

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 87420030.6

61 Int. Cl.³: C 25 D 11/04
 C 25 D 11/08

22 Date de dépôt: 03.02.87

30 Priorité: 05.02.86 FR 8601926
 29.12.86 FR 8618477

43 Date de publication de la demande:
 12.08.87 Bulletin 87/33

84 Etats contractants désignés:
 AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: CEGEDUR SOCIETE DE
 TRANSFORMATION DE L'ALUMINIUM PECHINEY
 23, Rue Balzac
 F-75008 Paris(FR)

72 Inventeur: Laslaz, Gérard
 Lotissement le Champ Roux
 F-38380 Saint Laurent du Pont(FR)

72 Inventeur: Ladet, Michel
 36 avenue Louis Armand
 F-38170 Seyssins(FR)

74 Mandataire: Vanlaer, Marcel et al,
 PECHINEY 28, rue de Bonnel
 F-69433 Lyon Cédex 3(FR)

54 Procédé de traitement de surfaces en aluminium destinées à être revêtues d'un film fluorocarbonylé.

57 L'invention est relative à un procédé et à un dispositif de traitement de surfaces en aluminium destinées à être revêtues d'un film fluorocarbonylé.

Le procédé est caractérisé en ce que l'on forme anodiquement sur lesdites surfaces une couche d'oxyde d'une épaisseur comprise entre 5 et 10 µm en moins de deux minutes.

Le dispositif qui est destiné au traitement d'une des faces de produits conformés en aluminium ou en un de ses alliages comprend une anode constituée par le produit (16) dont la face à traiter est reliée au pôle positif d'une source de courant continu et placée en regard d'une cathode percée (14) qui est reliée au pôle négatif de la même source de courant et dont l'ouverture (13) est en relation avec une cheminée (12) verticale d'alimentation en électrolyte (11).

L'invention trouve son application notamment dans le traitement d'articles culinaires tels que, par exemple, les poêles et les casseroles afin d'obtenir un revêtement résistant à la rayure.

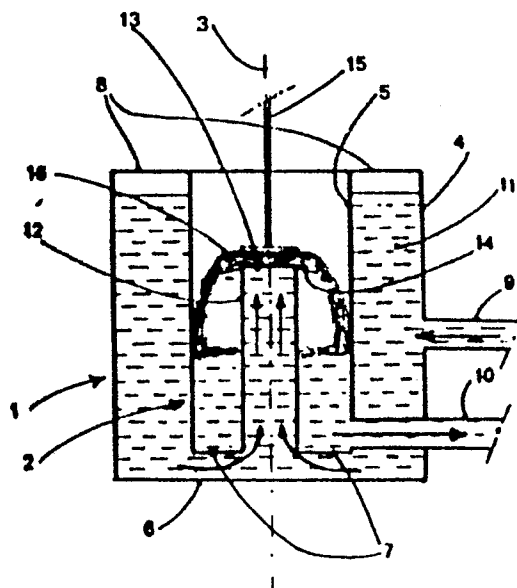


fig.2

PROCEDE ET DISPOSITIF DE TRAITEMENT DE SURFACES EN ALUMINIUM
DESTINEES A ETRE REVETUES D'UN FILM FLUOROCARBONE

La présente invention est relative à un procédé et à un dispositif de traitement de surfaces en aluminium, destinées à être revêtues d'un film fluorocarboné.

5 En raison de ses qualités de légèreté et de bon conducteur de la chaleur, l'aluminium est utilisé depuis longtemps pour la confection d'articles les plus divers destinés à être mis en contact avec les produits les plus variés, que ce soit à froid ou à chaud. Cependant, certains produits peuvent corroder l'aluminium, d'autres ont une tendance fâcheuse à
10 adhérer à la surface de l'article comme, par exemple, certains aliments lors de leur cuisson. C'est pour parer à ces inconvénients que, depuis quelques décennies, s'est développée l'utilisation d'aluminium revêtu de films anti-adhésifs et protecteurs notamment à base de résines fluorocarbonées dont la plus connue est le polytetrafluoréthylène.

