

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 910 489 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
17.05.2000 Bulletin 2000/20

(51) Int Cl.7: **B22D 11/04**, C25D 3/46,
C25D 5/10

(21) Numéro de dépôt: **97930592.7**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR97/01139

(22) Date de dépôt: **26.06.1997**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 98/02263 (22.01.1998 Gazette 1998/03)

(54) **ELEMENT D'UNE LINGOTIERE POUR LA COULEE CONTINUE DES METAUX, COMPRENANT
UNE PAROI REFROIDIE EN CUIVRE OU EN ALLIAGE DE CUIVRE COMPORTANT SUR SA
SURFACE EXTERNE UN REVETEMENT METALLIQUE, ET PROCEDE POUR SON REVETEMENT**

STRANGGUSSKOKILLETEIL MIT EINER METALBESCHICHTER, GEKÜHLTER WAND AUS
KUPFER ODER KUPFERLEGIERUNG UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

ELEMENT OF A CONTINUOUS METAL CASTING INGOT MOULD WITH A COPPER OR COPPER
ALLOY COOLED WALL COMPRISING ON ITS EXTERNAL SURFACE A METAL COATING, AND
METHOD OF COATING

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

• **STEBNER, Guido**
D-47509 Rheurdt (DE)

(30) Priorité: **11.07.1996 FR 9608658**

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger**
USINOR,
Direction Propriété Industrielle,
Immeuble "La Pacific",
La Défense,
11/13 Cours Valmy,
TSA 10001
92070 La Défense (FR)

(43) Date de publication de la demande:
28.04.1999 Bulletin 1999/17

(73) Titulaires:
• **USINOR**
92800 Puteaux (FR)
• **Thyssen Stahl Aktiengesellschaft**
47166 Duisburg (DE)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 315 523 **DE-A- 2 450 937**
DE-A- 3 211 199

(72) Inventeurs:
• **DAMASSE, Jean-Michel**
F-62330 Isbergues (FR)
• **CATONNE, Jean-Claude**
F-78170 La Celle Saint Cloud (FR)
• **ALLELY, Christian**
F-57000 Metz (FR)

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 8028 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; Class M22, AN
80-48811C XP002027543 & JP 55 070 452 A
(NISHIO METALLIZING) , 28 mai 1980

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 910 489 B1

Description

[0001] L'invention concerne la coulée continue des métaux. Plus précisément, elle concerne le revêtement de la surface externe des parois en cuivre ou en alliage de cuivre des lingotières dans lesquelles on initie la solidification des métaux tels que l'acier (DE-A-3 211 199).

[0002] La coulée continue de métaux tels que l'acier est effectuée dans des lingotières sans fond, aux parois énergiquement refroidies par une circulation interne d'un liquide refroidissant tel que de l'eau. Le métal à l'état liquide est amené au contact des surfaces externes de ces parois et y amorce sa solidification. Ces parois doivent être réalisées en un matériau excellent conducteur de la chaleur, afin qu'elles puissent évacuer suffisamment de calories du métal en un temps réduit. Généralement, on adopte à cet effet le cuivre ou un de ses alliages, contenant par exemple du chrome et du zirconium.

[0003] Généralement, les faces de ces parois qui sont destinées à être au contact du métal liquide sont revêtues d'une couche de nickel dont l'épaisseur initiale peut atteindre jusqu'à 3 mm. Elle constitue pour le cuivre une couche protectrice qui lui évite d'être trop sollicité thermiquement et mécaniquement.

[0004] Cette couche de nickel s'use au fil de l'utilisation de la lingotière. Elle doit donc être restaurée périodiquement par enlèvement total de l'épaisseur subsistante puis dépôt d'une nouvelle couche, mais une telle restauration coûte évidemment beaucoup moins cher qu'un remplacement complet des parois de cuivre usées. Classiquement, on restaure la couche de nickel dès que son épaisseur est descendue à 0,6 mm environ.

[0005] Le dépôt de cette couche de nickel sur les parois de la lingotière est donc une étape fondamentale dans la préparation de la machine de coulée, et il est important d'en optimiser à la fois le coût, les propriétés d'emploi et les qualités d'adhérence. C'est, en particulier, le cas sur les machines destinées à couler des produits sidérurgiques sous forme de bandes de quelques mm d'épaisseur qui n'ont pas besoin d'être ensuite laminées à chaud. Ces machines, dont la mise au point est actuellement en cours, comportent une lingotière constituée par deux cylindres tournant en sens contraires autour de leurs axes maintenus horizontaux, et de deux plaques latérales en réfractaire plaquées contre les chants des cylindres. Ces cylindres ont un diamètre pouvant atteindre 1500 mm, et une largeur qui, sur les installations expérimentales actuelles, est d'environ 600 à 1300 mm. Mais à terme, cette largeur devra atteindre 1300 à 1900 mm pour satisfaire les impératifs de productivité d'une installation industrielle. Ces cylindres sont constitués par un noyau en acier autour duquel est fixée une virole en cuivre ou alliage de cuivre, refroidie par une circulation d'eau entre le noyau et la virole ou, plus généralement, par une circulation d'eau interne à la virole. C'est la face externe de cette virole qui doit être recouverte de nickel, et on imagine aisément que, du

fait de la forme et des dimensions de cette virole, son revêtement soit plus complexe que celui des parois des lingotières de coulée continue classiques qui sont formées d'éléments tubulaires ou d'un assemblage de plaques planes, et qui sont de dimensions beaucoup plus réduites. L'optimisation du mode de dépôt du nickel est d'autant plus importante dans le cas des viroles pour cylindres de coulée que:

- 10 - du fait de l'absence de laminage à chaud ultérieur, les défauts de surface de la bande qui résulteraient d'une médiocre qualité du revêtement de nickel risquent davantage de s'avérer rédhibitoires pour la qualité du produit final;
- 15 - comme les quantités de nickel à déposer sur les viroles avant leur utilisation et à enlever au début de l'opération de régénération de la couche sont relativement importantes, cela conduit à consommer d'importantes quantités d'électricité, et à consacrer un temps très important notamment à l'opération de nickelage: typiquement plusieurs jours.

[0006] L'opération de dénickelage complet de la virole qui doit précéder la restauration de la couche de nickel est également fondamentale. D'une part, son bon achèvement conditionne en grande partie la qualité de la couche de nickel qui va être ensuite déposée, notamment son adhérence sur la virole, car il s'avère très difficile de déposer une nouvelle couche de nickel fortement adhérente sur une couche de nickel plus ancienne. D'autre part, cette opération de dénickelage doit être effectuée sans consommation très significative du cuivre de la virole qui est une pièce extrêmement onéreuse, et dont la durée d'utilisation doit être prolongée autant que possible. Cette dernière exigence, notamment, exclut pratiquement l'emploi d'une méthode purement mécanique pour ce dénickelage, car sa précision ne serait pas suffisante pour garantir à la fois une élimination totale du nickel et une sauvegarde du cuivre sur l'ensemble de la surface de la virole.

[0007] D'autres procédés de coulée visent à couler des bandes métalliques encore plus minces par dépôt du métal liquide sur la périphérie d'un cylindre unique en rotation, qui peut également être constitué d'un noyau en acier et d'une virole refroidie en cuivre. Les problèmes de revêtement de la surface de la virole qui viennent d'être décrits s'y posent exactement de la même façon.

[0008] Le but de l'invention est de proposer une méthode de revêtement de la surface externe de la paroi en cuivre ou alliage de cuivre d'une lingotière de coulée continue globalement plus économique que les méthodes habituelles où on dépose une couche de nickel sur cette surface. Cette méthode devrait également procurer aux parois de la lingotière des caractéristiques et une qualité au moins comparables à celles obtenues par dépôt d'une couche de nickel. Elle devrait également inclure une étape de régénération périodique de cette sur-

face. Cette méthode devrait être particulièrement adaptée au cas du revêtement des viroles de cylindres pour machine de coulée entre cylindres ou sur un cylindre unique.

[0009] A cet effet, l'invention a pour objet un élément d'une lingotière pour la coulée continue des métaux, comprenant une paroi refroidie en cuivre ou en alliage de cuivre destinée à être mise au contact du métal liquide et comportant sur sa surface externe un revêtement métallique, caractérisée en ce que ledit revêtement est constitué par une couche d'argent. Dans une application préférentielle de l'invention, cette paroi est une virole de cylindre pour machine de coulée continue de bandes métalliques minces entre deux cylindres ou sur un cylindre unique.

[0010] L'invention a également pour objet un procédé de revêtement par une couche métallique de la surface externe d'une paroi refroidie en cuivre ou alliage de cuivre d'un élément de lingotière de coulée continue des métaux, caractérisé en ce qu'on réalise ce revêtement par dépôt d'une couche d'argent sur ladite surface de préférence par voie électrolytique.

[0011] Préférentiellement, la restauration de ladite couche d'argent s'effectue en laissant subsister sur ladite paroi une couche d'argent résiduelle, et en procédant à une réargenteure de ladite couche en plaçant ladite paroi en cathode dans un bain d'électrolyse constitué, par exemple, par une solution aqueuse de cyanure d'argent, de cyanure d'un métal alcalin et de carbonate d'un métal alcalin.

[0012] Comme on l'aura compris, l'invention consiste en premier lieu à remplacer par de l'argent le nickel traditionnellement utilisé pour former le revêtement externe des parois de lingotières en cuivre de coulée continue des métaux tels que l'acier. Contrairement à ce que l'on pourrait croire à première vue puisque l'argent massif est considéré comme un métal précieux, cette solution présente de multiples avantages économiques, et elle est parfaitement viable techniquement. C'est particulièrement le cas lorsque l'argenteure est réalisée par une méthode électrolytique employant un bain aux cyanures alcalins. Il s'est avéré que de tels bains sont aptes à la réalisation de dépôts d'argent sur du cuivre présentant des propriétés d'usage bien adaptées à la protection des parois de lingotières de coulée continue.

