



⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92402525.7**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C25D 7/06, C25D 3/22**

㉔ Date de dépôt : **15.09.92**

③① Priorité : **16.10.91 FR 9112770**

④③ Date de publication de la demande :  
**21.04.93 Bulletin 93/16**

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

⑦① Demandeur : **SOLLAC**  
**Immeuble Elysées La Défense, 29 Le Parvis**  
**F-92800 Puteaux (FR)**

⑦② Inventeur : **Marolleau, Isabelle**  
**34, rue de Chenevières**  
**F-57110 Basse-Ham (FR)**  
Inventeur : **Girardier, Jean-Denis**  
**11, Place de Chambre**  
**F-57000 Metz (FR)**

⑦④ Mandataire : **Polus, Camille et al**  
**c/o Cabinet Lavoix 2, Place d'Estienne d'Orves**  
**F-75441 Paris Cedex 09 (FR)**

⑤④ **Procédé perfectionné de galvanoplastie d'une bande métallique.**

⑤⑦ Selon ce procédé, la bande défile dans un bain d'au moins une cellule électrolytique et on dépose successivement deux couches de métal à sa surface en réglant le courant d'alimentation de la cellule électrolytique de façon que la valeur moyenne de la densité de courant à la surface de la bande soit inférieure à une valeur appelée courant limite de diffusion des ions du métal à déposer. De plus, au cours de la formation de la première couche de métal, le courant est réglé de façon à éviter l'apparition de surintensités locales à la surface de la bande, ces surintensités pouvant dépasser le courant limite de diffusion.

Application à un procédé d'électrozingage.

La présente invention concerne un procédé perfectionné de galvanoplastie d'une bande métallique. Elle s'applique en particulier à la formation d'un revêtement ou dépôt de zinc sur une bande.

Il est connu de former un revêtement de zinc sur une bande en faisant défiler celle-ci dans un bain d'au moins une cellule électrolytique, dont la bande constitue la cathode. Cette cellule est alimentée par un courant réglable. Les conditions de formation du dépôt de zinc dépendent en particulier de la densité de courant à la surface de la bande. Il existe une valeur limite de la densité de courant, appelée "courant limite de diffusion des ions du zinc", pour laquelle le dépôt cristallise sous une forme dendritique dont l'aspect macroscopique est appelé, par l'homme de métier, "dépôt brûlé". A de telles valeurs de densité de courant il se produit, en outre, un dégagement d'hydrogène, dont une partie peut être adsorbée par la bande. Ce dégagement d'hydrogène peut entraîner une formation d'hydroxyde de zinc,  $Zn(OH)_2$ , par modification locale du pH, qui se fixe entre la bande et le dépôt de zinc. Les opérations réalisées ultérieurement sur la bande telles que la peinture peuvent alors conduire à une dégradation de la bande.

Habituellement, on règle le courant d'alimentation de la cellule électrolytique de façon à obtenir, à la surface de la bande, une densité de courant inférieure à la valeur limite précitée. Préalablement à l'opération de galvanoplastie, on réalise des opérations de préparation de la bande, comportant notamment une opération de dégraissage. Cependant, malgré ces opérations de préparation, il subsiste parfois à la surface de la bande des impuretés provoquant la déviation des lignes de courant et l'apparition de zones de surintensité, autour de ces impuretés. Dans ces zones, la densité de courant peut atteindre, voire dépasser, le courant limite de diffusion en provoquant le phénomène évoqué ci-dessus d'adsorption d'hydrogène et de fixation d'hydroxyde de zinc à la surface de la bande.

Dans ce cas, outre la baisse de qualité de l'adhérence du revêtement de zinc, on observe une décohésion microscopique du revêtement lorsque la bande subit ultérieurement un traitement d'étuvage destiné, par exemple, à polymériser une couche de peinture recouvrant la bande revêtue. L'hydrogène, qui a été adsorbé à la surface de la bande pendant l'opération de galvanoplastie, se dégage pendant l'étuvage en formant des cratères et des pustules à la surface du revêtement de la bande.

L'invention a notamment pour but de former un dépôt électrolytique de métal à la surface d'un produit plat ou bande dont l'adhérence et la cohésion soient de bonne qualité et ne se dégradent pas, par exemple, au cours d'un traitement d'étuvage.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de galvanoplastie d'une bande métallique, du type dans lequel on fait défiler la bande dans un bain d'au moins

une cellule électrolytique contenant une solution d'ions d'un métal à déposer sur la bande et comprenant des rouleaux conducteurs électriques, formant cathode, en contact avec ladite bande et au moins une anode placée à proximité de chaque rouleau, chaque couple rouleau conducteur-anode étant alimenté par un courant électrique  $I$  réglable dont la densité  $J$  à la surface de la tôle peut atteindre ou dépasser une valeur appelée courant limite de diffusion  $J_l$  des ions, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt en deux phases, en réglant le courant  $I$  d'une première et d'une seconde séries de couples rouleau conducteur-anode de façon que, d'une part, au cours des deux phases, la valeur moyenne  $J_m$  de la densité de courant à la surface de la bande soit inférieure au courant limite de diffusion  $J_l$  et, que d'autre part, au cours de la première phase, la valeur locale de la densité de courant  $J$ , en tout point de la surface de la bande, soit inférieure au courant limite de diffusion  $J_l$ .

