

(19)



(11)

**EP 2 450 470 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**09.05.2012 Bulletin 2012/19**

(51) Int Cl.:  
**C23C 22/68** (2006.01)      **C25D 11/34** (2006.01)  
**C23C 2/26** (2006.01)      **B21D 22/20** (2006.01)  
**C23C 22/53** (2006.01)      **C25D 9/06** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **12000368.6**

(22) Date de dépôt: **14.12.2004**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

- **Jacqueson, Eric**  
**57050 Longeville-lès-Metz (FR)**
- **Arnoux, Claude**  
**57190 Florange (FR)**
- **Petitjean, Jacques**  
**57110 Thionville (FR)**

(30) Priorité: **24.12.2003 FR 0315381**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s) initiale(s) en application de l'article 76 CBE:  
**04816380.2 / 1 699 947**

(74) Mandataire: **Plaisant, Sophie Marie**  
**ARCELOR France**  
**Arcelor Research Intellectual Property**  
**5 Rue Luigi Cherubini**  
**93212 La Plaine Saint-Denis Cedex (FR)**

(71) Demandeur: **Arcelormittal France**  
**93200 La Plaine Saint Denis Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:  
 • **Bello, Alain**  
**57330 Hettange-Grande (FR)**

Remarques:  
 Cette demande a été déposée le 20-01-2012 comme demande divisionnaire de la demande mentionnée sous le code INID 62.

(54) **Traitement de surface par hydroxysulfate**

(57) L'invention a pour objet l'utilisation d'une solution de traitement contenant des ions sulfates, pour traiter la surface d'une tôle d'acier galvanisée en vue de réduire la dégradation du revêtement lors de la mise en forme

de ladite tôle, et en vue d'améliorer la protection temporaire contre la corrosion de ladite tôle. Elle concerne également un procédé de lubrification d'une telle tôle revêtue.

