



NUMERO DE PUBLICATION : 1015224A3

NUMERO DE DEPOT : 2002/0683

Classif. Internat. : C25D

Date de délivrance le : 09 Novembre 2004

SPF ECONOMIE, P.M.E.,

CLASSES MOYENNES & ENERGIE

Le Ministre de l'Economie,

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 25 Novembre 2002 à 17H10 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES ASBL-CENTRUM
VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE VZW
Avenue Ariane 5, B-1200 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN MICHEL, OFFICE VAN MALDEREN, BD. DE LA
SAUVENIERE 85/043 - B 4000 LIEGE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE PAR UNE COUCHE
NANOMETRIQUE D'OXYDE DE CERIUM.

INVENTEUR(S) : Le Craz Sébastien, avenue Rogier 32 Appt 51, B-4000 Liège (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).

Pour expédition certifiée conforme

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 09 Novembre 2004
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

5

PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE PAR UNE COUCHE
NANOMETRIQUE D'OXYDE DE CERIUM

10 Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, plus particulièrement une bande métallique en acier revêtu ou galvanisé, au moyen d'une couche protectrice ultra-fine
15 à base d'oxyde de cérium (IV) avec éventuellement présence d'oxyde de cérium (III).

Arrière-plan technologique

[0002] On connaît des procédés pour revêtir en
20 continu un substrat en mouvement, de préférence métallique, à haute température, par une couche ultra-fine (nanométrique) de particules d'oxyde de silicium, titane, zirconium, cérium, etc.

[0003] Les surfaces à protéger sont des aciers
25 revêtus comme les aciers galvanisés, c'est-à-dire des aciers revêtus avec un alliage à base de zinc ou d'aluminium. Le procédé est applicable à toute pièce métallique à forme particulière (par exemple tubes, profilés, etc.) mais aussi aux bandes métalliques qui
30 seront découpées pour donner des tôles.

[0004] La réalisation de cette couche doit permettre de protéger le substrat contre une détérioration prématurée causée par des agents agressifs extérieurs (chimiques,

thermiques, mécaniques, etc.). Ce revêtement, susceptible d'être enlevé aisément au moment voulu, a pour objet de :

- limiter la formation de la corrosion dans le cas d'une utilisation à long terme (protection de tôles nues);
- 5 - limiter la corrosion de stockage entre la ligne de galvanisation et celle de mise en peinture, et notamment éviter l'utilisation d'huile pour le stockage ;
- améliorer la résistance aux griffures et à l'abrasion.

[0005] Ces procédés s'inscrivent dans un souci de
10 simplification des procédés ultérieurs de mise en œuvre en s'affranchissant de l'utilisation de l'huile en fin de ligne de galvanisation ainsi que des nombreuses étapes pour éliminer cette huile après le stockage.

[0006] De tels procédés se doivent également de
15 satisfaire à de nouvelles exigences en terme de protection de l'environnement en s'affranchissant de l'utilisation du chrome hexavalent (procédés "chromate-free").

Premier enjeu : dépôt temporaire "oil-free" pour stockage

20 [0007] Un coil est souvent entreposé pendant un laps de temps pouvant être assez long avant d'être transporté chez le client pour des traitements complémentaires. Jusqu'à présent, le procédé utilisé pour garantir une excellente protection temporaire est l'aspersion d'huile
25 sur la bande. Du fait de son caractère inerte par rapport au métal, l'huile peut bien sûr être enlevée par la suite. La surface ainsi nettoyée est normalement identique à celle obtenue après galvanisation.

[0008] L'inconvénient majeur de l'utilisation de
30 l'huile est la difficulté de l'enlever avant les post-traitements éventuels. Cette étape de préparation de la surface pour les traitements ultérieurs conditionne la qualité de l'ensemble final. En effet, s'il reste de

l'huile, même en quantité très faible, les procédés ultérieurs à base aqueuse présenteront une réactivité non homogène sur l'ensemble de la surface de la tôle et par conséquent, le résultat ne sera pas satisfaisant.

- 5 [0009] Un problème qui se pose est de proposer un procédé pour déposer une couche minérale protectrice ultra-fine qui puisse être enlevée totalement et rapidement tout en assurant la même qualité de protection contre la corrosion que celle de l'huile.

10

Second enjeu : revêtement sans chromate

- [0010] Sur certaines lignes, les bandes d'acier galvanisé ne sont pas huilées mais subissent un post-traitement de passivation chromique qui leur confère une
15 tenue à la corrosion suffisante pour un stockage à court terme. Cette méthode permet de s'affranchir de l'utilisation d'huile.