15

Mais, la mise en oeuvre de ces matériaux composites s'est heurtée à deux difficultés principales qui sont d'une part le problème de l'accrochage du film au métal, d'autre part le fait que l'aluminium étant un métal relativement mou, le revêtement fluorocarboné a tendance
20 à se rayer facilement au contact d'outils ou de pièces dures, tels que couteaux et fourchettes dans le cas particulier d'articles culinaires, et par suite à se détériorer localement en perdant ainsi ses propriétés protectrices et anti-adhésives.

25 C'est pourquoi l'un des soucis de l'homme de l'art des articles en aluminium revêtu a été de mettre au point des procédés de traitement qui conduisent à un bon compromis entre la résistance à la rayure du revêtement et l'accrochage convenable du film.

30 Un tel traitement a été décrit par exemple dans le brevet français 1 530 422 où on forme initialement à la surface de l'aluminium une couche d'oxyde de 25 μ m d'épaisseur environ obtenue par anodisation

pendant 20 à 90 minutes dans une solution d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique maintenue entre $-3,9^{\circ}\text{C}$ et $+4^{\circ}\text{C}$ avec une densité de courant comprise entre 2,7 et 6,5 A/dm².

- 5 Toutefois, un tel traitement, s'il conduit à de bons résultats, est d'une durée incompatible avec les capacités de production et les prix de revient souhaités.

C'est pourquoi la demanderesse cherchant à améliorer à la fois les
10 caractéristiques d'accrochage et de résistance à la rayure des revêtements fluorocarbonés sur des surfaces en aluminium et les conditions économiques de leur obtention a mis au point un procédé caractérisé en ce que l'on forme anodiquement sur lesdites surfaces une couche d'oxyde d'une épaisseur comprise entre 5 et 10 μm en moins
15 de 2 minutes.

L'invention consiste donc à développer à la surface de l'aluminium une mince couche d'oxyde, mais qui, en raison des conditions
20 particulières d'obtention, présente des propriétés spéciales.

La demanderesse a, en effet, constaté qu'outre l'intérêt économique d'une durée courte de traitement, il était possible de conférer à la couche ainsi obtenue des propriétés de surface et de structure qui
25 permettaient simultanément de durcir notablement la surface de l'aluminium et d'augmenter ainsi la résistance à la rayure du revêtement tout en améliorant notablement la capacité d'accrochage de l'aluminium vis à vis de la résine fluorocarbonée.

Ce traitement électrochimique peut être appliqué sur de l'Al ayant
30 subi ou non une préparation préalable à l'aide de moyens mécaniques tels que le sablage ou le grenaillage ou encore de moyens chimiques ou électrochimiques tels que le décapage, l'etching, la gravure profonde, etc... suivant en ce domaine les prescriptions de l'art antérieur.

35 La réalisation des moyens de l'invention s'obtient en utilisant une solution d'acide sulfurique de concentration comprise entre 50 et 300 g/l dans laquelle plonge la surface d'aluminium à traiter laquelle est reliée à une source de courant dont les caractéristiques permettent

de faire passer une densité de courant anodique comprise entre 15 et 50 A/dm² sous une tension voisine de 20 à 50 volts. On préférera cependant, pour des problèmes économiques, l'emploi de courant continu bien que d'autres formes de courant (alternatif, pulsé...) puissent également convenir. On notera qu'une densité de courant aussi élevée ne pouvait être appliquée à l'aluminium dans les conditions anodiques habituelles de l'anodisation, car elle aurait conduit inévitablement au phénomène de "brûlure", c'est-à-dire une surchauffe locale de la surface traitée et à la dégradation des propriétés physiques du substrat ainsi que de la couche d'oxyde.

C'est pourquoi on opère dans des cellules d'anodisation spéciales où la solution d'acide se déplace à grande vitesse (plusieurs mètres à la seconde) par rapport à la surface de façon à favoriser les échanges à l'interface solide liquide et à permettre ainsi, par l'évacuation rapide des calories, de maintenir dans le bain et en surface du métal une température voisine de 25°C. Ce déplacement du liquide se fait de préférence de bas en haut de manière à ne pas freiner le dégagement des bulles d'hydrogène qui se forment durant l'anodisation. La vitesse de déplacement est supérieure à 1 m/sec.

