RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 460 348**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 79 17046**

(54) **Procédé et dispositif pour revêtir des éléments de petite dimension d'un dépôt métallique.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 25 D 7/00, 3/12.**

(22) Date de dépôt..... 29 juin 1979, à 16 h 27 mn.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.

(71) Déposant : OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES (O.N.E.-R.A.), Etablissement public, résidant en France.

(72) Invention de : Pierre Lepetit et Emile Genieys.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

2460348

L'invention concerne le revêtement d'éléments de petite dimension, notamment de fibres ou de paillettes, par exemple en carbone d'un dépôt métallique, notamment de nickel.

Le demandeur a décrit, dans son brevet français n° 2.058.732 déposé le 23 septembre 1969 et le premier certificat d'addition n° 2.285.475 déposé le 17 septembre 1974, un dispositif constitué par un tonneau dont l'axe est incliné sur la verticale et comportant une anode et une cathode dans un bain d'électrolyte, avec un rateau pour mettre en mouvement les fibres en carbone à recouvrir de nickel.

Ce dispositif, qui donne d'excellents résultats, présente cependant l'inconvénient d'avoir des dimensions limitées du fait que les fibres ont une très grande surface à revêtir au kilogramme et qu'il est difficile de refroidir un bain fixe d'électrolyte de grande dimension pour compenser l'échauffement dû aux conditions d'électrolyse qui réalisent le dépôt de nickel. Il en résulte donc une limitation de la capacité de production de fibres revêtues par dispositif.

On connaît par ailleurs (demande de brevet français n° 2.352.077 déposée le 17 mai 1976 par ELECTROPLATING ENGINEERS OF JAPAN LIMITED) un dispositif pour nickeler des pièces comportant une unité de dépôt dans laquelle est maintenue en position la pièce à revêtir, un réservoir d'emmagasinage et deux conduites reliant ladite unité et ledit réservoir de manière à constituer une boucle de circulation de l'électrolyte entre l'unité et le réservoir; le dispositif comporte en outre des moyens pour maintenir constante la teneur en métal actif (en nickel) de l'électrolyte grâce à un pH-mètre qui mesure le pH de l'électrolyte dans le réservoir et provoque l'addition d'ions métalliques (d'ions nickel) dans le bain pour compenser le métal déposé. Dans ce dispositif seul l'électrolyte circule en circuit fermé.

La présente invention concerne un procédé pour recouvrir des éléments de petite dimension d'un revêtement métallique par électrolyse à partir d'un électrolyte, dont on maintient sensiblement constantes la température et la teneur en ions du métal à déposer, et dans lequel on inverse périodiquement la polarité des électrodes, caractérisé en ce qu'il consiste à maintenir ces éléments en suspension dans l'électrolyte, à faire circuler en boucle fermée l'électrolyte avec les éléments en suspension en le faisant passer entre deux électrodes et à disposer un écran protecteur au voisinage de

l'électrode maintenue positive.

L'invention a également pour objet un dispositif pour recouvrir des éléments de petite dimension d'un revêtement métallique par électrolyse à partir d'un électrolyte contenant des ions du métal à déposer, dispositif comprenant une cuve d'électrolyse, deux électrodes, des moyens pour rendre alternativement positive ou négative l'une des électrodes par rapport à l'autre, et des moyens pour maintenir sensiblement constantes la température et la teneur de l'électrolyte en ions du métal à déposer, caractérisé en ce que la cuve d'électrolyse est reliée à une cuve de stockage par deux canalisations permettant de réaliser un circuit fermé avec ces cuves, en ce que des moyens sont prévus pour faire circuler l'électrolyte contenant, en suspension, les éléments de petite dimension à revêtir et en ce qu'il comprend des moyens pour disposer au voisinage de l'électrode maintenue positive un écran protecteur.

Avantageusement le dispositif comprend des moyens de commande qui simultanément déplacent ledit écran et commutent l'alimentation électrique des électrodes pour rendre positive l'électrode devant laquelle est amené ledit écran par rapport à l'autre électrode.

