

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 365 046 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

26.11.2003 Bulletin 2003/48

(51) Int Cl.7: **C25D 15/02**

(21) Numéro de dépôt: **03352010.7**

(22) Date de dépôt: **14.05.2003**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK

(30) Priorité: **16.05.2002 FR 0206042**

(71) Demandeurs:

- **UNIVERSITE PAUL SABATIER (TOULOUSE III)**
Etablissement public a caractère scientifique,
culturel et professionnel
31062 Toulouse Cédex4 (FR)
- **Mecaprotec Industries Société Anonyme**
31600 Muret (FR)

(72) Inventeurs:

- **Tressarieu, Monique**
31600 Muret (FR)
- **Bares, Pierre**
31220 Mondavezan (FR)
- **Bonino, Jean-Pierre**
31320 Pechabou (FR)
- **Rousset, Abel**
31520 Ramonville Saint Agne (FR)

(74) Mandataire:

Cabinet BARRE LAFORGUE & associés
95, rue des Amidonniers
31000 Toulouse (FR)

(54) **Procédé de protection d'un substrat en acier ou alliage d'aluminium contre la corrosion permettant de lui conférer des propriétés tribologiques, et substrat obtenu**

(57) L'invention concerne un procédé de protection d'un substrat en acier ou alliage d'aluminium contre la corrosion, permettant de conférer audit substrat des propriétés tribologiques prédéterminées. Ce procédé est du type dans lequel on dépose sur le substrat un revêtement composite d'épaisseur supérieure à 3 microns formé, d'une part, d'au moins une matrice en alliage de zinc-nickel Zn-Ni adhérent audit substrat, d'autre part, de particules dispersées dans la matrice.

Le procédé de l'invention se caractérise en ce que le revêtement composite est réalisé avec au moins une matrice en un alliage monphasé Zn-Ni dans lequel la teneur massique en nickel est sensiblement comprise entre 12% et 20%, les particules dispersées dans ladite matrice étant choisies de nature adaptée aux propriétés tribologiques recherchées.

EP 1 365 046 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé pour protéger contre la corrosion un substrat en acier ou en alliage d'aluminium et lui conférer des propriétés tribologiques prédéterminées (propriétés de surface telles que dureté, résistance à l'abrasion et, en particulier, ajustement du coefficient de frottement). L'invention s'étend aux substrats protégés conformément au procédé précité.

[0002] Dans de nombreux secteurs de la technique, on cherche à réaliser des pièces ayant à la fois de bonnes résistances à la corrosion et des propriétés de surface prédéterminées selon l'application, en particulier dureté élevée, bonne résistance à l'abrasion et à l'usure ou propriétés lubrifiantes de surface. Pour obtenir une protection contre la corrosion, une des solutions actuelles consiste à réaliser sur le substrat en acier ou en alliage d'aluminium le dépôt d'un revêtement métallique, en particulier un revêtement en alliage standard Zinc/Nickel. Cet alliage, très utilisé notamment dans l'industrie mécanique, est un alliage biphasé comportant une teneur massique en nickel comprise entre 6 et 8 %. Un tel revêtement joue le rôle de couche sacrificielle subissant la corrosion à la place du substrat.

[0003] Les métallurgistes ont mis en évidence un autre alliage de Zinc/Nickel qui peut également servir de couche sacrificielle : cet alliage est un alliage monophasé présentant une proportion de nickel de l'ordre de 14%, mais il est très peu utilisé à l'heure actuelle pour la protection de pièces mécaniques, l'alliage standard biphasé à 6-8% de Nickel correspondant à 99% des utilisations.

[0004] Par ailleurs, le brevet JP-5 033 162 propose d'inclure des particules non métalliques dures dans un revêtement en vue d'en améliorer les propriétés de résistance mécanique. Ce brevet préconise l'utilisation d'un revêtement en un alliage de Zinc et de Fer, et de particules en oxydes de silicium SiO_2 ou nitrure de titane TiN.

[0005] La présente invention se propose de fournir un procédé de protection d'un substrat en acier ou en alliage d'aluminium permettant d'obtenir une protection du substrat contre la corrosion plus efficace que les procédés connus, et de lui conférer des propriétés tribologiques prédéterminées, en particulier des propriétés lubrifiantes.

[0006] Un objectif de l'invention est en particulier de fournir des revêtements ayant des performances anti-corrosion et des propriétés lubrifiantes (faible coefficient de frottement) équivalentes à faibles charges à celles des revêtements de cadmium, en vue de permettre une substitution de ce dernier composé aux fins de protection de l'environnement, et très supérieures à celles de ces revêtements de cadmium à charges élevées (on sait en effet que le coefficient de frottement du cadmium croît rapidement avec la charge appliquée, en raison de la ductilité de ce métal).

[0007] A cet effet, le procédé visé par l'invention est du type dans lequel on dépose sur le substrat en acier ou en alliage d'aluminium, un revêtement composite d'épaisseur supérieure à 3 microns formé, d'une part, d'au moins une matrice en alliage de zinc/nickel Zn-Ni adhérent audit substrat, d'autre part, de particules dispersées dans ladite matrice. Selon la présente invention, le revêtement composite est réalisé avec au moins une matrice en un alliage monophasé Zn-Ni dans lequel la teneur massique en nickel est sensiblement comprise entre 12% et 20%, les particules dispersées dans ladite matrice étant choisies de nature adaptée aux propriétés tribologiques de lubrification recherchées.

[0008] Avantagusement et selon l'invention, les particules dispersées dans la matrice en alliage monophasé de Zn-Ni sont des particules de polymères organiques, en particulier des particules de polytétrafluoroéthylène PTFE, ou des particules minérales possédant des propriétés lubrifiantes, en particulier d'un ou des composés du groupe suivant : sulfures, oxydes, nitrures, notamment sulfure de molybdène MoS_2 , nitrure de bore BN. Ces particules ont de préférence une granulométrie telle que la dimension moyenne D_{50} desdites particules soit sensiblement comprise entre 0,01 et 0,5 microns pour les particules de polymères organiques, et sensiblement comprise entre 0,01 et 5 microns pour les particules minérales.