[0013] Le procédé particulier de revêtement de la surface de la lingotière qui est également décrit et revendiqué inclut une étape d'argenteure, et aussi éventuellement une étape de désargenteure de ladite surface lorsqu'on désire restaurer le revêtement d'une lingotière usagée. Cette désargenteure peut n'être que partielle, alors que dans le cas d'un revêtement de nickel, le déniquelage du cuivre doit quasi impérativement être total, au risque de consommer une partie du cuivre de la paroi. L'argenteure et la désargenteure peuvent être toutes deux réalisées par des moyens électrolytiques. L'argent éliminé de la virole est récupéré à l'état métallique sur la cathode d'argent dans le réacteur de désargenteure.

Ladite cathode peut à son tour être recyclée comme anode dans le réacteur d'argenteure. En variante la désargenteure peut être réalisée au moins en partie par des moyens chimiques ou mécaniques.

[0014] L'invention va à présent être décrite en détail dans l'une de ses formes de réalisation, appliquée au revêtement d'une virole en cuivre ou alliage de cuivre de cylindre pour machine de coulée continue de l'acier entre deux cylindres ou sur un cylindre unique. Mais il est clair que l'exemple décrit pourra aisément être adapté aux cas d'autres types de lingotières à parois fixes pour la coulée continue de brames, blooms ou billettes. Il est également clair que la méthode d'argenteure ou de désargenteure peut mettre en oeuvre différents autres procédés électrolytiques tels que les revêtements au tampon ou par aspersion, ainsi que des électrolytes différents de ceux donnés en exemple. On peut également prévoir une immersion complète de la paroi en cuivre dans un bain d'argenteure, et dans ces conditions l'invention peut être appliquée sur une virole en rotation permanente ou intermittente, ou bien sur une virole maintenue immobile dans un électrolyte en circulation forcée.

[0015] Classiquement, la virole neuve se présente globalement sous la forme d'un cylindre creux en cuivre ou en alliage de cuivre, tel qu'un alliage cuivre-chrome (1%)-zirconium (0,1%). Son diamètre extérieur est, par exemple, de l'ordre de 1500 mm et sa longueur est égale à la largeur des bandes que l'on désire couler, soit de l'ordre de 600 à 1500 mm. Son épaisseur peut être, à titre indicatif, de l'ordre de 180 mm, mais varie localement en fonction, notamment, du mode de fixation de la virole sur le noyau du cylindre qui a été adopté. La virole est traversée par des canaux destinés à être parcourus par un fluide refroidissant tel que de l'eau, lors de l'utilisation de la machine de coulée.

[0016] Pour faciliter les manipulations de la virole lors des opérations qui vont être décrites, celle-ci est d'abord montée sur un arbre, et c'est ainsi qu'elle sera transportée d'un poste de traitement à l'autre avant son montage sur le noyau du cylindre. Les postes de traitement de l'atelier d'argenteure/désargenteure sont chacun constitués par un bac contenant une solution adaptée à l'exécution d'une étape donnée du traitement, au-dessus duquel on peut placer ledit arbre avec son axe horizontal et le mettre en rotation autour de son axe. On fait ainsi tremper la partie inférieure de la virole dans la solution, et la mise en rotation de l'ensemble arbre/virole permet de réaliser le traitement de l'ensemble de la virole (étant entendu que la virole effectue normalement plusieurs tours sur elle-même au cours d'un même traitement, à une vitesse d'environ 10 tours/mn, par exemple). Sur ces postes de traitement, il peut également être utile, afin d'éviter une pollution ou une passivation par l'atmosphère ambiante de la partie émergée de la virole, de prévoir un dispositif d'arrosage de cette partie émergée avec la solution de traitement. On peut également,

à cet effet, envisager d'inertiser l'atmosphère ambiante au moyen d'un gaz neutre tel que de l'argon, et/ou installer un système de protection cathodique de la virole. Toutefois, si cela est possible, on peut prévoir que ces bacs permettent une immersion totale de la virole, ce qui rend un tel arrosage ou inertage sans objet.

[0017] La virole nue (dans le cas de la première argenture d'une virole neuve, ou de l'argenture d'une virole usagée dont on aurait mis à nu la surface en cuivre) subit d'abord, de préférence, une préparation mécanique par polissage de sa surface. Puis on pratique un dégraissage chimique en milieu alcalin, qui a pour fonction de débarrasser la surface de la virole des matières organiques qui peuvent la polluer. Il est réalisé à chaud, à une température d'environ 40 à 70°C pendant une quinzaine de minutes, et suivi d'un rinçage à l'eau. On peut lui substituer, voire lui ajouter, une étape de dégraissage électrolytique qui procurerait une qualité de surface encore meilleure.