L'invention pourra, de toute façon, être bien comprise à l'aide du complément de description qui suit, ainsi que du dessin ci-annexé, dont la figure unique représente, schématiquement et en coupe, une installation pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, notamment de nickel, sur des éléments de petites dimensions, tels que des fibres ou des paillettes, en une matière conductrice de l'électricité, par exemple en carbone.

Pour réaliser une telle installation on peut s'y prendre comme suit ou d'une manière analogue.

L'installation comprend essentiellement une cuve d'électrolyse 1, une cuve de stockage 2 pour l'électrolyte et les éléments à recouvrir ou recouverts et deux canalisations 3 et 4 réunissant ces deux cuves et permettant une circulation en circuit fermé dans le sens des flèches de l'électrolyte avec en suspension lesdits éléments.

L'électrolyte 5 est constituée par exemple essentiellement d'une solution aqueuse de sulfate de nickel contenant en outre de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique.

L'électrolyte 5 avec les éléments à recouvrir ou recouverts remplit la presque totalité des cuves 1 et 2, la totalité de la

canalisation inférieure 3 (reliant les parties inférieures des cuves 1 et 2) et une partie de la canalisation supérieure 4 (reliant les parties supérieures des cuves 1 et 2). La circulation en circuit fermé de l'électrolyte 5 est assurée au moyen d'un moteur 6 qui entraîne en rotation un arbre 7 disposé dans l'axe de la canalisation inférieure 3 et portant des pales 8.

La cuve d'électrolyse 1 renferme deux électrodes insolubles 9a et 9b, réalisées par exemple en graphite, et un écran mobile 10 qui peut occuper deux positions 10a et 10b; cet écran réalisé par exemple en toile de polytétrafluoroéthylène est maintenu vertical par une masse 11 de lestage. Chaque électrode 9a, 9b joue alternativement le rôle d'anode et de cathode. A cet effet on prévoit un commutateur double 12 qui, dans son premier état (savoir celui représenté dans le cas illustré d'un commutateur électro-mécanique), relie l'électrode 9a à la borne négative 13n d'une source de courant électrique continu 13 et l'électrode 9b à la borne positive 13p de cette source et, dans son second état, relie l'électrode 9a à la borne positive 13p et l'électrode 9b à la borne négative 13n. Un organe de commande 14 réalise simultanément l'inversion d'état du commutateur double 12 et le déplacement d'une position à une autre de l'écran mobile 10, de manière que cet écran se trouve devant l'électrode 9a ou 9b qui est commutée à la borne positive 13p, c'est-à-dire devant l'électrode qui joue le rôle d'anode. Un dispositif de temporisation (ou éventuellement une commande manuelle) permet de réaliser cette commutation à intervalles réguliers, par exemple toutes les trente minutes).

La cuve de stockage 2 renferme :

- un agitateur 15 entraîné en rotation par un moteur 16 qui entraîne l'axe 17 de l'agitateur;
- un serpentin 18 dans lequel circule, lorsque la vanne 19 est ouverte, un fluide pour le refroidissement du bain d'électrolyte contenu dans la cuve 2 et donc de l'ensemble de la masse d'électrolyte 5 en mouvement; et
- un élément 20 apte à déterminer le pH de l'électrolyte 5 dans la cuve 2, cet élément 20 étant électriquement protégé par une cage de Faraday 21.

L'installation qui vient d'être décrite comporte en outre :

- une évacuation disposée à la partie inférieure de la canalisation 3 et qui permet d'extraire, en ouvrant le robinet ou vanne 23, les éléments revêtus (de nickel) avec de l'électrolyte; et

- une alimentation 24 permettant d'ajouter à l'électrolyte 5 de la cuve 2 des ions nickel destinés à remplacer les ions nickel déposés, dans la cuve d'électrolyte 1, sur les éléments à revêtir; le dispositif 20, 21 qui détermine le pH de l'électrolyte peut commander l'ouverture de la vanne 25 d'un réservoir 26 contenant un sel de nickel (avantageusement du carbonate de nickel) lorsque le dispositif 20, 21 a constaté que le pH a atteint un seuil prédéterminé.

