

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 410 919 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90470044.0

(51) Int. Cl.⁵: **C25D 5/00, C25D 17/12,
C25D 7/06**

(22) Date de dépôt: 16.07.90

(30) Priorité: 25.07.89 FR 8910117

(43) Date de publication de la demande:
30.01.91 Bulletin 91/05

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

(71) Demandeur: **INSTITUT DE RECHERCHES DE
LA SIDERURGIE FRANCAISE (IRSID)**
Immeuble Elysées-la-Défense 19, Le Parvis
F-92800 Puteaux La Défence 4(FR)

(72) Inventeur: **Catonné, Jean-Claude**

3, Avenue Guibert
F-78170 La-Celle-Saint-Cloud(FR)

Inventeur: **Chausse, Anne-Marie**
135, rue du Ranelagh
F-75016 Paris(FR)

Inventeur: **Charbonnier, Jean-Claude**
7, Allée Montjoie
F-78240 Chambourcy(FR)

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger et al**
TECHMETAL PROMOTION Domaine de
l'IRSID Voie romaine BP 321
F-57213 Maizières-lès-Metz Cédex(FR)

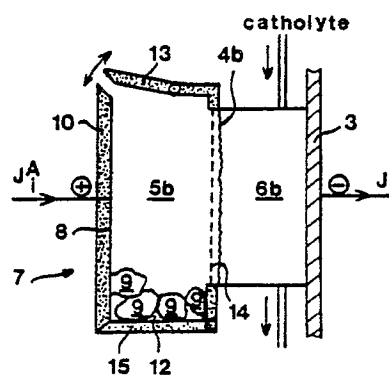
(54) **Procédé de revêtement électrolytique d'une surface métallique, et cellule d'électrolyse pour sa mise en oeuvre.**

(57) L'invention a pour objet une unité anodique (7) d'une cellule d'électrolyse pour le revêtement en continu d'une surface métallique, telle qu'une tôle en acier, dont la cathode (3) est constituée par le produit à revêtir, et comportant une membrane échangeuse de cations (4b) délimitant un compartiment anodique (5b) et un compartiment cathodique (6b). Cette unité anodique est constituée d'un boîtier comprenant au moins un panier anodique (8) assurant la connexion électrique de l'unité anodique. Des moyens sont prévus pour que ledit panier anodique reste en contact permanent avec au moins un bloc (9) du ou des métaux à déposer sur la cathode qui se dissolvent dans l'électrolyte, et des moyens sont prévus pour permettre l'introduction de ces blocs dans le panier anodique.

L'invention a également pour objet un procédé de revêtement électrolytique en continu d'un matériau métallique, ledit revêtement comportant un nombre n d'éléments, pouvant être mis en oeuvre au moyen de n cellules d'électrolyse comportant une membrane échangeuse de cations, et dont les unités anodiques peuvent être du type précédent.

L'invention permet d'obtenir un état stationnaire de composition à la fois de l'anolyte et du catholyte, tout en maintenant constante la distance entre les électrodes, afin d'assurer la constance de la composition du revêtement du produit. Elle permet en outre des changements rapides de la nature du revêtement à déposer.

EP 0 410 919 A1



PROCEDE DE REVETEMENT ELECTROLYTIQUE D'UNE SURFACE METALLIQUE, ET CELLULE D'ELECTROLYSE POUR SA MISE EN OEUVRE

L'invention concerne la galvanoplastie, notamment les revêtements électrolytiques de fer-zinc et nickel-zinc sur tôle d'acier.

La demande de Certificat d'Utilité français, publiée sous le n° 2 617 509 au nom de la Demanderesse décrit un procédé de revêtement électrolytique utilisant une membrane échangeuse de cations. Dans ce

5 procédé on choisit une composition d'électrolyte anodique (dit anolyte) différente de celle de l'électrolyte cathodique (dit catholyte) et on règle la densité de courant cathodique à une valeur constante permettant de maintenir constant le rendement faradique de chacune des réactions cathodiques, moyennant quoi la composition des électrolytes anodique et cathodique reste sensiblement constante, ainsi que celle du revêtement élaboré.

