

Brevet N° **85403** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du **6 juin 1984**
 Titre délivré : **24 JAN. 1986**



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

L'UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES, Avenue Franklin Roosevelt, 50 (1)
Ixelles, Belgique, représentée par Maître Alain RUKAVINA, avocat,
demeurant à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, agissant en (2)
qualité de mandataire,

dépose(nt) ce six juin 1984 quatre-vingt-quatre (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Procédé pour la formation d'un dépôt brillant d'un métal ou
d'un alliage contenant ce métal sur un substrat conducteur"

2. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 6 juin 1984
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Monsieur René WINAND, 24, avenue Jean XXIII, Rixensart, (5)

Monsieur Marc DEGREZ, rue du Relais, 135, Ixelles;

tous les deux en Belgique
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) // déposée(s) en (7) //
 le // (8)

au nom de // (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
11a, boulevard Joseph II (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit (11)
 mois.

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

2.4895

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

Université Libre de Bruxelles

concernant :

"Procédé pour la formation d'un dépôt brillant d'un
métal ou d'un alliage contenant ce métal
sur un substrat conducteur".

Inventeurs : René WINAND
Marc DEGREGZ

La présente invention est relative à un procédé pour la formation d'un dépôt sensiblement brillant, d'un métal ou d'un alliage contenant ce métal, sur la surface d'un substrat conducteur, par électrolyse d'un électrolyte à base d'une solution d'un sel de ce métal et éventuellement d'au moins un autre métal destiné à former ledit alliage.

De nombreux procédés sont connus pour déposer du nickel ou un alliage de nickel brillant sur une tôle.

D'une façon générale, ces procédés connus présentent l'inconvénient de nécessiter la présence d'additifs organiques lors de l'électrolyse pour obtenir la brillance du dépôt.

Ces additifs organiques s'incorporent au moins partiellement au dépôt de nickel ou d'un alliage de nickel et on constate qu'ils favorisent la corrosion ultérieure de cette couche métallique dans son milieu d'utilisation.

De plus, par la présence d'inclusions de ces additifs organiques dans ladite couche, cette dernière présente des propriétés mécaniques plutôt médiocres en ce sens que la couche est dure et cassante et donc très peu ductile.

Par ailleurs, il est également connu de former, en l'absence de tels additifs, un dépôt brillant de cobalt sur de l'acier.

Toutefois, jusqu'à présent, pour obtenir ce dépôt brillant avec une bonne adhérence, des conditions d'électrolyse très strictes doivent être respectées. Ainsi, le pH du bain d'électrolyte est très critique, de sorte que des problèmes très sérieux existent

pour l'application industrielle d'un cobaltage brillant sans additif.

Un des buts essentiels de la présente invention est de présenter un procédé permettant de remédier aux inconvénients précités, c'est-à-dire d'obtenir un dépôt sensiblement
5 brillant d'un métal ou d'un alliage de ce métal, dans lequel la présence d'additifs organiques est réduit au strict minimum, de sorte que celui-ci n'a pas d'influence sur les propriétés chimiques, telles que la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques, telle que la ductilité.

A cet effet, suivant l'invention, on maintient dans l'électrolyte une teneur en additif organique inférieure
10 à celle correspondant à un dépôt métallique contenant tout au plus 1 % d'impuretés dues à la présence de cet additif organique, et on soumet l'électrolyte à un mouvement sensiblement constant et homogène à proximité immédiate de la surface à recouvrir du substrat,
15 avec une vitesse d'au moins 0,3 m/s par rapport au substrat, de manière à créer un régime hydrodynamique d'écoulement de l'électrolyte tel que les conditions d'électrolyse soient homogènes à une échelle sensiblement microscopique sur toute la surface à recouvrir du substrat.

Avantageusement, l'électrolyte est sensiblement exempt d'additif organique.
20

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, on maintient une vitesse de l'électrolyte à proximité immédiate de la surface à recouvrir du substrat comprise entre
0,5 et 5 m/s, de préférence de l'ordre de 2,5 m/s.