Dans un mode de réalisation préféré :

- la cuve d'électrolyte 1 est réalisée en polypropylène et a les dimensions suivantes : 300 mm x 200 mm, avec une hauteur de 500 mm;

- les électrodes 9a et 9b sont constituées par trois barres parallèlépipédiques (450 mm x 50 mm x 50 mm) en graphite, distantes de 130 mm;

- l'écran 10 est réalisé en toile de polytétrafluoroéthylène;

- la cuve 2 est en polypropylène calorifugé; elle est cylindrique (diamètre 450 mm, hauteur 1030 mm);

- l'échangeur thermique ou serpentin 18 est constitué par huit tubes de 30 mm de diamètre, connectés bout à bout et réalisés en polypropylène;

- les canalisations 3 et 4 sont en polypropylène et ont une section de 100 mm de diamètre;

- la température de l'électrolyte dans la cuve 2 est maintenue à 60°C par le serpentin 18;

- l'organe de commande 14 actionne le commutateur 12 et déplace l'écran 10 toutes les trente minutes;

- l'électrolyte est constitué de 300 litres d'eau permutée, 110 kg de sulfate de nickel Ni_2SO_4, 7 H_2O, 11 kg d'acide borique $H_3\ BO_3$ et 1 litre d'acide chlorhydrique;

- du carbonate de nickel est introduit toutes les cinquante secondes (par ouverture de la vanne 25) en une quantité fonction du pH de l'électrolyte 5 dans la cuve 2; dans une variante une quantité déterminée de carbonate de nickel peut être introduite lorsque le pH de l'électrolyte dépasse 3,8;

- les éléments à revêtir sont des fibres de carbone du type désigné dans le brevet français n° 2.058.732 déposé le 23 septembre 1969 par le demandeur par l'expression "squelette en carbone conducteur".

Le revêtement de ces fibres par du nickel a lieu dans l'instal-

lation qui vient d'être décrite comme suit.

Les fibres carbonées sont maintenues en suspension dans l'électrolyte grâce à la pompe de circulation 8 et à l'agitateur 15.

L'écran 10 se trouve devant l'anode; par exemple l'écran 10 se trouve dans la position 10b et le commutateur 12 dans la position représentée sur le dessin. Dans ces conditions l'électrode 9b est l'anode protégée par l'écran 10 et 1 électrode 9a est la cathode. Le serpentin 18 maintient la température à 60°C environ en refroidissant l'électrolyte qui a tendance à s'échauffer sous l'effet de l'électrolyse qui se produit dans la cuve 1, les fibres carbonées qui passent entre l'anode 9b et la cathode 9a se recouvrant de nickel déposé électrolytiquement. Il en résulte un appauvrissement en nickel de l'électrolyte. Le système 20, 21, 24, 25, 26 assure le maintien de la teneur désirée en ions nickel de l'électrolyte.

Au bout d'une certaine période de temps, de l'ordre de quelques minutes à plusieurs heures, par exemple de trente minutes, l'organe 14 déplace l'écran 10 qui est amené dans la position 10a et fait basculer le commutateur 12, ce qui inverse la polarité des électrodes, l'électrode 9a devenant l'anode protégée par l'écran 10 et l'électrode 9b devenant cathode. L'opération de revêtement des fibres passant entre les électrodes 9a et 9b continue; en outre le nickel métallique qui s'est déposé sur l'électrode 9a au cours de la phase précédente (pendant laquelle cette électrode était la cathode) se redissout à peu près complètement dans l'électrolyte du fait que cette électrode 9a est maintenant l'anode (qui est une électrode soluble tant qu'elle est recouverte de nickel métallique).

Puis, au bout d'une nouvelle période de plusieurs minutes à quelques heures, par exemple trente minutes, l'organe 14 opère un déplacement de l'écran 10 vers la position 10a et un retour du commutateur 12 dans son premier état (celui illustré par le dessin); un nouveau cycle recommence, le nickel déposé sur l'électrode 10b (pendant qu'elle était la cathode) se redissolvant dans l'électrolyte 5 de la cuve 1 car cette électrode 10 est maintenant l'anode (anode soluble au début).

L'invention présente un grand nombre d'avantages, notamment les suivants.