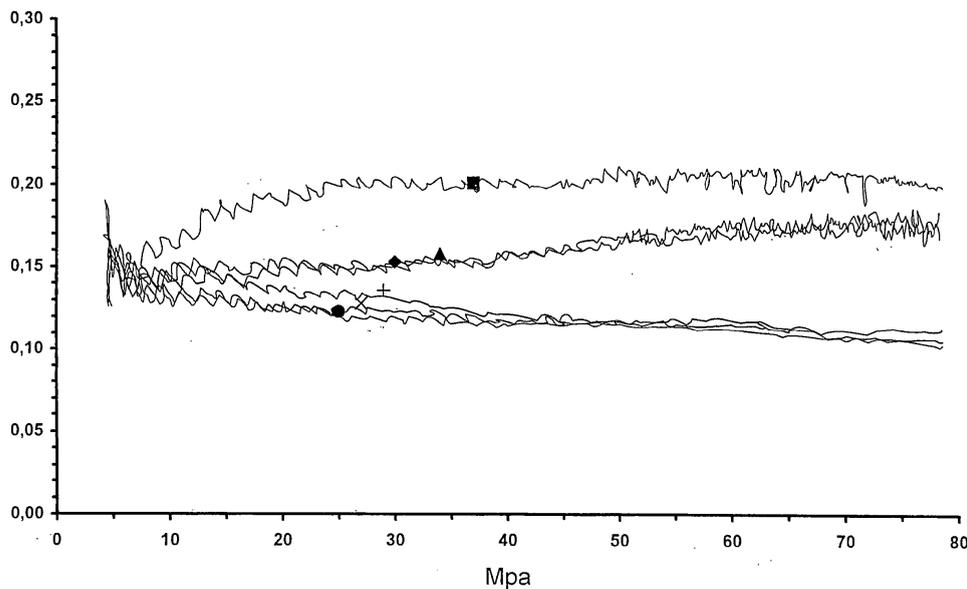


Figure 1

**EP 2 450 470 A1**

## Description

- 5 [0001] La présente invention concerne l'utilisation d'une solution de traitement pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages. Elle concerne également un procédé de lubrification d'une telle tôle revêtue.
- [0002] Les tôles d'acier revêtues de zinc ou de ses alliages sont couramment utilisées dans le domaine automobile et de l'industrie en général, car elles présentent une excellente résistance à la corrosion. Cependant, ces tôles d'acier zinguées présentent un certain nombre de difficultés lorsque qu'on les met en forme, par exemple par emboutissage, pour fabriquer des pièces.
- 10 [0003] Habituellement afin de conférer aux tôles d'aciers zinguées de meilleures propriétés tribologiques, on applique sur leur surface un film d'huile de lubrification qui facilite la mise en forme.
- [0004] Cependant, malgré l'application d'un film d'huile de lubrification adapté, les frottements très importants exercés par les outils de mise en forme sur la surface de la tôle provoquent, à la surface de la tôle, de la poudre ou des particules à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement. L'accumulation et/ou l'agglomération de ces particules ou de cette poudre dans les outils de mise en forme peuvent provoquer l'endommagement des pièces formées, par formation de picots et/ou de strictions.
- 15 [0005] En outre, en raison du coefficient de frottement élevé qui caractérise le glissement d'une surface zinguée en contact avec la surface d'un outil de mise en forme, la tôle risque de se rompre en cas de glissement insuffisant de la tôle dans l'emprise de l'outil de mise en forme. Ces ruptures peuvent apparaître, même en appliquant à la surface de la tôle un film d'huile avec un grammage suffisant, soit supérieur à 1 g/m<sup>2</sup>, car il n'est pas possible de conserver à la surface de la tôle une répartition homogène du film d'huile. Ceci est du au phénomène de démouillage qui correspond à la présence de zones présentant un déficit d'huile.
- 20 [0006] Cependant, le fait de déposer à la surface de la tôle un film d'huile relativement épais pose des problèmes de pollution des ateliers et des outils d'emboutissage, et impose l'utilisation de quantités importantes de produits dégraissants pour nettoyer la tôle ainsi que des moyens importants pour traiter les effluents issus du nettoyage.
- 25 [0007] Par ailleurs, les déficits d'huile dans certaines zones du film d'huile dus au phénomène de démouillage, sont également responsables d'une moindre protection temporaire contre la corrosion de la tôle d'acier lors de son stockage.
- [0008] La présente invention a donc pour but de proposer une solution de traitement qui, appliquée à la surface d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc ou de ses alliages, permette de réduire la dégradation de la surface zinguée de cette tôle lors de sa mise en forme, de réduire la quantité d'huile de lubrification à déposer sur la tôle avant sa mise en forme, et d'améliorer la protection temporaire contre la corrosion de la tôle.
- 30 [0009] A cet effet, l'invention a pour objet l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, en vue de réduire la formation de poudre ou de particules métalliques à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement lors de la mise en forme de ladite tôle.
- 35 [0010] On entend par revêtement métallique à base d'alliage de zinc, un revêtement de zinc comprenant un ou plusieurs éléments d'alliage, comme par exemple et à titre non limitatif, le fer, l'aluminium, le silicium, le magnésium, et le nickel.
- 40 [0011] Selon l'invention, on préfère l'utilisation d'une tôle d'acier revêtue d'un revêtement de zinc quasiment pur.
- [0012] Lorsque l'on traite la surface d'une tôle d'acier revêtue par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, au moyen d'une solution de traitement aqueuse conforme à l'invention, il se forme à la surface de la tôle une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc à la fois suffisamment épaisse et adhérente. En revanche, on ne parvient pas à former une telle couche lorsque la concentration en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est inférieure à 0,01 mol/l, mais on constate aussi qu'une concentration trop élevée n'améliore pas sensiblement la vitesse de dépôt et peut même la diminuer légèrement.
- 45 [0013] Dans un premier mode de réalisation de l'invention, la solution de traitement s'applique de manière classique, par exemple au trempé, par aspersion ou par enduction, aussi bien sur des tôles électrozinguées que sur des tôles galvanisées au trempé.
- 50 [0014] Dans un mode de réalisation préféré, la solution aqueuse de traitement contient en outre des ions Zn<sup>2+</sup> à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, lesquels permettent d'obtenir un dépôt plus homogène.
- [0015] On prépare par exemple la solution de traitement par dissolution de sulfate de zinc dans de l'eau pure ; on utilise par exemple du sulfate de zinc heptahydraté (ZnSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O) ; la concentration en ions Zn<sup>2+</sup> est alors égale à celle des anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.
- 55 [0016] Le pH de la solution de traitement correspond de préférence au pH naturel de la solution, sans addition de base ni d'acide ; la valeur de ce pH est généralement comprise entre 5 et 7.
- [0017] Pour réduire au maximum, la formation de poudre ou de particules de zinc ou de ses alliages issus de la dégradation du revêtement de la tôle lors de sa mise en forme, on applique la solution de traitement à la surface de la

tôle dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ajustés pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à  $0,5 \text{ mg/m}^2$ . En effet, lorsque la quantité en soufre est inférieure à  $0,5 \text{ mg/m}^2$ , l'amélioration de la dégradation du revêtement est moins sensible.

5 **[0018]** Ainsi, le temps de contact de la solution de traitement avec la surface zinguée est compris entre 2 secondes et 2 minutes, et la température de la solution de traitement est comprise entre 20 et  $60^\circ\text{C}$ .

**[0019]** De préférence, la solution de traitement utilisée contient entre 20 et 160 g/l de sulfate de zinc heptahydraté, correspondant à une concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et une concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  comprises entre 0,07 et 0,55 mol/l. En effet, il a été constaté que, dans ce domaine de concentrations, la vitesse de dépôt était peu influencée par la valeur

10 de la concentration.  
**[0020]** Avantagusement, la solution de traitement est appliquée dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, et de concentrations en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ajustées pour former une couche à base d'hydroxysulfate et de sulfate présentant une quantité de soufre comprise entre 3,7 et  $27 \text{ mg/m}^2$ .

15 **[0021]** Selon une variante de l'invention, la solution de traitement contient un agent oxydant du zinc, comme l'eau oxygénée. Cet agent oxydant peut avoir un effet accélérateur d'hydroxysulfatation et de sulfatation très marqué à faible concentration. On a constaté que l'addition de seulement 0,03%, soit  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/litre d'eau oxygénée, ou de  $2 \cdot 10^{-4}$  mole/litre de permanganate de potassium dans la solution permettait de doubler (approximativement) la vitesse de dépôt. On a constaté, au contraire, que des concentrations 100 fois supérieures ne permettaient plus d'obtenir cette amélioration de la vitesse de dépôt.

20 **[0022]** Après application de la solution de traitement et avant séchage, la couche déposée sur la tôle est adhérente; Le séchage est ajusté pour éliminer l'eau liquide résiduelle du dépôt.