Suivant une forme préférentielle de l'invention, le métal est choisi dans le groupe formé par le Co, Fe, Ni, Cr, Mn, Zn, éventuellement en association avec du Mo.
25

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre d'exemples
30 non limitatifs, de quelques formes de réalisation particulière du procédé suivant l'invention.

D'une façon générale, la présente invention concerne un procédé pour la formation d'un dépôt sensiblement brillant, d'un métal ou d'un alliage contenant ce métal, sur la surface d'un substrat conducteur, tel qu'une tôle d'acier ou des objets métalliques, de formes très variées, comme des clenches de portes par exemple, par électrolyse d'un électrolyte à base d'une solution aqueuse d'un sel de ce métal et éventuellement d'au moins un autre métal destiné à former ledit alliage.

Il s'agit surtout des métaux choisis dans le groupe formé par le Co, Fe, Ni, Cr, Mn, Zn, éventuellement en association avec du Mo, tel qu'un alliage Ni-Mo, riche en Mo.

Ce procédé se caractérise essentiellement par le fait que l'on maintient dans l'électrolyte une teneur en additif organique inférieure à celle correspondant à un dépôt métallique contenant tout au plus 1 % d'impuretés dues à la présence de cet additif organique et que l'on soumet cet électrolyte à un mouvement sensiblement constant et homogène à proximité immédiate de la surface à recouvrir du substrat conducteur, avec une vitesse d'au moins 0,3 m/s par rapport au substrat.

Cette vitesse doit être choisie de manière à créer dans le voisinage immédiat de cette surface un régime hydrodynamique d'écoulement de l'électrolyte qui soit tel que les conditions de l'électrolyse, comme les concentrations et le pH de l'électrolyte, soient homogènes à l'échelle sensiblement microscopique le long de toute la surface du substrat à recouvrir.

Il a été constaté que si ces conditions sont respectées, on obtient d'une manière imprévue un dépôt métallique sensiblement brillant sur le substrat. Ainsi, il est possible de faire varier les conditions d'électrolyse, entre des limites relativement larges, pour autant qu'elles varient de la même manière à proximité de toute la surface à recouvrir.

Si le substrat est formé par une tôle, on peut avantageusement faire usage d'une cellule d'électrolyse du type décrit et représenté dans le brevet français 79.27.756.

Avantageusement, on fait usage d'un électrolyte qui est sensiblement exempt d'additifs organiques, c'est-à-dire dans lequel un tel additif n'a pas été ajouté intentionnellement comme c'est le cas dans la plupart des procédés connus dont question ci-dessus.

5 Ainsi en pratique il se pourrait en effet que, suivant l'origine des sels utilisés dans l'électrolyse, cet électrolyte contienne des traces d'additif organique .

 D'une manière plus concrète, dans le cadre de la présente invention, l'expression "exempt d'additifs organiques" peut signifier que l'électrolyte contient moins de :

- 10 - 20 mg/l de lauryl sulfate de sodium ;
- 5 mg/l d'additif de la classe I tel que :
les acides benzène sulfonique, bisulfonique, trisulfonique et leurs dérivés,
- 15 les acides toluène sulfonique, bisulfonique et leurs dérivés,
les acides naphthalène sulfonique, bisulfonique, trisulfonique et leurs dérivés,
la saccharine,
et tout autre additif du même type ;
- 20 - 5 mg/l d'additif de la classe II tel que :
- la coumarine (avec une restriction à moins de 3 mg/l)
- la formaldéhyde et ses dérivés,
- les acides carboxyliques tels que la cystine et leurs dérivés,
- la pyridine et ses dérivés,
- 25 - le butynediol,
- la quinoline et ses dérivés,
- les dérivés nitriles,
- la thiourée et ses dérivés,
et tout autre additif du même type ;
- 30 - 0,1 g/l d'acide citrique ou acide formique.

 On admet qu'avec de telles teneurs en additif, les propriétés chimiques et mécaniques du dépôt métallique

ne sont pas altérées d'une façon perceptible pour la plupart des applications industrielles envisagées. Plus particulièrement, dans la plupart des cas, en fonction des conditions pratiques d'électrolyse et de la nature du dépôt métallique, on maintient une vitesse de l'électrolyte à proximité immédiate de la surface à recouvrir du substrat comprise entre 0,5 et 5 m/s, de préférence de l'ordre de 2,5 m/s.