10 Toutefois, dans le cas où l'on dépose sur la cathode une pluralité d'éléments présents dans la solution, elle-même alimentée par une ou plusieurs anodes solubles, des phénomènes de déplacements chimiques peuvent introduire des déséquilibres dans les compositions des électrolytes. On ne peut alors maintenir sur une longue période, un état stationnaire de fonctionnement de l'installation. D'autre part, la consommation progressive des anodes solubles entraîne une modification des caractéristiques géométriques de la cellule,

15 qui influe sur son fonctionnement.

Le but de l'invention est d'obtenir un état stationnaire de composition à la fois de l'anolyte et du catholyte, tout en maintenant constantes les caractéristiques géométriques essentielles de la cellule, afin d'assurer la constance de la composition du revêtement du produit. Un autre but de l'invention est de permettre des changements rapides de la nature du revêtement à déposer.

20 Avec ces objectifs en vue, l'invention a pour objet une unité anodique d'une cellule d'électrolyse pour le revêtement en continu d'une surface métallique, telle qu'une tôle en acier, dont la cathode est constituée par la surface métallique à revêtir, cellule du type comportant une membrane échangeuse de cations délimitant un compartiment anodique et un compartiment cathodique, unité caractérisée en ce qu'elle forme le compartiment anodique de la cellule et est constituée d'un boîtier comprenant au moins un panier

25 anodique, en ce que ladite membrane constitue au moins en partie la face de l'unité anodique destinée à être placée en regard de la surface à revêtir, ledit panier anodique étant en un matériau électroconducteur insoluble, et assurant la connexion électrique de l'unité anodique, des moyens étant prévus pour que ledit panier anodique reste en contact permanent avec au moins un bloc du ou des métaux à déposer sur la cathode qui se dissolvent dans l'électrolyte, et des moyens étant également prévus pour permettre

30 l'introduction de ces blocs dans le panier anodique.

Préférentiellement, le panier anodique constitue la paroi intérieure dudit boîtier.

L'invention a également pour objet un procédé de revêtement électrolytique en continu d'un matériau métallique pouvant être mis en oeuvre en utilisant des cellules d'électrolyse dont les unités anodiques sont du type qui vient d'être décrit, ledit revêtement comportant un nombre n supérieur à 1 d'éléments M_i , avec

35 $i = 1$ à n , procédé caractérisé en ce que :

- on utilise n cellules d'électrolyse comportant chacune une membrane échangeuse de cations définissant un compartiment anodique et un compartiment cathodique, et permettant la dissolution dans le compartiment anodique d'un élément M_i , lesdites cellules étant montées électriquement en parallèle entre elles, leurs compartiments anodiques étant alimentés séparément en anolyte, leurs compartiments cathodiques

40 étant alimentés en série par le catholyte, leur cathode commune étant constituée par le produit à revêtir,

- et, dans le but de maintenir constantes les compositions du catholyte, de l'anolyte, et du revêtement déposé sur la surface, on choisit les compositions de l'anolyte et de catholyte et les densités de courant J^A dans chaque branche du circuit de telle manière que :

45

$$\frac{J_i^A}{\sum_{i=1}^n J_i^A} = r_{Mi}^c = R_{Mi}$$

50 r_{Mi}^c étant le rendement faradique de dépôt sur la cathode de l'élément M_i , et R_{Mi} étant le rendement de migration de l'élément M_i à travers la membrane échangeuse de cations.

Comme on l'aura compris, les cellules selon l'invention comportent d'une part une anode soluble assurant la régénération de l'électrolyte selon un dispositif connu sous le nom de "panier anodique", ou

"panode", et d'autre part une membrane échangeuse de cations, qui participe au maintien de la constance de la composition du dépôt.

Sur une installation de galvanoplastie telle que décrite dans la Demande de Certificat d'Utilité déjà mentionnée, dans le cas où l'on utilise un électrolyte à base d'ions SO_4^{--} et une anode soluble en zinc ou en fer, se posent des problèmes de déplacements chimiques : le rapport

$$\frac{Zn^{++}}{Fe^{++}}$$

dans l'électrolyte est déséquilibré et le pH de fonctionnement est altéré. Ce problème peut être résolu en associant deux cellules, l'une avec des électrodes en zinc, l'autre avec des électrodes en fer. Ces deux cellules sont montées "en parallèle" dans le circuit électrique. Les compartiments anodiques respectifs des deux cellules ne communiquent pas. En revanche, les deux cellules ont leurs compartiments cathodiques communicants.