[0009] Les expérimentations ont permis de constater que les performances anti-corrosion du revêtement conforme à l'invention étaient très supérieures à celles obtenues avec un revêtement de type connu (alliage standard biphasé Zn-Ni de même épaisseur). En outre, des essais comparatifs ont mis en évidence que le coefficient de frottement d'un substrat doté du revêtement composite conforme à l'invention était abaissé à des valeurs de l'ordre de 0,1, alors que le coefficient de frottement de l'alliage monophasé seul est de l'ordre de 0,4. (De façon habituelle, le coefficient de frottement est défini par le rapport entre la force tangentielle mesurée qui s'oppose au déplacement, et une force appliquée de 5 Newtons normale à la surface, la vitesse de déplacement étant égale à 3,5 cm/s). Dans le cas d'un revêtement en alliage standard biphasé, ce coefficient n'est abaissé par l'incorporation des particules qu'à des valeurs de l'ordre de 0,2 à 0,25 (le coefficient de l'alliage biphasé seul étant de l'ordre de 0,3). Ce saut inattendu de performances est difficilement explicable à l'heure actuelle. On peut penser que, dans le revêtement conforme à l'invention, les particules lubrifiantes, généralement de forme lamellaire, sont libérées au fur et à mesure de l'usure de façon continue et homogène, alors que dans le revêtement au Zn-Ni standard, ces particules sont refoulées à l'intérieur de la matrice plus plastique sans libération aussi marquée en surface.

[0010] Dans le cas où l'on recherche, à la fois, des propriétés tribologiques de lubrification et des propriétés de surface de dureté et de résistance à l'abrasion et à l'usure, les particules dispersées dans la matrice comprennent, d'une part, des particules de polymères organiques ou des particules minérales possédant des propriétés lubrifiantes,

et d'autre part, des particules céramiques de dureté supérieure à celle de ladite matrice.

[0011] Avantageusement et selon l'invention, les particules céramiques de dureté supérieure à celle de ladite matrice sont choisies parmi : les carbures, notamment carbure de silicium SiC, et les oxydes, notamment alumine Al_2O_3 ou zircon ZrO_2 . On choisit de préférence pour lesdites particules une granulométrie telle que la dimension moyenne D_{50} desdites particules soit sensiblement comprise entre 0,01 et 5 microns.

[0012] Les expérimentations ont permis de constater qu'un tel revêtement, conforme à l'invention, outre de conférer au substrat des propriétés de lubrification exceptionnelles, lui assure également des propriétés de lubrification exceptionnelles, une durée de vie plus de trois fois plus longue que celle obtenue par un revêtement de type connu réalisé au moyen d'un alliage standard biphasé Zn-Ni de même épaisseur. De plus, la résistance à l'abrasion du revêtement composite conforme à l'invention est de l'ordre de 5 à 7 fois supérieure à celle d'un revêtement standard biphasé Zn-Ni comportant les mêmes particules céramiques dures. En termes de dureté, là aussi, une explication est difficile à donner à l'heure actuelle ; on peut penser que, dans le cas de l'invention, les particules dures enchâssées dans la matrice monophasée de Zinc/Nickel sont bloquées de façon plus rigide, alors qu'elles peuvent subir des déplacements.

[0013] Le dépôt du revêtement composite sur le substrat peut être réalisé de façon connue en soi par voie électrolytique en utilisant un bain de zinc et de nickel contenant les particules en suspension, les teneurs des espèces métalliques dudit bain et les paramètres électriques étant ajustés pour obtenir un alliage monophasé contenant entre 12% et 20% de nickel, en particulier entre 14% et 17%. Dans un tel procédé électrolytique, la présence des particules présente l'avantage d'accroître la teneur en nickel de la matrice par rapport à celle obtenue à partir d'un bain sans particule : ceci est dû au fait que les particules en suspension modifient la cinétique de réduction des espèces au voisinage des électrodes, le dépôt du nickel étant privilégié (il s'agit d'un constat difficile à expliquer).

[0014] Dans la plupart des applications, le pourcentage volumique de particules dispersées dans la matrice en alliage monophasé de Zn-Ni est choisi sensiblement compris entre 1% et 20%. Ce pourcentage sera ajusté en fonction des caractéristiques des particules (taille notamment) de façon à obtenir à la fois, d'une part, une efficace protection contre la corrosion et les propriétés tribologiques de lubrification recherchées, d'autre part, une bonne cohésion du revêtement.

[0015] Dans le cas où l'on recherche un revêtement contenant un pourcentage volumique élevé de particules dispersées dans la matrice, en particulier un pourcentage sensiblement compris entre 10% et 20%, le revêtement peut être réalisé par le procédé électrolytique ci-dessus rappelé, en confinant les particules en suspension dans le bain électrolytique à proximité de la surface du substrat grâce à une membrane poreuse.

[0016] L'invention s'étend aux substrats en acier ou en alliage d'aluminium protégés par mise en oeuvre du procédé précédemment défini. Selon un premier mode de réalisation, un tel substrat comprend en surface un revêtement composite d'épaisseur supérieure à 3 microns formé, d'une part, d'au moins une matrice en alliage de zinc-nickel Zn-Ni adhérent audit substrat, d'autre part, de particules dispersées dans ladite matrice, et est caractérisé en ce qu'au moins une matrice du revêtement est en alliage monophasé Zn-Ni dans lequel la teneur massique en nickel est sensiblement comprise entre 12% et 20%, en particulier entre 14% et 17%, les particules dispersées dans ladite matrice étant des particules de polymères organiques ou des particules minérales possédant des propriétés lubrifiantes, en particulier des particules de polytétrafluoroéthylène PTFE, de sulfure de molybdène MoS_2 ou de nitrure de bore BN.