**[0023]** Entre l'étape d'application et l'étape de séchage, on rince de préférence la tôle de manière à éliminer la partie soluble du dépôt obtenu ; l'absence de rinçage et l'obtention d'un dépôt partiellement solubilisable à l'eau qui en résulte ne sont pas très préjudiciables à la réduction de la dégradation du revêtement zingué lors de la mise en forme de la

25 tôle, du moment que le dépôt obtenu comprend bien une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc insoluble à l'eau au contact de la tôle.  
**[0024]** Selon un second mode de réalisation de l'invention, la solution aqueuse de traitement comprenant une concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  supérieure ou égale à 0,01 mol/l est appliquée sous polarisation anodique, et le pH de la solution de traitement est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13.

30 **[0025]** Si le pH de la solution est inférieur à 12, on ne forme pas d'hydroxysulfates adhérents sur la surface à traiter. Si le pH de la solution est supérieur ou égal à 13, l'hydroxysulfate se re-dissout et/ou se décompose en hydroxydes de zinc.

**[0026]** Lorsqu'on utilise du sulfate de sodium dans la solution de traitement, si la concentration en sulfate de sodium est inférieure à 1,4 g/l dans la solution, on observe peu de formation d'hydroxysulfates sur la surface ; de façon plus générale, il importe donc que la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  soit supérieure ou égale à 0,01 moles par litre, et de

35 préférence supérieure ou égale à 0,07 mol/l.  
**[0027]** En outre, la concentration en ions sulfates est préférentiellement inférieure ou égale à 1 mole/litre ; dans le cas de l'utilisation de sulfate de sodium, à des concentrations supérieures à 142 g/l (équivalent à 1 mole  $\text{SO}_4^{2-}$ /litre), par exemple 180 g/l, on observe une diminution du rendement de formation de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc.

40 **[0028]** On a constaté que la réduction de la dégradation du revêtement zingué de la tôle lors de sa mise en forme n'était obtenue que si l'épaisseur de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc déposée correspondait à plus de  $0,5 \text{ mg/m}^2$  en équivalent soufre, de préférence au moins  $3,5 \text{ mg/m}^2$  en équivalent soufre.

**[0029]** On a constaté à l'inverse que la réduction de la dégradation du revêtement zingué diminuait si la quantité de soufre dans la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc déposée dépassait largement  $30 \text{ mg/m}^2$ , du fait, semble-t-il, de la dégradation de l'adhérence de cette couche.

45 **[0030]** Ainsi, pour obtenir une réduction de la détérioration du revêtement zingué significative, il convient que la quantité totale d'hydroxysulfates et de sulfates déposée soit supérieure ou égale à  $0,5 \text{ mg/m}^2$  et inférieure ou égale à  $30 \text{ mg/m}^2$  en équivalent soufre, de préférence comprise entre 3,5 et  $27 \text{ mg/m}^2$  en équivalent soufre.

**[0031]** Le zinc nécessaire à la formation du dépôt à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc provient de la dissolution anodique du zinc sous l'effet de la polarisation de la surface zinguée.

**[0032]** Il convient donc que la densité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de la surface de la tôle, soit ajustée de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont le

50 quantité en soufre est supérieure ou égale à  $0,5 \text{ mg/m}^2$ .  
**[0033]** Ainsi, de préférence, la densité de charge appliquée est de préférence comprise entre 10 et  $100 \text{ C/dm}^2$  de surface à traiter.

**[0034]** Si la densité de charge dépasse  $100 \text{ C/dm}^2$ , on constate que la quantité de soufre déposée sur la surface n'augmente plus et même diminue.

55 **[0035]** Grâce à la polarisation anodique de la surface zinguée à traiter, on assiste à une dissolution rapide du zinc à

proximité immédiate de la surface zinguée, ce qui favorise la précipitation de sels de zinc sur cette surface.

[0036] Ainsi, pour réaliser ce traitement de manière aussi productive que possible avec un rendement faradique satisfaisant, il convient d'effectuer le dépôt de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc sous une densité de courant de polarisation élevée, notamment supérieure à 20 A/dm<sup>2</sup> et, par exemple de 200 A/dm<sup>2</sup>.

[0037] Pour une densité de courant inférieure ou égale à 20 A/dm<sup>2</sup>, le rendement de dépôt est très faible et la quantité en soufre dans la couche déposée ne permet pas d'obtenir une réduction significative de la dégradation du revêtement de zinc de la tôle lors de sa mise en forme.

[0038] Comme contre-électrode, on peut utiliser une cathode en titane.

[0039] La température de la solution de traitement est généralement comprise entre 20°C et 60°C. De préférence, on procède à une température supérieure ou égale à 40°C, de manière à augmenter la conductivité de la solution et à diminuer les pertes ohmiques.

[0040] La vitesse de circulation de la solution à la surface de la tôle n'a pas, ici, d'incidence déterminante sur le traitement selon l'invention.

[0041] Après formation de la couche à base d'hydroxysulfate et de sulfate sur la surface, on rince abondamment la surface traitée à l'eau déminéralisée. Cette étape de rinçage est importante pour éliminer les réactifs alcalins à la surface du dépôt, qui causeraient des problèmes de corrosion.

[0042] L'invention a également pour objet un procédé de lubrification d'une tôle d'acier revêtue d'une couche constituée par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, et dans lequel :

- on revêt ladite tôle d'une couche supérieure à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc, ladite couche supérieure ayant été obtenue par l'utilisation d'une solution de traitement selon l'invention, puis
- on applique un film d'huile de lubrification sur la couche supérieure avec un grammage inférieur à 1 g/m<sup>2</sup>.

[0043] On applique le film d'huile lubrifiante avec un grammage de préférence inférieur à 0,9 g/m<sup>2</sup>, et plus préférentiellement compris entre 0,2 et 0,5 g/m<sup>2</sup>, car ces grammages sont suffisants pour obtenir une excellente protection temporaire contre la corrosion et éviter tout risque de pollution des ateliers et des outils de mise en forme.