Par ailleurs, il a été constaté que si on maintient le pH dans l'électrolyte entre -1 et 8, et de préférence entre 1 et 4, de bons résultats sont obtenus.

Il en est de même pour la densité du courant cathodique qui entre 3 et 1000 ampères/dm², et notamment entre 5 et 100 ampères/dm², permet d'obtenir un dépôt brillant très satisfaisant avec un rendement industriellement acceptable.

La température de l'électrolyte peut être relativement basse, de l'ordre de 10 à 70°C et de préférence entre 15 et 35°C.

Pour ce qui concerne la concentration du métal ou des métaux dans l'électrolyte, celle-ci est généralement comprise entre 0,01 ions g/l et la saturation.

La concentration de saturation d'un métal déterminé peut, si le dépôt métallique est constitué d'un alliage, dépendre de la concentration de l'autre métal de cet alliage.

Le procédé suivant l'invention est particulièrement utile pour la formation d'un dépôt sensiblement brillant de nickel ou d'un alliage de nickel, tel qu'un alliage nickel-molybdène sur un substrat en acier.

A cet égard, pour un dépôt de nickel pur, des tests ont été effectués dans les conditions suivantes :

- pH : 1,5 à 1,8,
- vitesse relative de l'électrolyte par rapport à la surface à recouvrir

du substrat supérieure ou égale à 1 m/s,

- température entre 20 et 35°C,

- composition du bain électrolytique : chlorure de nickel à concentration sensiblement molaire,

5 - densité de courant variant entre 3 et 15 A/dm² en fonction de la vitesse relative de l'électrolyte.

Ainsi, la densité de courant la plus faible a été combinée avec la vitesse d'écoulement relative la plus faible et la densité la plus élevée a été combinée avec la vitesse d'écoulement la plus élevée. Pour une vitesse d'écoulement relative de 1
10 m/s, la densité de courant a été maintenue aux environs de 3 A/dm² et pour une vitesse de l'ordre de 5 m/s, la densité de courant a été maintenue aux environs de 15 A/dm².

Il a, en effet, été constaté que dans ces
15 conditions de travail, l'hydrogène formé à la cathode était évacué d'une façon continue et régulière durant toute l'électrolyse sous forme de bulles microscopiques ne perturbant donc pas le dépôt métallique.

Il a été possible d'obtenir ainsi un dépôt
20 brillant et très adhérent de nickel sur une tôle d'acier jusqu'à des épaisseurs de 20 µm.

L'anode utilisée était généralement soluble, bienqu'il puisse également être fait usage d'une anode insoluble, par exemple en carbone ou même en platine.

D'autres tests pratiques ont été effectués
25 pour le dépôt d'un alliage nickel-molybdène brillant sur une tôle d'acier en faisant usage d'une anode insoluble en platine.

A partir d'une solution contenant de l'ordre
de 110 à 160 g/l de Na₄P₂O₇, 20 g/l de NH₄Cl, 1 à 40 g/l de NiSO₄.7
H₂O et 5 g/l de Na₂MoO₄.2H₂O, à température ambiante, de l'ordre
30 de 25° C, on a déposé un alliage nickel-molybdène, riche à molybdène jusqu'à 80 % de molybdène, brillant et adhérent avec des épaisseurs pouvant atteindre 25 µm.

La densité de courant cathodique

variait de 5 à 30 A/dm², tandis que la vitesse de passage de la solution parallèlement à la cathode était de 0,3 à 1 m/s.

Contrairement à ce qui était le cas pour le dépôt de nickel, on a constaté que de très bons résultats sont obtenus si on combine la densité de courant élevée avec les faibles vitesses de déplacement de l'électrolyte par rapport à la cathode.

Ainsi, pour une densité de courant de 30 A/dm², on maintient de préférence une vitesse de l'électrolyte par rapport à la surface du substrat à recouvrir, formant donc la cathode, de l'ordre de 0,3 m/s.