- [0011] En dépit de son efficacité reconnue pour améliorer la tenue à la corrosion des produits galvanisés,
20 le chrome hexavalent utilisé est une substance très toxique et dont l'utilisation est de plus en plus réglementée. En raison de cet état de fait, on observe une demande croissante pour des aciers revêtus sans chrome hexavalent.

- [0012] Un deuxième problème à rencontrer est donc de
25 proposer un procédé présentant une alternative à l'utilisation du chrome (VI) et de manière générale n'utilisant pas de produits classés toxiques.

Une solution prometteuse : l'oxyde de cérium (IV)

- 30 [0013] La tenue à la corrosion d'un métal ou alliage de métal est fortement liée à la nature de l'oxyde qui se forme à sa surface. Les facteurs influençant le plus la qualité de la protection (ou passivation) sont la porosité

de la couche oxydée et la nature chimique même de l'oxyde, c'est-à-dire sa résistance face au milieu environnant.

[0014] Pour les éléments galvanisés, le principal souci est la forte solubilité de l'hydroxyde de zinc dans l'eau basique. En effet, le mécanisme de corrosion génère localement à la surface du métal un excès d'anions hydroxydes. Dans ces conditions, l'oxyde se solubilise en divers hydroxydes et ne reste pas lié à la surface du métal pour la protéger. La corrosion se poursuit alors sans fin.

10 [0015] L'oxyde de cérium (IV) a l'avantage d'être insoluble en milieu basique. Ceci en fait un candidat idéal pour protéger le zinc d'une corrosion précoce. En effet, en déposant une couche imperméable de cet oxyde sur le zinc, on crée une sorte de barrière inerte qui ne donne pas la
15 possibilité aux espèces oxydantes d'être en contact avec le zinc et donc de l'attaquer. Ainsi, tant que le film de cérium est intact, le zinc est protégé.

[0016] Un autre intérêt de l'oxyde de cérium est qu'il peut être dissous en milieu modérément acide ($\text{pH} < 2,5$). Cette propriété est très intéressante car elle peut donner un caractère réversible à la protection proposée. En outre, le mécanisme de précipitation proposé prend en compte cet aspect puisqu'en aucune façon le zinc ne réagit avec les espèces actives de la solution ; seules des
20 liaisons de type faible créées pendant l'électrolyse sont à l'origine de l'accrochage de la couche.

[0017] Ainsi, une simple étape de régénération sera nécessaire pour ce type de protection temporaire. Un gain de temps important sera obtenu sur les lignes de peinture
30 en comparaison avec les nombreuses étapes de dégraissage pour éliminer les huiles de stockage.

[0018] Enfin, l'oxyde de cérium (IV) ainsi que tous les précurseurs utilisés pour l'obtenir lors du procédé ne sont ni cancérigènes, ni même toxiques.

Etat de la technique

[0019] Quelques articles et demandes de brevet font état de premières recherches concernant des dépôts du même
5 type mais dans des conditions peu adéquates pour répondre à la fois aux impératifs :

- de dépôt ultra-rapide (typiquement de l'ordre de la seconde) ;
- écologique : ni solvant autre que l'eau, ni produits
10 toxiques ;
- de revêtement homogène et sans fissures.

[0020] Ainsi, on a établi une comparaison entre différentes solutions à base de cérium (III)/(IV) dans lesquels de l'aluminium est immergé pendant plusieurs
15 minutes (*Cerium-based conversion layers on aluminum alloys*, Applied Surface Science, vol. 172(2001), p. 312-322).

[0021] Dans la demande de brevet internationale WO-A-88/06639, on revendique l'ajout de peroxyde d'hydrogène pour oxyder le cérium (III) en cérium (IV) en solution
20 acide. Le dépôt a lieu lors d'une simple immersion de la tôle.

[0022] Il existe également une étude du mécanisme permettant la formation d'hydroxyde de cérium (IV) pour électrolyse dans une solution aérée (*In situ atomic force
25 microscopy studies of electrodeposition mechanism of cerium oxide films : nucleation and growth out of a gel mass precursor*, Electrochimica Acta, vol. 42(1997), n° 16, p. 2455-2464).

[0023] Dans le document US-A-5 932 083, on a proposé
30 un dépôt électrochimique d'oxyde de cérium (IV) en présence de peroxyde d'hydrogène dans des temps de l'ordre de la minute.