[0044] Enfin, l'invention a pour objet l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement comprenant des ions sulfates à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour améliorer la protection temporaire contre la corrosion d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc ou de ses alliages.

[0045] L'application de cette solution aqueuse de traitement sur la tôle d'acier est réalisée selon les modes de réalisation décrits dans les paragraphes concernant l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates pour traiter une tôle d'acier zinguée en vue de réduire la dégradation du revêtement de zinc lors de sa mise en forme. A cet effet, on se reportera aux paragraphes y relatifs.

[0046] Comme on le verra dans les exemples illustrant l'invention, les inventeurs ont montré que la protection temporaire contre la corrosion d'une tôle d'acier zinguée d'abord traitée par une solution de traitement conforme à l'invention, puis revêtue d'un film d'huile était très supérieure, à celle d'une tôle d'acier zinguée non préalablement traitée.

[0047] L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, et non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1, en référence à l'exemple 2, illustre les résultats des tests de frottement effectués sur différentes éprouvettes de tôle traitées selon l'invention ou non traitées,
- la figure 2, en référence à l'exemple 3, illustre les résultats des tests de corrosion en humidothème effectués sur différentes éprouvettes de tôle traitées selon l'invention ou non traitées.

#### **1. Réduction de la formation de poudre ou de particules de revêtement lors de l'emboutissage d'une tôle zinguée**

[0048] On découpe des éprouvettes dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud dans un bain de zinc.

[0049] On a préparé une solution aqueuse de traitement conforme à l'invention, préparée avec 125 g/l sulfate de zinc heptahydraté ZnSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O.

[0050] On a ensuite appliqué cette solution de traitement sur une partie des éprouvettes par aspersion de la solution de traitement, à une température de 40°C. Après un temps de contact de la solution avec la tôle de 3 à 4 s, la tôle traitée est essorée puis séchée.

[0051] Puis on a appliqué sur la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc formée à la surface des éprouvettes de tôle d'acier zingué, un film d'huile de lubrification pouvant être soit l'huile QUAKER 6130 (de la société Quaker), soit l'huile FUCHS 4107S (de la société Fuchs), avec un grammage de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

[0052] Une autre partie des éprouvettes n'ayant pas été traitée préalablement avec la solution de traitement conforme

## EP 2 450 470 A1

à l'invention, a été huilée soit avec l'huile QUAKER 6130, soit avec l'huile FUCHS 4107S également avec un grammage de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

**[0053]** Les deux séries d'éprouvettes ont ensuite subi un test de déformation contrôlé au moyen d'une presse comprenant un poinçon, une matrice et un serre-flan, recréant en laboratoire les contraintes subies par la tôle lors de l'opération d'emboutissage, notamment dans les rayons de matrice et/ou dans les joncs de retenue qui équipent les outils d'emboutissage. Différentes forces de serrage du serre-flan ont été appliquées sur les éprouvettes testées.

**[0054]** Chacune des éprouvettes des deux séries a été pesée avant l'opération d'huilage, puis en fin de test après déshuilage, au moyen d'une balance précise à 0,0001 gramme. La différence de masse mesurée a été ramenée à une perte de masse au mètre carré, en prenant en compte la surface affectée par le frottement lors de la simulation de l'emboutissage de l'éprouvette, identique pour chacune des éprouvettes.

**[0055]** Par ailleurs, après avoir mis en forme une éprouvette et avant de mettre en forme l'éprouvette suivante, la presse a été essuyée de manière à identifier la poudre ou les particules de revêtement de zinc perdues par l'éprouvette dans la presse.

**[0056]** Les résultats de perte de masse des éprouvettes après emboutissage, ainsi que l'identification de la poudre et/ou des particules de zinc issues du revêtement sont regroupés dans le tableau 1. L'identification des particules et/ou de la poudre est cotée de la manière suivante selon une échelle allant de 1 à 4, avec :

cotation 1 : très peu de particules ou de poudre,

cotation 2 : peu de particules ou de poudre,

cotation 3 : beaucoup de particules ou de poudre, et

cotation 4 : niveau très élevé de particules ou de poudre.

Tableau 1 : résultats des essais

	Quantité de l'huile (1,5 g/m <sup>2</sup> /face)	Forces de serrage (daN)	Perte de masse (g/m <sup>2</sup> )	Identification sur outils	
				poudre	particules
Tôle d'acier revêtue d'un film d'huile lubrifiante	huile QUAKER	400	0,63 ± 0,04	3	3
	huile FUCHS	400	0,55 ± 0,04	3	3
Tôle d'acier revêtue d'une couche d'hydroxy-sulfate, et d'un film d'huile lubrifiante	huile QUAKER	400	0,12 ± 0,1	2	1
		750	0,22 ± 0,1	3	1 à 2
	huile FUCHS	750	0,20 ± 0,1	3	1

**[0057]** Les pertes de masse mesurées ainsi que les quantités de poudre et particules observées lors de l'essuyage des outils montrent que la perte de matière du revêtement de zinc, due au passage de la tôle d'acier zinguée sur le poinçon, est significativement diminuée lorsque la tôle a été traitée avec la solution de traitement conforme à l'invention préalablement à son huilage.

### **2. Diminution de l'effet du démouillage, effet sur le comportement tribologique - Test de frottement**

**[0058]** On découpe des éprouvettes de 1 cm<sup>2</sup> dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud dans un bain de zinc.

