

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 937 342

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

09 57102

51 Int Cl⁸ : C 25 D 11/02 (2006.01), C 25 D 11/04, 19/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.10.09.

30 Priorité : 16.10.08 IN 1829DEL08.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.04.10 Bulletin 10/16.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : INTERNATIONAL ADVANCED
RESEARCH CENTRE FOR POWDER METALLURGY
AND NEW MATERIALS (ARCI) — IN.

72 Inventeur(s) : KRISHNA LINGAMANENI RAMA,
WASEKAR NITIN PANDURANG et SUNDARARAJAN
GOVINDAN.

73 Titulaire(s) : INTERNATIONAL ADVANCED
RESEARCH CENTRE FOR POWDER METALLURGY
AND NEW MATERIALS (ARCI).

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX LYON.

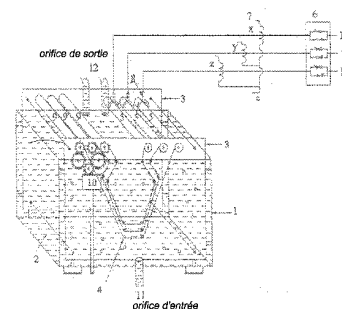
54 PROCÉDE POUR LE DÉPÔT CONTINU DE REVÊTEMENTS ET APPAREIL POUR LA RÉALISATION DU
PROCÉDE.

57 L'invention concerne un appareil pour la formation en continu de revêtements céramiques minces sur bandes métalliques de type des tôles, feuilles ou des fils métalliques. Cet appareil comprend une chambre de réaction (1) dotée de plaques de nylon perforées (3), les plaques étant attachées les unes aux autres au niveau de chaque coin et étant fixées et placées de manière amovible le long des parois longitudinales de la chambre (1). La plaque de nylon (3) est également dotée de trois guide-barres de nylon (4) ainsi que de trois tiges en cuivre (5) capables de faire tourner des tiges (5). Chaque tige en cuivre (5) a une géométrie circulaire et est connectée séparément aux phases R, Y et B de l'alimentation électrique, au moyen de colliers en cuivre à géométrie interne circulaire, chaque phase étant dotée de deux thyristors (6) connectés dos à dos en parallèle. Les sorties des thyristors (6) sont connectées chacune aux tiges en cuivre (5) en utilisant trois transformateurs de courant (CT) (7). L'appareil comprend également trois tiges de nylon collectrices (9) capables de rotation par le moyen d'entraînement (10), fournies pour collecter la bande métallique après revêtement et attachées à la plaque de nylon (3). La chambre (1) a également un orifice d'entrée (11) pour l'électrolyte fourni au fond de la chambre de réaction (1) et deux orifices de

sortie (12) pour l'électrolyte, prévus sur le côté opposé à l'orifice d'entrée, au sommet de la chambre de réaction (1).

L'invention concerne également un procédé de formation en continu de revêtements céramiques minces sur des tôles, des feuilles ou des fils métalliques.

L'invention concerne également un procédé de formation en continu de revêtements céramiques minces sur des tôles, des feuilles ou des fils métalliques.



FR 2 937 342 - A1



Procédé pour le dépôt continu de revêtements et appareil pour la réalisation du procédé

Domaine de l'invention

L'invention concerne un procédé de dépôt continu de revêtements et un appareil pour la réalisation de ce procédé. L'invention concerne plus particulièrement un procédé de formation de revêtements céramiques à base d'oxyde sur des plaques, des feuilles et des fils en alliage et métaux réactifs qui sont sous la forme d'une bande d'une manière continue, ainsi qu'un appareil s'y rapportant. Les films obtenus selon la présente invention ont un fini de surface brillant, une isolation thermique et électrique, une stabilité chimique, une stabilité environnementale, une capacité de nettoyage de surface, une anti-adhérence de poussière et ont une bonne résistance à la rayure. En outre, le procédé décrit dans la présente invention dépose les films céramiques à base d'oxyde à une vitesse rapide et améliore la production dans une grande mesure.

Contexte de l'invention

Les métaux tels que l'Al, le Ti, le Mg et leurs alliages sont largement utilisés dans le commerce dans les industries mécaniques telles que l'automobile, le domaine aérospatial, le textile, la pétrochimie et la faïence sous la forme de tiges, de barres, de tubes, de feuilles, de tôles, de fils, de tuyaux, de canaux, de sections, de poulies, de cylindres, de pistons, etc. En dehors des propriétés prometteuses spécifiques et de la disponibilité commerciale que possèdent ces matériaux, la raison principale de l'utilisation de ces matériaux réside dans leur résistance élevée au rapport en poids. Toutefois, il existe une limitation à l'utilisation de ces matériaux au-delà d'un certain point ; la limitation provient du fait que ces matériaux présentent une faible résistance à l'usure et à la déchirure, à l'attaque chimique et à la chaleur.

Traditionnellement, une anodisation est utilisée pour obtenir des revêtements sur des alliages en Al. Cependant, les revêtements résultants se sont avérés être poreux, faiblement adhérents au substrat, et ne peuvent ainsi pas

fournir une protection de niveau élevé contre l'usure et la déchirure et la corrosion. De plus, les vitesses de dépôt de revêtements obtenues sont également lentes dans le procédé d'anodisation.

Les techniques de pulvérisation thermique telles que la projection au plasma, la projection d'oxycombustibles à grande vitesse, la pulvérisation par détonation sont bien développées et largement utilisées par l'industrie pour produire de grandes variétés de revêtements céramiques à base métallique, d'oxyde, de carbure et de nitrure. Ces revêtements sont essentiellement utilisés pour combattre diverses formes d'usure et de déchirure et de corrosion pour améliorer ainsi la durée de vie des composants constitués de différents métaux et alliages. Toutefois, les techniques de pulvérisation thermique exigent un degré élevé d'opérations de prérevêtement et de post-revêtement qui sont souvent coûteuses. La taille, la forme et la complexité de la géométrie des composantes mécaniques limitent effectivement l'applicabilité des techniques de pulvérisation thermique. De plus, ces techniques exigent des poudres de qualité élevée mais aussi coûteuses telles que l'alumine, l'alumine-dioxyde de titane, le carbure de tungstène-cobalt, le carbure de chrome-nickel-chrome préparées par des voies de fabrication spécialement développées tels que le sol-gel, l'atomisation, la fusion, le frittage et broyage, la réduction chimique et le meulage. L'efficacité de dépôt de ces poudres est toujours bien inférieure à 100 %, nécessitant ainsi un moyen spécial de séparation de poudre inutilisée de la chambre de revêtement. Etant donné que ces techniques de revêtement utilisent la pulvérisation de particules de poudre chauffées sur les surfaces relativement froides, cela conduit souvent à une faible liaison métallurgique entre le substrat et le revêtement. Ces revêtements sont souvent caractérisés par une porosité inhérente, des microfissures et des niveaux supérieurs de contraintes résiduelles qui à leur tour conduisent à la défaillance des revêtements dans le cas d'applications critiques. En raison du mécanisme de dépôt de revêtements associé, les techniques de pulvérisation thermique ne sont pas du tout appropriées pour déposer des films minces sur des plaques, des feuilles et des fils. De plus, il n'est pratiquement pas possible de déposer des revêtements minces sur des plaques, des feuilles et des fils minces de manière continue.