[0024] On a aussi essayé de déposer de l'oxyde de cérium (IV) sans agent oxydant, l'oxydation semblant pouvoir se faire à la cathode avec de très faibles densités de courant donc lentement. Voir à ce sujet : *Growth of cerium (IV) oxide films by the electrochemical generation of base method*, Yanchun Zhou and Jay A. Switzer, Journal of alloys and compounds, 237(1996), p. 1-5.

[0025] Enfin, un dépôt électrochimique sur aluminium d'oxyde de cérium (III) environ en 90 secondes est divulgué dans *High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminum alloys*, Applied Surface Science, 7923(2002), p. 1-12.

Buts de l'invention

15 [0026] La présente invention vise à fournir un procédé pour recouvrir un métal de manière réversible avec un dépôt d'oxyde de cérium protecteur ultra-fin.

[0027] Un but complémentaire de l'invention est de fournir un procédé alternatif aux procédés recourant à l'utilisation de produits répertoriés comme toxiques, en particulier un procédé n'utilisant pas de chrome (VI) ou d'autres substances toxiques.

[0028] Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de mise en œuvre très rapide et simple d'utilisation, en particulier pouvant être mis en œuvre sur une ligne de galvanisation.

Principaux éléments caractéristiques de l'invention

[0029] Un premier objet de la présente invention concerne un procédé pour revêtir de manière réversible en continu un substrat métallique en mouvement, de préférence une bande d'acier galvanisé ou "galvannealed", caractérisé en ce que :

- le revêtement comprend le dépôt d'une couche ultra-fine d'oxyde de cérium d'épaisseur comprise entre 5 et 500 nm, et de préférence entre 5 et 50 nm, dans un temps compris entre 0,1 et 5 secondes, de préférence entre 0,1 et 1 seconde, par passage dudit substrat soumis à un courant cathodique dans un bain électrolytique acide comprenant des sels de cérium (III) dissous dans de l'eau déminéralisée, auquel on a ajouté ensuite du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) utilisé comme oxydant, le cérium (III) étant oxydé par le peroxyde d'hydrogène essentiellement sous la forme d'hydroxydes de cérium (IV) qui précipitent sur le substrat, sous l'effet d'une augmentation locale de pH au voisinage du substrat due à la réduction électrochimique de l'eau et du peroxyde d'hydrogène dans ce voisinage ;
- la concentration desdits sels de cérium (III), de préférence des nitrates, sulfates ou chlorures, dans la solution de départ constituant le bain électrolytique est comprise entre 10^{-3} mol/l et 0,5 mol/l, de préférence entre 0,01 et 0,05 mol/l ;
- la solution de départ est réalisée en la vieillissant à un pH compris entre 2,5 et 5 en vue d'obtenir un défaut de cérium tétravalent tel que

$$0 \leq R = \frac{[Ce(IV)]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]} \leq 0,5 ,$$

- le pH de la solution étant ensuite ramené à une valeur comprise entre 2 et 3,5, de préférence entre 2,2 et 2,5.

[0030] Avantageusement, la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans la solution de départ est telle que :

$$1 \leq \frac{[H_2O_2]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]} \leq 4 ,$$

- et de préférence telle que:

$$2 \leq \frac{[H_2O_2]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]} \leq 4.$$

[0031] Selon l'invention, la densité de courant appliqué au substrat métallique est comprise entre 0,1 et 30 A/dm².

5 [0032] Selon une caractéristique de l'invention, le rapport de concentrations des espèces de cérium (R) est contrôlé par analyse chimique, de préférence par colorimétrie.

[0033] Selon une modalité générale d'application de
10 l'invention, le dépôt est effectué sur un substrat constitué d'un métal nu, de préférence d'acier, aluminium, zinc ou cuivre ou d'un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au
15 moins deux de ces métaux ou d'un alliage ferro-zinc.

[0034] De préférence, la température du substrat est inférieure à 50°C et la température du bain électrolytique comprise entre 0 et 50°C.

[0035] Toujours selon une modalité avantageuse, le
20 peroxyde d'hydrogène utilisé est en solution, de préférence entre 20 et 40%, avec des stabilisateurs ne réagissant pas avec les espèces réactives de cérium.

[0036] Avantageusement, la concentration en éléments de transition autres que le cérium dans le bain
25 électrolytique, de préférence le fer, le manganèse, le chrome, le plomb, l'argent, le mercure et le cuivre, est contrôlée et maintenue en dessous de 1000 ppm.

[0037] Une caractéristique importante de l'invention est de proposer l'utilisation d'électrodes en graphite
30 imprégné, en acier inoxydable, en métal recouvert d'un film de platine ou encore en métal, de préférence titane, tantale ou zirconium, recouvert de RuO₂ ou IrO₂.