**[0059]** On traite une partie de ces éprouvettes avec une solution de traitement conforme à l'invention, dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'exemple 1, de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc. Puis on applique sur cette couche un film d'huile de lubrification (huile QUAKER 6130) avec des quantités comprises entre 0,25 et 2,5 g/m<sup>2</sup>.

**[0060]** Une autre partie des éprouvettes a été huilée de la même façon que précédemment, mais n'a pas été traitée au préalable par la solution de traitement conforme à l'invention.

**[0061]** Puis on procède à la caractérisation en frottement de chacune des éprouvettes en utilisant un appareil de test de tribologie, de la manière suivante :

L'appareil de test est un tribomètre plan-plan connu en lui-même. Les éprouvettes à tester sont serrées selon une force de serrage  $F_s$  entre deux plaquettes en acier rapide offrant une surface d'appui (ou de glissement) sur les éprouvettes. On mesure le coefficient de frottement  $N$ , tout en déplaçant l'éprouvette par rapport aux plaquettes

## EP 2 450 470 A1

sur une course D totale de 180 mm et à la vitesse de 10 mm/Fs en augmentant progressivement la force de serrage Fs.

[0062] On peut alors tracer une courbe d'évolution du coefficient de friction en fonction de la force de serrage Fs, avec un grammage d'huile de lubrification donné (voir figure 1).

[0063] Les différentes courbes sont repérées par les symboles suivants :

+ : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m<sup>2</sup>/face

× : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m<sup>2</sup>/face

● : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 2,5 g/m<sup>2</sup>/face

■ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m<sup>2</sup>/face

▲ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m<sup>2</sup>/face

◆ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 2,5 g/m<sup>2</sup>/face

[0064] Sur le tableau 2, on a fait figurer, pour chacune des éprouvettes testées, une valeur moyenne du coefficient de frottement pour une force de serrage Fs donnée.

Tableau 2

Force de serrage (MPa)	Coefficient de friction					
	Grammage d'huile de la tôle traitée selon l'invention			Grammage d'huile de la tôle non traitée		
	0,25 (g/m <sup>2</sup> )	1,0 (g/m <sup>2</sup> )	2,5 (g/m <sup>2</sup> )	0,25 (g/m <sup>2</sup> )	1,0 (g/m <sup>2</sup> )	2,5 (g/m <sup>2</sup> )
30	0,13	0,12	0,12	0,20	0,15	0,15
50	0,11	0,11	0,11	0,20	0,17	0,17

[0065] Les résultats obtenus montrent qu'une diminution du grammage d'huile entraîne une augmentation importante du coefficient de frottement en absence d'application de la solution de traitement conforme à l'invention préalablement à l'application du film d'huile.

[0066] En revanche lorsque la solution de traitement conforme à l'invention a été appliquée sur la tôle zinguée préalablement à l'application du film d'huile de lubrification, les coefficients de frottement obtenus sont très faibles, même avec des grammages d'huile inférieurs à 0,5 g/m<sup>2</sup>.

### 3. Diminution de l'effet du démouillage, effet sur la protection temporaire contre la corrosion

[0067] On découpe des éprouvettes dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud dans un bain de zinc.

[0068] On traite une partie de ces éprouvettes avec une solution de traitement conforme à l'invention, dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'exemple 1, de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc. Puis on applique sur cette couche un film d'huile de lubrification (huile QUAKER 6130) avec des grammages compris entre 0,25 et 1,0 g/m<sup>2</sup>.

[0069] Une autre partie des éprouvettes a été huilée de la même façon que précédemment, mais n'a pas été traitée au préalable par la solution de traitement conforme à l'invention.

[0070] Les huiles de lubrification appliquées sur les tôles d'acier revêtues d'une couche métallique à base de zinc garantissent une protection contre la corrosion pendant le laps de temps compris entre la fabrication des tôles et leur mise en oeuvre par exemple par emboutissage.

[0071] La conformité du produit livré sur ce point est vérifiée au travers des résultats d'un test de corrosion humido-therme accéléré.

[0072] A cet effet les éprouvettes à tester sont placées dans une enceinte climatique correspondant à la norme DIN 50017, ce qui simule les conditions de corrosion d'une spire extérieure de bobine de tôle ou d'une tôle découpée en feuille pendant le stockage.

[0073] Le détail du cycle (un cycle = 24 heures) en humido-therme est décrit ci-dessous :

- 8 h à 40°C et 95-100% de RH (humidité relative)

- 16 h à 20°C et 75% de RH.

## EP 2 450 470 A1

**[0074]** Les éprouvettes sont suspendues individuellement verticalement.

**[0075]** Le résultat du test, figurant dans le tableau 3, s'obtient en relevant le nombre de cycles successifs avant qu'apparaissent les traces de corrosion sur l'éprouvette.

**[0076]** On peut alors tracer une courbe d'évolution du pourcentage de rouille blanche en fonction du nombre de cycles pour chacune des éprouvettes testées (cf figure 2).

**[0077]** Les différentes courbes sont repérées par les symboles suivants :

+ : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m<sup>2</sup>/face

\* : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,5 g/m<sup>2</sup>/face

▲ : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m<sup>2</sup>/face

◆ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m<sup>2</sup>/face

■ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,5 g/m<sup>2</sup>/face

● : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m<sup>2</sup>/face

Tableau 3

Nombre de cycles	% de rouille					
	Grammage d'huile de la tôle traitée selon l'invention			Grammage d'huile de la tôle non traitée		
	0,25 (g/m <sup>2</sup> )	0,5 (g/m <sup>2</sup> )	1,0 (g/m <sup>2</sup> )	0,25 (g/m <sup>2</sup> )	0,5 (g/m <sup>2</sup> )	1,0 (g/m <sup>2</sup> )
0,5	5 %	0 %	0 %	60 %	20 %	0 %
1,5			0 %	85 %		2 %
2,5		2 %	0 %			2 %
3,5	20 %	2 %	0 %			2 %
4,5	30 %		0 %		40 %	2 %
5,5	55 %		0 %		50 %	2 %
8,5		12 %	0 %		65 %	2 %

**[0078]** Il a été constaté qu'il était possible d'améliorer de façon très significative la protection temporaire contre la corrosion des tôles d'acier zinguées sur laquelle une solution de traitement conforme à l'invention a été appliquée avant l'application du film d'huile de lubrification, et cela même lorsque le grammage d'huile est inférieur à 1 g/m<sup>2</sup>.

