

5. Tôle d'acier selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** ladite couche contient plus de 0,65% en poids (exprimé en carbone) d'un composé organique.

6. Tôle d'acier selon la revendication 4, **caractérisé en ce que**, dans l'épaisseur de ladite couche et en dehors de la zone d'interface acier-couche, la teneur en carbone est supérieure ou égale à 0,5 % en poids.

Claims

1. Chloride-based aqueous electrodeposition bath for the preparation of a zinc-based coating:

- the pH of which is greater than 4,
- the zinc ion molar concentration of which is greater than 1 mol/litre,
- not containing a "compound possessing a free electron pair" chosen from the group comprising sodium thiosulphate, nicontinic acid, urea, thiourea, nicotinamide and thioglycolic acid, considering that the bath does not contain a "compound possessing a free electron pair", whenever the measured concentration is less than 0.001 g/l,
- containing, in solution, at least one polyethylene glycol polymer satisfying the general formula $R^1-O-(CH2-CH2-O)_n-R^2$,

characterized in that:

- 1) firstly, $n \leq 13$,

- 2) secondly, the concentration of the said polymer in the bath is between 10^{-4} and 10^{-1} mol/litre and
- 3) thirdly:

either R^1 and/or R^2 are hydrogen atoms and the said polymer has an average molecular mass M of less than 500 g/mol

or R^1 and R^2 are different or identical chain-end substituent groups chosen from the group comprising:

- unsubstituted alkyl ($-C_mH_{2m+1}$), alkene ($-C_mH_{2m-1}$) or alkyne ($-C_mH_{2m-3}$) groups;
- alkyl ($C_mH_{2m}-R^3$) , alkene ($C_mH_{2m-2}-R^3$) or alkyne ($C_mH_{2m-4}-R^3$) groups substituted in the terminal position;

where $-R^3 = -O-R^4$ (ethers or "oxy"), $-COO-R^4$ (esters or "carboxy") or -COOM (salt of a carboxylic acid) , $-SO_3-R^4$ ("sulphonyl") or $-SO_3-M$ (salt of sulphonic acid), $-CO-R^4$ (ketone), $-N=R^4$ or

$$-N<\begin{matrix}R4\\R5\end{matrix}$$

(amine), $-S-R^4$ ("thio") or $-C\equiv N$ (nitrile),

where R^4 and R^5 are chosen from the group comprising H, an alkyl ($-C_mH_{2m+1}$), alkene ($-C_mH_{2m-1}$) or alkyne ($-C_mH_{2m-3}$) group,

the value of m being low enough for the said polymer to be soluble at the said concentration in the bath.

2. Electrogalvanizing bath according to Claim 1, **characterized in that** the average molecular mass M of the said polymer is greater than 150 g/mol.

3. Method for the electrodeposition of a zinc-based coating on a strip of steel sheet, in which:

- the said strip is made to run through an electrodeposition bath according to either of Claims 1 and 2;
- the relative speed of the bath in the vicinity of the strip is greater than 30 m/min; and
- an electrical electrodeposition current is passed between the said strips serving as cathode and at least one anode placed in the said bath facing the said strip;

characterized in that the mean current density, measured on that portion of the said strip facing at least one anode, is greater than 0.25 x J_{lim}, where J_{lim} is the limiting current density corresponding to the current density plateau in the "current-potential" curve characteristic of the said electrogalvanizing bath, for the relative speed of the bath with respect to the strip.

4. Steel sheet coated with a zinc-based corrosion protection coating produced by the process according to Claim 3, **characterized in that** the said coating contains more than 0.1% by weight (expressed as carbon) of an organic compound of the polyethylene glycol type, as defined in Claim 1.

5. Steel sheet according to Claim 4, **characterized in that** the said coating contains more than 0.65% by weight (expressed as carbon) of an organic compound.

6. Steel sheet according to Claim 4, **characterized in that**, in the thickness of the said coating and outside the steel/coating interface zone, the carbon content is greater than or equal to 0.5% by weight.