[0038] Il ressort également avantageusement de l'invention qu'on peut recycler les eaux usées constituées des bains usagés et/ou des eaux de rinçage par élimination du peroxyde d'hydrogène et concentration.

5 [0039] On contrôlera avantageusement la chimie du bain électrolytique par :

- des moyens de mesure et de régulation du pH en continu ;
- des moyens de renouvellement de la solution et d'élimination des produits excédentaires de réaction ;
- 10 - des moyens de mélange pour minimiser la présence de bulles d'hydrogène et d'oxygène dans le bain ou à la surface du métal.

[0040] On peut également procéder au contrôle de la température et de la couleur du bain électrolytique, du
15 temps de séjour du substrat et de la concentration en cérium et peroxyde d'hydrogène.

[0041] Enfin, on peut contrôler et régler l'épaisseur du dépôt d'oxyde de cérium par une mesure en ligne via ellipsométrie ou fluorescence X.

20 [0042] Le procédé de l'invention peut être avantageusement amélioré par incorporation au bain électrolytique d'agents pour limiter les effets de la formation d'hydrogène, de préférence charbon actif, micro- ou nanoparticules métalliques ou d'oxydes, ou encore
25 d'agents pour augmenter la brillance du substrat traité.

[0043] Selon l'invention, ledit dépôt d'oxyde de cérium peut être rincé à l'eau déminéralisée puis séché rapidement à l'air, ou encore rincé au moyen d'une solution contenant des phosphates ou des silicates.

30 [0044] D'une manière qui sera reconnue comme particulièrement avantageuse par l'homme de l'art, la couche d'oxyde de cérium (IV) peut être enlevée du substrat

ultérieurement par dissolution en milieu acide, de préférence en solution aqueuse à $\text{pH} < 2,5$.

[0045] Un deuxième objet de l'invention se rapporte à une installation pour le revêtement continu d'une bande d'acier par trempage à chaud, à une vitesse d'au moins 120 m/min (2 m/s), dans laquelle la bande subit les opérations successives de passage en continu dans un four de recuit, d'immersion dans un bain de métal liquide en vue de la munir d'une première couche de revêtement, d'essorage et de solidification de cette première couche à la sortie du bain, de refroidissement par air, brouillard et/ou trempe à l'eau, de laminage d'écrouissage et de conversion de surface, caractérisée en ce que le dispositif pour assurer la conversion de surface est un dispositif pour l'obtention d'un second revêtement de surface par mise en œuvre du procédé selon l'invention.

[0046] Un troisième objet de l'invention concerne un produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultra-fine d'oxyde de cérium (IV) d'épaisseur comprise entre 5 et 500 nm, de préférence entre 5 et 50 nm, au moyen du procédé décrit ci-dessus.

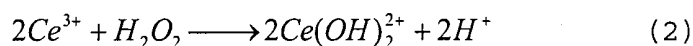
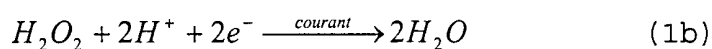
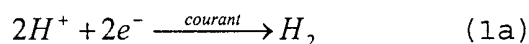
Description détaillée de l'invention

[0047] L'objet de cette invention est le traitement de surfaces, de préférence métalliques, de manière à créer une couche d'oxyde de cérium qui assure une protection temporaire ou permanente de la surface.

Principe du dépôt

[0048] Ce procédé met en jeu un double mécanisme d'oxydation et de précipitation. Ces deux phénomènes doivent être simultanés pour la bonne mise en œuvre du procédé. L'oxydation des sels de cérium (III) en cérium

(IV) s'effectue par réaction avec l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène (réaction 2 ci-dessous) alors que la précipitation de cérium (IV) sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes est provoquée par une augmentation locale du pH (surplus d'ions OH^-) sur la bande par réduction électrochimique de l'eau et du peroxyde d'hydrogène à sa surface (réaction 1a et 1b).



Choix du pH

[0049] La réaction 2 se produit spontanément lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans une solution de sels de cérium (III). Evidemment, cette réaction doit avoir lieu seulement quand la tôle est en contact avec la solution. Pour empêcher la réaction, il est possible d'avoir un contrôle sur la vitesse de réaction par l'intermédiaire du pH.

[0050] En fait, il est apparu, lors des expérimentations, que plus le pH est faible, plus la cinétique d'oxydation du cérium est lente. Donc, en ce plaçant à un pH compris entre 2 et 3,5, on peut obtenir des solutions très stables dans le temps.