### Revendications

1. Utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, en vue de réduire la formation de poudre ou de particules métalliques à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement lors de la mise en forme de ladite tôle.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la solution aqueuse de traitement contient en outre des ions zinc Zn<sup>2+</sup> à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l,
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la solution de traitement est appliquée à la surface de la tôle dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentration en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et en ions Zn<sup>2+</sup> ajustés pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la concentration en ions Zn<sup>2+</sup> et la concentration en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont comprises entre 0,07 et 0,55 mol/l.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le pH de la solution de traitement est compris entre 5 et 7.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la solution de traitement est appliquée dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentrations en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

## EP 2 450 470 A1

et en ions  $Zn^{2+}$  ajustées pour former une couche d'hydroxysulfate et de sulfate présentant une quantité en soufre comprise entre 3,7 et 27 mg/m<sup>2</sup>.

- 5
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle, après l'application de la solution de traitement sur la tôle, ladite tôle est séchée, après avoir été éventuellement rincée pour éliminer la partie soluble de la couche d'hydroxysulfate et de sulfate.
- 10
8. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la solution de traitement est appliquée sous polarisation anodique, et le pH de la solution de traitement est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13.
- 15
9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle la densité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de la surface de la tôle, est ajustée pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.
- 20
10. Utilisation selon l'une des revendications 8 ou 9, dans laquelle la concentration en ion  $SO_4^{2-}$  est supérieure à 0,07 mol/l.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle, dans laquelle la densité de charges électriques est ajustée pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est comprise entre 3,7 et 27 mg/m<sup>2</sup>.
- 25
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans laquelle la densité de courant de polarisation appliquée pendant le traitement est supérieure à 20 A/dm<sup>2</sup>.
- 30
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans laquelle, après l'application de la solution de traitement sur la tôle, ladite tôle est rincée.
14. Procédé de lubrification d'une tôle d'acier revêtue d'une couche constituée par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, et dans lequel :
- 35
- on revêt ladite tôle d'une couche supérieure à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc, ladite couche supérieure ayant été obtenue par l'utilisation d'une solution de traitement telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, puis
  - on applique un film d'huile de lubrification sur la couche supérieure avec un grammage inférieur à 1 g/m<sup>2</sup>.
- 40
15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le grammage du film d'huile est inférieur à 0,9 g/m<sup>2</sup>.
- 45
16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le grammage du film d'huile est compris entre 0,2 et 0,5 g/m<sup>2</sup>.
- 50
17. Utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates  $SO_4^{2-}$  à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, en vue d'améliorer la protection temporaire contre la corrosion de ladite tôle.
- 55