On favorise encore davantage l'échange solide-liquide en injectant dans la solution par le bas du récipient un flux de gaz dispersé sous forme de bulles qui suit le déplacement du liquide et vient l'accélérer.

De tels déplacements peuvent être obtenus par exemple à l'aide du dispositif dont la figure 1 donne une coupe verticale axiale.

On y voit un récipient 1 de forme parallélépipédique dont la largeur est perpendiculaire au plan de la coupe mais, qui peut aussi bien avoir une forme cylindrique ou cubique suivant la géométrie de la pièce à traiter. Ce récipient d'anodisation est traversé en son fond et symétriquement par rapport à ses parois latérales par un tube 2 vertical en relation avec une source de gaz sous pression et qui débouche dans la solution 3 par l'intermédiaire d'un diffuseur 4 poreux ou percé de nombreux petits trous de manière à permettre une distribution régulière du gaz sous forme de bulles.

A l'intérieur du récipient et plongeant dans la solution est placée une tubulure verticale 5 munie à sa base d'une partie évasée 6, d'axe sensiblement voisin de l'axe du diffuseur et reliée au pôle négatif 7 d'une source de courant continu. La section de cette tubulure peut 5 être circulaire, carrée ou rectangulaire suivant la forme de la pièce à traiter 8, qui est placée à l'intérieur de cette tubulure et reliée au pôle positif 9 de ladite source de courant.

En fonctionnement, sous l'action du gaz, la solution d'anodisation 10 est entraînée à l'intérieur de la tubulure, par un effet de trompe et subit de ce fait un mouvement d'ascension suivant les flèches 10 qui favorise les échanges liquide-surface à traiter et par suite l'évacuation rapide des calories formées au cours de l'anodisation. Il est alors possible de mettre en oeuvre des tensions d'anodisation 15 relativement élevées sans risque de "brûlure". De plus, le mouvement du liquide dans la tubulure facilite l'élimination de l'hydrogène qui se forme au cours de l'anodisation et évite les phénomènes de polarisation.

20 Un tel dispositif peut être adapté au traitement de bande défilant en continu à l'intérieur de la tubulure 5 dans une direction verticale.

Mais le procédé, selon l'invention, est particulièrement intéressant dans son application à des articles culinaires tels que, par exemple, 25 des poêles, des casseroles ou des cocottes-minute qui sont des produits préalablement conformés dont seulement la face interne doit être revêtue d'un film fluorocarboné tandis que la face externe est généralement émaillée soit avant ou après l'opération de revêtement. On constate alors que le traitement de tels produits dans le dispositif décrit 30 ci-dessus entraîne des difficultés notamment du fait que le produit étant complètement immergé dans l'électrolyte, la surface émaillée ou destinée à l'être peut être plus ou moins attaquée par l'acide de l'électrolyte, ce qui oblige soit préalablement à la protéger de cette action, soit par la suite à remédier à ses effets.

C'est dans le but de limiter le traitement à une seule des faces de produits conformés que la demanderesse a mis au point le dispositif suivant qui fait également l'objet de la présente invention et qui est caractérisé en ce qu'il comprend une anode constituée par le produit
5 dont la face à traiter est reliée au pôle positif d'une source de courant continu et placé en regard d'une cathode percée qui est reliée au pôle négatif de la même source de courant et dont l'ouverture est en relation avec une cheminée verticale d'alimentation en électrolyte.

10 Ainsi, ce dispositif est formé d'une cellule d'anodisation spéciale dont l'agencement permet la projection d'un flux d'électrolyte uniquement sur la face à traiter et d'éviter ainsi l'immersion complète du produit dans un bain. L'évacuation rapide des calories est réalisée en imprimant à l'électrolyte circulant dans la cheminée une vitesse suffisante au moyen d'une pompe par exemple. Les liaisons électriques de ce dispositif
15 à la source de courant peuvent être effectuées par tout moyen connu de l'homme de l'art.