On peut traiter à la fois un grand nombre de fibres ou de paillettes, car il n'y a pas de limitation en ce qui concerne la

dimension des cuves.

L'inversion des polarités des électrodes permet d'obtenir un rendement en nickel très proche de 100 %.

Le maintien en suspension des pièces à traiter permet d'éviter leur agglomération et par conséquent permet d'obtenir des revêtements présentant une plus grande épaisseur qu'avec les procédés et dispositifs antérieurs.

Ainsi, dans le cas du traitement des fibres de carbone selon le brevet et l'addition déjà cités, on aboutit à l'élaboration de fibres métalliques tubulaires ayant une épaisseur de paroi nettement plus grande.

On obtient en définitive des fibres revêtues, d'excellente qualité, avec un rendement en nickel voisin de 100 % et en lots importants à chaque opération.

Pour mieux faire comprendre l'invention on va donner ci-après des exemples d'application, le traitement ayant été effectué dans l'installation qui a été décrite avec référence à la figure unique.

EXEMPLE 1 - Fabrication de bourre de nickel.-

On introduit dans l'installation par 24 :

- 300 litres d'eau désionisée,
- 11 kg d'acide borique,
- 110 kg de sulfate de nickel $SO_4 Ni_2, 7 H_2O$,
- 1 litre d'acide chlorhydrique technique,
- 1 kg de bourre de carbone obtenue par pyrolyse, dans l'azote, de coton cardé et ayant subi un dépôt pyrolytique de carbone dans l'azote saturé de xylène afin d'obtenir la conductibilité électrique nécessaire (voir brevet n° 2.058.732 précité).

On fait fonctionner la pompe 8 et l'agitateur 7. On ajoute au contenu de la cuve 2 de l'eau désionisée de façon que le niveau dans la canalisation supérieure 4 soit de 5 cm à la sortie de la cuve 2. Le débit du liquide s'établit alors à 1,6 litre/par seconde, ce qui correspond à une vitesse moyenne de circulation de 4 cm par seconde dans la cuve d'électrolyse 1. On connecte les électrodes 9a, 9b à la source 13 de courant continu de 15 volts et on place l'écran 10 en toile de téflon devant l'anode. Le tissage de la toile de l'écran de téflon interdit le passage des plus petites particules en suspension dans le bain.

L'intensité du courant est alors de 150 A. Lorsque la température atteint 60°C on ouvre la vanne 19 alimentant l'échangeur 18 pour évacuer les calories superflues.

Toutes les trente minutes, la polarité des électrodes 9a, 9b est inversée, ainsi que la position de l'écran 10, afin de protéger la nouvelle anode. Celle-ci, qui précédemment était une cathode et s'était revêtue de nickel, s'en trouve progressivement débarrassée, le métal retournant en solution dans le bain. Le rendement en nickel atteint ainsi 100 %.

Au cours de l'opération, on veille à maintenir constants :

- le niveau dans la cuve 2 par apport d'eau désionisée;
- la température du bain à 60°C par réglage du débit d'eau de refroidissement;
- le pH de la solution d'électrolyte à 3,8 par apport automatique périodique de carbonate de nickel au moyen de la pompe doseuse 25, 26 dont le fonctionnement est commandé par le pH-mètre 20.

Après une centaine d'heures de fonctionnement, l'alimentation électrique est coupée, le bac est vidangé en actionnant la vanne 22.

Les fibres de carbone nickelé sont recueillies sur un tamis. Elles sont lavées et on élimine par sédimentation les quelques agglomérats pouvant s'être formés; on sèche à l'étuve et on obtient 7,5 kg de bourre comportant 85 % de nickel et 15 % de carbone (C/N = 0,17).

Cette matière première peut être utilisée pour la fabrication de feutres de nickel, comme décrit dans le brevet n° 2.058.732 précité, ou pour d'autres applications, par exemple pour former des parois de catalyseur.

La vitesse moyenne de circulation de l'électrolyte et des particules en suspension peut avantageusement être modulée au cours de l'opération de dépôt du nickel; par exemple elle peut être lente au départ, puis devenir plus rapide selon un programme choisi.