[0018] L'étape suivante est une opération de décapage en milieu acide oxydant, qui a pour fonction d'ôter les oxydes de surface, en veillant à ne dissoudre qu'une épaisseur très minime de la virole. On utilise à cet effet, par exemple, une solution aqueuse d'acide sulfurique à 100 ml/l, à laquelle on ajoute avant chaque opération 50 ml/l d'une solution à 30% d'eau oxygénée ou d'une solution d'un autre percomposé. On peut également utiliser une solution d'acide chromique, ce composé présentant à la fois des propriétés acides et oxydantes. Cette opération de décapage en milieu acide oxydant présente une efficacité maximale lorsque la température de l'électrolyte est comprise entre 40 et 55°C. Il est avantageux de maintenir cette température à l'interface par une circulation d'eau chaude à l'intérieur des canaux de la virole en rotation. L'opération dure environ 5 minutes et est suivie d'un rinçage à l'eau.

[0019] On a avantage à réaliser ensuite une opération d'avivage, de préférence avec une solution d'acide sulfurique à 10 g/l, dans le but d'éviter la passivation de la surface de la virole.

[0020] L'ensemble des opérations préparatoires à l'argenture que l'on vient de décrire a une durée totale qui, en principe, n'excède pas 30 minutes.

[0021] L'opération de préargenture, exécutée préalablement à l'argenture proprement dite, a pour but de se placer dans des conditions chimiques destinées à empêcher un déplacement d'argent par le cuivre lors de l'argenture, ce qui serait préjudiciable à l'adhérence du dépôt d'argent. Elle est particulièrement utile même si la virole n'est pas en cuivre pur, mais en alliage Cu-Cr-Zr. Elle dure 4 à 5 minutes et se pratique de préférence à la température ambiante, la virole étant placée en cathode dans un électrolyte constitué par une solution aqueuse de cyanure de sodium (50 à 90 g/l environ) et de cyanure d'argent suffisamment dilué en métal dissous (30 à 50 g/l). On peut également remplacer le cyanure de sodium par du cyanure de potassium (65 à 100 g/l). Le fait d'utiliser pour cette opération de préargen-

ture un électrolyte dont la composition, comme on le verra, est qualitativement comparable à celle du bain d'argenture, permet de se dispenser d'une étape de rinçage intermédiaire. D'autre part, elle permet aussi de valoriser l'effluent résultant du rinçage après argenture, cet effluent pouvant avantageusement être recyclé dans le bain de préargenture. La densité de courant cathodique est de 4 à 5 A/dm². On peut utiliser une ou des anodes solubles (en argent) ou insolubles (par exemple en Ti/PtO₂ ou Ti/RuO₂). Dans le cas d'anodes insolubles, il y a destruction du cyanure libre qui se transforme en carbonate et libère de l'ammonium. Il est donc nécessaire de recharger périodiquement cet électrolyte par des apports de cyanure libre que l'on peut avantageusement prélever dans les effluents du rinçage qui suit l'opération d'argenture proprement dite. Cette opération de préargenture permet de déposer sur la surface de la virole une couche d'argent de quelques µm d'épaisseur (1 à 2 µm par exemple) tout en enlevant les dépôts acides qui pourraient subsister après l'avivage. La virole est ensuite transférée aussi rapidement que possible à la station d'argenture sans subir de rinçage, afin de profiter de la présence à sa surface d'un film de cyanure qui la protège de la passivation.

[0022] L'opération d'argenture proprement dite est conduite dans un électrolyte à base essentiellement d'une solution aqueuse de cyanures de sodium et d'argent, à laquelle on ajoute un excès de soude libre, mais peut également consister en un mélange de cyanures de potassium et d'argent dans un excès de potasse libre. On ajoute également du carbonate de potassium. Une composition typique pour ce bain est:

- AgCN: 115 à 150 g/l;
- KCN: 215 à 250 g/l;
- KOH: 30 à 40 g/l;
- K₂CO₃: 10 à 15 g/l.

[0023] La température optimale de fonctionnement est de 40 à 45°C

[0024] Le carbonate de potassium est nécessaire pour obtenir une corrosion homogène des anodes. Il peut être remplacé par du carbonate de sodium, avec l'inconvénient que le carbonate de sodium a une solubilité plus faible. La potasse peut être remplacée par de la soude. Elles assurent la conductivité de l'électrolyte, ainsi que la stabilité du complexe anionique sous lequel se trouve l'argent (Ag(CN)₄²⁻). L'opération d'argenture est généralement pratiquée à l'aide d'une source de courant continu, laquelle peut avantageusement être remplacée par une source de courants transitoires, qui permettent d'augmenter la finesse de la cristallisation. La cristallisation peut aussi être avantageusement modifiée en abaissant la température de l'interface virole/électrolyte, par exemple grâce à une circulation d'eau froide à travers les canaux de la virole. Dans ces conditions, l'électrolyte d'argenture est source chaude et la virole est source froide. Un gradient de température

s'établit et l'interface offre alors une plus grande surtension d'activation, favorable à l'augmentation de la dureté du revêtement.