[0051] Pour autant, le mécanisme de réaction n'est pas totalement inhibé. En effet, toute élévation de pH réactive la solution. Ainsi, la réduction forcée de l'eau ou de H_2O_2 par courant cathodique permet d'avoir localement l'oxydation désirée. Les réactions 1a et 1b forment une sorte de "catalyse locale" de l'oxydation du cérium au niveau de la tôle.

Contrôle du rapport R - proportion de cérium (III)

[0052] Il est possible moyennant un vieillissement de la solution, d'obtenir différentes proportions entre cérium (III) et cérium (IV). Celui-ci consiste à laisser
 5 plus ou moins longtemps la solution à un pH compris entre 2,5 et 5 pour qu'une partie du cérium (III) soit oxydée. Moyennant un contrôle du temps de réaction entre cérium (III) et H_2O_2 , il est possible d'obtenir la valeur désirée de R :

10

$$R = \frac{[Ce(IV)]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]}$$

où $[Ce(III)]$ est la concentration totale des espèces de cérium ayant un degré d'oxydation de 3 et $[Ce(IV)]$ est la concentration totale des espèces de cérium ayant un degré d'oxydation de 4.

15 [0053] Pour figer ensuite le rapport des espèces de cérium, on abaisse le pH jusqu'à la valeur retenue pour le procédé.

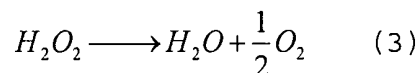
[0054] Le rapport R peut être contrôlé par analyse chimique ou fort avantageusement par colorimétrie car seul
 20 l'espèce cérium (IV) est colorée.

[0055] Ce contrôle sur les proportions des espèces présentes est indispensable si l'on veut obtenir un revêtement aux propriétés constantes.

25 Concentration en eau oxygénée

[0056] Un autre paramètre à prendre en compte est la concentration en H_2O_2 . D'après la réaction 2, si l'on veut oxyder complètement tout le cérium présent en solution, il faut avoir initialement autant de H_2O_2 que de sels de
 30 cérium (cf. réaction 2 avec rapport $R_{\max} = 0.5$). En outre, si l'on tient compte du fait que cet oxydant n'est pas thermodynamiquement stable dans l'eau et donc qu'il se

décompose lentement selon la réaction 3 ci-dessous, il serait préférable d'en mettre en assez large excès.



[0057] Cependant, on s'est aperçu que sa concentration a un impact notable sur l'état final du dépôt. Il est préférable de minimiser au mieux sa présence. En conséquence, le critère retenu est :

$$1 \leq \frac{[H_2O_2]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]} \leq 4,$$

10 où $[H_2O_2]$ est la concentration totale en peroxyde d'hydrogène.

[0058] Un autre point important est le type de peroxyde utilisé. En effet, les produits dans le commerce sont très variés. Il en existe en différentes concentrations et avec différents types de stabilisateur (par exemple, des stannates colloïdaux, le pyrophosphate de sodium, des organophosphates, des organiques et même l'acide phosphorique). Le produit sera choisi de façon à ce que le stabilisateur ne réagisse pas avec les espèces
20 actives (Ce^{3+} et $Ce(OH)_2^{2+}$).

Courant imposé

[0059] Le courant imposé à la bande qui passe dans le bain est cathodique. En conséquence, toutes les espèces oxydées peuvent être réduites à la surface du métal de la bande. Il y a en particulier H_2O_2 , $Ce(OH)_2^{2+}$ et H_2O . A la vue des différents potentiels, ce sont les deux premières qui doivent être réduites le plus facilement. Cependant comme nous avons choisi de limiter la quantité de $Ce(IV)$ en solution en jouant sur le rapport R, à faible courant, c'est la réduction de l'eau oxygénée qui consomme
30 pratiquement tout le courant. Par contre à fort courant, la

réduction de l'eau est non négligeable et le fort dégagement de H_2 qui s'ensuit est préjudiciable pour la tenue mécanique (cloquage), l'aspect (poudrage) et la tenue à la corrosion du substrat (porosité importante) de la
5 couche formée. En effet, par capillarité, l'hydrogène dégagé à la surface de la bande galvanisée forme des bulles à la surface du zinc pendant le dépôt et ainsi, gêne la fixation de l'oxyde. Il est donc important d'optimiser le courant cathodique pour limiter au maximum la formation de
10 bulles.

[0060] Ainsi, la gamme de courant appliqué est comprise entre 0,1 et 30 A/dm².