[0017] Selon un autre mode de réalisation, le substrat est pourvu d'un revêtement du type défini ci-dessus, comprenant à la fois des particules de polymères organiques ou des particules minérales possédant des propriétés lubrifiantes, et d'autre part, des particules céramiques de dureté supérieure à celle de ladite matrice. Lesdites particules céramiques sont avantagement choisies parmi : les carbures, notamment SiC, et les oxydes, notamment Al_2O_3 ou ZrO_2 .

[0018] Bien entendu le revêtement composite déposé sur le substrat conformément à l'invention peut subir toute opération courante de post-traitement ou de finition (conversion de l'alliage pour lui conférer une teinte donnée ou des propriétés améliorées notamment anti-corrosion...).

[0019] Les exemples comparatifs qui suivent, en référence aux dessins annexés, illustrent des modes de mise en oeuvre du procédé de l'invention et les caractéristiques et performances des substrats revêtus obtenus ; sur le dessin, la figure unique schématise une installation pilote dans laquelle ont été réalisés les divers revêtements étudiés.

[0020] Les co-dépôts de zinc-nickel avec occlusion de particules ont été réalisés dans les exemples au moyen d'une cuve pilote d'une capacité de 14 litres de type de celle schématisée à la figure 1.

[0021] La pièce ou substrat à recouvrir est fixée au centre de la cuve à un support d'éprouvette 1 et portée à un potentiel cathodique. Deux anodes de nickel 2 et 3 sont situées de part et d'autre et à équidistance de celle-ci. La densité de courant cathodique est le paramètre contrôlé par l'opérateur, qui permet de contrôler la vitesse de croissance des dépôts. L'électrolyte thermorégulé dans un compartiment extérieur est introduit dans la partie supérieure de la cuve à l'aide d'une rampe de distribution 4. Pour limiter le phénomène de diffusion des espèces chargées en solution et optimiser la répartition des co-dépôts, la pièce est animée d'un mouvement périodique défini en fonction de sa forme. L'uniformité du flux de suspension à la surface de la pièce dont dépend la concentration locale en éléments électroactifs et en particules, peut nécessiter dans certains cas d'aménager en périphérie de celle-ci des cathodes ou anodes spécifiques ainsi que des distributeurs localisés de suspension.

[0022] Les exemples donnés ci-après en I et II sont relatifs à des dépôts obtenus à partir de suspensions de particules, respectivement de carbure de silicium (I) et de PTFE (II) dans des électrodes Zn-Ni alcalins.

I/ DÉPÔT DE Zn-Ni/SiC

Particules :

[0023] Le carbure de silicium est fourni par la société NEYCO (marque déposée). Sa pureté est de 99,9%, sa taille moyenne de 660 nm et la surface spécifique est de 10,4 m²/g. La teneur théorique en carbone est de 29,96% alors que la teneur mesurée est de 29,75%. Ce léger décalage traduisant un défaut en carbone est le reflet de la présence de SiO₂ en surface mis en évidence par diffraction des rayons X. Les principales impuretés sont le fer (0,03%), l'aluminium (0,02%) et le vanadium (0,02%).

Electrolytes :

[0024] Plusieurs électrolytes alcalins ont été testés pour constituer les suspensions de dépôt. Ces électrolytes alcalins sont constitués à partir d'oxyde de zinc et de solution concentrée de nickel complexé dans de la soude. Les surfaces anodiques sont des anodes de nickel. Afin d'établir des comparaisons entre les revêtements à matrice monophasée Zn-Ni 12-15% et à matrice biphasée 6-8%, des dépôts monophasés de zinc-nickel/SiC à 12-15% et des dépôts biphasés 6-8% en nickel ont été élaborés à partir des électrolytes commerciaux Enviralloy (marque déposée) Ni 12-15 et Reflectalloy (marque déposée) 200 Ni-J dont les compositions sont décrites dans les tableaux suivants :

Enviralloy Ni 12-15®		Réflectalloy 200 Ni-J	
ZnO	13g/l	ZnO	11g/l
NaOH	145g/l	NaOH	120g/l
Sel métallique Ni 12-15	12ml/l	Sel métallique Ni-S	28ml/l
Complexants Ni 12-15CX-Rack	85ml/l	Complexant Ni-T	100ml/l
Stabilisant Ni 12-15STR	87ml/l	Additif ZN 200A	8ml/l
Brillanteur Ni 12-15 base	1ml/l	Additif 75	2ml/l
Brillanteur Ni 12-15	1,7ml/l	Ni ²⁺	1,9 g/l
Brillanteur Ni 12-15 LCD	1ml/l	Zn ²⁺	9g/l
Mouillant Ni 12-15	0,1ml/l		
Ni ²⁺	1g/l		
Zn ²⁺	10g/l		

Préparation des substrats avant dépôt :

[0025] La préparation de surface comporte plusieurs phases dont les principales sont :

- le dégraissage qui consiste à éliminer les huiles et les graisses de la surface des pièces,
- le décapage qui consiste à dissoudre les composés chimiques formés entre les espèces métalliques constituant le substrat et l'environnement de celui-ci (oxydes, carbures, ...),
- le pré-dépôt, nécessaire dans certains cas pour favoriser l'adhérence, consiste à déposer une ou plusieurs couches intermédiaires par des procédés chimiques. Cette étape permet de limiter la réactivité des substrats pendant l'étape de dépôt du composite et d'établir un gradient d'accommodation des propriétés mécaniques entre le substrat et le revêtement.