[0025] Comme on l'a dit, dans l'exemple décrit (qui, de ce point de vue, n'est pas limitatif), la ou les anodes sont des anodes solubles constituées par un ou des paniers anodiques en titane contenant des billes d'argent ou de l'argent métallique sous toute autre forme, par exemple des berlingots. Ces panodes de titane sont utilisées comme des électrodes dimensionnellement stables. Leur forme épouse celle de la virole dans sa partie immergée, ce qui permet d'homogénéiser la distribution des densités de courant cathodiques sur la virole. Comme la distance anode-cathode ne varie pas dans ces conditions, les panodes maintiennent constantes les densités de courant sur la cathode.

[0026] A moins qu'il ne soit possible de réaliser l'immersion totale de la virole dans l'électrolyte, il est très conseillé de réaliser un arrosage permanent de la surface de la partie non immergée de la virole par ce même électrolyte, ou un inertage de cette même partie par un gaz neutre. On évite ainsi les risques de passivation de la surface fraîchement argentée, passivation qui serait préjudiciable à la bonne adhérence et à la bonne cohésion du revêtement. Pour cette même raison, un arrosage de la virole ou un inertage de sa surface lors de son transfert entre le poste de préargenture et le poste d'argenture est également recommandé. Une mise sous protection cathodique de la virole est également envisageable. Ce transfert doit, de toute façon, être effectué le plus rapidement possible.

[0027] On peut travailler soit à tension imposée, soit à densité de courant imposée. Lorsque l'électrolyse est effectuée sous une tension de l'ordre de 10 V avec une densité de courant d'environ 4 A/dm², une durée de 5 à 8 jours environ (qui dépend aussi de la profondeur d'immersion de la virole dans le bain) permet d'obtenir un dépôt d'argent atteignant 3 mm d'épaisseur. La virole est ensuite désolidarisée de son axe support, et est prête à être assemblée au noyau pour former un cylindre qui va être utilisé sur la machine de coulée, après un éventuel ultime conditionnement de la surface de la couche d'argent, tel que l'impression d'une rugosité déterminée par un grenailage, un usinage laser ou un autre procédé. Comme il est connu, un tel conditionnement vise à optimiser les conditions de transfert thermique entre la virole et le métal en cours de solidification.

[0028] Au cours de cette utilisation, la couche d'argent subit des attaques et une usure mécanique qui entraînent sa consommation progressive. Entre deux coulées, la surface de la virole doit être nettoyée, et la couche d'argent peut, au moins de temps en temps, subir un léger usinage destiné à compenser les éventuelles hétérogénéités de son usure qui pourraient compromettre l'homogénéité du comportement thermomécanique de la virole sur l'ensemble de sa surface. Il est également important de restaurer la rugosité initiale de la virole chaque fois que cela est nécessaire. Lorsque

l'épaisseur moyenne de la couche d'argent de la virole atteint une valeur prédéterminée, que l'on estime généralement à environ 1 mm, l'utilisation du cylindre est interrompue, la virole est démontée et peut subir un traitement de désargenture complète ou seulement partielle, qui doit précéder la restauration de la couche d'argent de la virole. A cet effet, la virole peut être à nouveau montée sur l'axe qui la supportait lors des opérations d'argenture. Si la désargenture est complète, on procède ensuite à la restauration de la couche d'argent selon l'ensemble du processus qui vient d'être décrit.

[0029] Plusieurs possibilités s'offrent à l'utilisateur pour réaliser la désargenture. Une désargenture par voie purement chimique est envisageable. Mais le réactif utilisé devrait dissoudre l'argent sans attaquer significativement le substrat en cuivre, et il serait difficile de réaliser de manière bien maîtrisée une désargenture seulement partielle. Une autre voie de désargenture totale ou partielle envisageable est la voie électrolytique, du fait des différences sensibles entre les potentiels normaux du cuivre et de l'argent (respectivement 0,3 V et -0,8 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Elle est aussi applicable pour les alliages cuivre-chrome-zirconium pouvant constituer la virole. Dans ce cas, la dissolution de l'argent se fait en plaçant la virole en anode dans un électrolyte approprié, généralement à base d'acide nitrique et contenant un inhibiteur du cuivre, tel que des ions phosphate. Un moyen de raccourcir l'opération de désargenture consisterait à la faire précéder d'une opération d'enlèvement mécanique de l'argent qui viserait à diminuer son épaisseur résiduelle sans toutefois atteindre le cuivre. Cette opération aurait également l'avantage d'homogénéiser cette épaisseur et d'ôter les impuretés superficielles diverses (notamment les résidus métalliques) qui pourraient ralentir localement le début de la dissolution. On éviterait encore d'en être toujours à la dissolution de l'argent en certaines zones de la virole alors même que dans d'autres zones le cuivre aurait déjà été mis à nu.

[0030] Toutefois, la méthode de désargenture par voie électrolytique présente l'inconvénient de nécessiter pour sa mise en oeuvre une solution spéciale, incompatible pour des raisons de toxicité avec les autres opérations effectuées dans l'atelier d'argenture-désargenture des viroles où on utilise par ailleurs des solutions cyanurées.