Ce dispositif est utilement complété par une cuve, réserve d'électrolyte, située soit en aval, soit en amont du moyen de propulsion et par une
20 autre cuve de récupération de l'électrolyte ayant assuré le traitement; les deux cuves pouvant être intégrées de manière à permettre une circulation d'électrolyte en circuit fermé sur lequel peuvent être branchés tous les systèmes de refroidissement, de purification ou de régénération dudit électrolyte.

25

Ces pièces à traiter peuvent être maintenues en place pendant le traitement par tout moyen de suspension convenable.

En raison de leur position en dehors du bain, elles peuvent être facilement introduites ou sorties du dispositif, ce qui permet
30 d'automatiser aisément ces opérations. Ces dispositifs se prêtent bien à une intégration dans une chaîne de fabrication qu'on les utilise seules ou groupées par séries.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la figure 2 qui représente
35 suivant une coupe verticale axiale un dispositif particulier. Il se compose d'une cuve externe 1 et d'une cuve interne 2 de même axe 3

vertical emboîtées l'une dans l'autre de manière à laisser entre leur paroi latérale respective 4 et 5 et leur fond 6 et 7 un espace libre fermé vers le haut par un couvercle 8. Les parois 4 et 5 sont munies respectivement de tuyauteries 9 et 10 d'alimentation et d'évacuation de l'électrolyte 11 placées l'une au-dessus de l'autre; le fond 7 est traversé en son centre par une cheminée 12 verticale qui débouche à l'intérieur de la cuve 2 suivant une ouverture 13 entourée d'un rebord 14 relié au pôle négatif d'une source de courant continu et au-dessus de laquelle est suspendu au moyen du support 5 le produit 6 dont la face à traiter est placée perpendiculairement à l'axe de la cheminée et reliée au pôle positif de la même source de courant.

En fonctionnement, l'électrolyte qui est amené par la tuyauterie 9 à la cuve 1 au moyen d'une pompe non représentée, est propulsé du bas vers le haut de la cheminée 12 et débouche de l'ouverture 13 sous forme d'un jet qui s'étale sur la face intérieure du produit conformé 16. Sous l'effet du courant électrique qui circule dans le jet entre ledit produit et le rebord 14, formant cathode percée, ladite face est anodisée. L'électrolyte qui retombe par gravité dans la cuve 2 est évacué par la tuyauterie 10 et recyclé par la tuyauterie 9 au moyen d'une pompe non représentée après avoir subi éventuellement un refroidissement et/ou une épuration et/ou une régénération.

Dans de telles conditions d'anodisation rapide et quel que soit le mode de préparation antérieur de la surface, dépendant ou non des connaissances de l'art antérieur, on constate que la couche d'oxyde obtenue est hétérogène à la fois dans son épaisseur et dans sa structure et que cette hétérogénéité est d'autant plus grande que la vitesse d'anodisation croît, ce qui favorise l'adhérence du film fluorocarboné au substrat d'aluminium. Cette propriété jointe à la dureté propre des couches d'alumine conduit à une résistance à la rupture nettement améliorée du film fluorocarboné.

Cette amélioration est telle qu'il est possible d'utiliser des films fluorocarbonés peu chargés et de réduire également l'épaisseur du film sans nuire aux qualités du revêtement.

La présente invention peut être illustrée à l'aide des essais qui ont été effectués sur deux échantillons d'Al du type 1200 suivant les normes de l'Aluminium Association d'épaisseur 100 μm et de surface 1 dm^2 dont l'un a seulement été sablé et l'autre sablé puis anodisé suivant 5 l'invention et qui ont été ensuite revêtus d'un film de polytétrafluoréthylène de manière classique.

