



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007569A6

NUMERO DE DEPOT : 09301090

Classif. Internat. : C25D

Date de délivrance le : 08 Août 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Octobre 1993 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE Association sans but lucratif - Vereniging zonder winstoogmerk
rue Montoyer 47, B-1040 BRUXELLES(BELGIQUE)

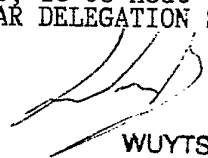
représenté(e)s par : LACASSE Lucien, CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES A.S.B.L.,
Rue Ernest Solvay, 11 - B 4000 LIEGE.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'ELECTRODEPOSITION D'UN METAL.

INVENTEUR(S) : Lambert Nicole, avenue Guillaume Joachim 42, B-4300 Waremmе (BE); Colin Robert, avenue du Saule 34, B-4100 Boncelles (BE); Uijtdebroeks Hugo, Kattendansstraat 65, B-3500 Hasselt (BE); Crahay Jean, Ster 307, B-4970 Francorchamps (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 08 Août 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :



WUYTS L
Directeur.

Procédé d'électrodéposition d'un métal

La présente invention concerne l'électrodéposition d'un métal sur un
5 substrat mobile, aussi bien sous la forme d'un revêtement permanent que
sous celle d'un film détachable.

On sait que dans une opération d'électrodéposition, la densité de courant
utilisée constitue un paramètre essentiel, qui conditionne largement les
10 caractéristiques du dépôt formé. En particulier, la densité de courant
régit l'épaisseur et l'homogénéité du dépôt. Elle est à son tour influen-
cée non seulement par la concentration et la vitesse de circulation de
l'électrolyte dans l'intervalle d'électrolyse, mais aussi par la grandeur
de cet intervalle, c'est-à-dire en définitive par l'épaisseur de la couche
15 d'électrolyte. Ces paramètres déterminent la résistance électrique de la
cellule, et de ce fait l'intensité du courant qui la traverse pour une
différence de potentiel donnée entre l'anode et la cathode.

D'une manière générale, on cherche à utiliser des densités de courant
20 aussi élevées que possible, afin d'accroître la capacité de production des
installations, en particulier la vitesse d'électrodéposition. Cette aug-
mentation des densités de courant utilisables se heurte cependant à des
limites constituées par une dégradation de la qualité du dépôt formé et
par une augmentation inutile de la consommation d'énergie.

25

Cette dégradation se manifeste notamment par une fragilisation des dépôts,
résultant d'un appauvrissement local de l'électrolyte à proximité des
électrodes, par suite d'un effet de polarisation de la concentration.

30 On a constaté que ces limites dépendaient elles-mêmes de plusieurs para-
mètres, tels que la concentration et la température de l'électrolyte ou
encore les conditions de circulation dans la cellule d'électrodéposition.

On a déjà cherché à atténuer les inconvénients précités, en particulier
35 en introduisant divers additifs dans l'électrolyte ou en ajustant le pH
et/ou la température de l'électrolyte. On connaît également diverses
propositions de dispositifs destinés à accroître l'agitation de l'électro-

lyte dans l'intervalle d'électrolyse, et notamment une anode de type particulier décrite dans le brevet EP-A-0 222 724 délivré au même demandeur.

- 5 Il est également possible, en principe, de pratiquer l'électrodéposition d'un métal en utilisant des courants pulsés. Cette technique peut améliorer la situation en ce qui concerne la qualité des dépôts formés. Toutefois, son application à l'électrodéposition à l'échelle industrielle n'est guère envisageable, d'un point de vue économique, en raison du prix extrême-
10 mement élevé des générateurs d'impulsions.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé d'électrodéposition d'un métal sur un substrat mobile, qui permet de conférer au dépôt d'excellentes propriétés tout en augmentant la capacité de production de
15 la cellule d'électrodéposition, sans présenter les inconvénients indiqués plus haut.

A cet égard, il convient de préciser que le substrat peut être un support tel qu'une bande de métal, notamment d'acier sur laquelle on dépose un
20 revêtement permanent, par exemple une couche de protection, de finition ou de décoration; le substrat peut également être constitué par une cathode, sur laquelle on dépose un film de métal que l'on détache ensuite pour obtenir un feuil métallique. Au sens de la présente invention, un feuil est un film métallique très mince, dont l'épaisseur est inférieure
25 à 100 μm et est de préférence comprise entre 5 μm et 50 μm .

Conformément à la présente invention, un procédé d'électrodéposition d'un métal sur un substrat mobile, dans lequel on fait défiler ledit substrat devant une anode, est caractérisé en ce que l'on fait varier la densité
30 de courant dans l'intervalle d'électrolyse, suivant le sens de défilement dudit substrat.