L'invention sera mieux comprise au vu de la description qui suit, faisant référence aux figures annexées :

- la figure 1 schématise le principe d'une installation de galvanoplastie selon l'invention ;
- la figure 2 schématise une cellule d'électrolyse du type préférentiellement utilisé dans l'installation précédente.

La figure 1 représente le schéma de principe d'une installation de revêtement d'objets métalliques, tels que des tôles, par galvanoplastie, du type comprenant deux cellules associées et permettant le dépôt sur l'objet à revêtir d'une couche mixte de fer et de zinc dans des proportions constantes.

Les cellules 1 et 1' sont placées dans deux chambres montées en parallèle dans le circuit électrique de l'installation de galvanoplastie. La densité de courant totale dans le circuit est notée J. La cellule 1 comprend une anode en fer 2, et est alimentée par un courant de densité J_{Fe}^A . La cellule 1' comprend une anode en zinc 2' et est alimentée par un courant de densité J_{Zn}^A . Ces deux anodes sont reliées à une borne commune 11, et $J = J_{Fe}^A + J_{Zn}^A$. La cathode de ces deux cellules est commune et constituée par la pièce à revêtir telle que, par exemple, une tôle d'acier 3 en défilement. Chacune de ces cellules est pourvue d'une membrane échangeuse de cations 4a, 4'a, qui partage la cellule en deux compartiments, respectivement anodique 5a, 5'a, et cathodique 6a, 6'a. Ces cellules ne sont pas nécessairement identiques les unes aux autres. Ces Membranes Echangeuses de Cations (MEC) sont de même type (par exemple la membrane commercialisée sous la dénomination NAFION par DUPONT DE NEMOURS) et se caractérisent par les rendements de migration du fer et du zinc R_{Fe} et R_{Zn} du compartiment anodique 5a, 5'a vers le compartiment cathodique 6a, 6'a de chaque cellule. Les compartiments anodiques 5a, 5'a sont indépendants l'un de l'autre, alors que les compartiments cathodiques 6a, 6'a communiquent : les catholytes des deux compartiments ont donc la même composition. Les compositions des anolytes et du catholyte sont, dans le cas général, différentes. Conformément aux indications données dans la Demande de Certificat d'Utilité citée, ces compositions sont choisies de telle manière que la composition du catholyte demeure constante. La condition, pour ce faire, est que les rendements faradiques de dépôt sur la cathode du fer noté r_{Fe}^C , et du zinc noté, r_{Zn}^C (avec $r_{Fe}^C + r_{Zn}^C = 1$) soient respectivement égaux aux rendements de migration R_{Fe} et R_{Zn} du fer et zinc à travers les MEC 4a et 4'a respectivement.

Pour que le système travaille dans un état complètement stationnaire, c'est à dire pour que la composition de l'anolyte demeure également constante, il faut et il suffit que les rendements anodiques de départ du fer et de zinc des anodes soient respectivement égaux aux rendements de migration R_{Fe} et R_{Zn} . Cette condition peut être réalisée en jouant sur les densités de courant d'alimentation des deux anodes J_{Fe}^A et J_{Zn}^A de manière que :

$$\frac{J_{Fe}^A}{J} = r_{Fe}^C = R_{Fe}$$

et

$$\frac{J_{Zn}^A}{J} = r_{Zn}^C = R_{Zn}$$

Cette condition d'équilibre permet d'assurer pour des conditions opératoires données, la constance des compositions des anolytes et du catholyte qui est nécessaire à l'obtention d'une composition stable du dépôt de fer et de zinc sur le produit à revêtir.

Une autre condition nécessaire à la stabilité de la composition du dépôt sur la cathode est le maintien à une valeur constante de la distance entre la cathode et la source de cations. Dans le cas des cellules d'électrolyse classiques à anode soluble dépourvues de MEC, la distance anode-cathode doit être maintenue constante par des moyens mécaniques au fur et à mesure de la consommation de l'anode. Dans le cas d'une cellule à anode soluble équipée d'une MEC, c'est la distance entre la membrane et la cathode qui gouverne le fonctionnement de la cellule, et il est aisé de la maintenir constante par construction.