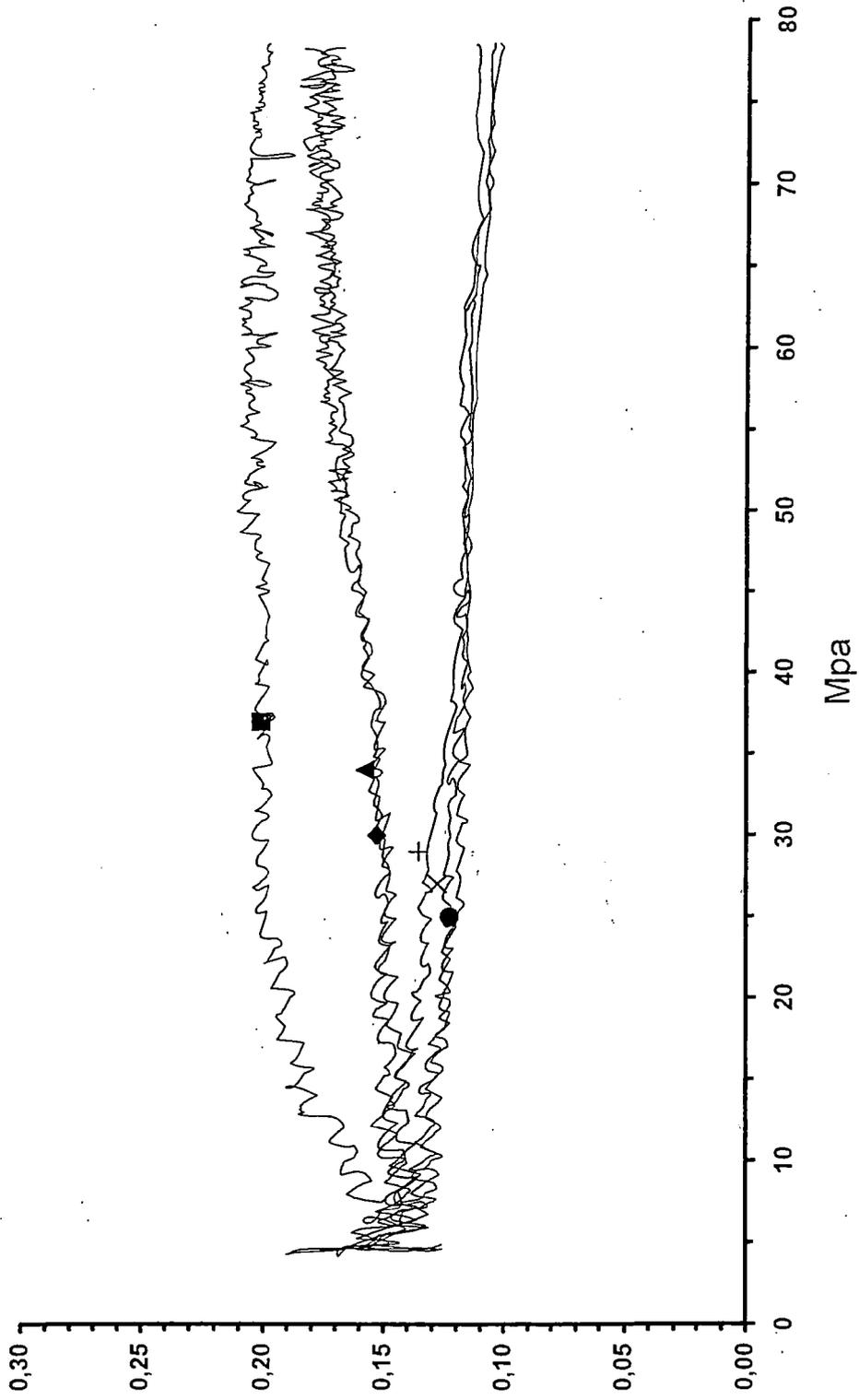


Figure 1

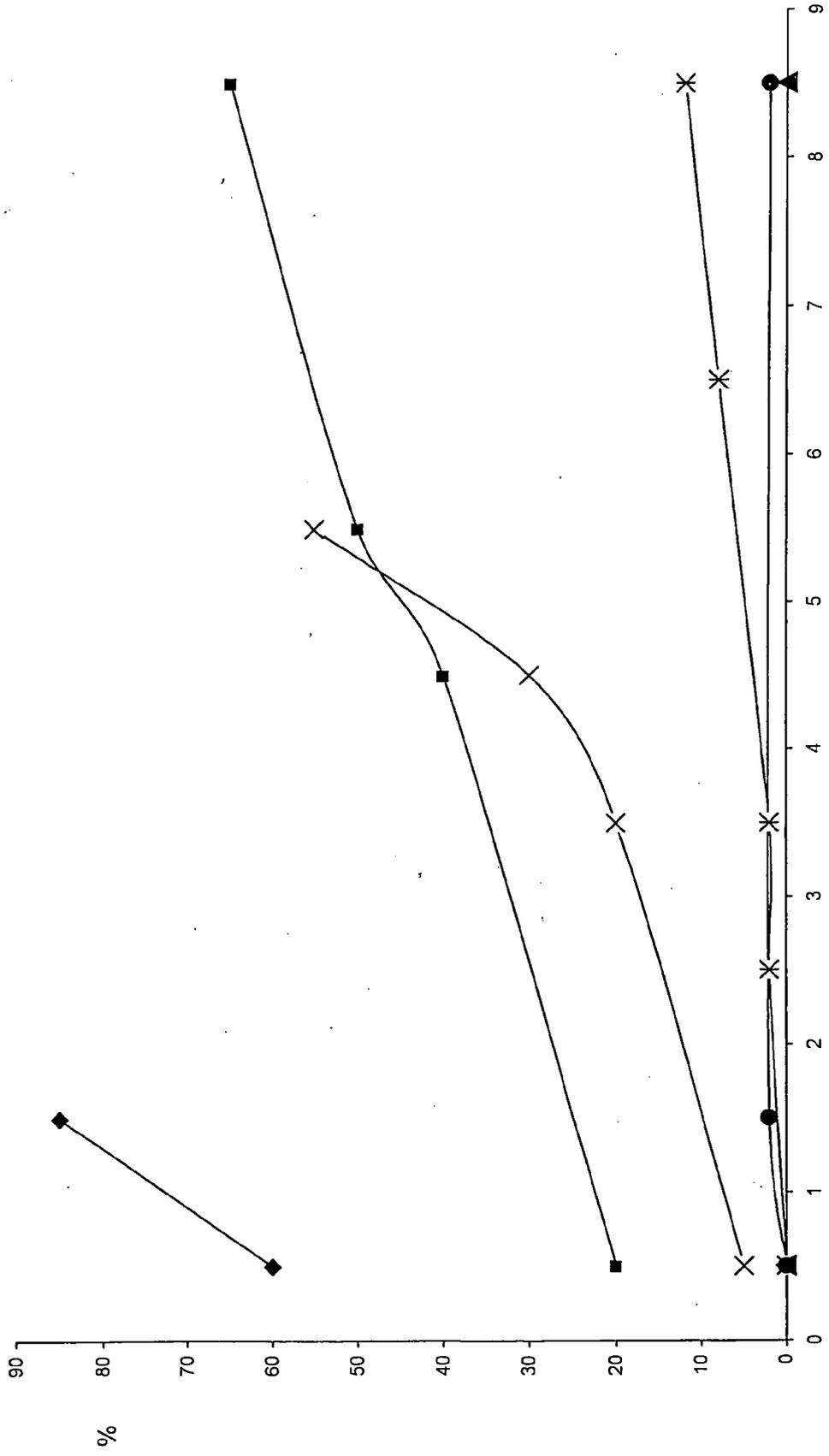


Figure 2



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

 Numéro de la demande  
 EP 12 00 0368

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	WO 00/15878 A (LORRAINE LAMINAGE ; PETITJEAN JACQUES (FR); BELLO ALAIN (FR); ROSSI AR) 23 mars 2000 (2000-03-23)	14-17	INV. C23C22/68 C25D11/34 C23C2/26 B21D22/20 C23C22/53 C25D9/06
A	* page 3, ligne 13 - page 10, ligne 27; revendications * * page 12, ligne 22 - ligne 27; exemples * -----	1-13	
E	WO 2005/021823 A1 (JFE STEEL CORP [JP]; TAIRA SHOICHIRO [JP]; SUGIMOTO YOSHIHARU [JP]; MI) 10 mars 2005 (2005-03-10) * exemple 2; tableau 3 * -----	1	
A	KUNDE N D ET AL: "Correlation of prephosphate treatment, surface friction and powdering of galvanized during forming", SAE SPEC PUBL; SAE SPECIAL PUBLICATIONS; DEVELOPMENTS IN SHEET METAL STAMPING FEB 1998 SAE, WARRENDALE, PA, USA, vol. 1322, février 1998 (1998-02), pages 17-22, XP002290602, * le document en entier * -----	1-13	
A	WO 02/097151 A (KAWASAKI STEEL CO ; FUJIMOTO KYOKO (JP); SATOH SUSUMU (JP); SHIMURA MA) 5 décembre 2002 (2002-12-05) * revendications; tableau 2 * & EP 1 391 530 A (JFE STEEL CORP) 25 février 2004 (2004-02-25) * revendications; tableau 2 * -----	1-17	
A	WO 01/51682 A (PETITJEAN JACQUES ; KLAM GENEVIEVE (FR); USINOR (FR)) 19 juillet 2001 (2001-07-19) * le document en entier * -----	1-17	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		27 mars 2012	Mauger, Jeremy
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	

 1  
 EPO FORM 1503 03/82 (P04C02)



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 12 00 0368

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	WO 00/15878 A (LORRAINE LAMINAGE ; PETITJEAN JACQUES (FR); BELLO ALAIN (FR); ROSSI AR) 23 mars 2000 (2000-03-23)	14-17	INV. C23C22/68 C25D11/34
A	* page 3, ligne 13 - page 10, ligne 27; revendications *	1-13	C23C2/26 B21D22/20 C23C22/53 C25D9/06
	* page 12, ligne 22 - ligne 27; exemples *		
E	WO 2005/021823 A1 (JFE STEEL CORP [JP]; TAIRA SHOICHIRO [JP]; SUGIMOTO YOSHIHARU [JP]; MI) 10 mars 2005 (2005-03-10)	1	
	* exemple 2; tableau 3 *		
