

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 04413

⑤4 Electrolyte pour le dépôt cathodique d'alliages de nickel avec du fer.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 D 3/56.

⑫2 Date de dépôt 5 mars 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Tchécoslovaquie, 7 mars 1980, n° 1609.80.*

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 37 du 11-9-1981.

⑦1 Déposant : STATNI VYZKUMNY USTAV MATERIALU, résidant en Tchécoslovaquie.

⑦2 Invention de : Vaclav Landa, Jaromir Vitek, Pavel Nejedly, Vladimir Holpuch, Juozas Bubelis et Antanas-Nemezyus Stepanovicus.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne un électrolyte pour le dépôt d'alliages de nickel avec du fer contenant de 3 à 80% de fer.

5 Les sulfates ou chlorures de nickel, éventuellement leurs combinaisons, sont la partie essentielle des électrolytes connus jusqu'à présent pour le dépôt cathodique d'alliages de nickel avec du fer. On a décrit aussi des électrolytes dans lesquels les anions basiques sont des anions amidosulfonate, fluoroborate, 10 ou éventuellement d'autres anions. C'est une caractéristique de tous les électrolytes décrits sans utilisation d'autres ingrédients, tels que par exemple des composés formant un complexe avec le fer trivalent, mais réduisant les macrocontraintes, que même des couches minces 15 ne peuvent pas être déposées à partir des électrolytes en raison du fait que les alliages déposés ont déjà de très hautes contraintes internes, de sorte qu'un craquelage se produit déjà à l'électrolyse. L'utilisation de composés réduisant les macro-contraintes entraîne 20 certains inconvénients, tels que la possibilité de formation de sous-produits de l'électrolyse qui peuvent avoir une influence défavorable sur la qualité des revêtements, la formation d'une structure lamellaire mince qui peut conduire dans certains cas à la séparation 25 de l'alliage déposé en couches parallèles à la surface de la cathode et des inconvénients du même genre.

Les inconvénients mentionnés ci-dessus sont éliminés par l'utilisation d'un électrolyte pour le dépôt cathodique d'alliages de nickel et de fer selon 30 l'invention. Selon l'invention, l'électrolyte est composé d'une solution aqueuse de sulfosalicylate de nickel II à une concentration comprise entre 0,1 et $1,05 \times 10^3$ moles/m³ et d'un sel de fer, par exemple de sulfosalicylate de fer II, à une concentration comprise 35 entre 0,01 et $0,3 \times 10^3$ moles/m³. Selon une autre parti-

cularité de l'invention, l'électrolyte contient en mélange un halogénure, par exemple de l'iodure de potassium, à une concentration comprise entre 0,01 et $0,1 \times 10^3$ moles/m³. L'électrolyte contient de pré-
5 férence en mélange un agent mouillant, par exemple du laurylsulfate de sodium, de l'acide dialcoylnaphtalène-sulfonique, à raison de 0,01 à 1,0 gramme par litre. Selon une autre particularité encore, l'électrolyte contient en mélange un composé ayant un effet tampon,
10 par exemple de l'acide borique, à une concentration comprise entre 0,01 et $0,4 \times 10^3$ moles/m³.

L'électrolyte selon l'invention, constitué de sulfosalicylates de nickel et de fer, est caracté-
15 risé par une simplicité considérable. Les couches déposées ont un très bas niveau de macro-contraintes entre de larges limites de concentration (en ce qui concerne les proportions des constituants dans l'alliage), les couches ayant une structure lamellaire moins prononcée avec des cristallites mixtes.

20 Il est avantageux d'ajouter de petites quantités d'un halogénure approprié à l'électrolyte de manière à assurer un régime anodique approprié. Les constituants fondamentaux, c'est-à-dire les sulfosalicylates de nickel II et de fer II, sont obtenus facilement
25 en dissolvant du carbonate basique de nickel II et du fer-carbonyle, respectivement, dans une solution d'acide sulfosalicylique. L'électrolyte fonctionne très bien à une concentration totale des cations électro-actifs comprise entre 0,5 et 1×10^3 moles/m³. Les densités
30 de courant utilisables sont comprises entre 2 et 15 A/dm² et les températures entre 30 et 80°C. Les pH sont compris entre 2,5 et 5,5. Le rendement du courant cathodique atteint 85% dans ces conditions. Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres ingrédients quelcon-
35 ques à l'électrolyte pour supprimer le piquage par

l'hydrogène, il est seulement possible d'utiliser un agent mouillant approprié tel que l'acide 1,6-diisopropyl-naphtalène-3-sulfonique, le laurylsulfate de sodium, etc., à raison de jusqu'à 1 gramme par litre, éventuellement il est possible d'utiliser des composés ayant un effet tampon comme l'acide borique à une concentration allant jusqu'à $0,4 \times 10^3$ moles/m³.

L'invention est illustrée par les trois exemples non limitatifs suivants.

10 Exemple 1

L'électrolyte est composé de :

$0,56 \times 10^3$ moles/m³ de sulfosalicylate de nickel II,

$0,24 \times 10^3$ moles/m³ de sulfosalicylate de fer II.

15 La densité du courant cathodique est de 10 A/dm², le pH est de 4, la température du bain est de 60°C.

La valeur de la macro-contrainte est de 172 MPa, la teneur en fer dans la couche est de 61%.

20 Exemple 2

L'électrolyte est composé de :

$0,7 \times 10^3$ moles/m³ de sulfosalicylate de nickel II

$0,1 \times 10^3$ moles/m³ de sulfosalicylate de fer II

$0,05 \times 10^3$ moles/m³ de bromure de potassium.

25 La densité du courant cathodique est de 5 A/dm², le pH est de 4, la température du bain est de 50°C.

La valeur de la macro-contrainte est de 129,7 MPa, la teneur en fer dans la couche est de 14,5%.

30 Exemple 3

L'électrolyte est composé de :

$0,77 \times 10^3$ moles/m³ de sulfosalicylate de nickel II

$0,03 \times 10^3$ moles/m³ de sulfosalicylate de fer II

35 $0,08 \times 10^3$ moles/m³ d'iode de potassium

0,2 gramme par litre de laurylsulfate de sodium.

5 La densité du courant cathodique est de 5 A/dm^2 , le pH est de 3,1, la température du bain est de 50°C .

La valeur de la macro-contrainte est de $122,6 \text{ MPa}$, la teneur en fer dans la couche est de 7,5%.

REVENDICATIONS

1 - Un électrolyte pour le dépôt cathodique d'alliages de nickel avec du fer, caractérisé en ce que l'électrolyte est composé d'une solution aqueuse de sulfosalicylate de nickel II à une concentration comprise entre 0,1 et $1,05 \times 10^3$ moles/m³ et d'un sel de fer, par exemple de sulfosalicylate de fer II, à une concentration comprise entre 0,01 et $0,30 \times 10^3$ moles/m³.

2 - Un électrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en mélange un halogénure, par exemple de l'iodure de potassium, à une concentration comprise entre 0,01 et $0,1 \times 10^3$ moles/m³.

3 - Un électrolyte selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il contient en mélange un agent mouillant, par exemple du laurylsulfate de sodium, un acide dialcoylnaphtalène sulfonique, à raison de 0,01 à 1,0 gramme par litre.

4 - Un électrolyte selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient en mélange un composé ayant un effet tampon, par exemple de l'acide borique, à une concentration comprise entre 0,01 et $0,4 \times 10^3$ moles/m³.