L'exemple décrit peut être étendu au cas où on désire déposer sur le produit en cathode un revêtement comportant un nombre n d'éléments M . Il faut alors utiliser un nombre de cellules n placées en parallèle électrique, dont les compartiments anodiques sont, dans le cas général indépendants et dont les compartiments communiquent entre eux. Elles sont placées les unes à la suite des autres sur le trajet du produit en défilement à revêtir, et chaque cellule i comporte une anode en un élément M_i . De manière générale, les densités de courant J_i^A dans chaque branche du circuit doivent obéir à la relation

$$\text{avec } J = \sum_{i=1}^n J_i^A \quad \frac{J_i^A}{J} = r_{M_i}^C = R_{M_i}$$

D'autre part, dans une telle installation, il est intéressant de disposer de cellules autorisant un changement rapide de la nature du ou des métaux passant en solution dans le compartiment anodique.

Cette condition peut être remplie en utilisant comme compartiment anodique un "panier anodique" ou "panode", tel que représenté sur la figure 2. Ce panier anodique 7 est constitué par un récipient 8 en matériau conducteur insoluble, tel que du titane, du platine, du zirconium, etc. Ce récipient contient un anolyte alimenté et en courant électrique sous une densité de courant J^A , et forme compartiment anodique 5 similaire à celui d'une des cellules décrites précédemment. Il est séparé du compartiment cathodique 6_b par une membrane échangeuse de cations 4_b. Le renouvellement d'un élément de déposition M_i , qui migre à travers la membrane de façon irréversible, est assuré par la dissolution d'au moins un bloc consommable 9 de cet élément, jouant le rôle d'une anode soluble, déposé dans le panier anodique et dont le contact avec la paroi du récipient 8 est assuré simplement par gravité. Dans la partie inférieure du panier, est aménagé un fond surbaissé recevant les blocs consommables 9, qui permet de mieux assurer le contact entre le panier et les blocs consommables tout en isolant ces derniers de la membrane. Avantagusement, le récipient est revêtu d'une enveloppe isolante de l'électricité 10. La partie supérieure du panier est munie d'une rehausse ouvrable 13, permettant l'introduction, continue ou discontinue, des blocs consommables 9. Devant la membrane 4_b est disposée une grille 14 en un matériau rigide, qui permet de protéger la membrane lors de l'introduction des blocs consommables 9. Un fond basculant 15 permet, après vidange de l'anolyte, d'enlever les blocs 9 non encore dissous en fin de traitement. Quant au compartiment cathodique 6, il est constitué comme dans le cas général, la pièce en défilement à revêtir 3 étant placée en cathode.

De cette façon, il est possible de modifier la nature des métaux à déposer simplement en changeant la nature des blocs consommables 9, sans rien modifier à la structure de l'électrode. Les manipulations lourdes nécessaires lorsque l'anode soluble est intégrée à la structure de l'électrode sont ainsi évitées. De même l'utilisation en alternance d'un électrolyte au SO_4^{--} et d'un électrolyte au Cl^- , dans lequel il n'y a pas de déplacements chimiques entre fer et zinc, est possible sans nécessiter de modifications de l'installation autres que le changement d'électrolyte.

Un même panier anodique peut contenir des blocs consommables de natures différentes. Si des déplacements chimiques sont à éviter, on peut, comme on l'a vu précédemment, utiliser plusieurs cellules placées en parallèle électrique, dont les paniers anodiques contiennent chacun un élément différent.

L'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits et représentés. En particulier dans une cellule, l'élément en un matériau conducteur et insoluble qui est en contact avec le ou les blocs à dissoudre peut être simplement immergé dans le compartiment anodique sans en constituer la paroi intérieure, et être formé par une simple cloison ou un réceptacle.

L'invention s'applique au revêtement électrolytique en continu d'un produit métallique tel qu'une tôle d'acier par une pluralité d'éléments, par exemple par un alliage fer-zinc ou nickel-zinc.