Encore un autre domaine de recherche dans le domaine du dépôt de films minces sur des tôles, des feuilles et des fils concerne les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Toutefois, en raison de la nature inhérente de ces procédés où le dépôt de revêtements global est significativement influencé par les interactions d'échelle ionique/atomique avec les surfaces revêtues, les vitesses globales de dépôt de revêtements sont extrêmement lentes et les vitesses de production sont très lentes. En plus de la nature lente de dépôt de ces procédés, ces techniques ne sont également pas appropriées pour le dépôt de revêtements sur une échelle continue sur des surfaces extrêmement plus grandes/longues.

Pour surmonter les difficultés et limitations mentionnées ci-dessus et le besoin actuel en revêtements présentant des propriétés tribologiques, électriques, thermiques et chimiques améliorées et ayant une densité supérieure et une excellente résistance à l'usure, le travail de recherche dans le domaine du développement d'un procédé d'oxydation par micro-arc amélioré a globalement gagné de l'importance.

Il existe un bon nombre de brevets et de publications qui traitent des procédés de dépôt de revêtements céramiques sur de l'aluminium et ses alliages. Ci-dessous, on fait référence à une certaine littérature pertinente sur l'art antérieur sur des procédés de micro-arc.

Selon le brevet U.S. n° 6 197 178, un potentiel sinusoïdal pur triphasé de puissance électrique CA de 480 V est fourni à une bande en alliage d'aluminium et des densités de courant entre 20 et 70 A/dm² sont appliquées. Pendant le procédé, la densité de courant est maintenue en déplaçant les bandes les unes par rapport aux autres. Un électrolyte avec KOH, Na₂SiO₃ et Na₂O.Al₂O₃.3H₂O dans la proportion de 2 grammes par litre d'eau désionisée est utilisé. La température du bain électrolytique est maintenue entre 25 degrés C et 80 degrés C. L'épaisseur de revêtement obtenue est rapportée comme étant dans la plage de 100 à 160 microns pour un temps de traitement de 30 minutes sur des échantillons cylindriques.

Bien que les revêtements résultants se soient avérés présenter une forte adhérence au substrat, aucune information n'est disponible quant à la densité et à

l'uniformité des revêtements obtenus. La densité de revêtement est un paramètre très important pour décider de la résistance à l'usure des revêtements résultants.

Dans l'invention citée ci-dessus, les inventeurs ont utilisé une forme d'onde de tension sinusoïdale pure sans aucune modification de forme d'onde, tandis qu'une forme d'onde nettement pointue représente une contribution majeure dans l'obtention d'un revêtement dense et dur. C'est pourquoi les revêtements obtenus grâce au procédé mentionné ci-dessus présentent une faible dureté, c'est-à-dire de 1 200 à 1 400 kg/mm². Toutefois, on ne mentionne pas l'application dudit procédé pour déposer des revêtements sur des tôles, des feuilles et des fils minces et ce également de manière continue.

Le brevet US n° 5 616 229 attribué à Samsonov et al. décrit un procédé de formation d'un revêtement céramique sur des métaux valves. Ce procédé comprend l'application d'un courant alternatif d'au moins 700 V à travers les parties à revêtir. Une modification de forme d'onde est obtenue à travers une batterie de condensateurs connectée en série entre une source de haute tension et le corps métallique à revêtir. La forme d'onde du courant électrique augmente de zéro à sa hauteur maximale et chute en dessous de 40 % de sa hauteur maximale en l'espace de moins d'un quart de cycle complet d'alternance.

L'électrolyte utilisé dans le procédé cité ci-dessus contient 0,5 gramme/litre de NaOH, 0,5 à 2 grammes/litre de KOH. De plus, l'électrolyte contient également du tétrasilicate de sodium pour lequel la quantité exacte à ajouter n'est pas mentionnée. Pendant le procédé, la composition d'électrolyte est modifiée en ajoutant un sel d'oxyacide d'un métal alcalin dans la plage de concentrations de 2 à 200 grammes par litre de solution. Le procédé a été démontré par le revêtement d'un alliage d'aluminium connu comme Duralumin, en utilisant trois bains électrolytiques différents. Toutefois, dans le procédé expliqué ci-dessus, on ne mentionne pas le maintien d'un rapport quelconque particulier entre l'alcali et le silicate de métal.

Dans le procédé d'oxydation par micro-arc, l'alcali est en fait responsable de la dissolution du revêtement tandis que le silicate de métal est responsable de la formation de revêtements par polycondensation d'anions silicate. Une concentration de silicate trop élevée dans l'électrolyte provoque une formation de revêtements supérieure spécialement au niveau des bords de l'échantillon plutôt

qu'au niveau d'autres parties de l'échantillon, conduisant ainsi à un revêtement non uniforme. De ce fait, il existe un besoin pour maintenir un certain degré de proportion entre l'alcali et le silicate de métal afin d'obtenir des revêtements uniformes et denses. Toutefois, il n'est pas fait mention de l'application dudit procédé pour déposer des revêtements sur des plaques, des feuilles et des fils minces et ce également de manière continue.

Dans le procédé divulgué dans le brevet U.S. n° 5 616 229, il a été décrit un procédé dans lequel une vitesse moyenne de dépôt de 2,5 microns par minute a été obtenue. Toutefois, l'épaisseur d'une couche interne complètement fondue est seulement de 65 microns sur une épaisseur totale de revêtement de 100 microns. Cela indique que ce procédé peut produire des revêtements comprenant uniquement 65 % d'une couche dense initiale et les 35 % restants de couche externe sont poreux avec 4 à 6 nombres de pores par surface en centimètre carré et un diamètre moyen de pore de 8 à 11 microns.

Pour rendre ces revêtements appropriés pour des applications résistantes à l'usure, la couche poreuse externe d'une épaisseur suffisante a besoin d'être complètement éliminée par usinage ou meulage. En dehors du fait que ces opérations d'usinage ou de meulage sont coûteuses, l'usinage/meulage de parties revêtues de formes complexes non symétriques est extrêmement difficile et exige un degré élevé de machinerie automatisée et des niveaux de compétences également supérieurs. Ceci augmente en fait le coût du revêtement par volume unitaire. Toutefois, il n'est pas fait mention de l'application dudit procédé pour déposer des revêtements sur des plaques, des feuilles et des fils minces et ce également de manière continue.