Alliages d'aluminium :

[0026] Quatre types d'alliages définis par la norme AFNOR A 02-104 ont été utilisés :

- 2024T3 (Al/Cu) utilisé dans les applications aéronautiques,

EP 1 365 046 A1

- AS9U3 (Al/Si/Cu), alliage de fonderie sous pression utilisé dans l'automobile, l'électroménager, les pièces mécaniques complexes,
- AS7G06 (Al/Si/Mg), alliage de fonderie coulé en coquille à haute résistance mécanique utilisé dans l'automobile, l'armement, l'aéronautique et le spatial,
- AU5NKZr (Al/Cu/Ni/Co/Zr), alliage utilisé à des températures de l'ordre de 250°C (moteurs diesels).

Aciers :

[0027] Deux familles d'acier ont été utilisées, des aciers non alliés comme l'acier de nuance XC 10 ou des aciers alliés comme 35 NCD16 et 15 CDV6 (selon la norme NF EN 10 020).

Elaboration de revêtements composites ZnNi/SiC :

[0028] Les conditions d'élaboration du revêtement sont fournies ci-dessous :

Electrolyte	[SiC] bain (g/l)	pH	T (°C)	Q pompe (l/h)	V (tr/min)	J(A/dm ²)
Zn-Ni 12-15	40 à 120	13,5	30	50	50 à 400	1 à 5

[0029] Le taux d'incorporation des particules dépend des conditions hydrodynamiques, de la densité de courant et de la concentration en particules dans le bain.

Caractéristiques des revêtements zinc-nickel/carbure de silicium obtenues :

[0030] Sont données dans le tableau ci-dessous, les caractéristiques des revêtements zinc-nickel/carbure de silicium obtenues :

Durée	74 mn		148 mn					222 mn	
	50rpm	125rpm	50rpm	75rpm	100rpm	125rpm	150rpm	75rpm	100rpm
2024T3	15µm 3,5%SiC	9µm /	40µm 0%SiC	20µm 4,3%SiC	17µm 2,9%SiC	13µm 3,1%SiC		38µm 3,2%SiC	37µm 3%SiC
AS9U3			40µm 0%SiC	38µm 4,9%SiC	35µm 3,2%SiC	37µm 5,1%SiC	35µm 5,9%SiC	50µm 4,6%SiC	55µm 4%SiC
AS7GO6			40µm 0%SiC		38µm 4,4%SiC		35µm 6,9%SiC		
AU5NKZ r			40µm 0%SiC		35µm 6,4%SiC		33µm 6,1%SiC		
14%Si			40µm 0%SiC				45µm 7,3%SiC		

[0031] Il convient de noter que la nature du substrat a peu d'influence sur les caractéristiques macroscopiques du revêtement. Comme déjà indiqué, la présence de particules dans l'électrolyte entraîne, quel que soit le dépôt, un enrichissement en nickel de la matrice de 1 à 2%.

[0032] Les variations structurales des revêtements composites à matrice zinc-nickel dépendent essentiellement de la teneur en nickel de l'alliage. Si on fait varier la teneur en ions nickel de la suspension, on obtient un diagramme de phase des alliages électrodéposés, différent de celui obtenu à l'équilibre thermodynamique, où apparaissent des phases métastables. Jusqu'à une teneur en nickel de 6%, l'alliage est constitué uniquement de la phase hexagonale η sursaturée et déformée du zinc. Au-delà, la proportion de phase η diminue alors que la phase cubique centrée γ commence à cristalliser, puis devient rapidement importante. Au-delà de 12%, l'alliage est monophasé γ .

[0033] Dans le domaine d'existence de la phase η , on observe des faciès de grains géométriques de forme quasi-hexagonale, alors que dans celui de la phase γ les dépôts sont lisses ($R_a < 0,3$), uniformes et présentent un aspect brillant.

PROPRIETES DES REVÊTEMENTS Zn-Ni/SiC OBTENUS

[0034] Les caractéristiques en corrosion et tribologiques des dépôts composites ZnNi/SiC monophasé à 12-16% en nickel sont fournies ci-après et comparées à celles des dépôts biphasés à 6-8% en nickel dans la matrice.

a - propriétés anticorrosion

[0035] Les dépôts étudiés sont de 10 μm d'épaisseur sur un substrat en acier XC10. Ces revêtements ont subi un traitement de finition chromique et un traitement thermique de 8 heures à 190°C.

[0036] Le tableau ci-après met en évidence une grande différence en terme de résistance à la corrosion (temps d'apparition de la rouille rouge) pour les deux types de dépôts. (Caractérisations en brouillard salin selon la norme NFX41-002). Les dépôts monophasés, dont la teneur en nickel est comprise entre 12 et 16%, possèdent une résistance à la corrosion nettement supérieure à ceux biphasés contenant 6-8% en nickel. Il faut souligner que la présence d'une rayure ne modifie en rien le temps d'apparition de la rouille rouge dans le cas des revêtements à 12-15% de nickel.

Dépôt ZnNi/SiC		Apparition de la rouille blanche	Apparition de la rouille rouge
12-16% Ni	avec rayure	48h	>750h
	sans rayure	96h	>750h
6-8% Ni	avec rayure	24h	200h
	sans rayure	48h	264h

b - Propriétés tribologiques :

[0037] Le tableau ci-après met bien en évidence l'augmentation de dureté avec la teneur en nickel du dépôt et la présence de particules. Pour comparer les propriétés tribologiques des deux revêtements Zn-Ni/SiC, l'étude a été limitée à celle de la résistance à l'abrasion. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes circulaires en acier 35 NCD 16 revêtues de dépôts zinc-nickel/SiC de 20 μm d'épaisseur.

Dureté Zinc-nickel(Hv)			Dureté Zinc-Nickel/SiC (Hv)	
Epaisseur (μm)	6-8%	12-16%	6-8%	12-16%
20	150 à 200	400 à 500	250 à 300	650 à 800
(Mesure de la micro-dureté Vickers des dépôts zinc-nickel et zinc-nickel/SiC).				