Suivant une mise en oeuvre particulière, l'anode est constituée par une pluralité d'éléments anodiques qui divisent l'intervalle d'électrolyse en
35 une pluralité de tronçons successifs et on fait varier la densité de courant dans l'intervalle d'électrolyse entre au moins deux desdits tronçons consécutifs.

La densité de courant peut varier de toute manière appropriée. Il s'est cependant avéré intéressant d'utiliser une densité de courant faible dans la partie initiale de l'intervalle d'électrolyse et d'augmenter ensuite la densité de courant dans la partie restante de cet intervalle.

5

En particulier, on peut diviser l'anode en au moins deux tronçons, et appliquer des densités de courant croissantes dans lesdits tronçons successifs.

- 10 Il est ainsi possible d'atteindre, dans les derniers tronçons, une densité de courant plus élevée que celle que l'on pourrait atteindre dans le cas d'une densité de courant constante dans tout l'intervalle d'électrolyse.

- 15 Selon l'invention, ladite faible valeur de la densité de courant est avantageusement inférieure à la densité de courant maximale constante utilisable dans ledit intervalle d'électrolyse.

- 20 Le rapport entre la valeur minimale et la valeur maximale de ladite densité de courant le long dudit intervalle d'électrolyse est compris entre 0,50 et 0,95.

- 25 Pour constater un effet sensible sur la structure des dépôts formés, il est cependant préférable que ces valeurs minimale et maximale soient suffisamment différentes; le rapport précité sera de préférence compris entre 0,60 et 0,80.

- 30 De même, un effet intéressant ne pourra être obtenu que si la différence de densité de courant est appliquée pendant une fraction suffisante de la durée totale de l'électrodéposition. Cette fraction sera comprise entre 3 % et 50 %, et de préférence entre 15 % et 35 %.

- 35 Dans le procédé de la présente invention, il faut bien comprendre que la densité de courant varie par degré, par exemple d'un tronçon à l'autre, le long de l'intervalle d'électrolyse; toutefois, à chaque degré, par exemple dans chaque tronçon, elle reste constante dans le temps. Cette technique est entièrement différente de l'utilisation des courants pulsés.

On va à présent décrire de manière plus détaillée une mise en oeuvre particulière du procédé de l'invention, en faisant référence aux dessins annexés, dans lesquels la

- 5 Fig. 1 montre une cellule d'électroformage de la technique antérieure, prévue pour appliquer une densité de courant constante; et la Fig. 2 représente une cellule d'électroformage analogue à celle de la Fig. 1, mais modifiée de façon à moduler la densité de courant appliquée.

- 10 Les deux figures ne sont que des représentations schématiques, dans lesquelles on n'a pas reproduit les éléments qui ne sont pas directement nécessaires à la compréhension de l'invention. Des éléments identiques ou analogues sont désignés par les mêmes repères numériques dans les deux figures.

15

La mise en oeuvre particulière représentée ici à titre de simple exemple concerne une opération d'électroformage d'un feuillet de fer dans une cellule d'électrolyse de type radial.

- 20 Cette cellule se compose essentiellement d'une cathode cylindrique 1, tournant autour d'un axe horizontal dans le sens indiqué par la flèche a, autour de laquelle on a disposé une pluralité d'éléments anodiques modulaires 2. Ces éléments anodiques 2 peuvent n'occuper qu'une partie du pourtour de la cathode 1. Pour assurer une distance constante entre la surface de la cathode 1 et des éléments anodiques 2, ceux-ci sont munis individuellement de galets 3 par lesquels ils roulent sur la cathode. Ces modules anodiques 2 sont pourvus de moyens de réglage radial, non représentés, permettant de les maintenir à une distance constante de la surface de la cathode, afin de réaliser un intervalle d'électrolyse aussi uniforme
- 25 que possible sur toute sa longueur. Les éléments anodiques 2 et la cathode 1 sont reliés respectivement à la borne positive et à la borne négative d'une source de courant continu, non représentée, qui assure une densité de courant identique en tout point de l'intervalle d'électrolyse.
- 30
- 35 Dans la Fig. 1, tous les éléments anodiques 2 sont disposés à la même distance de la surface de la cathode 1, de sorte que l'intervalle d'électrolyse 4 a une hauteur uniforme sur toute sa longueur. La cathode 1 est

raccordée à la borne négative d'une source de courant continu, non représentée; tous les éléments anodiques 2 sont raccordés à la borne positive de cette même source. Les conditions de circulation de l'électrolyte sont identiques sur toute la longueur de l'intervalle d'électrolyse, de sorte
5 que la densité de courant est constante dans tout cet intervalle. Cette cellule d'électroformage applique ainsi un procédé appartenant à la technique antérieure et elle produit un feuil 5 ayant une épaisseur déterminée et une structure uniforme.