Les procédés de l'art antérieur de procédés d'oxydation par micro-arc donnaient des revêtements adhérents denses et épais avec des vitesses de dépôt de revêtements supérieures, mais ne parvenaient pas à produire de films minces sur une échelle continue de manière à revêtir plusieurs mètres et kilomètres de longueur de plaques ou de feuilles et de fils, où il est essentiellement nécessaire de donner un fini de surface brillant, une isolation thermique et électrique, une stabilité chimique, une capacité de nettoyage de surface, une stabilité environnementale, une anti-adhérence de poussière et d'obtenir une bonne

résistance à la rayure pour trouver des applications potentielles dans le domaine d'applications décoratives, d'isolation et d'anti-adhérence de poussière.

De plus, dans l'art antérieur, le procédé utilisé pour revêtir une bande métallique a été évoqué en détail, mais rien n'a été décrit concernant l'appareil
5 général utilisé pour réaliser les revêtements sur des plaques, des feuilles et des fils minces et ce également dans un procédé de manière continue dans une échelle continue.

Selon l'invention décrite dans le brevet U.S. n° 6 197 178, l'appareil utilisé pour obtenir le revêtement consiste en un réservoir de revêtement chimiquement
10 inerte disposé dans un réservoir externe. Le réservoir externe contient un fluide d'échange de chaleur. L'électrolyte provenant du réservoir interne est mis en circulation par l'échange de chaleur disposé dans le réservoir externe lui-même. Pour éliminer la chaleur du fluide d'échange de chaleur, le fluide d'échange de chaleur est retiré du réservoir externe à l'aide d'une pompe, puis est passé à
15 travers un échangeur de chaleur à refroidissement forcé par circulation d'air. Le fonctionnement des échangeurs était commandé automatiquement de manière à maintenir la température souhaitée dans le bain d'électrolyte. Toutefois, il existe un inconvénient sérieux avec ce type de configuration. Lorsqu'un composant de taille plus importante que celle du réservoir de revêtement interne doit être revêtu,
20 les dimensions du réservoir interne doivent être augmentées ce qui ensuite peut nécessiter de changer les dimensions du réservoir externe également. Cela rend le procédé plus coûteux.

Dans le brevet indien n° 209 817 au nom de la Demanderesse, le procédé suivant a été décrit :

25 un procédé de formation de revêtements sur des corps de métaux et alliages réactifs qui comprend l'électrolyse dans une chambre de réaction non conductrice, non réactive et non métallique contenant une solution électrolytique alcaline ayant un $\text{pH} > 12$ et une conductivité > 2 milli mhos, comprenant de l'hydroxyde de potassium, du tétrasilicate de sodium et de l'eau désionisée ou
30 distillée, l'immersion d'au moins deux corps métalliques choisis dans le groupe réactif des métaux sur lesquels des revêtements doivent être réalisés, les corps étant fixés de manière mobile, chaque corps étant connecté à une électrode, le passage d'un courant alternatif multiphase à onde à travers lesdits corps, au moyen de

deux thyristors connectés dos à dos en parallèle, pendant une période basée sur l'épaisseur souhaitée du revêtement à obtenir, l'augmentation lente du courant fourni auxdits corps jusqu'à l'obtention de la densité de courant requise, puis le maintien du courant au même niveau tout au long du procédé, le potentiel électrique étant en outre augmenté progressivement pour compenser la résistance croissante du revêtement lorsque la formation d'arc visible au niveau de la surface des régions immergées desdits corps est remarquée, la régulation de la composition de l'électrolyte en mesurant son pH et sa conductivité pendant le procédé par des procédés classiques, le maintien de la température de l'électrolyte entre 4 °C et 50 °C et le maintien de l'électrolyte en circulation continue tout au long du procédé.

Ce brevet divulgue également un appareil pour réaliser ledit procédé. Ledit appareil divulgué dans ledit brevet est représenté sur les figures A, B et C du dessin accompagnant ce mémoire. Sur les dessins :

La figure 1 représente la vue avant de l'appareil de revêtement pour réaliser le procédé divulgué dans la présente invention.

La figure 2 représente la vue avant du panneau de commande principal pour réaliser le procédé divulgué dans la présente invention.

La figure 3 représente la vue avant du panneau de commande à distance pour réaliser le procédé divulgué dans la présente invention.

L'appareil pour réaliser le procédé tel que divulgué dans le brevet précité comprend une chambre non réactive, non conductrice et non métallique (101) (nommée chambre de réaction) logeant au moins deux corps métalliques (102), dont les surfaces doivent être revêtues, les corps étant connectés au bras porteur d'électricité (103) doté d'un mécanisme réglable en hauteur (104), un orifice d'entrée (105) pour l'électrolyte fourni au fond et un orifice de sortie (106) au sommet de la chambre, sur le panneau d'unité de commande principale (108), un voltmètre (109) et un ampèremètre (110) analogiques fournis pour indiquer la tension et le courant d'entrée, une puissance électrique à levier marche-arrêt (111), un potentiomètre (112) fourni pour augmenter lentement l'alimentation électrique vers les corps métalliques (102), des interrupteurs de contacteur marche/arrêt (113), de thyristor marche/arrêt (114), des interrupteurs de réglage de tension manuel/automatique (115) et des sélecteurs de fonctionnement local/à

distance (116), des sorties de thyristor (non représenté) et de transformateur (117) étant connectées à travers les voltmètres analogiques (118) et ampèremètres (119) séparés, deux indicateurs de température numériques séparés (120) étant attachés au panneau d'unité de commande à distance (121), la température de l'électrolyte au niveau de l'orifice d'entrée et de l'orifice de sortie étant mesurée à travers les thermocouples (non représentés), un oscilloscope (122) attaché à l'unité de commande à distance (121) pour surveiller le potentiel électrique et les formes d'onde de courant pendant le procédé, un voltmètre (123) et un ampèremètre (124) numériques attachés au panneau de commande à distance (121) utilisés pour surveiller les changements de courant et de tension pendant le procédé de revêtement, la hauteur de la colonne électrolytique (107) dans la chambre de réaction (101) étant réglée par un dimmerstat (125) attaché au panneau d'unité de commande à distance (121) et un bouton d'arrêt d'urgence (126) étant attaché au panneau de commande à distance (121) pour stopper l'alimentation électrique vers les corps en cas d'urgence quelconque.

