



NUMERO DE PUBLICATION : 1003029A6

NUMERO DE DEPOT : 8900339

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C25D

Date de délivrance : 29 Octobre 1991

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 28 Mars 1989 à 11h00
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, 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 DE FABRICATION EN CONTINU D'UNE FEUILLE DE FAIBLE EPAISSEUR
EN METAL FERREUX, RESISTANT A LA CORROSION.

INVENTEUR(S) : Economopoulos Marios, quai Marcellis 6/111, 4020 Liège (BE);Servais
Jean-Pierre, rue des Champs 4, 4300 Waremme (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) demandeur(s).

Bruxelles, le 29 Octobre 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

Procédé de fabrication en continu d'une feuille de faible épaisseur
5 en métal ferreux, résistant à la corrosion.

La présente invention trouve son origine dans un procédé continu de fabrication d'une feuille de fer de faible épaisseur par dépôt électrolytique d'un revêtement de faible épaisseur sur un substrat
10 mobile et séparation ultérieure dudit revêtement et du substrat, qui est rappelé dans le préambule de la revendication 1.

La technique de dépôt électrolytique est connue et utilisée depuis longtemps pour former des revêtements métalliques sur des substrats
15 présentant les formes les plus diverses. Pour mémoire, on rappellera brièvement que cette technique consiste à plonger deux électrodes dans une solution d'un sel du métal à déposer, les deux électrodes, appelées anode et cathode, étant reliées respectivement à la borne positive et à la borne négative d'une source de courant
20 électrique continu, et à déposer une couche de ce métal sur la cathode sous l'action du courant électrique continu qui traverse la solution.

Cette technique a connu récemment quelques développements
25 intéressants grâce à la mise au point de dispositifs particuliers permettant notamment de fabriquer en continu une bande de fer de très faible épaisseur.

Un dispositif de ce type est connu notamment par le brevet LU-A-
30 86119, suivant lequel on fabrique en continu une feuille métallique extra-mince par dépôt électrolytique d'un mince revêtement sur un substrat mobile et séparation du substrat et de ce revêtement, qui devient ainsi une feuille continue de faible épaisseur. Dans le cadre de la présente invention, une faible épaisseur signifie que
35 l'épaisseur de la feuille est égale ou inférieure à 100 μm , et est de préférence comprise entre 5 μm et 50 μm .

La fabrication d'une feuille de fer de faible épaisseur par cette technique s'avère particulièrement intéressante, grâce notamment à la possibilité de régénérer la solution électrolytique à partir de mitrailles ferreuses.

5

On a également proposé d'améliorer la résistance à la corrosion d'une telle feuille de fer par dépôt d'une vapeur d'un métal protecteur tel que le nickel ou le chrome, et diffusion de ce métal dans une fine couche superficielle de la feuille de fer. Cette
10 proposition fait l'objet de la demande de brevet BE-A-08800836.

La feuille de fer revêtue obtenue de cette façon présente une protection qui est limitée à la surface. L'épaisseur de la feuille n'est donc pas protégée, ce qui peut constituer un inconvénient
15 dans le cas des feuilles découpées, ou griffées, exposées à des atmosphères corrosives.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de fabrication en continu d'une feuille en métal ferreux de faible
20 épaisseur qui permet d'assurer une bonne résistance à la corrosion dans tout le volume de la feuille. En outre, le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre dans une ligne continue, ce qui limite les frais d'investissement et de fonctionnement.

25 Conformément à la présente invention, un procédé de fabrication en continu d'une feuille de faible épaisseur en métal ferreux, résistant à la corrosion, dans lequel on dépose par voie électrolytique un revêtement de faible épaisseur sur un substrat mobile et on sépare ensuite le substrat et le revêtement, est
30 caractérisé en ce que l'on dépose sur ledit substrat un revêtement constitué d'un alliage fer-nickel à partir d'une solution d'électrolyse contenant 100 - 450 g/l de Fe^{++} , 0,05 - 0,5 g/l de Fe^{+++} et 5 - 50 g/l de Ni^{++} , et présentant un pH compris entre 2 et 3.