Patentansprüche

1. Wässriges Bad auf der Basis von Chloriden für die elektrochemische Abscheidung zur Herstellung eines Überzugs auf Zinkbasis,

- dessen pH-Wert oberhalb von 4 liegt,
- dessen molare Konzentration an Zinkionen größer als 1 mol/Liter ist,
- das keine "Verbindung, die ein freies Elektronenpaar aufweist", enthält, die unter Natriumthiosulfat, Nicotinsäure, Harnstoff, Thioharnstoff, Nicotinamid und Thioglykolsäure ausgewählt ist, mit der Vorgabe, dass das Bad keine "Verbindung, die ein freies Elektronenpaar aufweist", enthält, wenn deren gemessene Konzentration

kleiner als 0,001 g/l ist,

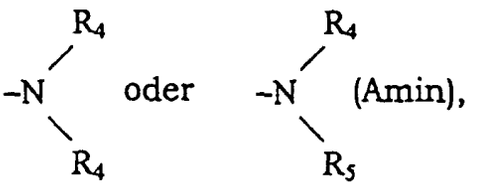
- das mindestens ein Polyethylenglykol-Polymer in gelöster Form enthält, das der allgemeinen Formel R^1-O-(CH_2-CH_2-O)$_n$-R^2 entspricht,

dadurch gekennzeichnet, dass

- erstens n kleiner als oder gleich 13 ist,
- zweitens das obige Polymer in dem Bad in einer Konzentration enthalten ist, die im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} mol/Liter liegt, und
- drittens

  - R^1 und/oder R^2 Wasserstoff bedeuten/bedeutet und das Polymer eine mittlere Molmasse M von weniger als 500 g/mol aufweist oder
  - R^1 und R^2 Substituenten am Kettenende sind, die gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind unter:

    - nicht substituierten Alkylgruppen (-C_mH_{2m+1}), Alkengruppen (-C_mH_{2m-1}) und Alkingruppen (-C_mH_{2m-3}),
    - in endständiger Position substituierten Alkylgruppen (-C_mH_{2m}-R_3), Alkengruppen (-C_mH_{2m-2}-R_3) und Alkingruppen, worin R^3 -O-R^4 (Ether oder "Oxy"), -COO-R_4 (Ester oder "Carboxy") oder -COOM (Carbonsäuresalz), -SO_3-R^4 ("Sulfonyl") oder -SO_3-M (Sulfonsäuresalz), -CO-R^4 (Keton),



-C≡N (Nitril) bedeutet,
worin R^4, R^5 unter Wasserstoff, Alkyl (-C_mH_{2m+1}), Alken (-C_mH_{2m-1}) und Alkin (-C_mH_{2m-3}) ausgewählt sind,
wobei der Wert von m so niedrig gewählt ist, dass das obige Polymer in der oben angegebenen Konzentration in dem Bad löslich ist.

2. Bad für die elektrochemische Verzinkung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Molmasse M des Polymers größer als 150 g/mol ist.

3. Verfahren für die elektrochemische Abscheidung eines Überzugs auf Zinkbasis auf einem Band aus Stahlblech, das folgende Schritte umfasst:

- Durchziehen des Bandes durch ein Bad für die elektrochemische Abscheidung nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei die relative Geschwindigkeit des Bades in der Nähe des Bandes größer als 30 m/min ist,
- Durchleiten eines elektrischen Stromes für die elektrochemische Abscheidung zwischen dem Band, das als Kathode dient, und mindestens einer Anode, die in dem Bad gegenüber dem Band angeordnet ist,

dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Stromdichte, die in dem Bereich des Bandes gemessen wird, der der mindestens einen Elektrode gegenüber liegt, größer als 0,25 x J_{lim}, worin J_{lim} die Grenzstromdichte bedeutet, die der Stromdichtestufe in der "Stromdichte-Potential"-Kurve entspricht, die für das Bad für die elektrochemische Verzinkung charakteristisch ist für die Relativgeschwindigkeit des Bades zum das Band.

4. Stahlblech, das mit einer Korrosionsschutzschicht auf Zinkbasis überzogen ist, das nach dem Verfahren nach Anspruch 3 hergestellt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht mehr als 0,1 Gew.-% (bezogen auf den Kohlenstoff) einer organischen Verbindung vom Polyethylenglykol-Typ enthält, die wie in Anspruch 1 definiert ist.

5. Stahlblech nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht mehr als 0,65 Gew.-% (bezogen auf dem Kohlenstoff) einer organische Verbindung enthält.

6. Stahlblech nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Dicke der Schicht und außerhalb der Zone der Stahl-Schicht-Grenzfläche der Kohlenstoffgehalt größer als oder gleich 0,5 Gew.-% ist.