Les inconvénients de l'appareil divulgué dans le brevet indien n° 209 817 sont énumérés ci-dessous :

1. l'appareil n'est pas approprié pour déposer des revêtements plus minces sur de grandes surfaces.
2. L'appareil n'est pas approprié pour déposer des revêtements sur des feuilles, des tôles et des fils minces.
3. L'appareil est approprié pour déposer des revêtements plus épais (85 à 95 microns tel qu'illustré dans l'exemple 1 et l'exemple 2 décrits dans le brevet n° 209 817), possède un fini de surface assez rugueux et la capacité de nettoyage de surface est médiocre et sujette à l'accumulation de poussière.
4. L'appareil n'est pas approprié pour une échelle de production puisqu'il s'agit seulement d'un traitement discontinu basé sur la conception de bain électrolytique et également de la façon dont les corps à revêtir sont agencés dans le bain et prend beaucoup de temps pour fixer les corps à revêtir.
5. L'appareil fonctionne uniquement avec une énergie électrique biphasée et laisse la troisième phase inutilisée, ce qui conduit par conséquent à un déséquilibre électrique dans le réseau électrique.

De ce fait, on peut voir qu'il existe un besoin en un procédé de dépôt de films minces et uniformes sur des tôles, des feuilles et des fils de manière à améliorer le fini de surface, l'isolation thermique et électrique, la stabilité chimique, la capacité de nettoyage de surface, l'anti-adhérence de poussière et à obtenir une bonne résistance à la rayure ainsi qu'un dépôt de manière continue et également en un appareil pour réaliser le procédé.

OBJETS DE L'INVENTION

Par conséquent, l'objet principal de la présente invention consiste à proposer un procédé de dépôt de films céramiques minces, adhérents et uniformes sur des tôles, des feuilles et des fils de manière continue sans aucune interruption.

Un autre objet de la présente invention consiste à proposer un procédé de protection des tôles, des feuilles et des fils constitués en particulier d'aluminium et de ses alliages pour les protéger contre des réactions thermiques, chimiques, électriques et environnementales.

Encore un autre objet de la présente invention consiste à proposer un procédé de dépôt de films céramiques minces, adhérents et uniformes sur des tôles, des feuilles et des fils qui soit simple et économique.

Un autre objet de la présente invention consiste à proposer un appareil pour réaliser le procédé de dépôt de films céramiques minces, adhérents et uniformes sur des tôles, des feuilles et des fils sur une échelle de production rapide.

Encore un autre objet de la présente invention consiste à proposer un appareil pour la réalisation du procédé sans nécessiter de transformateur dans le circuit électrique, de sorte que les formes d'onde électriques modifiées par des thyristors ne soient pas déformées et par conséquent de sorte que les revêtements déposés soient plus uniformes et adhérents.

Encore un autre objet de la présente invention consiste à proposer un appareil pour réaliser le procédé où les trois phases de l'alimentation électrique sont correctement utilisées pour le dépôt de revêtements de sorte que les vitesses de production sont supérieures et les déséquilibres électriques sont minimisés.

A cet effet, l'invention concerne un appareil de formation en continu de revêtements céramiques minces sur des tôles, des feuilles ou des fils métalliques collectivement désignés par la suite par bande métallique qui comprend une chambre de réaction constituée d'un réservoir en acier doux recouvert à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de plastique renforcé par des fibres pour une sécurité améliorée et pour éviter une fuite quelconque d'énergie électrique, la chambre de réaction pouvant contenir une solution électrolytique alcaline comprenant de l'hydroxyde de potassium, du tétrasilicate de sodium dans de l'eau désionisée ou distillée, la chambre de réaction étant dotée de plaques de nylon perforées, les plaques étant attachées les unes aux autres au niveau de chaque coin et étant fixées et placées de manière amovible le long des parois longitudinales de la chambre de réaction, la plaque de nylon étant également dotée de trois guide-barres de nylon ainsi que de trois tiges en cuivre capables de faire tourner des tiges capables de tourner librement, chacune des tiges en cuivre ayant une géométrie circulaire et étant connectée séparément aux phases R, Y et B de l'alimentation électrique, au moyen de colliers en cuivre à haute conductivité ayant une géométrie interne circulaire, chaque phase (phases R, Y et B) étant dotée de deux thyristors connectés dos à dos en parallèle, les sorties des thyristors étant connectées chacune aux tiges en cuivre en utilisant trois transformateurs de courant (CT), trois tiges de nylon collectrices dont chacune est capable de rotation par le moyen d'entraînement fournies pour collecter la bande métallique après revêtement attachée à la partie gauche supérieure de la plaque de nylon, la chambre ayant également un orifice d'entrée pour l'électrolyte fourni au fond de la chambre de réaction et deux orifices de sortie pour l'électrolyte prévus sur le côté opposé par rapport au côté de l'orifice d'entrée, au sommet de la chambre de réaction.

En outre, l'invention concerne un procédé de formation de revêtements sur des plaques, des feuilles ou des fils métalliques collectivement désignés par la suite par bande métallique qui comprend l'immersion d'au moins trois bandes métalliques choisies dans le groupe réactif des métaux sur lesquels des revêtements doivent être effectués, dans une solution électrolytique alcaline ayant un pH > 12 et une conductivité > 2 milli mhos, comprenant de l'hydroxyde de potassium, du tétrasilicate de sodium dans de l'eau désionisée ou distillée

contenue dans la chambre de réaction du dispositif comme défini ci-dessus, le passage d'un courant alternatif multiphase à onde à travers ladite bande au moyen des thyristors connectés dos à dos en parallèle pendant une période basée sur l'épaisseur souhaitée des revêtements à obtenir, l'augmentation lente du courant fourni à ladite bande jusqu'à l'obtention de la densité de courant requise, l'écoulement de l'électrolyte étant dans la direction perpendiculaire à la direction de déplacement de la bande métallique de telle sorte que l'écoulement transversal est atteint pour une dissipation de chaleur effective dans la chambre de réaction, le maintien du courant au même niveau tout au long du procédé, le potentiel électrique étant en outre augmenté progressivement pour compenser la résistance croissante du revêtement lorsque la formation d'arc visible au niveau de la surface des régions immergées de ladite bande est remarquée, la régulation de la composition de l'électrolyte en mesurant son pH et sa conductivité pendant le procédé par des procédés classiques, le maintien de la température de l'électrolyte entre 4 degrés C et 50 degrés C et le maintien de l'électrolyte en circulation continue tout au long du procédé, la bande revêtue étant éliminée en sortant les plaques de nylon perforées de la chambre de réaction.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

20

Les objets de la présente invention ci-dessus sont atteints en fournissant un procédé impliquant une oxydation électrothermique et électrochimique de corps sous la forme de plaques, de feuilles ou de fils qui se déplacent en continu dans une solution électrolytique alcaline. Au sens le plus large, la présente invention fournit un nouveau procédé pour l'oxydation électrolytique en continue de plaques, feuilles et fils métalliques.

25

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

30

La présente invention sera plus pleinement comprise à partir de la description suivante prise conjointement avec les dessins annexés dans lesquels, la figure D représente le schéma de principe de l'appareil de la présente invention.