[0038] Le tableau ci-après donne les indices TABER des différents revêtements pour 10000 cycles d'abrasion sous une charge de 1kg. Ces essais montrent une grande différence de résistance à l'abrasion des deux revêtements. Le dépôt composite biphasé à faible teneur en nickel possède un indice TABER de 15,5 alors que celui monophasé à haute teneur en nickel est de 2,5 et présente donc une résistance à l'abrasion très supérieure.

EP 1 365 046 A1

Dépôt		Indice TABER (10000 cycles)	Amélioration de l'indice TABER par la présence de SiC
ZnNi	12-16% Ni	6	
ZnNi/SiC	12-16% Ni	2,5	58%
ZnNi	6-8% Ni	18	
ZnNi/SiC	6-8% Ni	15,5	14%

COMPARAISON DES PROPRIETES DES REVÊTEMENTS COMPOSITES MONOPHASES ZnNi/SiC 12-16% EN Ni AVEC CELLES D'AUTRES REVÊTEMENTS

a - Anticorrosion :

[0039] Ces essais ont pour objectif de comparer la résistance à la corrosion accélérée en atmosphère saline du revêtement conforme à l'invention à des revêtements obtenus par différents traitements connus, à épaisseurs égales correspondant aux épaisseurs couramment exigées par les normes aéronautiques. Les éprouvettes ont été retirées du brouillard salin dès l'apparition des première piqûres, à une distance de plus de 5mm des bords.

Substrats	Traitements	Epaisseur mesurée (µm)	Apparition de la rouille rouge
Acier	Ni-P	9,9	24h
		20,4	24h
		27	48h
	Ni-P traité 400°C	10	24h
		19,5	24h
		29,5	48h
	Nickel électro	32	96h
	Chrome dur	40	96h
		80	750h
	Zn-Ni/SiC (invention)	10 à 14	1000h
		17 à 22	1500h
		27 à 33	2000h
Aluminium	OAD	26 à 32	336h
		32 à 41	336h
		54 à 66	336h
	Zn-Ni/SiC (invention)	8 à 12	1000h
		17 à 22	1500h
		27 à 33	2000h

(durée de tenue en brouillard salin des revêtements selon la norme NF X 41-002)

[0040] On peut observer sur le tableau ci-dessus que les durées d'exposition en brouillard salin avant apparition de l'attaque du substrat sont très largement supérieures pour les revêtements conformes à l'invention.

b - Résistance à la rayure :

[0041] Chacun des dépôts a été rayé sur une machine d'essai spécifique. Les paramètres de l'essai sont:

- longueur de la rayure 2mm,
- charge 500g,

EP 1 365 046 A1

- vitesse de rayage 20µm/s,
- indentateur de type micro-dureté Vickers.

[0042] On a ensuite mesuré avec un rugosimètre 3D les profondeurs et largeurs de rayures effectuées dans les mêmes conditions sur les différents traitements. Il suffit dès lors de calculer leur aire et l'on obtient une indication sur la capacité de résistance à la rayure des dépôts (aire = largeur*hauteur*1/2). Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

Substrats	Traitements	Epaisseur mesurée (µm)	Profondeur de la rayure (µm)	Largeur de la rayure (µm)	Surface de la rayure (µm ²)
Acier	Ni-P	9,9	6	60	180
		27	3,5	40	70
	Ni-P traité 400°C	10	4	40	80
		29,5	2	30	40
	Nickel électro	32	3	30	45
	Zn-Ni/SiC (invention)	10 à 14	7	50	175
		17 à 22	4,5	60	143
		27 à 33	6	60	151
	Aluminium	OAD	26 à 32	9	80
32 à 41			8	80	320
54 à 66			11	90	495
Zn-Ni/SiC (invention)		8 à 12	7	60	210
		17 à 22	5	55	137
		27 à 33	4,5	55	124

[0043] Il faut d'abord noter que les moyennes des valeurs obtenues sur les revêtements conformes à l'invention, qu'ils soient élaborés sur acier ou sur aluminium, respectivement 156µm² et 157µm², sont identiques, ce qui permet de penser que le substrat a peu d'influence. Avec une surface de rayure moyenne de 156µm², le revêtement conforme à l'invention a mieux supporté cette sollicitation que l'OAD (370µm²). Par contre, si le nickel chimique n'a pas des performances très supérieures avec 125µm², le nickel chimique traité et le nickel sulfate sont bien plus résistants, respectivement 60 et 45µm².

c - Essais pion-disque

[0044] Quand un corps glisse sur un autre, il oppose une résistance au mouvement appelée frottement, caractérisée par un coefficient de frottement et un taux d'usure (mesuré notamment par une perte de masse). Dans l'objectif de comparer les performances des revêtements de Zn-Ni/SiC avec celui des autres revêtements retenus, une série de tests a été réalisée sur les différents échantillons à l'aide d'un tribomètre « pion-disque » en mesurant les pertes de masse. Les essais ont été réalisés sans lubrification sous une charge de 1kg, et une vitesse de rotation du disque de 2m/s à température ambiante, avec comme antagoniste des pions hémisphériques en acier 30 CD nitruré. La perte de masse est mesurée après 1000 et 10000 cycles. Les paramètres de l'essai ont été fixés par une pré-série de tests permettant d'obtenir un résultat représentatif sur l'ensemble des couples pion/revêtement. Les résultats des caractérisations sont reportés dans le tableau suivant :

