

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: **86201286.1**

⑥ Int. Cl.4: **C 25 D 1/02**

⑳ Date de dépôt: **22.07.86**

⑳ Priorité: **25.07.85 FR 8511747**

⑦ Demandeur: **UNIVERSITE PAUL SABATIER (TOULOUSE III), 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cédex (FR)**
Demandeur: **S.A. ATECA, Verlhaguet, F-82000 Montauban (FR)**

④③ Date de publication de la demande: **04.03.87**
Bulletin 87/10

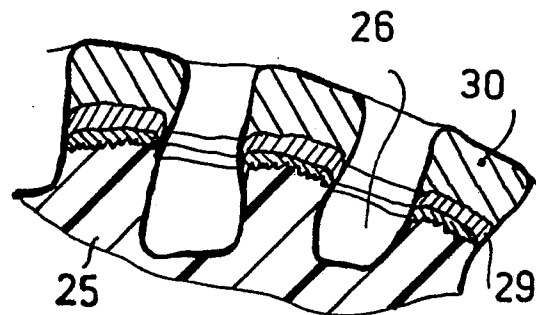
⑦② Inventeur: **Blottiere, Yves, Verlhaguet, F-82000 Montauban (FR)**
Inventeur: **Bonino, Jean-Pierre, 12, rue Saint-Bertrand, F-31500 Toulouse (FR)**
Inventeur: **Rousset, Abel, 16, rue Jean-Moulin, F-31520 Ramonville (FR)**
Inventeur: **Rosignoi, Claude, 2, rue Honoré de Balzac, F-82000 Montauban (FR)**
Inventeur: **Gossart, Isabelle née Heraud, 16, rue du Général de Gaulle, F-92290 Chatenay Malabry (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE**

⑦④ Mandataire: **Barre, Philippe, Cabinet Barre-Gatti-Laforgue 95 rue des Amidonniers, F-31069 Toulouse Cédex (FR)**

⑤④ **Procédé de fabrication de corps creux, fermés et continus, corps creux obtenus et installation de mise en oeuvre dans le cas de billes creuses.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de fabrication de corps creux fermés et continus, consistant (a) à utiliser des noyaux (25) en une matière soluble dans un solvant, (b) à déposer sur chaque noyau un revêtement poreux (30) ayant une tenue mécanique propre à le rendre autoporteur et une porosité ouverte apte à permettre le passage du solvant, et (c) à disposer les noyaux ainsi revêtus dans le solvant jusqu'à dissolution desdits noyaux. Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre sur des pièces en vrac, à faible coût, et permet de réaliser des corps creux, notamment billes creuses, formés chacun par une peau continue exempte de toute perforation macroscopique et de nature et d'épaisseur facilement ajustables en fonction des propriétés recherchées.



PROCEDE DE FABRICATION DE CORPS CREUX, FERMES ET CONTINUS,
CORPS CREUX OBTENUS ET INSTALLATION DE MISE EN OEUVRE
DANS LE CAS DE BILLES CREUSES

5 L'invention concerne un procédé de fabrication
de corps creux, fermés et continus ; elle s'applique en particu-
lier pour la fabrication de billes creuses composées d'une peau
sphéroïde continue entourant un volume interne vide. L'invention
s'étend aux corps creux, notamment billes creuses, réalisés par
10 mise en oeuvre du procédé. Elle vise également une installation
adaptée à la mise en oeuvre d'une étape préférentielle dudit
procédé.

Dans de nombreux secteurs de la technique, il est
nécessaire de réaliser des corps creux ne présentant aucune dis-
15 continuité macroscopique sur leur surface ; généralement, le but
poursuivi est d'alléger le poids d'une pièce, tout en lui permet-
tant de répondre parfaitement aux exigences de l'application con-
cernée. Ces billes creuses peuvent en particulier être utilisées
pour réaliser un matériau composite modulaire se caractérisant
20 essentiellement par sa légèreté et des propriétés isotropiques,
faciles à adapter aux besoins. Les billes creuses possèdent éga-
lement une application intéressante dans les matériaux de catalyse
car elles permettent d'obtenir des surfaces spécifiques très
importantes par unité de poids. Il existe par ailleurs d'autres
25 applications plus traditionnelles des corps creux notamment dans
le secteur mécanique : billes de roulement, pièces mécaniques
creuses associant une grande légèreté à une tenue mécanique ap-
propriée ...

On connaît actuellement plusieurs types de procé-
30 dés permettant de fabriquer des corps creux, et en particulier
des billes creuses. Dans tous ces procédés, les corps creux sont
fabriqués en série et subissent des opérations de fabrication
individuelle, qui exigent un positionnement précis de chaque
pièce ; en conséquence ces procédés sont généralement onéreux et
35 leur automatisation conduit à des équipements complexes et chers.

Un premier type de procédé connu consiste à fabri-
quer deux coquilles par moulage ou emboutissage et à les assem-
bler par tout moyen connu. Ce procédé comporte plusieurs étapes
successives exigeant chacune des opérations de mise en place pré-
40 cises sur des postes de travail et sa mise en oeuvre n'est justifiée que

dans le cas de pièces unitaires de valeur élevée.