En conséquence, la présente invention propose un appareil de formation en continu de revêtements céramiques minces sur des tôles, des feuilles ou des fils métalliques collectivement désignés par la suite par bande métallique qui comprend une chambre de réaction (1) constituée d'un réservoir en acier doux recouvert à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de plastique renforcé par des fibres (FRP) pour une sécurité améliorée et pour éviter une fuite quelconque d'énergie électrique, la chambre de réaction (1) pouvant contenir une solution électrolytique alcaline (2) comprenant de l'hydroxyde de potassium, du tétrasilicate de sodium dans de l'eau désionisée ou distillée, la chambre de réaction (1) étant dotée de plaques de nylon perforées (3), les plaques étant attachées les unes aux autres au niveau de chaque coin et étant fixées et placées de manière amovible le long des parois longitudinales de la chambre de réaction (1), la plaque de nylon (3) étant également dotée de trois guide-barres de nylon (4) ainsi que de trois tiges en cuivre (5) capables de tourner librement, chacune des tiges en cuivre (5) ayant une géométrie circulaire et étant connectée séparément aux phases R, J et B de l'alimentation électrique, au moyen de colliers en cuivre à haute conductivité (8) ayant une géométrie interne circulaire, chaque phase (phases R, J et B) étant dotée de deux thyristors (6) connectés dos à dos en parallèle, les sorties des thyristors (6) étant connectés chacune aux tiges en cuivre (5) en utilisant trois transformateurs de courant (CT) (7), trois tiges de nylon collectrices (9) dont chacune est capable de rotation par le moyen d'entraînement (10) fournies pour collecter la bande métallique après revêtement attachée à la partie gauche supérieure de la plaque de nylon (3), la chambre (1) ayant également un orifice d'entrée (11) pour l'électrolyte fourni au fond de la chambre de réaction (1) et les deux orifices de sortie (12) pour l'électrolyte fourni sur le côté opposé par rapport au côté d'orifice d'entrée au sommet de la chambre de réaction (1).

En modifiant l'emplacement des guide-barres de nylon (4) tournant librement soit verticalement, soit horizontalement dans le bain, il est possible de modifier la surface totale de la bande métallique revêtue sans modifier la conception de base de la chambre de réaction. Cela peut être réalisé en utilisant la plaque de nylon perforée (3) qui permet de loger un nombre plus grand de guide-barres de nylon (4) de sorte que les bandes à revêtir peuvent être passées en zigzag pour augmenter le temps de séjour des corps dans le bain, ce qui

permet ainsi l'augmentation de la zone de contact de la bande métallique qui doit être revêtue avec l'électrolyte sans nécessiter d'autres modifications de conception quelconques à la chambre de réaction (1), ce qui augmente ainsi la productivité globale de manière significative et la puissance nominale de l'équipement est pleinement utilisée. La bande revêtue peut être déplacée à travers la solution d'électrolyte (2) par le moyen d'entraînement agissant sur une ou plusieurs des tiges en cuivre (5), des tiges de nylon collectrices (9) capables de tourner à des vitesses de rotation préétablies en utilisant un entraînement (10) attaché au cadre externe de la chambre de réaction (1) avec l'aide d'un ensemble moto-réducteur classique, la vitesse linéaire de la bande métallique ou en d'autres termes le temps de séjour de la bande à l'intérieur du bain, étant commandée par le réglage de la vitesse de rotation de l'entraînement.

Selon une autre caractéristique de l'invention, il est proposé un procédé de formation de revêtements sur des plaques, des feuilles ou des fils métalliques collectivement désignés par la suite par bande métallique, qui comprend l'immersion de trois bandes métalliques choisies dans le groupe réactif des métaux sur lesquels des revêtements doivent être effectués, dans une solution électrolytique alcaline ayant un $\text{pH} > 12$ et une conductivité > 2 milli mhos, comprenant de l'hydroxyde de potassium, du tétrasilicate de sodium dans de l'eau désionisée distillée contenue dans la chambre de réaction (1) du dispositif comme défini ci-dessus, le passage d'un courant alternatif multiphase à onde à travers ladite bande au moyen des thyristors connectés dos à dos en parallèle pendant une période basée sur l'épaisseur souhaitée des revêtements à obtenir, l'augmentation lente du courant fourni à ladite bande jusqu'à l'obtention de la densité de courant requise, l'écoulement de l'électrolyte étant dans la direction perpendiculaire à la direction de déplacement de la bande métallique de telle sorte que l'écoulement transversal est atteint pour une dissipation de chaleur effective dans la chambre de réaction, le maintien du courant au même niveau tout au long du procédé, le potentiel électrique étant en outre augmenté progressivement pour compenser la résistance croissante du revêtement lorsque la formation d'arc visible au niveau de la surface des régions immergées de ladite bande est remarquée, la régulation de la composition de l'électrolyte en mesurant son pH et sa conductivité pendant le procédé par des procédés classiques, le maintien de la

température de l'électrolyte entre 4 degrés et 50 degrés et le maintien de l'électrolyte en circulation continue tout au long du procédé, la bande revêtue étant éliminée en sortant les plaques de nylon perforées de la chambre de réaction.

La solution électrolytique (2) entre dans la chambre de réaction (1) à travers l'orifice d'entrée (11) fourni au fond de la chambre de réaction (1) et quitte la chambre de réaction (1) à travers deux orifices de sortie (12) fournis sur le côté opposé par rapport au côté d'orifice d'entrée au sommet de la chambre de réaction (1). Une puissance électrique triphasée est fournie à travers deux thyristors (6) connectés dos à dos en parallèle fournis pour chaque phase (phases R, Y et B) qui sont utilisées pour modifier les formes d'onde de courant et de tension. Les trois phases de puissance électrique à onde modifiée sont ensuite passées à travers trois bandes métalliques à revêtir conduisant à une vitesse de production améliorée, ce qui minimise les déséquilibres électriques dans le réseau électrique. Trois transformateurs de courant (CT) (8) constitués de x, y, z et du point commun c sont fournis aux phases R, Y et B de manière à mesurer séparément l'amplitude du courant circulant dans les trois phases, et le signal électrique moyen résultant est fourni au bloc de thyristors (6) de sorte que l'alimentation en courant constante est fournie tout au long du procédé de dépôt de revêtements.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'électrolyte utilisé peut contenir de l'hydroxyde de potassium et du tétrasilicate de sodium dans le rapport préféré de 2 : 1. La bande sur laquelle le dépôt doit être réalisé peut être sélectionnée dans le groupe réactif de métaux constitués de Al, Ti, Mg, Zr, Ta, Be, Ge, Ca, Te, Hf, V et leurs alliages binaires, ternaires et multiconstituants avec des éléments tels que Cu, Zn, Mg, Fe, Cr, Co, Si, Mn, Al, Ti, Mg, Zr, Ta, Be, Ge, Ca, Te, Hf, V, W.