Par ailleurs, un dépôt sensiblement brillant de fer d'une épaisseur de l'ordre de 5 µm, sur une tôle de cuivre, a été obtenu à partir d'un bain de fluoborate de fer molaire contenant 10 g/l de NaCl, à un pH voisin de 0 et à une température de 55 à 60°C, avec une densité de courant de 20 à 30 A/dm² pour une vitesse d'agitation de 1,5 m/s.

De ces différents tests il résulte donc qu'il a été possible, d'une manière tout à fait imprévue, d'obtenir un dépôt sensiblement brillant d'un métal pur ou d'un alliage sur une surface d'un substrat conducteur par électrolyse d'un électrolyte, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter à celui-ci un additif organique, si on veille à créer une vitesse relative déterminée de l'électrolyte par rapport à la surface à recouvrir.

Les autres paramètres de l'électrolyse, tels que température, pH, concentration en métaux à déposer dans l'électrolyte sont en général moins critiques, de sorte que le procédé présente un intérêt prononcé pour son application à l'échelle industrielle.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux exemples concrets donnés ci-dessus, mais que le procédé peut également s'appliquer au dépôt, par électrolyse, d'autres métaux notamment Cr, Mn, Zn et Co.

Plus particulièrement pour le cobalt, il a été constaté que, contrairement à ce qui est le cas dans les procédés connus pour la formation d'un dépôt brillant, le pH du bain d'électrolyte est relativement peu critique, et peut varier entre des limites assez vastes.

Ce procédé peut de plus s'appliquer au moyen de n'importe quel type de cellule d'électrolyse existante pour autant qu'on puisse y créer une vitesse relative de l'électrolyte suffisamment importante et homogène à proximité des surfaces à recouvrir.

REVENDEICATIONS.

1. Procédé pour la formation d'un dépôt
sensiblement brillant, d'un métal ou d'un alliage contenant ce métal,
sur la surface d'un substrat conducteur par électrolyse d'un électrolyte
5 à base d'une solution d'un sel de ce métal et éventuellement d'au
moins un autre métal destiné à former ledit alliage, caractérisé en
ce que l'on maintient dans l'électrolyte une teneur en additif organique
inférieure à celle correspondant à un dépôt métallique contenant
10 tout au plus 1 % d'impuretés dues à la présence de cet additif organi-
que, et en ce que l'on soumet l'électrolyte à un mouvement sensible-
ment constant et homogène à proximité immédiate de la surface
à recouvrir du substrat, avec une vitesse d'au moins 0,3 m/s par
rapport au substrat, de manière à créer un régime hydrodynamique
d'écoulement de l'électrolyte tel que les conditions d'électrolyse
15 soient homogènes à une échelle sensiblement microscopique sur toute
la surface à recouvrir du substrat.

2. Procédé suivant la revendication 1,
caractérisé en ce que l'électrolyte est sensiblement exempt d'additif
organique.

20 3. Procédé suivant la revendication 1,
caractérisé en ce qu'on maintient une vitesse de l'électrolyte à proximi-
té immédiate de la surface à recouvrir du substrat comprise entre
0,5 et 5 m/s, de préférence de l'ordre de 2,5 m/s.

25 4. Procédé suivant l'une quelconque des
revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on maintient le pH de
l'électrolyte entre -1 et 8, de préférence entre 1 et 4.

5. Procédé suivant l'une quelconque des
revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on maintient la densité
du courant cathodique entre 3 et 1000 ampères/dm², de préférence
30 entre 5 à 100 ampères/dm².

6. Procédé suivant l'une quelconque des
revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on maintient la tempé-
rature de l'électrolyte à la surface à recouvrir du substrat entre

10 et 70°C, de préférence entre 15 et 35°C.

5 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le métal est choisi dans le groupe formé par le Co, Fe, Ni, Cr, Mn, Zn, éventuellement en association avec du Mo.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'électrolyte contient un sulfate et/ou chlorure du métal ou des métaux précités.

10 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la concentration du métal ou des métaux dans l'électrolyte est comprise entre 0,01 ions g/l et la saturation.

Dessins : planches
 pages dont page de garde
 pages de description
 pages de revendication
 abrégé descriptif

Luxembourg, le - 6 JUIL 1984

Le mandataire :

M^r Alain F. Meyer