- 10 La Fig. 2 représente une cellule d'électroformage analogue à celle de la Fig. 1, modifiée en vue de la mise en oeuvre du procédé de l'invention. On a ici écarté radialement, de manière exagérée pour que la différence soit bien visible, les premiers éléments anodiques 2 par rapport à la cathode 1. On a ainsi augmenté la hauteur de l'intervalle d'électrolyse
15 dans une première partie 4' de cet intervalle. Toutes les autres conditions, en particulier les raccordements électriques et la circulation de l'électrolyte, sont inchangées par rapport à la Fig. 1. Par conséquent, la densité de courant est plus faible dans cette première partie 4' de l'intervalle d'électrolyse que dans la partie restante 4". La diminution
20 de la densité de courant dépend de l'augmentation de la distance entre les éléments anodiques 2 et la surface de la cathode 1. Cette distance peut être ajustée par les moyens de réglage équipant les éléments anodiques 2.

L'application d'une densité de courant initialement plus faible suivie
25 d'une densité de courant plus élevée offre deux avantages essentiels. En premier lieu, les structures métallurgiques des couches de métal déposées avec des densités de courant différentes sont également très différentes. Pour une densité de courant plus faible, la taille des grains métalliques après recuit est beaucoup plus élevée que dans la couche
30 déposée avec une densité de courant plus forte. En outre, lors d'un recuit prolongé, cette taille de grain élevée peut se propager dans tout le dépôt. Il est donc possible d'agir sur la taille des grains en faisant varier de façon appropriée la densité de courant utilisée pour le dépôt. Cet aspect est intéressant, car on sait que la taille des grains exerce
35 une influence sensible sur les caractéristiques mécaniques et magnétiques des dépôts formés.

Par ailleurs, le dépôt de premières couches ou de couches intermédiaires à basse densité de courant permet d'atteindre pour les couches ultérieures des densités de courant plus élevées que celles qu'il serait possible d'atteindre si la densité de courant était constante.

5

A titre d'exemple, l'utilisation d'une densité de courant de 80 A/dm² pour le dépôt de couches initiales permettra d'atteindre 150 A/dm² pour les couches ultérieures, dans des conditions de température et de circulation d'électrolyte qui ne permettraient que 100 A/dm² si la densité de courant
10 était constante.

L'application de plusieurs niveaux successifs de densité de courant au cours d'une même opération d'électrodéposition permet de créer dans le dépôt une structure métallurgique composite formée de couches ayant des
15 propriétés différentes. Il est également possible de créer plusieurs zones de germination et de croissance de grains plus gros lors du recuit, ce qui conduit à la formation de gros grains dans toute l'épaisseur du dépôt en un temps très court. Elle permet enfin de modifier ou de régénérer l'effet de densités de courant plus élevées permises pour la suite du dépôt.

20

Le procédé de l'invention s'applique aussi bien au revêtement d'une bande continue qu'à la fabrication d'un feuillet sur une cathode en mouvement. Il n'est bien entendu pas limité à la mise en oeuvre particulière qui a été décrite et illustrée plus haut. Il s'étend également à toute modification
25 que pourrait y apporter un homme du métier, notamment pour modifier la densité de courant en agissant sur l'alimentation électrique ou sur les conditions de température ou de circulation de l'électrolyte.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'électrodéposition d'un métal sur un substrat mobile, dans
5 lequel on fait défiler ledit substrat devant une anode, caractérisé en ce que l'on fait varier la densité de courant dans l'intervalle d'électrolyse, suivant le sens de défilement dudit substrat.
2. Procédé d'électrodéposition suivant la revendication 1, caractérisé en
10 ce que l'on divise l'intervalle d'électrolyse en une pluralité de tronçons successifs et en ce que l'on fait varier la densité de courant dans l'intervalle d'électrolyse entre au moins deux desdits tronçons consécutifs.
- 15 3. Procédé d'électrodéposition suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise une densité de courant faible dans un tronçon initial de l'intervalle d'électrolyse et en ce que l'on augmente ensuite la densité de courant dans un tronçon ultérieur de cet intervalle.
- 20 4. Procédé d'électrodéposition suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise dans ledit tronçon initial de l'intervalle d'électrolyse une densité de courant inférieure à la densité de courant maximale constante utilisable dans ledit intervalle d'électrolyse.
- 25 5. Procédé d'électrodéposition suivant l'une ou l'autre des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que l'on utilise dans ledit tronçon ultérieur de l'intervalle d'électrolyse une densité de courant supérieure à la densité de courant maximale constante utilisable dans ledit
30 intervalle d'électrolyse.
6. Procédé d'électrodéposition suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le rapport entre la valeur la plus faible et la valeur la plus élevée de la densité de courant utilisées
35 dans ledit intervalle d'électrolyse est compris entre 0,50 et 0,95.