Revendications

1) Unité anodique (7) d'une cellule d'électrolyse pour le revêtement en continu d'une surface métallique, telle qu'une tôle en acier, dont la cathode (3) est constituée par la surface métallique à revêtir, cellule du type comportant une membrane échangeuse de cation (4b) délimitant un compartiment anodique (5b) et un
 5 compartiment cathodique (6b), unité caractérisée en ce qu'elle forme le compartiment anodique (5b) de la cellule et est constituée d'un boîtier comprenant au moins un panier anodique (8), en ce que ladite membrane (4b) constitue au moins en partie la face de l'unité anodique destinée à être placée en regard de la surface à revêtir (3), ledit panier anodique étant en un matériau électroconducteur insoluble, et assurant la connexion électrique de l'unité anodique, des moyens étant prévus pour que ledit panier anodique reste
 10 en contact permanent avec au moins un bloc (9) du ou des métaux à déposer sur la cathode qui se dissolvent dans l'électrolyte, et des moyens étant également prévus pour permettre l'introduction de ces blocs dans le panier anodique.

2) Unité anodique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le panier anodique (8) constitue la paroi intérieure dudit boîtier.

15 3) Unité anodique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément électroconducteur assurant la connexion électrique de l'unité anodique constitue une cloison logée à l'intérieur dudit boîtier.

4) Unité anodique selon la revendication 1 caractérisée en ce que les moyens pour assurer un contact permanent de l'élément électroconducteur (8) réalisant la connexion électrique de l'unité anodique sont constitués par un fond surbaissé (12) dudit boîtier.

20 5) Unité anodique selon la revendication 1 caractérisée en ce que les moyens pour permettre l'introduction des blocs (9) du métal à déposer sur la cathode sont formés par une rehausse ouvrable (13) à la partie supérieure dudit boîtier.

6) Procédé de revêtement électrolytique en continu d'un matériau métallique, ledit revêtement comportant un nombre n supérieur à 1 d'éléments M_i , avec $i = 1$ à n, caractérisé en ce que :

25 - on utilise n cellules d'électrolyse comportant chacune une membrane échangeuse de cations définissant un compartiment anodique et un compartiment cathodique, et permettant la dissolution dans le compartiment anodique d'un des éléments M_i , le compartiment anodique étant inclus dans une unité anodique selon la revendication 1, lesdites cellules étant montées en parallèle électrique, leurs compartiments anodiques étant alimentés séparément en anolyte, leurs compartiments cathodiques étant alimentés en série par le
 30 catholyte, leur cathode commune étant constituée par le produit à revêtir, et, dans le but de maintenir constantes les compositions du catholyte, de l'anolyte et du revêtement déposé sur la surface, on choisit les compositions de l'anolyte et du catholyte et les densités de courant J_i^A dans chaque branche du circuit de telle manière que:

35

$$\frac{J_i^A}{\sum_{i=1}^n J_i^A} = r_{M_i}^c = R_{M_i}, \quad r_{M_i}^c$$

40

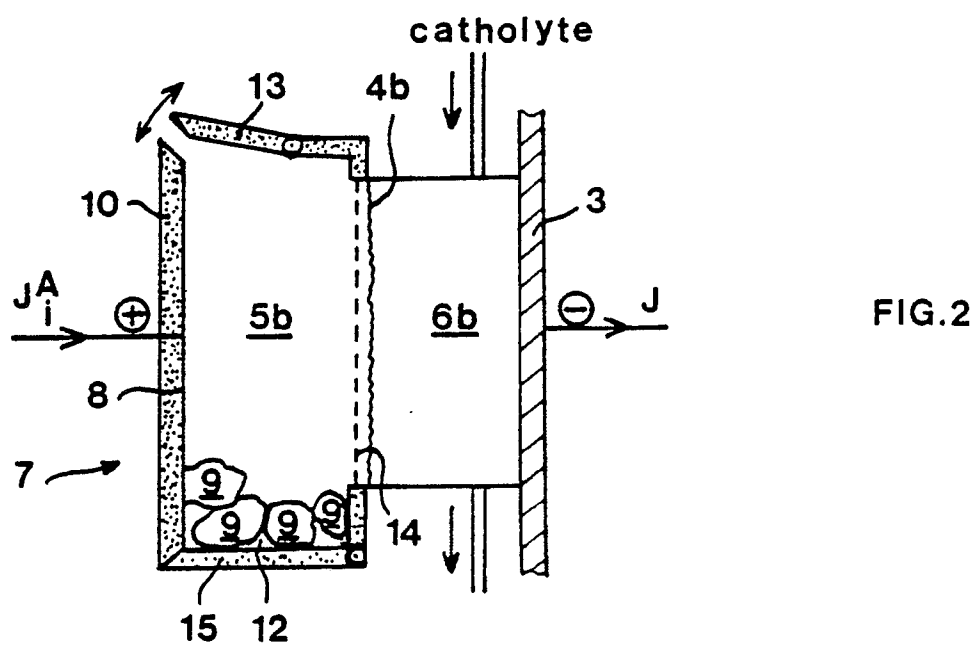
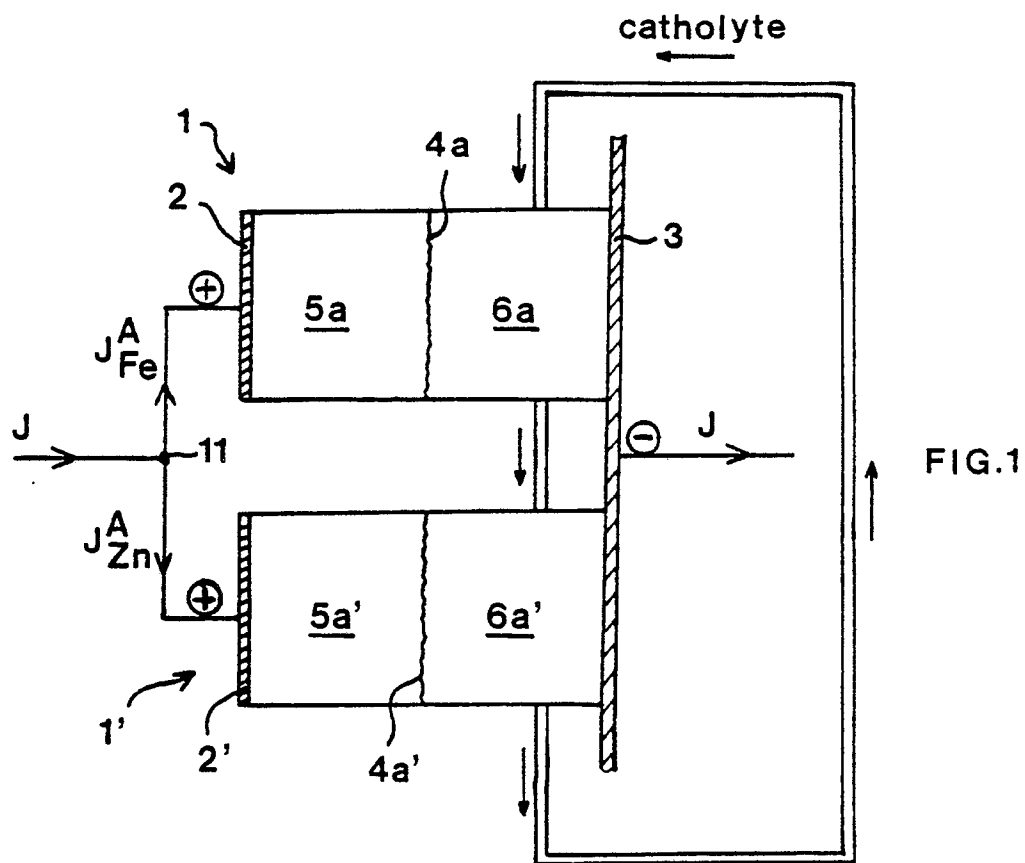
étant le rendement faradique de dépôt sur la cathode de l'élément M_i et R_{M_i} étant le rendement de migration de l'élément M_i à travers la membrane échangeuse de cations.

7) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise deux cellules d'électrolyse l'une (1)
 45 permettant la dissolution de fer ou de nickel, et l'autre (1') permettant la dissolution de zinc, dans le but de revêtir le produit d'un alliage fer-zinc ou nickel zinc.

8) Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que les unités anodiques des cellules d'électrolyse sont du type selon la revendication 1 ou 2.

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 47 0044

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.5)		
A,D	FR-A-2 617 509 (IRSID) - - -		C 25 D 5/00 C 25 D 17/12 C 25 D 7 06		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 12, no. 56 (C-477)[2903], 19 février 1988; & JP-A-62 199 800 (KAWASAKI STEEL CORP.) 02-09-1987 - - - - -				
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)		
			C 25 D		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 24 octobre 90	Examineur NGUYEN THE NGHIEP		
<table border="0"><tr><td>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</td><td>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</td></tr></table>				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
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				