EP 1 365 046 A1

Substrats	Traitements	Epaisseur mesurée (µm)	Perte de masse après 1000 cycles (mg)	Perte de masse après 10000 cycles (mg)
Acier	Ni-P	20,4	65,7	81
		27	148,8	179,5
	Ni-P traité 400°C	19,5	0,3	-0,4
		29,5	-1	-1,3
	Nickel électro	32	2	-0,9
	Chrome dur	15 à 30	/	1
		40 à 60	/	1,2
		80 à 100	/	3
	Zn-Ni/SiC (invention)	10 à 14	5,4	14,6
		17 à 22	1	13,8
		27 à 33	15,2	15,2
Aluminium	OAD	26 à 32	37,5	82,2
		32 à 41	38,6	66,58
		54 à 66	20,1	120,9
	Zn-Ni/SiC (invention)	8 à 12	3,6	11,3
		17 à 22	3,8	12,6
		27 à 33	6,6	28,9
(Le signe - correspond à un transfert de matière)				

[0045] Si l'on observe les valeurs obtenues après 10000 cycles, sur aluminium tout d'abord, la perte de masse moyenne du Zn-Ni/SiC de l'invention est de 17,6mg, contre plus de 89mg pour l'oxydation anodique dure. La résistance à l'usure du Zn-Ni/SiC conforme à l'invention est donc la plus élevée. Sur acier, la résistance à l'usure du nickel électrolytique, du chrome dur et du nickel chimique traité thermiquement apparaît très élevée. Au cours du test et surtout après 10000 cycles, la perte de masse est négligeable, les dépôts sont très peu altérés (pour ces revêtements, il se produit un transfert de masse, et c'est le pion qui subit le phénomène d'usure).

d - Caractérisation des propriétés anti-corrosion sur pièces mécaniquement dégradées.

[0046] Ces essais ont pour but de caractériser les performances en corrosion après une dégradation mécanique des revêtements. Il a donc été effectué sur chacune des éprouvettes deux sollicitations mécaniques : une rayure jusqu'au substrat, technique qui présente l'avantage de correspondre à un mode d'usure fréquemment rencontré, mais qui a l'inconvénient de ne pas être reproductible, et des dégradations mécaniques contrôlées effectuées par indentation en macro-dureté HRC sous 150kg sur acier et 45kg sur aluminium. Deux résultats par éprouvette ont ainsi été obtenus : le nombre d'heures avant apparition de la rouille rouge (acier) ou blanche (aluminium) dans la rayure et au niveau de l'indentation.

[0047] Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Substrats	Traitements	Epaisseur mesurée (µm)	Apparition de la rouille sur rayure	Apparition de la rouille sur indentation
Acier	Ni-P	9,9	24h	24h
		20,4	24h	24h
		27	24h	24h
	Ni-P traité 400°C	10	24h	24h
		19,5	24h	24h
		29,5	24h	24h
	Nickel électro	32	24h	24h
	Chrome dur	80 à 100	24h	24h
	Zn-Ni (12-16% de Nickel)	8 à 12	864h	336h
		17 à 22	1500h	336h
		28 à 35	2000h	700h
	Zn-Ni/SiC (invention)	10 à 14	792h	648h
		17 à 22	3500h	1000h
		27 à 33	4500h	1500h
Aluminium	OAD	26 à 32	24h	24h
		32 à 41	24h	336h
		54 à 66	24h	168h
	Zn-Ni/SiC (invention)	8 à 12	864h	600h
		17 à 22	864h	1000h
		27 à 33	3500h	1500h

[0048] De la rouille rouge apparaît en moins de 24h sur les rayures quel que soit le revêtement, à l'exception des Zn-Ni et Zn-Ni/SiC conformes à l'invention (l'anomalie du nickel électrolytique pour lequel les piqûres dans la rayure sont apparues après celles dans les indentations est à attribuer au fait que le substrat n'était très certainement pas atteint par le sillon). De façon surprenante, l'apparition des piqûres dans les indentations relevées sur les revêtements Zn-Ni/SiC conformes à l'invention se sont produites systématiquement bien après celles du zinc-nickel seul. Le mode de sollicitation étant ici parfaitement reproductible, on a ainsi mis en évidence l'amélioration des propriétés de résistance à la corrosion de revêtements conformes à l'invention lorsqu'ils sont dégradés.

II - DÉPÔT DE Zn-Ni/PTFE

[0049] Les caractéristiques en corrosion et tribologiques de dépôts composites zinc-nickel/PTFE à matrice monophasée 12-16% en nickel sont comparées à celles de dépôts à matrice biphasée 6-8% en nickel. Les paramètres d'élaboration identiques à ceux précédemment utilisés conduisent à des compositions, structures et performances en corrosion identiques.

Dépôts	Epaisseurs (µm)	Coef. de frottement
ZnNi/PTFE 12-16% Ni (invention)	20	0,15
ZnNi 12-16% en Ni	20	0,35

[0050] Le tableau ci-dessous établit une comparaison avec d'autres dépôts connus.

Dépôts	Epaisseurs (μm)	Coef. de frottement
ZnNi/PTFE 12-16% Ni (invention)	20	0,15
Chrome	90	0,10
Cadmium	20	proche de 1

[0051] Les coefficients de frottement ont été mesurés dans les conditions déjà définies (force appliquée : 5 Newtons, vitesse de déplacement : 3,5 cm/s).

[0052] Ainsi, on obtient dans le cas de l'invention un coefficient de frottement du même ordre de grandeur que celui d'un revêtement au chrome quatre fois plus épais (en-dessous de 90 μm d'épaisseur, le revêtement au chrome perd ses propriétés protectrices contre la corrosion en raison de sa fissuration). Pour le revêtement au cadmium, le coefficient de frottement est proche de 1 en raison de la force élevée appliquée lors des essais et mesures.