Exemple de dépôt

15 [0061] 21,7 g de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ sont dissous dans un litre d'eau déminéralisée puis environ 3 ml d'eau oxygénée à 30% est ajoutée. La solution est incolore pendant les premières secondes. Après avoir atteint le rapport R de 0,4, elle est de couleur orange. On abaisse le pH au moyen
20 d'acide nitrique jusqu'à la valeur 2,3 - 2,4.

[0062] Le dépôt est ensuite effectué sur acier galvanisé avec un courant cathodique de 6 A/dm² pendant une seconde ; l'épaisseur du dépôt est de 30 nm. Au microscope SEM, jusqu'à la résolution maximum (c'est-à-dire pour un
25 grossissement de 3000), il n'a pas été possible de visualiser des fissures ou cloques à la surface de l'échantillon.

[0063] Enfin, plusieurs échantillons du même type ont été testés en brouillard salin. Après 96 heures, tant
30 les échantillons selon la présente invention que les tôles chromatées (rinçage chromique 10 - 30 mg/m²) présentent une quantité de rouille blanche comparable.

Espèces polluantes

[0064] Certaines espèces comme le fer, le manganèse, le chrome, le plomb, l'argent, le mercure et le cuivre sont des "poisons" pour l'eau oxygénée. En effet, la présence de ces métaux de transition (à l'état de métal ou d'oxyde) catalysent sa dismutation en eau et oxygène. Ainsi, ces espèces provoquent une consommation inutile d'un des réactifs du milieu et donc ne permettent plus de contrôler facilement la chimie du bain. Il est ainsi préférable de maintenir la concentration en fer, pouvant provenir par exemple de l'eau utilisée ou d'une bande d'acier nu, et en cuivre, pouvant provenir par exemple des systèmes de refroidissement, au-dessous de 1000 ppm.

15 Electrodes utilisées

[0065] Les anodes doivent permettre l'oxydation de l'eau à leur surface sans se dissoudre ni "passiver". Elle ne doivent contenir aucun des métaux précités.

[0066] Plusieurs types d'électrodes peuvent alors être utilisées, soit en graphite imprégné, soit en métal recouvert d'un film fin de platine ou encore en métal (Ti, Ta, Zr) recouvert de RuO_2 ou IrO_2 .

Temps de dépôt

25 [0067]. Le procédé de l'invention a été pensé pour fonctionner directement sur une ligne industrielle de galvanisation et est donc prévu pour être réalisé très rapidement. Typiquement l'opération de réalisation de la couche de protection au cérium devrait prendre entre 0,1 et 30 3 secondes et de préférence entre 0,1 et 1 seconde.

Intérêt environnemental

[0068] Mise à part la stabilité de la solution, le fait de n'avoir qu'un nombre limité de constituants dans la

solution assure un recyclage simple du cérium. En effet, il serait très simple, à partir des eaux usées, d'éliminer le peroxyde d'hydrogène, le cérium retournerait spontanément à l'état III de lui-même et il suffirait alors de
5 reconcentrer la solution pour la réutiliser.

Température de dépôt

[0069] La température de la bande doit préférentiellement être inférieure à 50°C.

10 [0070] La température de la solution doit être comprise entre 0 et 50°C.

Gestion chimique du bain de traitement

[0071] Celle-ci comprend :

- 15 - des moyens pour la mesure et la régulation du pH en continu ainsi que pour le renouvellement de la solution ;
- l'élimination des produits de réaction ;
- l'utilisation d'un système de mélange adapté pour éliminer au maximum les bulles de H₂ ou O₂ pouvant être
20 présentes dans le bain ou à la surface du métal.

[0072] Epaisseur du dépôt :

- typiquement de 5 à 500 nm, de préférence de 5 à 50 nm ;
- réglage de l'épaisseur ;
- mesure en ligne via ellipsométrie ou fluorescence X
25 (XRF).

[0073] Dans le cas de l'immersion dans un bain, les paramètres de contrôle seront la température du bain, le temps de séjour, la concentration en cérium et H₂O₂, la couleur, le pH, etc.

30 [0074] Ajouts d'additifs à la formulation de base :

- soit pour limiter encore plus les effets néfastes de la formation d'hydrogène : charbon actif, particules

nanométriques ou micrométriques métalliques ou d'oxydes, etc. ;

- soit des brillanteurs, c'est-à-dire des agents permettant d'augmenter la brillance de l'élément final ;
- 5 - soit des agents "sealer" du type phosphate ou silicate.