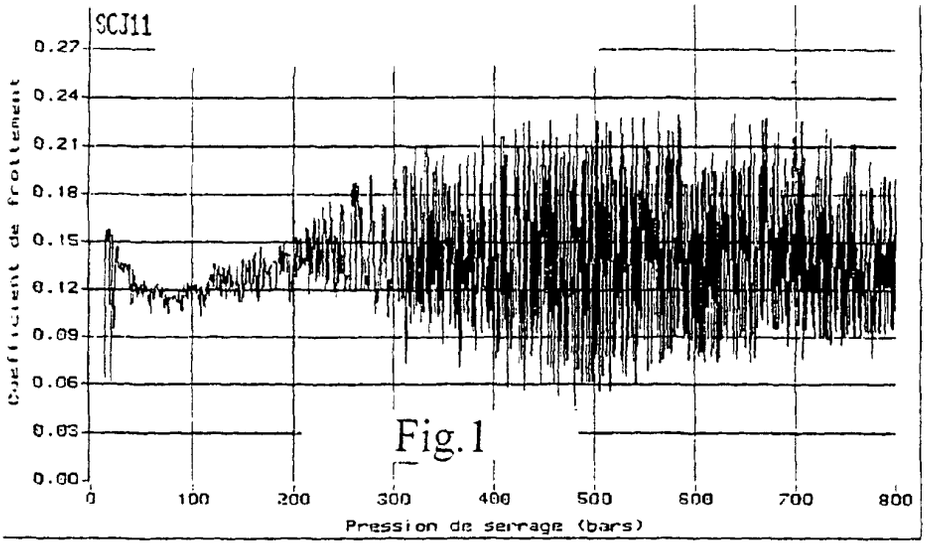


Fig.1

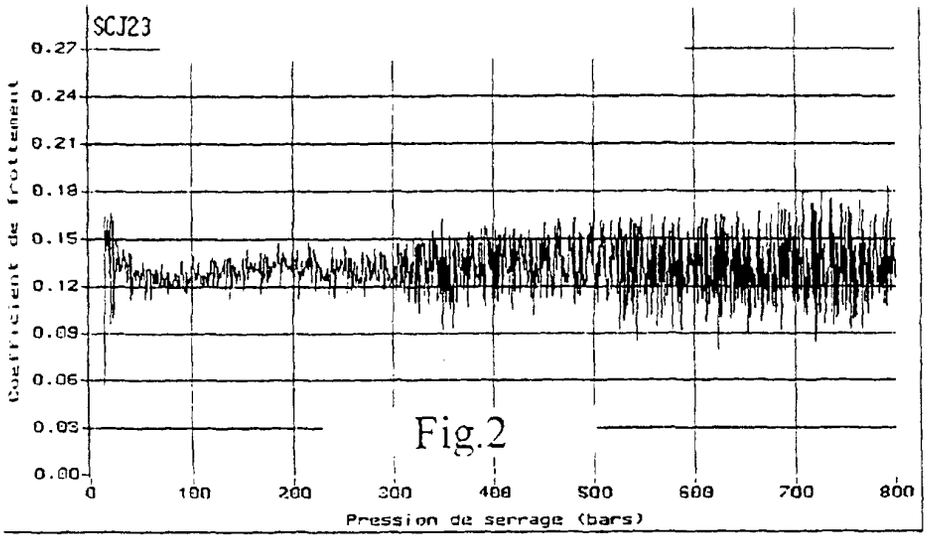


Fig.2

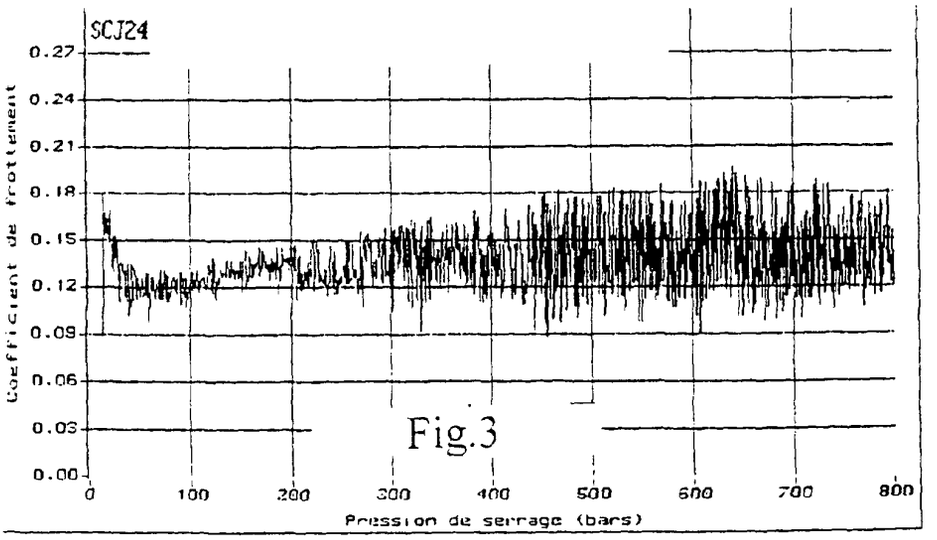


Fig.3

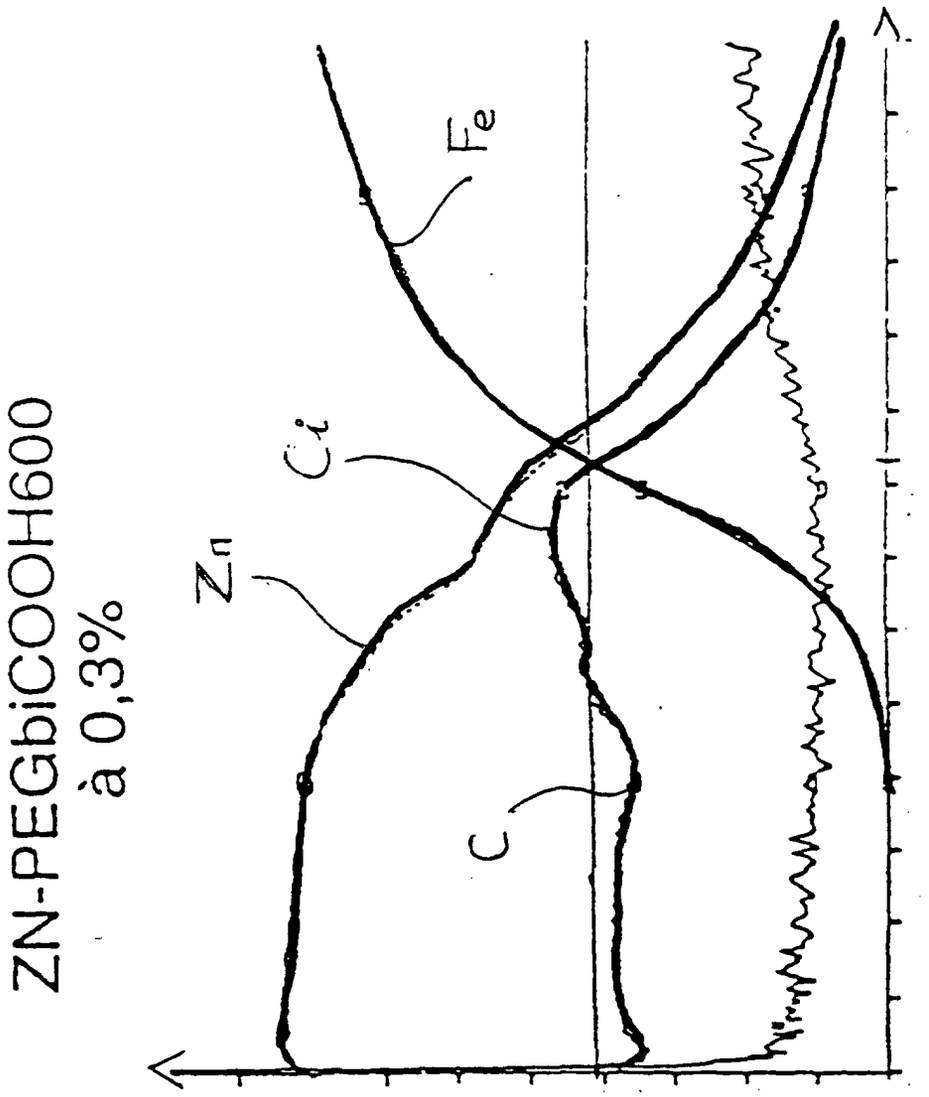


Fig.4

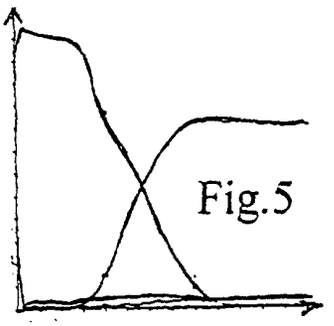


Fig.5