A	KUNDE N D ET AL: "Correlation of prephosphate treatment, surface friction and powdering of galvaneal during forming", SAE SPEC PUBL; SAE SPECIAL PUBLICATIONS; DEVELOPMENTS IN SHEET METAL STAMPING FEB 1998 SAE, WARRENDALE, PA, USA, vol. 1322, février 1998 (1998-02), pages 17-22, XP002290602, * le document en entier *	1-13	
A	WO 02/097151 A (KAWASAKI STEEL CO ; FUJIMOTO KYOKO (JP); SATOH SUSUMU (JP); SHIMURA MA) 5 décembre 2002 (2002-12-05)	1-17	C23C C25D B21D
	* revendications; tableau 2 *		
	& EP 1 391 530 A (JFE STEEL CORP) 25 février 2004 (2004-02-25)		
	* revendications; tableau 2 *		
A	WO 01/51682 A (PETITJEAN JACQUES ; KLAM GENEVIEVE (FR); USINOR (FR)) 19 juillet 2001 (2001-07-19)	1-17	
	* le document en entier *		
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 27 mars 2012	Examineur Mauger, Jeremy
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

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

EP 12 00 0368

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.

27-03-2012

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0015878	A	23-03-2000	AT 236279 T	15-04-2003
			BR 9913743 A	05-06-2001
			CA 2343016 A1	23-03-2000
			DE 69906555 D1	08-05-2003
			DE 69906555 T2	04-03-2004
			EP 1115914 A1	18-07-2001
			ES 2196847 T3	16-12-2003
			FR 2783256 A1	17-03-2000
			PT 1115914 E	29-08-2003
			US 6528182 B1	04-03-2003
			WO 0015878 A1	23-03-2000
			-----	
WO 2005021823	A1	10-03-2005	CA 2535894 A1	10-03-2005
			CN 1846011 A	11-10-2006
			EP 1666624 A1	07-06-2006
			KR 20060033811 A	19-04-2006
			TW 1288188 B	11-10-2007
			WO 2005021823 A1	10-03-2005
-----				
WO 02097151	A	05-12-2002	CA 2411879 A1	04-12-2002
			CN 1443251 A	17-09-2003
			EP 1391530 A1	25-02-2004
			TW 1245080 B	11-12-2005
			WO 02097151 A1	05-12-2002
-----				
WO 0151682	A	19-07-2001	AT 312957 T	15-12-2005
			AU 3185501 A	24-07-2001
			BR 0107593 A	26-11-2002
			CA 2397660 A1	19-07-2001
			DE 60115843 T2	27-07-2006
			EP 1252367 A1	30-10-2002
			ES 2252190 T3	16-05-2006
			FR 2803855 A1	20-07-2001
			US 2003070731 A1	17-04-2003
			WO 0151682 A1	19-07-2001
			-----	

EPO FORM P0460

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