[0031] Les inventeurs préconisent donc de pratiquer la restauration du revêtement d'argent de la virole par recharge directe dans un bain d'argenture (avantageusement celui qui a servi à la première argenture précédemment décrite), sans obligation d'éliminer complètement ou presque complètement le revêtement d'argent résiduel. Une telle façon de procéder est possible, car il est aisé de déposer électrochimiquement une nouvelle couche d'argent sur une couche d'argent plus ancienne et d'obtenir une bonne adhérence de la nouvelle couche sur l'ancienne, alors que cela n'est pas envisageable pour le nickel. D'une part cela simplifie considérable-

ment la gestion des matières de l'atelier de conditionnement des viroles, et d'autre part cela raccourcit leur durée de maintenance, et donc d'immobilisation. De plus, la recharge en argent, telle qu'elle est proposée par les inventeurs, ne présente pas les défauts généralement attribués aux autres formes de démétallisation en général et de déniquelage en particulier, en raison de l'alcalinité naturelle du bain d'argenture. Cette alcalinité peut, en effet, être utilisée comme moyen de passivation naturelle de l'infrastructure de la station d'argenture si celle-ci est en acier non revêtu. Un autre avantage de l'invention est de ne jamais nécessiter de porter en situation anodique lesdites infrastructures en acier, ce qui favoriserait leur corrosion et serait préjudiciable à leur pérennité. Un autre avantage de l'argenture de recharge directe par rapport à une désargenture électrochimique presque totale suivie d'une réargenture est d'éviter la dissolution totale de l'argent dans certaines zones préférentielles (telles que les bords de la virole) lors de la désargenture, qui conduirait à des mises à nu localisées du cuivre. De plus, elle rend superflu le renouvellement de l'étape de préargenture. Enfin, l'argenture de recharge effectuée dans des conditions évitant toute dissolution du cuivre de la virole permet de ne pas attaquer la surface de la virole, donc de prolonger sa durée d'utilisation. L'argenture de recharge peut être précédée d'un léger usinage de la couche d'argent usagée, pour homogénéiser son épaisseur et ôter les impuretés qui seraient préjudiciables à l'adhérence de la nouvelle couche d'argent sur l'ancienne.

[0032] Par rapport à un atelier de nickelage-déniquelage des viroles, un atelier d'argenture des viroles se distinguerait donc en ce qu'il ne comporterait pas nécessairement d'installation pour la dissolution d'un revêtement usagé par voie chimique ou électrochimique. Il serait donc plus économique à construire. Il serait aussi plus économique à exploiter, car il consommerait moins d'électricité: l'argent se dépose trois fois plus vite que le nickel à densité de courant égale, notamment du fait qu'il est monovalent alors que le nickel est bivalent. Cet avantage est toutefois compensé partiellement en ce que, pour obtenir une protection thermique de la virole équivalente avec un dépôt d'argent et un dépôt de nickel, il faut déposer une couche d'argent environ deux fois plus épaisse que la couche de nickel correspondante. Mais en contrepartie, cette couche d'argent offre une protection mécanique de la virole supérieure à la couche de nickel plus mince. Quant aux réactifs, le coût des sels d'argent utilisés n'est, en fait, pas très différent de celui des sels de nickel employés pour le nickelage traditionnel des parois de lingotière. Globalement, le coût d'un revêtement d'argent n'est donc pas très supérieur à celui d'un revêtement de nickel, et surtout la refabrication d'une virole usagée de cylindre de coulée est beaucoup plus rapide et économique.

[0033] Les effluents cyanurés de l'atelier, notamment les eaux de rinçage, peuvent être traités par de l'eau de javel pour détruire les cyanures. Comme l'eau de javel

se fabrique aisément par voie électrolytique, on peut traiter ces effluents légèrement chlorurés par électrolyse en continu: on récupère l'argent métallique à la cathode et on détruit directement les cyanures en carbonate d'ammonium sur des anodes dimensionnellement stables. Des solutions simples et économiques peuvent donc être trouvées aux problèmes environnementaux que peut poser l'utilisation de sels de cyanure.

[0034] L'invention trouve particulièrement son application au conditionnement des viroles de cylindres d'installations de coulée continue de l'acier entre cylindres ou sur un cylindre unique, du fait des grandes dimensions et du coût élevé de fabrication de ces pièces, dont il est important de prolonger la vie autant que possible. Mais il va de soi qu'on peut envisager sa transposition aux traitements de parois de lingotières de coulée en cuivre ou alliage de cuivre de toutes formes et formats, destinées à la coulée de tous métaux supportant d'être mis, à l'état liquide, au contact de l'argent dans les conditions de coulée.