Suivant d'autres caractéristiques de l'invention:

- on effectue la deuxième phase de dépôt de métal en réglant le courant  $I$  de la seconde série de couples rouleau conducteur-anode de façon à obtenir une valeur moyenne  $J_m$  de la densité de courant supérieure à la valeur moyenne de la densité de courant utilisée pour former le premier dépôt ;
- lors de la première phase de dépôt de métal, on règle le courant  $I$  de la première série de couples rouleau conducteur-anode de façon que la valeur moyenne  $J_m$  de la densité de courant à la surface de la bande vérifie la relation suivante :

$$10\% J_l \leq J_m \leq 40\% J_l ;$$

- la couche de métal déposée lors de la première phase de dépôt a une épaisseur comprise entre 4 et 6  $\mu m$ , de préférence 5  $\mu m$  ;
- lors de la seconde phase de dépôt de métal, on règle le courant  $I$  de la seconde série de couples rouleau conducteur-anode de façon que la valeur moyenne  $J_m$  de la densité de courant à la surface de la bande vérifie la relation suivante :

$$50\% J_l \leq J_m \leq 90\% J_l ;$$

- la vitesse de défilement  $V$  de la bande est sensiblement la même au cours des deux phases de dépôt de métal ;
- le métal déposé sur la bande est du zinc.

Suivant un premier mode de réalisation du procédé la première phase de dépôt de métal correspond au passage de la bande dans un premier couple rouleau conducteur-anode d'une première cellule électrolytique.

Suivant un second mode de réalisation du procédé la première phase de dépôt de métal correspond au passage de la bande dans les deux premiers couples rouleau conducteur-anode d'une première cellule électrolytique.

Un exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention est décrit plus en détail ci-dessous.

Dans cet exemple, le procédé de galvanoplastie selon l'invention est appliqué à la formation d'un revêtement de zinc, d'une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  environ, sur une bande métallique. Cette application particulière du procédé est appelée, de façon courante, électrozingage. Le revêtement de zinc est formé en deux étapes. Au cours de la première étape on dépose une couche de zinc de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et au cours de la seconde étape on dépose une couche de zinc de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

La bande défile à une vitesse  $V$  comprise entre 40 et 180 m/mn dans un bain d'au moins une cellule électrolytique, contenant des ions de zinc à déposer sur la bande.

De manière classique, la cellule électrolytique comprend des rouleaux conducteurs électriques, formant cathode, en contact avec la bande métallique, et au moins une anode placée à proximité de chaque rouleau. Chaque couple rouleau conducteur-anode est alimenté par un courant électrique d'intensité  $I$  appropriée.

Le métal de revêtement contenu dans le bain est transporté dans l'électrolyte par le courant d'électrolyse entre les anodes et la bande portée à un potentiel cathodique par les rouleaux conducteurs électriques.

Le courant d'électrolyse a une densité  $J$ , à la surface de la bande, qui peut atteindre, voire dépasser, le courant limite  $J_l$  de diffusion des ions du zinc à déposer. Cette valeur limite  $J_l$  dépend des caractéristiques du bain et de la vitesse de défilement  $V$  de la bande, ou plus précisément du renouvellement d'électrolyte dans l'espace compris entre la cathode et l'anode, ainsi que de la température du bain. Dans les conditions de l'exemple,  $J_l = 150 \text{ A/dm}^2$ .

Pour toutes les étapes du procédé, on règle le courant d'alimentation de la cellule électrolytique de façon que la valeur moyenne  $J_m$  de la densité de courant à la surface de la bande soit inférieure au courant limite  $J_l$ .

Au cours de la première étape du procédé, on règle le courant d'une première série de couples rouleau conducteur-anode de manière que la densité de courant  $J$  à la surface de la bande soit en tout point de celle-ci, inférieure au courant limite  $J_l$ , afin d'éviter l'apparition, à la surface de la bande, de surintensités d'une valeur supérieure au courant limite  $J_l$ . Cette condition, ainsi que la précédente, sont notamment remplies lorsque la valeur moyenne  $J_m$  de la densité de courant vérifie la relation:

$$10\% J_l \leq J_m \leq 40\% J_l.$$

Dans l'exemple décrit, on règle le courant de façon que  $J_m = 15 \text{ A/dm}^2 = 10\% J_l$  et on effectue un premier dépôt de zinc d'une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$ . Dans ces conditions, même s'il subsiste des impuretés à la surface de la bande, la densité de courant  $J$  ne dépasse pas la valeur limite de diffusion  $J_l$ . Par conséquent, il

n'y a pas d'adsorption d'hydrogène ni de fixation d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  à la surface de la bande.