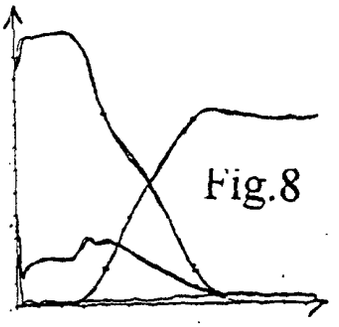


Fig.8

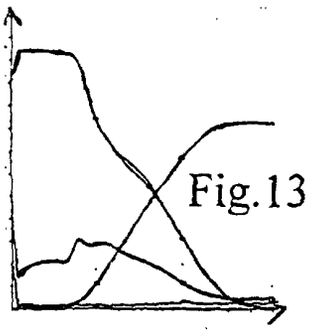


Fig.13

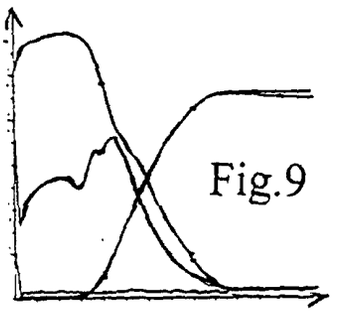


Fig.9

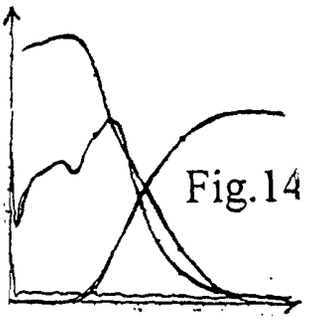


Fig.14

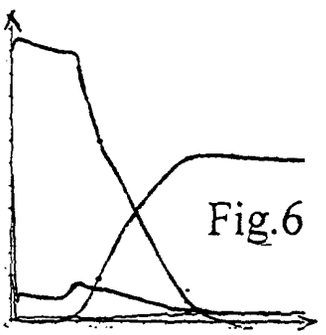


Fig.6