Le matériau de la bande peut se déplacer à une vitesse préétablie en réglant la vitesse et l'entraînement (10). La vitesse linéaire de la bande est calculée en se basant sur le temps de séjour dans le bain nécessaire pour déposer l'épaisseur de film requise. L'écoulement de l'électrolyte se fait dans la direction perpendiculaire à la direction de la bande se déplaçant de telle manière que l'écoulement transversal est obtenu pour une dissipation de chaleur effective dans la chambre de réaction. Le débit de l'électrolyte en litres par minute est

calculé en se basant sur la surface de la bande revêtue de telle manière que le rapport entre la surface totale (en cm carré) et le débit (en litres par minute) est maintenu entre 0,1 et 1,2 de manière à maintenir la température du bain constante. L'électrolyte est mis en circulation à travers un système d'échangeur de
5 chaleur refroidi par de l'air de sorte que la température du bain est maintenue constante. En conséquence, l'électrolyte refroidi entre dans la chambre de réaction à travers l'orifice d'entrée (11) fourni au niveau de son fond et l'électrolyte chaud la quitte à travers les orifices de sortie (12) au sommet de la chambre. Deux thyristors connectés dos à dos en parallèle fournis pour chaque phase (phases R,
10 Y et B) sont utilisés à la fois pour modifier les formes d'onde de courant et de tension. L'angle d'amorçage des thyristors est basé sur le signal de réaction obtenu en collectant la valeur moyenne de courant électrique passant à travers chaque phase individuelle et en utilisant cette valeur moyenne comme signal de réaction maintenant ainsi l'alimentation de courant constante tout au long du
15 procédé. La puissance électrique à onde modifiée est passée à travers au moins trois bandes à revêtir ou des multiples de trois bandes. L'amplitude de courant est basée sur la surface de contact du corps à revêtir avec l'électrolyte. Le temps total d'alimentation électrique est basé sur la longueur totale (en mètres) de la bande (tôle, feuille ou fil) revêtue, divisée par la vitesse linéaire (mètres/seconde) du
20 corps dans le bain.

En réalisant le procédé comme décrit ci-dessus, il est possible d'obtenir des films minces d'une épaisseur prédéterminée dans la plage de 0,25 à 10 microns sur des plaques et des feuilles ayant des largeurs étendues de 10 cm à 500 cm, et des fils de diamètre variable de 0,02 cm à 2,0 cm et sur une longueur totale de
25 plusieurs kilomètres sans aucune interruption, tout en fournissant un revêtement de qualité supérieure et des vitesses de production améliorées. Les films minces ainsi obtenus en utilisant le procédé décrit ci-dessus présentent un fini de surface brillant, une isolation thermique et électrique, une stabilité chimique, une capacité de nettoyage de surface, une anti-adhérence de poussière et une bonne
30 résistance à la rayure. En outre, les films minces produits par ce procédé sont plus adhérents, lisses et uniformes que les revêtements produits dans l'art antérieur.

Les détails de l'invention sont donnés dans les exemples donnés ci-dessous qui sont fournis pour illustrer l'invention et ne doivent par conséquent pas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention.

5

Exemple 1

On connecte trois feuilles d'aluminium de pureté élevée chacune d'une largeur de 68 mm, d'une épaisseur de 30 microns et d'une longueur de 500 mètres à la sortie de l'alimentation électrique. On règle la surface totale en contact avec l'électrolyte à environ 2 100 cm² et on passe un courant triphasé de 10 210 A à travers chaque bande et on le maintient constant tout au long du procédé. On règle la surface de la bande en contact en réglant l'emplacement des barres de nylon. On met en circulation l'électrolyte contenant de l'hydroxyde de potassium et du tétrasilicate de sodium dans le rapport de 2 : 1 (4 g/L d'hydroxyde de potassium et 2 g/L de tétrasilicate de sodium) mélangés dans de l'eau désionisée à travers la chambre de réaction tout en long du procédé. On maintient 15 le débit d'électrolyte de 250 litres par minute tout au long du procédé. On fixe la vitesse de rotation de l'entraînement à 550 révolutions par minute de sorte à maintenir constante une vitesse linéaire de 2,2 m/min tout au long du procédé. On poursuit le procédé pendant une durée totale de 3 h 50 minutes pour revêtir une 20 feuille totale d'une longueur égale à 1,5 kilomètre conduisant au dépôt d'un film d'une épaisseur de 0,5 micron sur une surface totale de 1 020 000 centimètres carrés. Les films formés se sont avérés avoir une excellente adhérence, un fini de surface brillant et un degré élevé d'uniformité sans laisser aucune zone non revêtue, sans aucun défaut de surface. De plus, les films déposés se sont avérés 25 être décoratifs, thermiquement et électriquement isolants, chimiquement inerte, et présentaient une capacité de nettoyage de surface facile, une anti-adhérence de poussière et étaient non réactifs sur le plan environnemental.

Exemple 2

30

On connecte un nombre de neuf bobines en aluminium de qualité électrique contenant chacune des fils de 4 mm de diamètre, de 1 000 mètres (1 kilomètre) de longueur à la sortie de l'alimentation électrique. On règle la surface totale en contact avec l'électrolyte pour qu'elle soit d'environ 2 260 cm² et on passe un

courant triphasé de 225 A à travers chaque bande et on le maintient constant tout au long du procédé. On règle la surface de la bande en contact en réglant l'emplacement et en plaçant également un nombre plus élevé de barres de nylon. Afin d'éviter les mouvements latéraux, on passe le fil à travers des guides non métalliques individuels attachés à des barres de nylon de sorte que toute possibilité de court-circuit électrique est complètement éliminée. On met en circulation l'électrolyte contenant de l'hydroxyde de potassium et du tétrasilicate de sodium dans le rapport de 2 : 1 (4 g/L d'hydroxyde de potassium et 2 g/L de tétrasilicate de sodium) mélangés dans de l'eau désionisée à travers la chambre de réaction tout en long du procédé. On maintient le débit d'électrolyte de 1 200 litres par minute tout au long du procédé. On fixe la vitesse de rotation de l'entraînement à 550 révolutions par minute de sorte à maintenir constante une vitesse linéaire de 2,7 m/min tout au long du procédé. On poursuit le procédé pendant une durée totale de 6 h pour revêtir une feuille totale d'une longueur égale à 9 kilomètres. L'épaisseur de film moyenne s'est avérée être de 1,0 micron. Les films formés se sont avérés avoir une excellente adhérence, un fini de surface brillant, un degré élevé d'uniformité sans laisser de surface quelconque non revêtue, sans aucun défaut de surface. De plus, les films déposés se sont avérés être décoratifs, thermiquement et électriquement isolants, chimiquement inertes, présentaient une capacité de nettoyage de surface facile, une anti-adhérence de poussière et étaient non réactifs sur le plan environnemental.