On peut effectuer la première étape de dépôt de zinc, en faisant passer par exemple la bande dans un premier couple rouleau conducteur-anode alimenté par un courant réglé suivant les conditions que l'on vient de décrire ou bien en faisant passer la bande dans les deux premiers couples rouleau conducteur-anode alimentés par un courant réglé suivant ces mêmes conditions.

Au cours de la seconde étape du procédé, on effectue un second dépôt de zinc sur le premier pour compléter le revêtement de zinc jusqu'à l'épaisseur souhaitée de 20  $\mu\text{m}$ . Ce second dépôt est formé en réglant le courant d'une seconde série de couples rouleau conducteur-anode, de façon que sa densité moyenne  $J_m$  à la surface de la bande soit plus élevée qu'à la première étape et inférieure au courant limite  $J_l$ . Ces conditions sont notamment remplies lorsque la valeur moyenne  $J_m$  de la densité de courant vérifie la relation:

$$50\% J_l \leq J_m \leq 90\% J_l.$$

Dans l'exemple décrit, on règle ce courant de façon que  $J_m = 110 \text{ A/dm}^2 = 73\% J_l$ .

L'absence de formation d'hydrogène et d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  au cours du procédé de galvanoplastie selon l'invention permet d'éviter, par la suite, la décohésion du revêtement de zinc pendant une opération d'étuvage destinée, par exemple, à polymériser une couche de peinture sur la bande.

Bien entendu les deux phases successives du procédé peuvent aussi être réalisées dans deux cellules électrolytiques disposées en série et les deux phases du procédé peuvent être enchaînées de façon continue ou discontinue.

## Revendications

1. Procédé de galvanoplastie d'une bande métallique, du type dans lequel on fait défiler la bande dans un bain d'au moins une cellule électrolytique contenant une solution d'ions d'un métal à déposer sur la bande et comprenant des rouleaux conducteurs électriques, formant cathode, en contact avec ladite bande et au moins une anode placée à proximité de chaque rouleau, chaque couple rouleau conducteur-anode étant alimenté par un courant électrique  $I$  réglable dont la densité  $J$  à la surface de la tôle peut atteindre ou dépasser une valeur appelée courant limite de diffusion  $J_l$  des ions, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt en deux phases, en réglant le courant  $I$  d'une première et d'une seconde séries de couples rouleau conducteur-anode de façon que, d'une part, au cours des deux phases, la valeur moyenne  $J_m$  de la densité de courant à la surface de la bande soit inférieure au courant limite de dif-

fusion JI et, que d'autre part, au cours de la première phase, la valeur locale de la densité de courant J, en tout point de la surface de la bande, soit inférieure au courant limite de diffusion JI.

tions précédentes, caractérisé en ce que le métal déposé sur la bande est du zinc.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la deuxième phase de dépôt de métal en réglant le courant I de la seconde série de couples rouleau conducteur-anode de façon à obtenir une valeur moyenne Jm de la densité de courant supérieure à la valeur moyenne de la densité de courant utilisée pour former le premier dépôt. 5  
10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, lors de la première phase de dépôt de métal, on règle le courant I de la première série de couples rouleau conducteur-anode de façon que la valeur moyenne Jm de la densité de courant à la surface de la bande vérifie la relation suivante : 15  
20  
$$10\% JI \leq Jm \leq 40\% JI$$
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche de métal déposée lors de la première phase de dépôt a une épaisseur comprise entre 4 et 6  $\mu\text{m}$ , de préférence 5  $\mu\text{m}$ . 25
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, lors de la seconde phase de dépôt de métal, on règle le courant I de la seconde série de couples rouleau conducteur-anode de façon que la valeur moyenne Jm de la densité de courant à la surface de la bande vérifie la relation suivante : 30  
35  
$$50\% JI \leq Jm \leq 90\% JI$$
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la première phase de dépôt de métal correspond au passage de la bande dans un premier couple rouleau conducteur-anode d'une première cellule électrolytique. 40
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la première phase de dépôt de métal correspond au passage de la bande dans les deux premiers couples rouleau conducteur-anode d'une première cellule électrolytique. 45  
50
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la vitesse de défilement V de la bande est sensiblement la même au cours des deux phases de dépôt de métal. 55
9. Procédé selon l'une quelconque des revendica-



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2525

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 377 (C-392)(2434) 16 Décembre 1986 & JP-A-61 170 595 ( NIPPON STEEL CORP ) 1 Août 1986 * abrégé *		C25D7/06 C25D3/22
A	FR-A-2 460 347 (THOMSON CSF) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 DECEMBRE 1992	Examineur NGUYEN THE NGHIEP N.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>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</p> <p>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 &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 01.92 (P0402)