Revendications

1. Élément d'une lingotière pour la coulée continue des métaux, comprenant une paroi refroidie en cuivre ou en alliage de cuivre destinée à être mise au contact du métal liquide et comportant sur sa surface externe un revêtement métallique, caractérisée en ce que ledit revêtement est constitué par une couche d'argent.
2. Élément de lingotière selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite paroi est une virole de cylindre pour machine de coulée continue de bandes métalliques minces entre deux cylindres ou sur un cylindre unique.
3. Élément de lingotière selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite couche d'argent a été déposée par une méthode électrolytique.
4. Procédé de revêtement par une couche métallique de la surface externe d'une paroi refroidie en cuivre ou alliage de cuivre d'un élément de lingotière de coulée continue des métaux, caractérisé en ce qu'on réalise ce revêtement par dépôt d'une couche d'argent sur ladite surface.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite couche d'argent est déposée par une méthode électrolytique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est appliqué à une paroi en cuivre ou alliage de cuivre nue, et en ce qu'il comprend successivement les étapes suivantes:

- un dégraissage de la paroi;
 - un décapage de la paroi en milieu acide oxydant;
 - une opération de préargenture de la paroi, celle-ci étant placée en cathode dans un bain d'électrolyse constitué par une solution aqueuse de cyanure d'argent et de cyanure de métal alcalin, de manière à déposer une couche d'argent de quelques μm d'épaisseur;
 - une opération d'argenture de la paroi, celle-ci étant placée en cathode dans un bain d'électrolyse constitué par une solution aqueuse de cyanure d'argent, de cyanure d'un métal alcalin, d'hydroxyde d'un métal alcalin et de carbonate d'un métal alcalin.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend également une opération d'avivage de la paroi entre le décapage et la préargenture.
8. Procédé de restauration d'un revêtement d'argent déposé sur la surface externe d'une paroi en cuivre ou alliage de cuivre d'un élément d'une lingotière de coulée continue des métaux, caractérisé en ce qu'on laisse subsister sur ladite paroi une couche d'argent résiduelle, et en ce qu'on procède à une réargenture de ladite couche en plaçant ladite paroi en cathode dans un bain d'électrolyse contenant un sel d'argent.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit bain d'électrolyse est constitué par une solution aqueuse de cyanure d'argent, de cyanure d'un métal alcalin et de carbonate d'un métal alcalin.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que, préalablement à la réargenture, on procède à un léger usinage de la couche d'argent résiduelle sans l'ôter dans sa totalité.
11. Procédé de restauration d'un revêtement d'argent déposé sur la surface externe d'une paroi en cuivre ou alliage de cuivre d'un élément d'une lingotière de coulée continue des métaux, caractérisé en ce qu'on procède à une désargenture partielle ou totale de ladite paroi en plaçant ladite paroi en anode dans un bain d'électrolyse à base d'acide nitrique et contenant un inhibiteur du cuivre, et en ce qu'on procède ensuite à une réargenture de ladite paroi ou de la couche d'argent résiduelle en plaçant ladite paroi en cathode dans un bain d'électrolyse constitué par une solution aqueuse de cyanure d'argent, de cyanure d'un métal alcalin et de carbonate d'un métal alcalin.
12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce qu'au cours de l'opération d'argen-

ture ou de réargenture, on crée un gradient de température entre la paroi et le bain d'électrolyse en refroidissant la paroi.

13. Procédé selon l'une des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que lors de l'opération d'argenture ou de réargenture, on utilise une source de courants transitoires.

Patentansprüche

1. Stranggusskokilleteil, das eine gekühlte Wand aus Kupfer oder einer Kupferlegierung umfasst, die vorgesehen ist, in Kontakt mit dem schmelzflüssigen Metall gebracht zu werden, und an ihrer Außenfläche eine Metallbeschichtung aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus einer Silberschicht besteht.
2. Stranggusskokilleteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wand ein Walzenring für eine Maschine für den Strangguss dünner Metallbänder zwischen zwei Walzen oder auf einer einzigen Walze ist.
3. Stranggusskokilleteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberschicht mit einem elektrolytischen Verfahren aufgebracht wurde.
4. Verfahren zum Beschichten der Außenfläche einer gekühlten Wand aus Kupfer oder einer Kupferlegierung eines Stranggusskokilleteils mit einer Metallschicht, dadurch gekennzeichnet, dass diese Beschichtung durch Aufbringen einer Silberschicht auf diese Fläche erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberschicht mit einem elektrolytischen Verfahren aufgebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es auf eine nackte Wand aus Kupfer oder einer Kupferlegierung angewandt wird und nacheinander folgende Schritte umfasst:
 - eine Entfettung der Wand;
 - ein Dekapieren der Wand in oxidierendem, sauren Milieu;
 - einen Arbeitsschritt, bei dem die Wand vorversilbert wird, wobei diese als Kathode in ein Elektrolysebad gebracht wird, das aus einer wässrigen Lösung aus Silbercyanid und Alkalimetallcyanid besteht, so dass eine Silberschicht von einigen um Stärke aufgebracht wird;
 - einen Arbeitsschritt, bei dem die Wand versil-