7. Procédé d'électrodéposition suivant la revendication 6, caractérisé en ce que ledit rapport entre la valeur la plus faible et la valeur la plus élevée de la densité de courant utilisées dans ledit intervalle d'électrolyse est compris entre 0,60 et 0,80.

5

8. Procédé d'électrodéposition suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on applique des densités de courant différentes pendant une fraction de la durée totale de l'électrodéposition comprise entre 3 % et 50 %.

10

9. Procédé d'électrodéposition suivant la revendication 8, caractérisé en ce que ladite fraction est comprise entre 15 % et 35 % de la durée totale de l'électrodéposition.

15

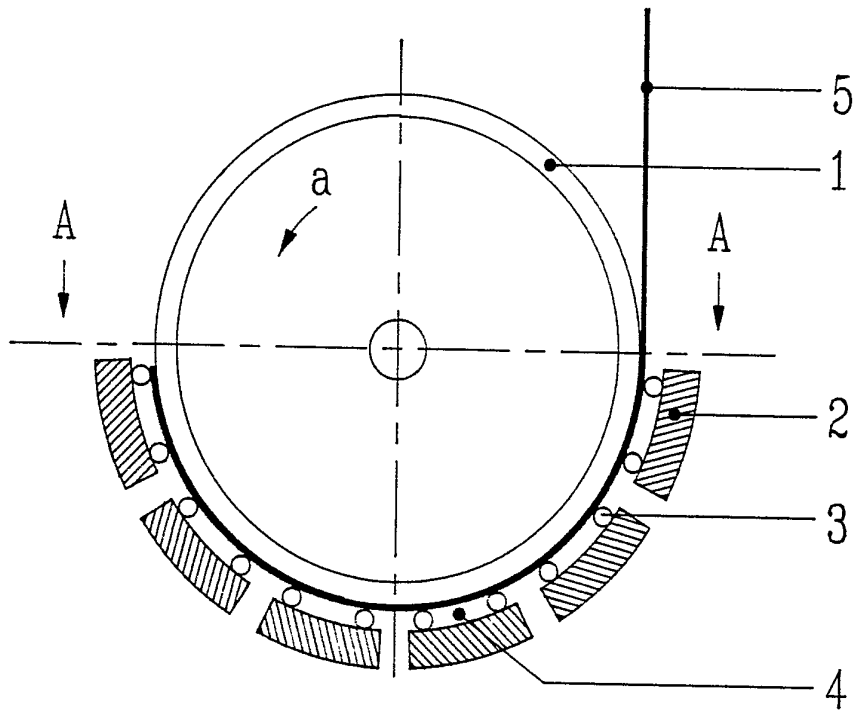


Fig. 1

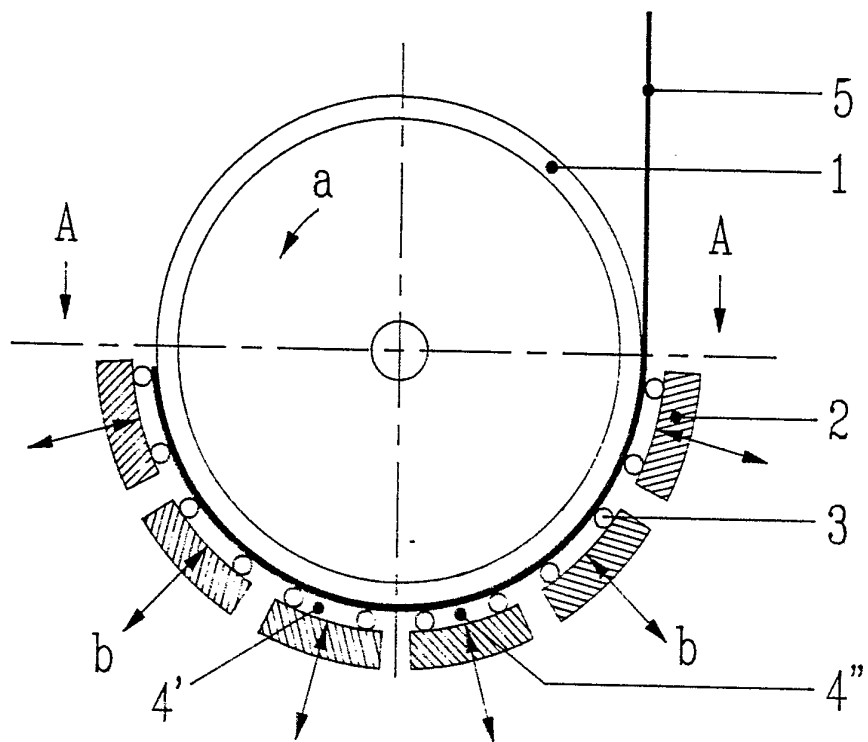


Fig. 2