[0075] Rinçage après dépôt : il est nécessaire de rincer le revêtement final avec de l'eau pour éliminer le surplus de solution entraîné par capillarité.

10 Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

[0076] On propose ci-après en guise d'exemple d'utilisation de l'invention une ligne de revêtement en continu d'une bande d'acier.

[0077] Le processus continu de revêtement au trempé
15 comprend en général les étapes suivantes :

- la bande passe en continu dans un four de recuit ;
- elle plonge ensuite dans un bain de métal liquide qui va servir à la revêtir ;
- au sortir du bain, la bande suit un trajet vertical de
20 sorte que l'excès de métal de revêtement est enlevé par des essoreurs à gaz et ensuite le revêtement se solidifie pendant que la bande monte vers un rouleau supérieur ;
- la bande parcourt ensuite un trajet où les opérations
25 suivantes sont appliquées : refroidissement par air, brouillard et/ou trempe à l'eau, laminage d'écrouissage, conversion de surface (chromatation).

[0078] La vitesse de ligne est typiquement de l'ordre de 120 m/min (soit 2 m/s).

30 [0079] Les températures de bande sont de l'ordre de 460°C dans le bain. Dans le cas du revêtement galvanisé, elles diminuent graduellement pour atteindre 340 - 390°C au rouleau supérieur ; elles diminuent ensuite

progressivement. Dans le cas du revêtement dit "galvanneal" (alliage ZnFe), on réchauffe la bande immédiatement après l'essorage jusqu'à 490 - 560°C puis on la refroidit avant qu'elle n'atteigne le rouleau supérieur.

- 5 [0080] Dans une telle ligne classique, le revêtement selon l'invention est appliqué à la place de la chromatation, c'est dire juste après le laminage d'écrouissage.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour revêtir de manière réversible en continu un substrat métallique en mouvement, de préférence une bande d'acier galvanisé ou "galvannealed", caractérisé en ce que :

- le revêtement comprend le dépôt d'une couche ultra-fine d'oxyde de cérium d'épaisseur comprise entre 5 et 500 nm, et de préférence entre 5 et 50 nm, dans un temps compris entre 0,1 et 5 secondes, de préférence entre 0,1 et 1 seconde, par passage dudit substrat soumis à un courant cathodique dans un bain électrolytique acide comprenant des sels de cérium (III) dissous dans de l'eau déminéralisée, auquel on a ajouté ensuite du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) utilisé comme oxydant, le cérium (III) étant oxydé par le peroxyde d'hydrogène essentiellement sous la forme d'hydroxydes de cérium (IV) qui précipitent sur le substrat, sous l'effet d'une augmentation locale de pH au voisinage du substrat due à la réduction électrochimique de l'eau et du peroxyde d'hydrogène dans ce voisinage ;
- la concentration desdits sels de cérium (III), de préférence des nitrates, sulfates ou chlorures, dans la solution de départ constituant le bain électrolytique est comprise entre 10^{-3} mol/l et 0,5 mol/l, de préférence entre 0,01 et 0,05 mol/l ;
- la solution de départ est réalisée en la vieillissant à un pH compris entre 2,5 et 5 en vue d'obtenir un défaut de cérium tétravalent tel que

$$0 \leq R = \frac{[Ce(IV)]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]} \leq 0,5,$$

le pH de la solution étant ensuite ramené à une valeur comprise entre 2 et 3,5, de préférence entre 2,2 et 2,5.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans la solution de départ est telle que :

$$1 \leq \frac{[H_2O_2]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]} \leq 4,$$

5 et de préférence telle que:

$$2 \leq \frac{[H_2O_2]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]} \leq 4.$$

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la densité de courant appliqué au substrat métallique est comprise entre 0,1 et 30 A/dm².

10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport de concentrations des espèces de cérium (R) est contrôlé par analyse chimique, de préférence par colorimétrie.

15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt est effectué sur un substrat constitué d'un métal nu, de préférence d'acier, aluminium, zinc ou cuivre ou d'un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une
20 bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux ou d'un alliage ferro-zinc.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la
25 température du substrat est inférieure à 50°C et la température du bain électrolytique comprise entre 0 et 50°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
30 peroxyde d'hydrogène utilisé est en solution, de préférence entre 20 et 40%, avec des stabilisateurs ne réagissant pas avec les espèces réactives de cérium.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en éléments de transition autres que le cérium dans le bain électrolytique, de préférence le fer, le manganèse, le chrome, le plomb, l'argent, le mercure et le cuivre, est contrôlée et maintenue en dessous de 1000 ppm.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les électrodes utilisées sont en graphite imprégné, en acier inoxydable, en métal recouvert d'un film de platine ou encore en métal, de préférence titane, tantale ou zirconium, recouvert de RuO_2 ou IrO_2 .