35

Selon des mises en oeuvre particulières du procédé de l'invention, la température de ladite solution est comprise entre 90°C et 120°C,

et/ou la densité de courant utilisée pour l'électrolyse est comprise entre 150 A/dm^2 et 200 A/dm^2 .

Suivant une première variante du procédé de l'invention, la teneur
5 en Fe^{++} de ladite solution est comprise entre 350 et 450 g/l, et de préférence entre 380 et 410g/l.

Suivant une autre variante du procédé de l'invention, ladite solution présente une teneur en Fe^{++} comprise entre 100 et 250 g/l
10 et une teneur en Ca^{++} comprise entre 10 et 50 g/l, ces teneurs étant en outre de préférence comprises entre 150 et 200 g/l pour le Fe^{++} et entre 25 et 35 g/l pour le Ca^{++} .

Par ailleurs, la teneur en Ni^{++} de la solution est de préférence
15 comprise entre 8 et 20 g/l.

Selon une caractéristique supplémentaire, le procédé de l'invention comporte ensuite une opération de dépôt électrolytique d'une couche de chrome d'une épaisseur de $0,1 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$ sur au moins une face de
20 ladite feuille de faible épaisseur en alliage fer-nickel.

Cette opération peut être réalisée par toute méthode de chromage connue en soi, utilisant par exemple une anode en Pb-Ag.

25 Enfin, le procédé de l'invention peut avantageusement comporter une opération de traitement thermique de ladite feuille de faible épaisseur. Ce traitement thermique peut être appliqué soit à la feuille en alliage fer-nickel, soit à cette feuille revêtue de chrome sur au moins une face.

30

Selon l'invention, ce traitement thermique consiste en un recuit à une température comprise entre la température de recristallisation de l'alliage fer-nickel et 900°C pendant une durée comprise entre 5 s et 1 min. De manière préférentielle, ce recuit est effectué à une
35 température comprise entre 825°C et 875°C pendant une durée d'environ 30 s, par exemple comprise entre 20 s et 40 s.

Un tel traitement thermique a pour effet de provoquer une recristallisation de la feuille en alliage fer-nickel et, si cette feuille est revêtue de chrome, d'assurer la diffusion du chrome dans la zone superficielle de la feuille. Dans ce dernier cas, on
5 forme ainsi un alliage inoxydable dans la zone superficielle de la feuille.

De manière connue en soi, le traitement thermique précité est effectué de préférence sous une atmosphère protectrice de type N₂-
10 H₂.

Le procédé de l'invention sera maintenant illustré par un exemple de mise en oeuvre, qui ne doit en aucun cas être considéré comme constituant une limitation du procédé de la présente invention.

15

Exemple de mise en oeuvre

On a fabriqué une feuille de faible épaisseur en un alliage fer-nickel, en utilisant un dispositif de dépôt électrolytique du type
20 décrit dans le brevet LU-A-86119 précité. On rappellera brièvement que ce dispositif comporte un substrat mobile constitué par un tambour rotatif qui forme la cathode du système d'électrolyse; ce tambour tourne en face d'une anode de conception particulière, destinée à assurer la circulation de l'électrolyte sous une faible
25 pression, mais avec une turbulence élevée.

L'électrolyte contenait 180 g/l de Fe⁺⁺, 0,5 g/l de Fe⁺⁺, 30 g/l de Ca⁺⁺ et 12 g/l de Ni⁺⁺; il présentait un pH = 2,5 et une température de 100°C. On a pratiqué le dépôt électrolytique avec
30 une densité de courant de 180 A/dm².

En ce qui concerne la circulation de l'électrolyte, la cellule d'électrolyse était montée en série avec un régénérateur de l'électrolyte ainsi qu'avec un bassin de collecte de l'électrolyte.
35 L'ensemble était complété d'une part par une pompe de circulation de l'électrolyte, et d'autre part par un appareil d'addition de matières d'appoint pour maintenir la composition de l'électrolyte.

On a ainsi déposé un revêtement de fer-nickel d'une épaisseur de 20 μm , que l'on a ensuite séparé du tambour sous la forme d'une feuille continue ayant cette épaisseur de 20 μm .