L'anodisation a été menée dans un dispositif répondant aux caractéristiques suivantes :

10

- dimensions intérieures du récipient : 100 x 100 x 1800 mm
- hauteur de solution : 1700 mm
- hauteur de la tubulure : 1500 mm
- section de la tubulure : 100 x 100 mm

15 - vitesse d'ascension de la solution : 1,5 m/sec

- nature de la solution : H_2SO_4 200 g/l

Les conditions d'anodisation et les résultats de résistance à la rayure établis par mesure de la profondeur de la rayure provoquée par l'action 20 d'un couteau sous une charge de 1000 g figurent dans le tableau ci-dessous.

25	Echant.	Conditions d'anodisation					Profond. de la rayure en μm
		T°C	Tens.moy. en volts	Dens.moy. courant en A/dm^2	Durée en min	Epais. d'oxyde en μm	
	Sablé	—	—	non anodisé	—	—	70
30	Sablé+ anodisé	25°C	20	20	2	2	7

D'autres essais effectués avec des échantillons du même métal 35 préalablement gravés chimiquement ou électrolytiquement au lieu d'être sablés ont conduit aux mêmes résultats.

En cours d'anodisation, différents traitements spéciaux visant à rendre la couche d'oxyde encore plus hétérogène et donc plus apte à l'adhérence peuvent être appliqués tels que par exemple l'addition dans la solution d'une faible quantité d'ions Cl^- ou encore en faisant éclater la couche
5 d'oxyde en envoyant dans l'échantillon des impulsions de courant cathodique.

Il en résulte une gamme de procédés qui ont en commun la propriété de s'appliquer sur n'importe quelle préparation antérieure de la surface
10 d'aluminium en créant une couche superficielle dure et plus ou moins hétérogène en fonction des détails de la technique employée selon l'invention.

L'invention trouve son application notamment dans le traitement
15 d'articles culinaires tels que, par exemple, les poêles et les casseroles afin d'obtenir un revêtement résistant à la rayure.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surfaces en aluminium destinées à être revêtues d'un film fluorocarboné, caractérisé en ce que, dans le but d'obtenir un film bien accroché à l'aluminium et présentant une bonne résistance à la rayure, on forme anodiquement sur lesdites surfaces
5 une couche d'oxyde d'épaisseur comprise entre 5 et 10 μm en moins de 2 min.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on forme la couche dans une solution se déplaçant par rapport aux surfaces à
10 une vitesse supérieure à 1 m/sec.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait passer une densité de courant anodique comprise entre 15 et 50 A/dm².
- 15 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on anodise dans une solution d'acide sulfurique de concentration comprise entre 50 et 300 g/l.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la solution
20 d'acide sulfurique contient des ions chlorures.
6. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le courant de base d'anodisation est modifié par une injection d'impulsions cathodiques.
25
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anodisation est pratiquée au défilé sur une bande qui passe verticalement dans le milieu d'anodisation.
- 30 8. Dispositif de traitement par anodisation d'une des faces de produits conformés en aluminium ou un de ses alliages destinée à être revêtues d'un film fluorocarboné suivant le procédé objet de la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend une anode constituée par le produit (16) dont la face à traiter est reliée au pôle positif d'une source
35

de courant continu et placée en regard d'une cathode percée (14) qui est reliée au pôle négatif de la même source de courant et dont l'ouverture (3) est en relation avec une cheminée (2) verticale d'alimentation en électrolyte (11).