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on recycle les eaux usées comprenant des bains usagés et/ou des eaux de rinçage par élimination du peroxyde d'hydrogène et concentration.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on contrôle la chimie du bain électrolytique par :

- des moyens de mesure et de régulation du pH en continu ;
- des moyens de renouvellement de la solution et d'élimination des produits excédentaires de réaction ;
- des moyens de mélange pour minimiser la présence de bulles d'hydrogène et d'oxygène dans le bain ou à la surface du métal.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on contrôle la température et la couleur du bain électrolytique, le temps de séjour du substrat et la concentration en cérium et peroxyde d'hydrogène.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on contrôle et règle l'épaisseur du dépôt d'oxyde de cérium par une mesure en ligne via ellipsométrie ou fluorescence
5 X.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on incorpore au bain électrolytique des agents pour limiter les effets de la formation d'hydrogène, de préférence
10 charbon actif, micro- ou nanoparticules métalliques ou d'oxydes, ou encore des agents pour augmenter la brillance du substrat traité.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce ledit dépôt d'oxyde de cérium est rincé à l'eau déminéralisée puis
15 séché rapidement à l'air.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit dépôt d'oxyde de cérium est en outre rincé au moyen d'une
20 solution contenant des phosphates ou des silicates.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de cérium (IV) peut être enlevée du substrat ultérieurement par dissolution en milieu acide, de
25 préférence en solution aqueuse à $\text{pH} < 2,5$.

18. Installation pour le revêtement continu d'une bande d'acier par trempage à chaud, à une vitesse d'au moins 120 m/min (2 m/s), dans laquelle la bande subit les opérations successives de passage en continu dans un
30 four de recuit, d'immersion dans un bain de métal liquide en vue de la munir d'une première couche de revêtement, d'essorage et de solidification de cette première couche à la sortie du bain, de refroidissement par air, brouillard et/ou trempe à l'eau, de laminage d'écrouissage et de

conversion de surface, caractérisée en ce que le dispositif pour assurer la conversion de surface est un dispositif pour l'obtention d'un second revêtement de surface par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des
5 revendications précédentes.

19. Produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultra-fine d'oxyde de cérium (IV) d'épaisseur comprise entre 5 et 500 nm, de préférence entre 5 et 50 nm,
10 au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

ABREGEPROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE PAR UNE COUCHE
NANOMETRIQUE D'OXYDE DE CERIUM

5 Procédé pour revêtir de manière réversible en continu un substrat métallique en mouvement caractérisé en ce que :

- le revêtement comprend le dépôt d'une couche ultra-fine d'oxyde de cérium, dans un temps compris entre 0,1 et 5
10 secondes, par passage dudit substrat soumis à un courant cathodique dans un bain électrolytique acide comprenant des sels de cérium (III), auquel on a ajouté ensuite du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le cérium (III) étant oxydé par le peroxyde d'hydrogène essentiellement sous la
15 forme d'hydroxydes de cérium (IV) qui précipitent sur le substrat ;
- la concentration desdits sels de cérium (III) dans la solution de départ constituant le bain électrolytique est comprise entre 10^{-3} mol/l et 0,5 mol/l, de préférence
20 entre 0,01 et 0,05 mol/l ;
- la solution de départ est réalisée en la vieillissant à un pH compris entre 2,5 et 5 en vue d'obtenir un défaut de cérium tétravalent tel que

$$0 \leq R = \frac{[Ce(IV)]}{[Ce(III)] + [Ce(IV)]} \leq 0,5 ,$$

- 25 le pH de la solution étant ensuite ramené à une valeur comprise entre 2 et 3,5, de préférence entre 2,2 et 2,5.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8690
BE 200200683

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A, D	US 5 932 083 A (SITARAM SRINIVAS PRAVIN ET AL) 3 août 1999 (1999-08-03) ---		C25D9/08
A	EP 0 174 019 B (NIPPON STEEL CORP) 12 mars 1986 (1986-03-12) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C25D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 août 2003		Van Leeuwen, R	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 8690
BE 200200683

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-08-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5932083	A	03-08-1999	AUCUN		

EP 0174019	B	12-03-1986	JP	1520005 C	29-09-1989
			JP	61064899 A	03-04-1986
			JP	63016479 B	08-04-1988
			DE	3568459 D1	06-04-1989
			EP	0174019 A1	12-03-1986