5

Cette feuille a ensuite été revêtue d'une couche de chrome de 0,5 μm d'épaisseur, par dépôt électrolytique à partir d'une solution contenant 80 g/l de CrO_3 , 1,6 g/l de H_2SiF_6 et 0,5 g/l de H_2SO_4 , à une température de 50°C et sous une densité de courant de 350
10 A/dm^2 , avec une anode Pb-Ag.

Cette composition de la solution d'électrolyse n'est pas limitative, et on pourrait également utiliser d'autres solutions, par exemple une solution contenant 170 g/l de CrO_3 , 0,9 g/l de
15 Na_2SiF_6 et 1,3 g/l de H_2SO_4 à une température de 50°C et sous une densité de courant de 16 A/dm^2 .

On a enfin effectué un recuit de la feuille revêtue de chrome, à une température de 850°C pendant 30 s, sous une atmosphère N_2 - 5 %
20 H_2 . Ce recuit a provoqué la recristallisation de l'alliage fer-nickel constituant la feuille ainsi qu'une diffusion du chrome dans la zone superficielle de la feuille, où la teneur en chrome a atteint 18 %.

25 Le procédé de l'invention permet ainsi de fabriquer une feuille de faible épaisseur en métal ferreux, qui possède une bonne résistance à la corrosion grâce à la présence de nickel dans tout le volume de la feuille. Cette résistance à la corrosion est encore accrue par le dépôt de chrome et sa diffusion superficielle, qui conduisent à
30 la formation d'un véritable alliage inoxydable dans la zone superficielle de la feuille. Cette zone superficielle présente une certaine épaisseur, qui est variable en fonction des conditions de traitement, et qui, au point de vue de la corrosion, rend la feuille relativement insensible à l'effet des bords et à certains
35 dégâts superficiels.

En outre, la mise en oeuvre du procédé de l'invention ne nécessite

l'utilisation que de deux cellules d'électrolyse, à savoir pour le dépôt de fer-nickel d'une part et de chrome d'autre part. Il en résulte une importante économie de frais d'investissement par rapport à un procédé conventionnel utilisant trois cellules pour
5 les dépôts successifs de fer, de nickel et de chrome.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication en continu d'une feuille de faible
5 épaisseur en métal ferreux, résistant à la corrosion, dans lequel
on dépose par voie électrolytique un revêtement de faible épaisseur
sur un substrat mobile et on sépare ensuite le substrat et le
revêtement, caractérisé en ce que l'on dépose sur ledit substrat un
revêtement constitué d'un alliage fer-nickel à partir d'une
10 solution d'électrolyse contenant 100 - 450 g/l de Fe^{++} ; 0,05 - 0,5
g/l de Fe^{+++} et 5 - 50 g/l de Ni^{++} , et présentant un pH compris
entre 2 et 3.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la
15 température de la solution d'électrolyse est comprise entre 90°C et
120°C.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2,
caractérisé en ce que l'on réalise le dépôt électrolytique avec une
20 densité de courant comprise entre 150 A/dm² et 200 A/dm².
4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que la teneur en Fe^{++} de ladite solution
d'électrolyse est comprise entre 350 et 450 g/l.
25
5. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que ladite solution d'électrolyse présente une
teneur en Fe^{++} comprise entre 100 et 250 g/l et une teneur
additionnelle en Ca^{++} comprise entre 10 et 50 g/l.
30
6. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 5,
caractérisé en ce que la teneur en Ni^{++} de ladite solution
d'électrolyse est comprise entre 8 et 20 g/l.
- 35 7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce que l'on dépose, par voie électrolytique, une
couche de chrome d'une épaisseur de 0,1 μm à 2 μm sur au moins une

face de ladite feuille de faible épaisseur en alliage fer-nickel.

8. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on soumet la feuille de faible épaisseur en alliage de fer-nickel, respectivement la feuille de faible épaisseur en alliage fer-nickel revêtue d'une couche de chrome sur au moins une face, à un recuit à une température comprise entre la température de recristallisation de l'alliage fer-nickel et 900°C pendant une durée comprise entre 5 s et 1 min.

10

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que l'on effectue ledit recuit de la feuille de faible épaisseur à une température comprise entre 825°C et 875°C pendant une durée comprise entre 20 s et 40 s.

15

10. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que l'on effectue ledit recuit sous une atmosphère protectrice du type $N_2 - H_2$.

20