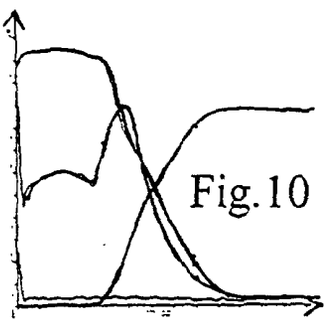


Fig.10

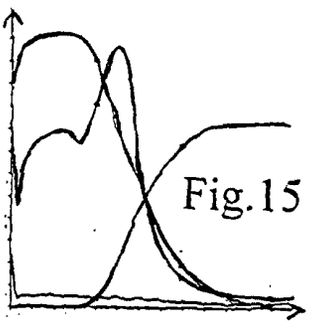


Fig.15

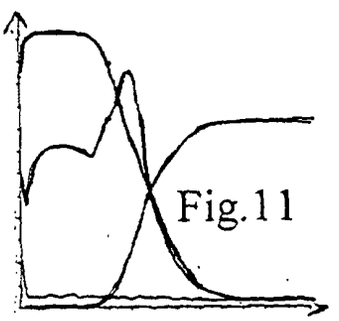


Fig.11

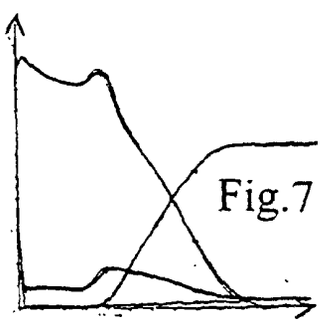


Fig.7

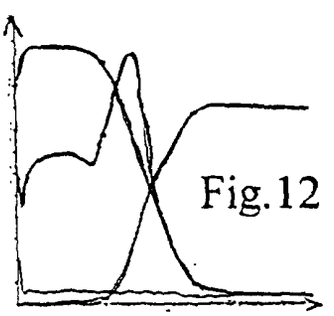


Fig.12