CH 644 899 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 25 D 3/12
C 25 D 17/16

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET** A5 (11) **644 899**

(21) Numéro de la demande: 4903/80

(22) Date de dépôt: 26.06.1980

(30) Priorité(s): 29.06.1979 FR 79 17046

(24) Brevet délivré le: 31.08.1984

(45) Fascicule du brevet publié le: 31.08.1984

(73) Titulaire(s):
Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (O.N.E.R.A.),
Châtillon-sous-Bagneux (FR)

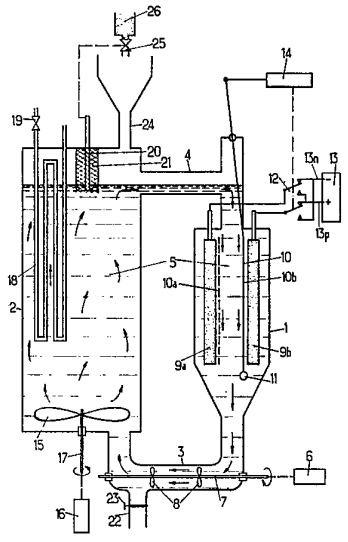
(72) Inventeur(s):
Pierre Lepetit, Saint-Vrain (FR)
Emile Genieys, Paris (FR)

(74) Mandataire:
Pierre Ardin & Cie, Genève

(54) Procédé pour revêtir des éléments de petite dimension d'un dépôt métallique et dispositif pour sa mise en oeuvre.

(57) On maintient les éléments en suspension dans un électrolyte contenant le métal à déposer et qui circule en circuit fermé en passant entre deux électrodes (9a, 9b) qui sont alternativement anode et cathode, l'anode étant protégée par un écran mobile (10) pouvant venir en (10a, 10b). On maintient constantes la température et la concentration de l'électrolyte en ions du métal.

Application notamment au dépôt de nickel sur des fibres de carbone.



REVENDICATIONS

1. Procédé pour recouvrir des éléments de petite dimension d'un revêtement métallique par électrolyse à partir d'un électrolyte dont on maintient 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 les 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 la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, 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 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 l'écran et commutent l'alimentation électrique des électrodes pour rendre positive l'électrode devant laquelle est amené l'écran par rapport à l'autre électrode.

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 brevet français N° 2058732 et le premier certificat d'addition N° 2285475 décrivent 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 râteau 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 ce dispositif.

On connaît par ailleurs (demande de brevet français N° 2352077) 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.

Afin d'augmenter la capacité de production d'éléments de petite dimension recouverts d'un revêtement métallique par électrolyse à partir d'un électrolyte dont on maintient constantes la température et la teneur en ions du métal à déposer et dans lequel on inverse périodiquement la polarité des électrodes, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste à maintenir les 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.

Un dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé comprend 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 constantes la température et la teneur de l'électrolyte en ions du métal à déposer, et est caractérisé en ce que la cuve d'électrolyte 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, à titre d'exemple, 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 petite dimension, tels que des fibres ou des paillettes, en une matière conductrice de l'électricité, par exemple en carbone.

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 33 (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 (à savoir celui représenté dans le cas illustré d'un commutateur électromécanique), 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 30 min.

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 détermine 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 × 200 mm, avec une hauteur de 500 mm;

— les électrodes 9a et 9b sont constituées par trois barres parallélépipèdiques (450 × 50 × 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 30 min;

— l'électrolyte est constitué de 300 l d'eau permutée, de 110 kg de sulfate de nickel Ni_2SO_4, $7H_2O$, de 11 kg d'acide borique H_3BO_3 et de 1 l d'acide chlorhydrique;

— du carbonate de nickel est introduit toutes les 50 s (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° 2058732 par le titulaire, par l'expression «squelette en carbone conducteur».

Le revêtement de ces fibres par du nickel a lieu dans l'installation 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 l'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'un certain temps, de l'ordre de quelques minutes à plusieurs heures, par exemple de 30 min, 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 30 min, 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 l d'eau désionisée,

— 11 kg d'acide borique,

— 110 kg de sulfate de nickel SO_4Ni_2, $7H_2O$,

— 1 l 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° 2058732 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 l/s, ce qui correspond à une vitesse moyenne de circulation de 4 cm/s dans la cuve d'électrolyse 1. On connecte les électrodes 9a, 9b à la source 13 de courant continu de 15 V 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 la chaleur superflue.

Toutes les 30 min, 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/Ni = 0,17).

Cette matière première peut être utilisée pour la fabrication de feutres de nickel, comme décrit dans le brevet N° 2058732 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 200 h. 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 particules 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. Cela 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_2SO_4, $7H_2O$.

Exemple 4:

Fabrication de bourre de cuivre

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

— 300 l d'eau désionisée,
— 75 kg de sulfate de cuivre SO_4Cu, $5H_2O$,
— 30 kg d'acide sulfurique SO_4H_2 à 66 B.

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/A-h. 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 µ environ de diamètre et de 10 à 20 µ d'épaisseur.

Après 30 h 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.

644899
1 feuille