Un autre type de procédé, qui est notamment utilisé pour réaliser de petites billes de chaînettes, consiste à emboutir celles-ci à partir d'un tube ; ce procédé, beaucoup moins onéreux, présente toutefois plusieurs inconvénients : en premier lieu, il ne permet pas d'obtenir une surface de bille continue, puisque chaque bille se trouve nécessairement perforée à deux endroits ; de plus, la technique d'emboutissage utilisée ne permet de fabriquer des billes que dans une faible plage d'épaisseur et avec un choix de matériaux très limités (matériaux aptes à subir un fluage sans formation de criques).

Un autre procédé, qui présente l'avantage de permettre de reproduire de façon précise une forme donnée, consiste à réaliser individuellement chaque corps creux par électroformage en bout d'une électrode soluble autour d'un mandrin destructible. Toutefois de par sa nature même, ce procédé est très onéreux ; de plus il conduit à des corps creux qui comportent nécessairement un orifice d'extraction.

Un autre type de procédé consiste à revêtir un noyau d'un revêtement solide et à pratiquer ensuite un trou dans ce revêtement pour permettre le passage d'un solvant capable de dissoudre ledit noyau (brevet FR n° 1 311 777, brevet US n° 4 464 231). Toutefois, ce procédé qui exige un perçage mécanique individuel de chaque bille est incompatible avec une fabrication en vrac et possède donc les défauts sus-évoqués. De plus, le trou pratiqué dans la bille affecte l'homogénéité de celle-ci et sa résistance d'ensemble.

Pour mémoire, il convient également de citer le très ancien procédé de soufflage de verre, qui est toutefois limité à ce matériau et conduit à des difficultés pour maîtriser la forma du corps creux réalisé.

La présente invention se propose d'indiquer un nouveau procédé de fabrication de corps creux, fermés et continus.

Un objectif de l'invention est de fournir un procédé apte à être mis en oeuvre sur des pièces en vrac qui n'ont donc pas à être positionnées au cours des phases de traitement.

Un autre objectif de l'invention est de permettre d'obtenir des corps creux, notamment des billes creuses, formés chacun par une peau continue exempte de toute

perforation macroscopique.

Un autre objectif est d'autoriser la fabrication de corps creux en des matériaux très divers et avec des épaisseurs facilement ajustables en fonction des propriétés recherchées.

Un autre objectif est de permettre de fabriquer des corps creux composites, c'est-à-dire dont la peau est constituée de plusieurs couches qui peuvent présenter des propriétés différentes et se combiner pour satisfaire les exigences de l'application concernée.

Un autre objectif est d'indiquer un procédé se prêtant parfaitement à la fabrication à coût réduit et en très grande quantité, de petites billes creuses ayant un diamètre externe supérieur à 0,6 mm et d'une épaisseur de peau au moins égale à 50 microns.

Un autre objectif est de permettre d'adapter l'état de surface des corps creux ou billes creuses aux applications envisagées.

Le procédé conforme à l'invention pour la fabrication de corps creux fermés et continus consiste :

(a) à utiliser des noyaux en une matière soluble dans un solvant, de forme correspondant au volume interne vide des corps creux à fabriquer,

(b) à déposer sur chaque noyau soluble un revêtement poreux, ayant une tenue mécanique propre à le rendre autoporteur et une porosité ouverte apte à permettre le passage du solvant,

(c) à disposer les noyaux ainsi revêtus dans le solvant jusqu'à dissolution desdits noyaux.

Ainsi, le procédé de l'invention conduit à réaliser chaque corps creux par dépôt d'un revêtement continu mais poreux afin de permettre d'éliminer ensuite les noyaux internes par dissolution à travers les porosités. Dans le cas de bille creuses, l'on utilise des noyaux de forme sphéroïde, qui ont un diamètre adapté à celui des billes à obtenir, généralement supérieur à 0,5 mm. Le procédé de l'invention ne comprend que des opérations exécutables sur des produits en vrac et supprime ainsi toute opération accessoire de positionnement, facteur d'accroissement considérable des coûts

de mise en oeuvre. En outre il fournit des corps creux dont la surface est continue dans sa totalité sans perforation ni discontinuité macroscopique.

5 Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, (a) l'on utilise des noyaux présentant une pluralité de petites cavités s'ouvrant sur la surface externe desdits noyaux, et (b) l'on réalise un dépôt de matière, essentiellement sur les surfaces hors cavités de façon à
10 obtenir un revêtement présentant des pores au niveau desdites cavités. Par exemple, on peut utiliser des noyaux en matière synthétique expansée à cellules s'ouvrant sur leur surface externe.

L'on obtient ainsi, après dépôt, un
15 revêtement poreux dont les pores sont conditionnés par le taux d'expansion de la matière synthétique utilisée. Ce taux d'expansion est choisi pour conférer au revêtement une porosité permettant ensuite une pénétration correcte du solvant afin d'obtenir la dissolution des noyaux.