Exemple 3

On a soumis trois plaques d'alliage d'aluminium ayant une largeur de 136 mm, une épaisseur de 0,2 mm au procédé similaire à celui décrit dans l'exemple 1. On règle la surface de la bande en contact en réglant l'emplacement des barres de nylon. On met en circulation l'électrolyte contenant de l'hydroxyde de potassium et du tétrasilicate de sodium dans le rapport de 2 : 1 (4 g/L d'hydroxyde de potassium et 2 g/L de tétrasilicate de sodium) mélangés dans de l'eau désionisée à travers la chambre de réaction tout en long du procédé. On maintient le débit d'électrolyte de 250 litres par minute tout au long du procédé. On fixe la vitesse de rotation de l'entraînement de sorte à maintenir constante une vitesse linéaire de 0,22 m/min tout au long du procédé. On poursuit le procédé

pendant une durée totale de 3 h 50 minutes pour revêtir une feuille totale d'une longueur égale à 1,5 kilomètre conduisant au dépôt d'un film d'une épaisseur de 5 microns sur une surface totale de 1 020 000 centimètres carrés. On a calculé en conséquence le courant appliqué, le débit d'électrolyte et le temps de traitement et on a déposé les films d'une épaisseur de 5 microns avec succès. Les films se sont avérés être uniformes, homogènes, non réactifs sur le plan environnemental, électriquement et thermiquement isolants. En outre, les films formés ont présenté une bonne résistance à la rayure également.

Il est apparent à l'homme du métier que des modifications et des changements peuvent être réalisés dans l'esprit et la portée de la présente invention. En conséquence, de telles modifications et de tels changements sont également couverts dans la portée de la présente invention.

AVANTAGES DE L'INVENTION

1. Les films obtenus par le procédé en utilisant l'appareil de la présente invention sont uniformes, présentent une surface brillante et se lient bien au substrat.
2. Les plaques, feuilles et fils préparés par le procédé en utilisant l'appareil de la présente invention peuvent être directement utilisés pour des applications décoratives, automobiles, spatiales, de corrosion légère, anti-adhérence de poussière, de fini brillant/mat, d'isolation, de résistance chimique modérée.
3. Le procédé utilisant l'appareil décrit permet la formation de revêtements continue sans arrêter temporairement le procédé sur la bande longue de plusieurs kilomètres.
4. Le procédé utilisant l'appareil divulgué dans la présente invention permet la formation à vitesse rapide de films minces sur des plaques, des feuilles et des fils.
5. Le coût global du dépôt de film sur la bande proposé par la présente invention est faible ou négligeable en comparaison aux revêtements produits par le procédé connu jusqu'ici.
6. La bande présentant des largeurs et des épaisseurs très différentes dans le cas de plaques et de feuilles ou ayant des diamètres différents dans le cas de

file peut être traitée sans aucune modification de conception dans l'appareil divulgué dans la présente invention.

5 On doit noter que la présente invention est susceptible de modifications, d'adaptations et de changements par l'homme du métier. De telles variantes de modes de réalisation utilisant les concepts et les particularités de la présente invention sont censées se trouver dans la portée de la présente invention, qui est en outre présentée dans les revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Appareil de formation en continu de revêtements céramiques minces sur des
5 bandes métalliques de type tôles, feuilles ou fils métalliques, qui comprend
une chambre de réaction (1) constituée d'un réservoir en acier doux recouvert
à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de plastique renforcé par des fibres (FRP)
pour une sécurité améliorée et pour éviter une fuite quelconque d'énergie
électrique, la chambre de réaction (1) pouvant contenir une solution
10 électrolytique alcaline (2) comprenant de l'hydroxyde de potassium, du
tétrasilicate de sodium dans de l'eau désionisée ou distillée, la chambre de
réaction (1) étant dotée de plaques de nylon perforées (3), les plaques étant
attachées les unes aux autres au niveau de chaque coin et étant fixées et
placées de manière amovible le long des parois longitudinales de la chambre
15 de réaction (1), la plaque de nylon (3) étant également dotée de trois guide-
barres de nylon (4) ainsi que de trois tiges en cuivre (5) capables de faire
tourner des tiges (5) capables de tourner librement, chacune des tiges en
cuivre (5) ayant une géométrie circulaire et étant connectée séparément aux
phases R, Y et B de l'alimentation électrique, au moyen de colliers en cuivre à
20 haute conductivité (8) ayant une géométrie interne circulaire, chaque phase
(phases R, Y et B) étant dotée de deux thyristors (6) connectés dos à dos en
parallèle, les sorties des thyristors (6) étant connectées chacune aux tiges en
cuivre (5) en utilisant trois transformateurs de courant (CT) (7), trois tiges de
nylon collectrices (9) dont chacune est capable de rotation par le moyen
25 d'entraînement (10) fournies pour collecter la bande métallique après
revêtement attachée à la partie gauche supérieure de la plaque de nylon (3),
la chambre (1) ayant également un orifice d'entrée (11) pour l'électrolyte
fourni au fond de la chambre de réaction (1) et les deux orifices de sortie (12)
pour l'électrolyte, prévus sur le côté opposé par rapport au côté de l'orifice
30 d'entrée, au sommet de la chambre de réaction (1).
2. Procédé de formation de revêtements sur des bandes métalliques de type
feuilles ou fils métalliques, qui comprend l'immersion d'au moins trois bandes
métalliques choisies dans le groupe réactif des métaux sur lesquels des

revêtements doivent être effectués, dans une solution électrolytique alcaline ayant un pH > 12 et une conductivité > 2 milli mhos, comprenant de l'hydroxyde de potassium, du tétrasilicate de sodium dans de l'eau désionisée ou distillée contenue dans la chambre de réaction (1) du dispositif comme défini ci-dessus, le passage d'un courant alternatif multiphase à onde à travers ladite bande au moyen des thyristors connectés dos à dos en parallèle pendant une période basée sur l'épaisseur souhaitée des revêtements à obtenir, l'augmentation lente du courant fourni à ladite bande jusqu'à l'obtention de la densité de courant requise, l'écoulement de l'électrolyte étant dans la direction perpendiculaire à la direction de déplacement de la bande métallique de telle sorte que l'écoulement transversal est atteint pour une dissipation de chaleur effective dans la chambre de réaction, le maintien du courant au même niveau tout au long du procédé, le potentiel électrique étant en outre augmenté progressivement pour compenser la résistance croissante du revêtement lorsque la formation d'arc visible au niveau de la surface des régions immergées de ladite bande est remarquée, la régulation de la composition de l'électrolyte en mesurant son pH et sa conductivité pendant le procédé par des procédés classiques, le maintien de la température de l'électrolyte entre 4 degrés C et 50 degrés C et le maintien de l'électrolyte en circulation continue tout au long du procédé, la bande revêtue étant éliminée en sortant les plaques de nylon perforées de la chambre de réaction.