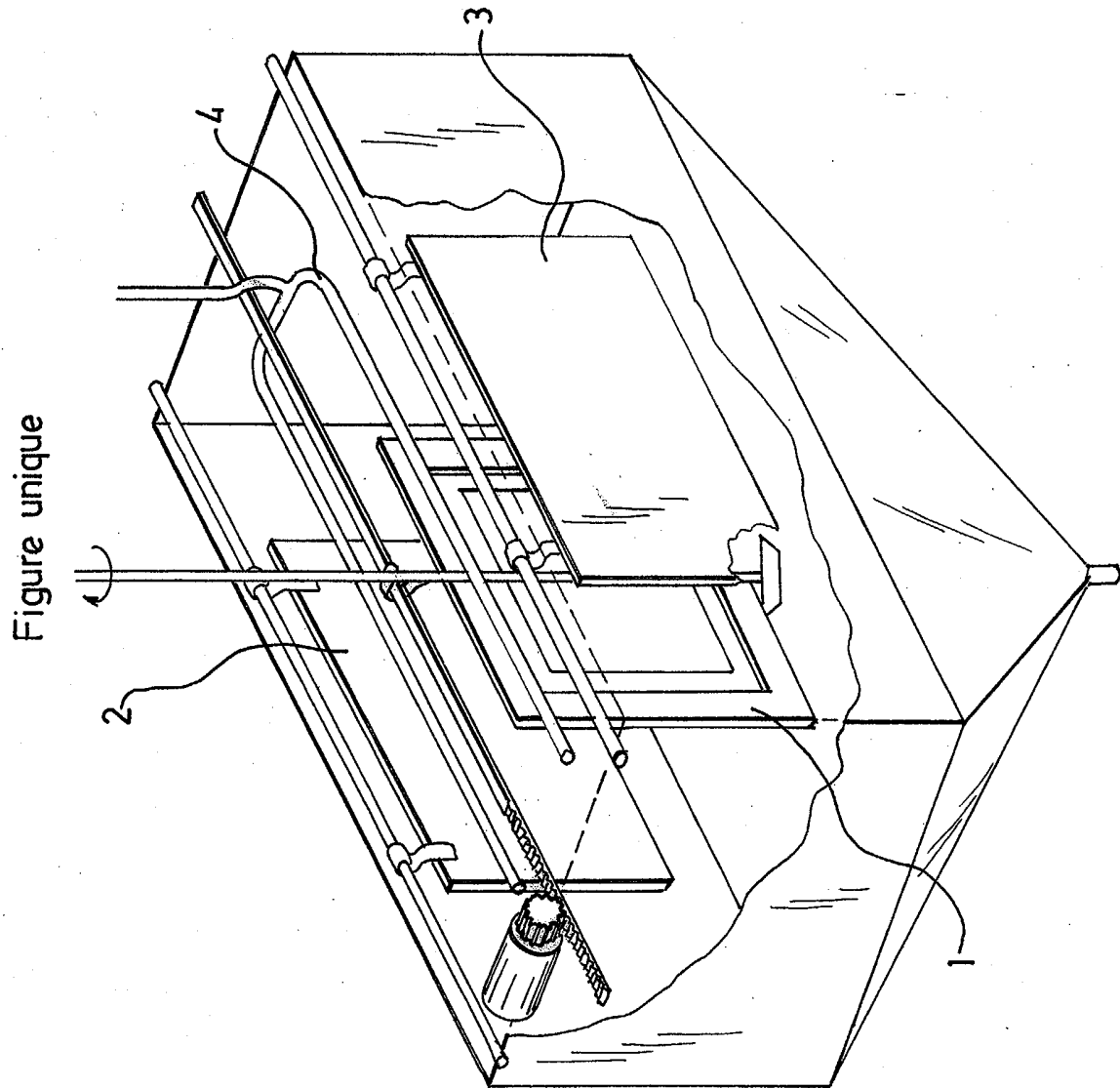
[0053] La résistance à la corrosion était similaire pour les trois revêtements du dernier tableau.

Revendications

- Procédé de protection d'un substrat en acier ou alliage d'aluminium contre la corrosion, permettant de conférer audit substrat des propriétés tribologiques prédéterminées, dans lequel on dépose sur le substrat un revêtement composite d'épaisseur supérieure à 3 microns formé, d'une part, d'au moins une matrice en alliage de zinc-nickel Zn-Ni adhérent audit substrat, d'autre part, de particules dispersées dans la matrice, ledit procédé étant **caractérisé en ce que** le revêtement composite est réalisé avec au moins une matrice en un alliage monophasé Zn-Ni dans lequel la teneur massique en nickel est sensiblement comprise entre 12% et 20%, les particules dispersées dans ladite matrice étant choisies de nature adaptée aux propriétés tribologiques de lubrification recherchées.
- Procédé de protection selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules dispersées dans la matrice en alliage monophasé de Zn-Ni sont des particules de polymères organiques ou des particules minérales possédant des propriétés lubrifiantes.
- Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** les particules dispersées dans la matrice sont des particules de polymères organiques de granulométrie telle que la dimension moyenne D_{50} desdites particules soit sensiblement comprise entre 0,01 et 0,5 microns.
- Procédé selon la revendication 3, dans lequel les particules sont des particules de polytétrafluoroéthylène PTFE.
- Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** les particules dispersées dans la matrice sont des particules minérales de granulométrie telle que la dimension moyenne D_{50} desdites particules soit sensiblement comprise entre 0,01 et 5 microns.
- Procédé selon la revendication 5, dans lequel les particules sont des particules minérales d'un ou de composés du groupe suivant : sulfures, oxydes, nitrures, en particulier sulfure de molybdène MoS_2 , nitrure de bore BN.
- Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 permettant de conférer au substrat à la fois des propriétés tribologiques de lubrification, de dureté et de résistance à l'abrasion et à l'usure, **caractérisé en ce que** les particules dispersées dans la matrice en alliage monophasé de Zn-Ni comprennent, d'une part, des particules de polymères organiques ou des particules minérales possédant des propriétés lubrifiantes, et d'autre part, des particules céramiques de dureté supérieure à celle de ladite matrice.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le revêtement composite est réalisé avec une matrice en alliage monophasé Zn-Ni dans lequel la teneur massique en nickel est comprise entre 14% et 17%.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la matrice en alliage monophasé de Zn-Ni présente une épaisseur sensiblement comprise entre 5 et 30 microns.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le pourcentage volumique de particules

dispersées dans la matrice en alliage monophasé de Zn-Ni est sensiblement compris entre 1% et 20%.