bert wird, wobei diese als Kathode in ein Elektrolysebad gebracht wird, das aus einer wässrigen Lösung aus Silbercyanid, einem Alkalimetallcyanid, einem Alkalimetallhydroxid und einem Alkalimetallkarbonat besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es auch ein weiches Dekapieren der Wand zwischen dem Dekapieren und Vorversilbern umfasst.
8. Verfahren zur Wiederherstellung einer auf die Außenwand einer Wand aus Kupfer oder einer Kupferlegierung eines Stranggusskilleils aufgetragenen Silberschicht, dadurch gekennzeichnet, dass man auf der Wand eine Restsilberschicht bestehen lässt, sowie dadurch, dass man eine erneute Versilberung dieser Schicht vornimmt, indem man die Wand als Kathode in ein Elektrolysebad bringt, das ein Silbersalz enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrolysebad aus einer wässrigen Lösung aus Silbercyanid, einem Alkalimetallcyanid und einem Alkalimetallkarbonat besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der erneuten Versilberung eine leichte Bearbeitung der Restsilberschicht vornimmt, ohne diese gänzlich wegzunehmen.
11. Verfahren zur Wiederherstellung einer auf die Außenwand einer Wand aus Kupfer oder einer Kupferlegierung eines Stranggusskilleils aufgetragenen Silberschicht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine partielle oder totale Entsilberung der Wand vornimmt, indem man die Wand als Anode in ein Elektrolysebad auf Basis von Salpetersäure bringt, das einen Inhibitor für Kupfer enthält, und dass man anschließend eine erneute Versilberung der Wand oder der Restsilberschicht vornimmt, indem man die Wand als Kathode in ein Elektrolysebad bringt, das aus einer wässrigen Lösung aus Silbercyanid, einem Alkalimetallcyanid und einem Alkalimetallkarbonat besteht.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man während der Versilberung oder erneuten Versilberung einen Temperaturgradienten zwischen der Wand und dem Elektrolysebad durch Kühlen der Wand erzeugt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man während der Versilberung oder erneuten Versilberung einen transienten Strom verwendet.

Claims

1. Component of a mould for the continuous casting of metal, comprising a cooled copper or copper-alloy wall intended to be brought into contact with the liquid metal and having a metallic coating on its external surface, characterized in that the said coating consists of a silver layer.
2. Mould component according to Claim 1, characterized in that the said wall is a roll sleeve for a machine for the twin-roll or single-roll continuous casting of thin metal strip.
3. Mould component according to Claim 1 or 2, characterized in that the said silver layer has been deposited using an electrolytic method.
4. Process for coating the external surface of a cooled copper or copper-alloy wall of a component of a continuous-metal-casting mould with a metallic layer, characterized in that this coating is produced by depositing a silver layer on the said surface.
5. Process according to Claim 4, characterized in that the said silver layer is deposited using an electrolytic method.
6. Process according to Claim 5, characterized in that it is applied to a bare copper or copper-alloy wall and in that it comprises, in succession, the following steps:
 - an operation of cleaning the wall;
 - an operation of pickling the wall in an oxidizing acid medium;
 - an operation of pre-silver-plating the wall, the latter being placed as the cathode in an electrolysis bath containing an aqueous solution of silver cyanide and of a cyanide of an alkali metal, so as to deposit a silver layer a few μm in thickness;
 - an operation of silver plating the wall, the latter being placed as the cathode in an electrolysis bath containing an aqueous solution of silver cyanide, a cyanide of an alkali metal, a hydroxide of an alkali metal and a carbonate of an alkali metal.
7. Process according to Claim 6, characterized in that it also comprises an operation of soft pickling of the wall between the pickling and pre-silver-plating operations.
8. Process for restoring a silver coating deposited on the external surface of a copper or copper-alloy wall of a component of a continuous-metal-casting mould, characterized in that a residual silver layer

is left on the said wall and in that the said layer is replated with silver by placing the said wall as the cathode in an electrolysis bath containing a silver salt.

5

9. Process according to Claim 8, characterized in that the said electrolysis bath contains an aqueous solution of silver cyanide, a cyanide of an alkali metal and a carbonate of an alkali metal.

10

10. Process according to Claim 8 or 9, characterized in that, prior to replating with silver, the residual silver layer is lightly machined without removing it in its entirety.

15

11. Process for restoring a silver coating deposited on the external surface of a copper or copper-alloy wall of a component of a continuous-metal-casting mould, characterized in that a partial or complete silver removal operation is carried out by placing the said wall as the anode in an electrolysis bath based on nitric acid and containing a copper inhibitor and in that the said wall or the residual silver layer is replated with silver by placing the said wall as the cathode in an electrolysis bath consisting of an aqueous solution of silver cyanide, of a cyanide of an alkali metal and of a carbonate of an alkali metal.

20

25

12. Process according to one of Claims 6 to 11, characterized in that, during the silver-plating or silver-replating operation, a temperature gradient is created between the wall and the electrolysis bath, cooling the wall.

30

13. Process according to one of claims 6 to 12, characterized in that, during the silver-plating or silver-replating operation, a transient-current source is used.

35

40

45

50

55