EXEMPLE 2 - Fabrication de bourre de nickel.-

On procède comme dans l'exemple 1, mais l'opération est arrêtée au bout de deux cents heures. On obtient alors, toutes autres conditions égales, des fibres avec un rapport C/Ni = 0,07.

On notera qu'on peut obtenir le même résultat dans le cadre de l'exemple 1 en augmentant l'intensité d'alimentation des électrodes à condition de régler en conséquence l'efficacité de l'échangeur thermique 18.

On notera également que la vitesse de circulation des parti-

cules devant les électrodes est égale à la vitesse de circulation de l'électrolyte augmentée de la vitesse de sédimentation. Il s'ensuit que les fibres les moins chargées en nickel circulent moins vite et sont donc plus longtemps en contact avec la cathode. Ceci est un facteur favorable à l'homogénéité du dépôt.

EXEMPLE 3 - Fabrication de bourre de cobalt.-

On procède comme dans l'exemple 1, mais le sulfate de nickel est remplacé par le sulfate de cobalt CO_2 SO_4, 7 H_2O.

EXEMPLE 4 - Fabrication de bourre de cuivre.-

On procède comme dans l'exemple 1, mais on introduit dans la cuve 2 :

- 300 litres d'eau désionisée,
- 75 kg de sulfate de cuivre SO_4 Cu, 5 H_2O,
- 30 kg d'acide sulfurique SO_4 H_2 à 66° Baumé.

Le débit du circuit de refroidissement d'eau de l'échangeur 18 est réglé pour que la température du bain ne dépasse pas 25°C.

Il est préférable, en raison du pH très bas (inférieur à 1), de compenser la perte de cuivre du bain par un apport de carbonate de cuivre, périodiquement à raison de 2,3 g par ampère-heure. On obtient environ 8 kg de bourre comportant 85 % de Cu et 15 % de C.

EXEMPLE 5 - Cuivrage de paillettes de graphite.-

On procède comme dans l'exemple 4, mais on remplace la bourre de carbone par 5 kg de paillettes de graphite de 500 microns environ de diamètre et de 10 à 20 microns d'épaisseur.

Après trente heures de fonctionnement, on obtient 7,5 kg de paillettes cuivrées comportant 33,3 % de Cu et 66,7 de graphite.

Le produit obtenu peut être avantageusement utilisé pour fabriquer, par compression à chaud, des balais de génératrice électrique.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

2460348

REVENDICATIONS

1. Procédé pour recouvrir des éléments de petite dimension d'un revêtement métallique par électrolyse à partir d'un électrolyte, dont on maintient sensiblement constantes la température et la teneur en ions du métal à déposer et dans lequel on inverse périodiquement la polarité des électrodes, caractérisé en ce qu'il consiste à maintenir ces éléments en suspension dans l'électrolyte, à faire circuler en boucle fermée l'électrolyte avec les éléments en suspension en le faisant passer entre deux électrodes et à disposer un écran protecteur au voisinage de l'électrode maintenue positive