- 5 11. Procédé de protection selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel on dépose le revêtement sur le substrat par voie électrolytique en utilisant un bain de zinc et de nickel contenant les particules en suspension, les teneurs des espèces métalliques dudit bain et les paramètres électriques étant ajustés pour obtenir un alliage monophasé contenant entre 12% et 20% de nickel, en particulier entre 14% et 17%.
- 10 12. Procédé selon la revendication 11, pour réaliser un revêtement contenant un pourcentage volumique élevé de particules dispersées dans la matrice, en particulier sensiblement compris entre 10% et 20%, dans lequel les particules en suspension dans le bain électrolytique sont confinées par une membrane poreuse à proximité de la surface du substrat.
- 15 13. Substrat en acier ou alliage d'aluminium, comprenant en surface un revêtement composite d'épaisseur supérieure à 3 microns formé, d'une part, d'au moins une matrice en alliage de zinc-nickel Zn-Ni adhérent audit substrat, d'autre part, de particules dispersées dans la matrice, **caractérisé en ce qu'**au moins une matrice du revêtement est en alliage monophasé Zn-Ni dans lequel la teneur massique en nickel est sensiblement comprise entre 12% et 20%, en particulier entre 14% et 17%, les particules dispersées dans ladite matrice étant des particules de polymères organiques ou des particules minérales possédant des propriétés lubrifiantes, en particulier des particules de polytétrafluoroéthylène PTFE, de sulfure de molybdène MoS₂ ou de nitrure de bore BN.
- 20 14. Substrat en acier ou alliage d'aluminium, comprenant en surface un revêtement composite d'épaisseur supérieure à 3 microns formé, d'une part, d'au moins une matrice en alliage de zinc-nickel Zn-Ni adhérent audit substrat, d'autre part, de particules dispersées dans la matrice, **caractérisé en ce qu'**au moins une matrice du revêtement est en alliage monophasé Zn-Ni dans lequel la teneur massique en nickel est sensiblement comprise entre 12% et 20%, en particulier entre 14% et 17%, les particules dispersées dans ladite matrice comprenant, d'une part, des particules de polymères organiques ou des particules minérales possédant des propriétés lubrifiantes, en particulier des particules de polytétrafluoroéthylène PTFE, de sulfure de molybdène MoS₂ ou de nitrure de bore BN, et d'autre part, des particules céramiques de dureté supérieure à celle de ladite matrice, en particulier en carbure de silicium SiC.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 35 2010

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	US 4 908 279 A (YUSUKE HIROSE ET AL) 13 mars 1990 (1990-03-13) * colonne 2, ligne 33-61 * * colonne 3, ligne 10-12; tableau 1 * * colonne 3, ligne 64,65 * ---	1,8-11	C25D15/02
X	EP 0 174 019 A (NIPPON STEEL CORP) 12 mars 1986 (1986-03-12) * page 3, ligne 22-28 * * page 5, ligne 28-31 * * page 8, ligne 16-27; exemples 17-19,34,43-46 * * page 6, ligne 10-14 * ---	1,9-11	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198648 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 1986-316392 XP002228114 & JP 61 235600 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 20 octobre 1986 (1986-10-20) * abrégé * ---	1,8,10, 11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199348 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 1993-383577 XP002228115 & JP 05 287595 A (NIPPON STEEL CORP), 2 novembre 1993 (1993-11-02) * abrégé * ---	1,11	C25D
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 décembre 1995 (1995-12-26) & JP 07 207496 A (NIPPON PARKERIZING CO LTD), 8 août 1995 (1995-08-08) * abrégé * --- -/--	2-5,13, 14	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 4 août 2003	Examineur Van Leeuwen, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 35 2010

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	DE 33 33 121 A (FRIEBE & REININGHAUS AHC) 28 mars 1985 (1985-03-28) * page 5, ligne 26-29; revendications 1-3 *	2-6,13, 14	
A	GB 2 273 109 A (FORD MOTOR CO) 8 juin 1994 (1994-06-08) * abrégé *	7,14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 4 août 2003	Examineur Van Leeuwen, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 35 2010

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-08-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4908279	A	13-03-1990	JP 1882553 C	10-11-1994
			JP 6010358 B	09-02-1994
			JP 63143293 A	15-06-1988
			AU 594481 B2	08-03-1990
			CA 1311712 C	22-12-1992
			DE 3787370 D1	14-10-1993
			DE 3787370 T2	24-02-1994
			EP 0293476 A1	07-12-1988
			WO 8804335 A1	16-06-1988
			KR 9209994 B1	10-11-1992
EP 0174019	A	12-03-1986	JP 1520005 C	29-09-1989
			JP 61064899 A	03-04-1986
			JP 63016479 B	08-04-1988
			DE 3568459 D1	06-04-1989
			EP 0174019 A1	12-03-1986
JP 61235600	A	20-10-1986	AUCUN	
JP 5287595	A	02-11-1993	AUCUN	
JP 07207496	A	08-08-1995	AUCUN	
DE 3333121	A	28-03-1985	DE 3333121 A1	28-03-1985
GB 2273109	A	08-06-1994	CA 2102999 A1	08-06-1994
			DE 4341537 A1	09-06-1994
			JP 6235057 A	23-08-1994
			US 5514422 A	07-05-1996

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82