5

10

15

20

25

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'électrolyte utilisé contient de l'hydroxyde de potassium et du tétrasilicate de sodium selon le rapport de 2 : 1.

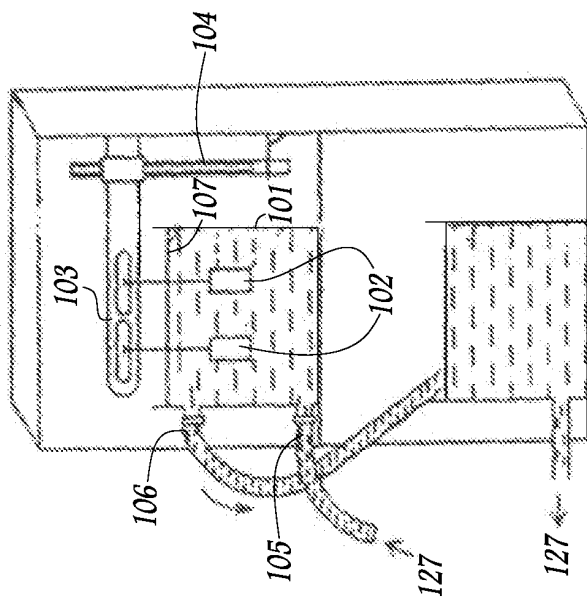


Fig. 1

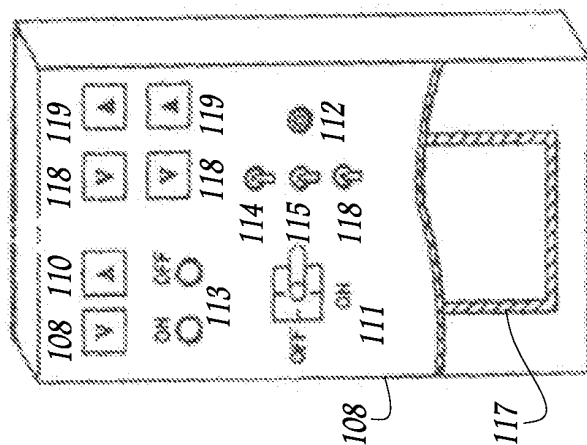


Fig. 2

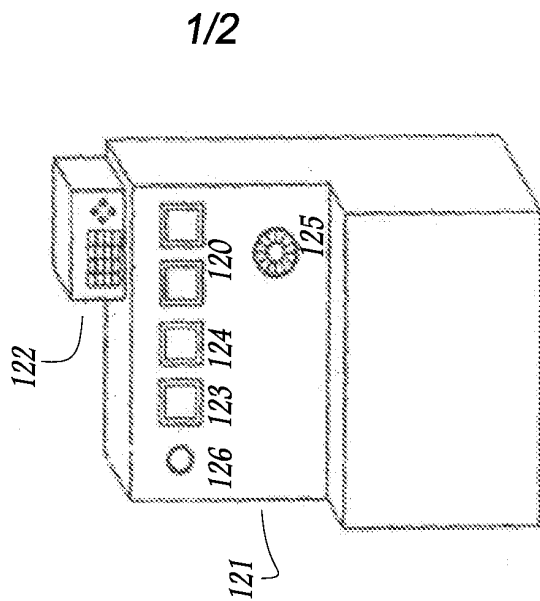


Fig. 3

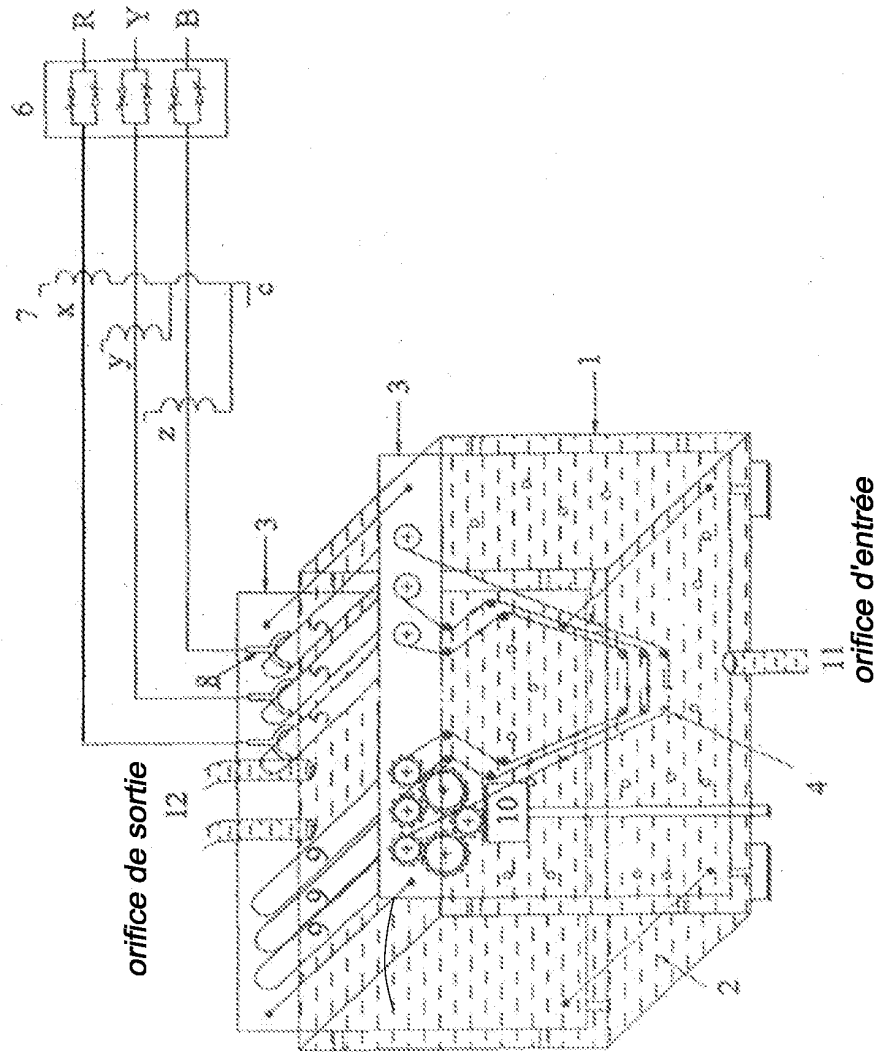


Fig.4