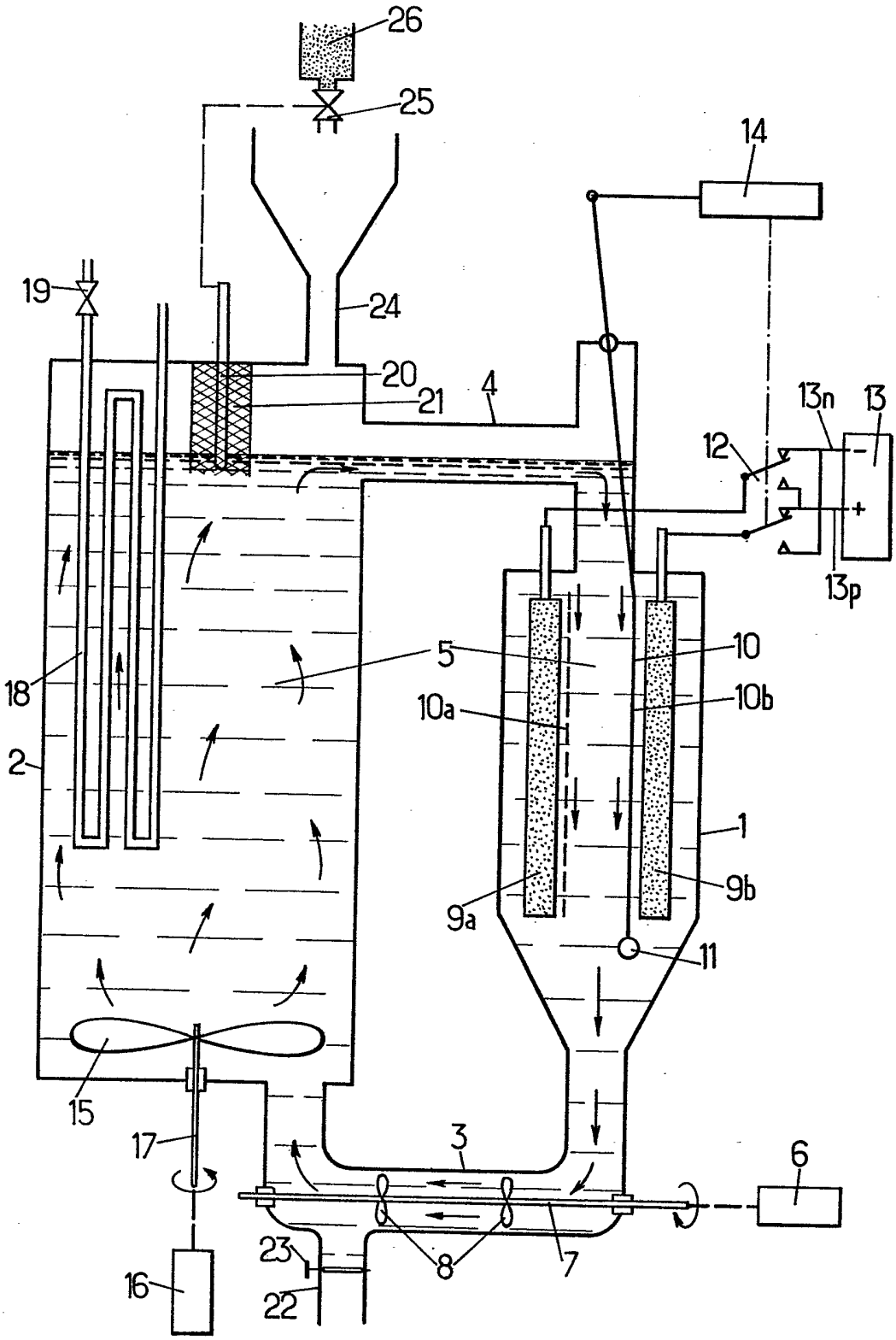
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal à déposer est le nickel.

3. Dispositif pour recouvrir des éléments de petite dimension d'un revêtement métallique par électrolyse à partir d'un électrolyte contenant des ions du métal à déposer, dispositif comprenant une cuve d'électrolyse, deux électrodes, des moyens pour rendre alternativement positive ou négative l'une des électrodes par rapport à l'autre et des moyens pour maintenir sensiblement constantes la température et la teneur de l'électrolyte en ions du métal à déposer, caractérisé en ce que la cuve d'électrolyse est reliée à une cuve de stockage par deux canalisations permettant de réaliser un circuit fermé avec ces cuves, en ce que des moyens sont prévus pour faire circuler l'électrolyte contenant, en suspension, les éléments de petite dimension à revêtir et en ce qu'il comprend des moyens pour disposer au voisinage de l'électrode maintenue positive un écran protecteur.

4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de commande qui simultanément déplacent ledit écran et commutent l'alimentation électrique des électrodes pour rendre positive l'électrode devant laquelle est amené ledit écran par rapport à l'autre électrode.

5. Dispositif selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le métal à déposer est le nickel.

2460348


26
25
14
19
24
20
21
4
13n
13
12
-
+
13p
5
10
10a
10b
18
2
1
9b
9a
11
15
17
3
6
23
8
7
16
22