1/2

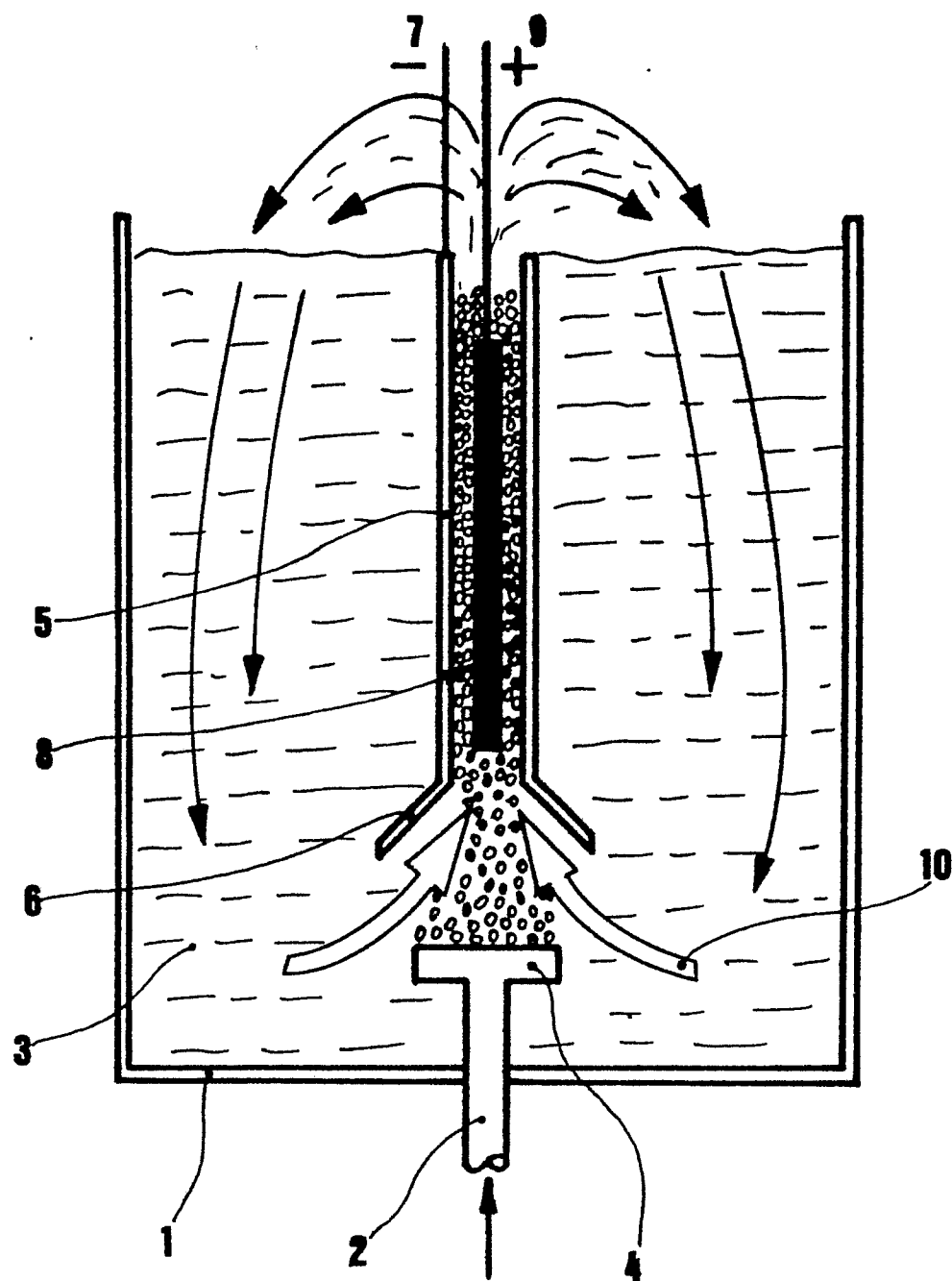


FIG. 1

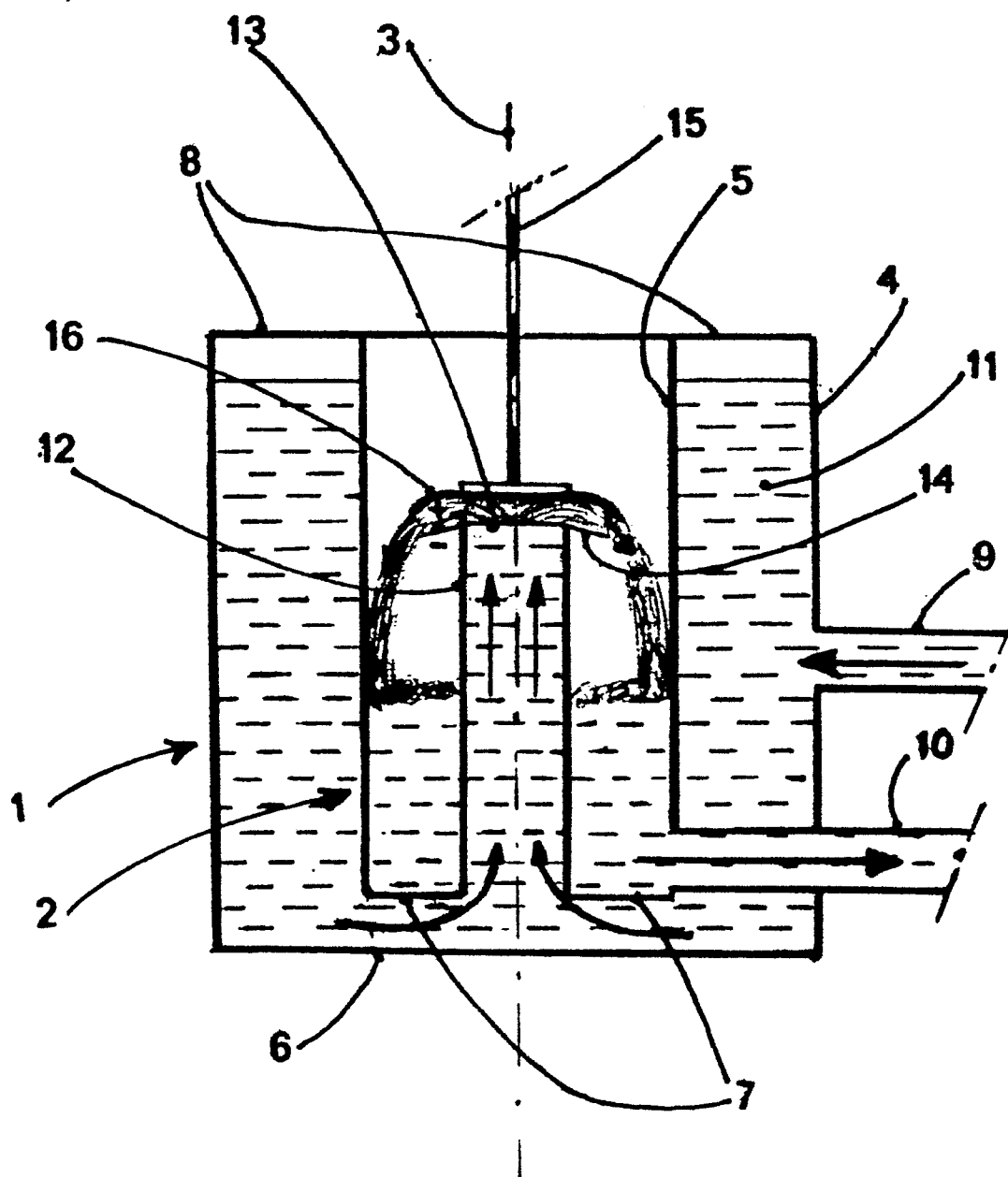


fig.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0232211

Numéro de la demande

EP 87 42 0030

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. 4)
Y	US-A-4 225 399 (TOMITA) * Colonne 5, lignes 13-20; revendications 1-3,7,8,9 *	1-4,7 8	C 25 D 11/04 C 25 D 11/08
Y	--- US-A-3 704 176 (OGA) * Revendications 1-9 *	1-4,7 8	
Y	--- US-A-3 799 848 (KOLIC) * Revendications 1-13 *	1-4,7 8	
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 26, 31 décembre 1973, page 407, résumé no. 152279s, Columbus, Ohio, US; & JP-A-73 12 304 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 19-04-1973	1-4,7 8	
Y	--- US-A-3 359 189 (COOKE) * Colonne 12, lignes 19-60; colonne 14, lignes 40-55; revendications 1-10 *	1-4,7 8	
	--- -/-		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30-03-1987	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
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	



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0232211

Numero de la demande

EP 87 42 0030

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	S. WERNICK et al.: "The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys", vol. 1, 1972, édition 4, pages 407, 417-419, R. Draper Ltd, Teddington, GB -----	5,6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30-03-1987	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
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	