20 L'on peut en particulier utiliser des noyaux en polystyrène expansé, dont la dissolution peut être réalisée par immersion dans un solvant du groupe : acétone, benzène, perchloréthylène, trichloréthylène, éther.

Les noyaux utilisés dans le procédé de
25 l'invention peuvent être réalisés à la forme adaptée par tout procédé connu, en particulier dans le cas de billes de matière expansée, par pulvérisation de gouttes de matière expansable dans un liquide. Ce type de procédé est à l'heure actuelle bien connu et permet d'obtenir des noyaux sphériques de
30 diamètres ajustables en fonction des conditions de mise en oeuvre.

Par ailleurs selon un mode de mise en oeuvre avantageux du procédé de l'invention, le dépôt du revêtement poreux sur chacun des noyaux consiste :

35 (b₁) à effectuer un dépolissage desdits noyaux de façon à créer sur leur surface hors cavités une rugosité propre à permettre une adhérence mécanique de ladite surface vis-à-vis des métaux,

(b₂) à immerger ensuite les noyaux dans au
40 moins un bain chimique de métallisation en vue de déposer au

moins une couche mince conductrice sur lesdits noyaux,

(b₃) à immerger les noyaux ainsi traités dans au moins un bain électrolytique en vue de réaliser une électrodéposition d'au moins une couche métallique sur la ou les couches minces conductrices précitées.

Un tel procédé de métallisation est en lui-même connu et déjà utilisé pour obtenir des objets en matière synthétique métallisée (toutefois la métallisation s'effectue alors sur une surface continue compacte et fournit une couche métallique compacte). Dans le cas de l'invention, les petites cavités des noyaux conduisent à un revêtement poreux qui permet la mise en oeuvre ultérieure de la phase de dissolution.

L'opération (b₁) de dépolissage chimique consiste notamment à immerger les noyaux en vrac dans un solvant dilué ou un acide dilué, avec agitation desdits noyaux à l'intérieur du bain, puis à les rincer au terme d'une durée d'immersion correspondant à une attaque superficielle des noyaux. Ce dépolissage modifie l'état de surface du noyau entre les cavités et crée des aspérités qui assurent ensuite une bonne adhérence de la couche mince conductrice déposée dans l'opération suivante (b₂).

Par exemple, dans le cas de noyaux en polystyrène expansé, le dépolissage chimique (b₁) est effectué par immersion dans de l'acétone dilué dans de l'eau, en concentration volumique comprise entre 50 % et 90 % pendant une durée comprise entre 600 et 5 secondes. La durée d'immersion est réglée dans cette plage en fonction inverse de la concentration afin d'obtenir des attaques locales suffisantes de la surface des noyaux, tout en évitant la destruction de ceux-ci ou des modifications de forme trop importantes.

La ou les couches de métallisation déposées à la phase (b₂) ont une épaisseur très faible, car la technique de simple immersion ne permet pas en pratique d'obtenir des couches d'épaisseur dépassant 5 microns. Cette ou ces couches de métallisation visent simplement à rendre la surface du noyau conductrice afin de réaliser ensuite l'électrodéposition (b₃) qui permet de déposer des couches

d'épaisseur ajustables à volonté.

De façon connue en soi, cette phase de métallisation (b_2) peut être réalisée en immergeant les noyaux 5 en vrac, successivement dans trois bains chimiques de métallisation, le premier à base d'un sel d'étain en vue de déposer une fine pellicule de sensibilisation en étain, le deuxième à base d'un sel d'argent ou de palladium en vue de déposer une fine pellicule catalytique en argent ou palladium, 10 le troisième à base d'un sel de cuivre ou de nickel en vue de déposer une couche mince conductrice en cuivre ou en nickel. La fine pellicule d'étain favorise les réactions d'oxydo-réduction lors de l'immersion dans le deuxième bain, mais n'est pas suffisante pour fournir une surface de 15 conductibilité appropriée. Dans le bain d'étain sont de préférence inclus des produits tensio-actifs qui favorisent le mouillage de la surface des noyaux. La fine pellicule d'argent ou de palladium possède une fonction de catalyseur lors de l'immersion dans le troisième bain, mais serait également 20 insuffisante pour conférer à la surface une conductibilité appropriée lors de l'électrodéposition.

La couche mince conductrice obtenue lors de l'immersion dans le troisième bain peut posséder une épaisseur de l'ordre de 10 microns et présente une conductibilité 25 électrique parfaitement adaptée à la mise en oeuvre de l'opération d'électrodéposition.

Cette électrodéposition (b_3) consiste de préférence :

. à disposer les noyaux en vrac dans un 30 tonneau rotatif ajouré, possédant des cathodes en partie haute,

. à immerger ledit tonneau dans un bain électrolytique à base d'un sel métallique, contenant des anodes plongées dans ledit bain en regard du tonneau,

35 . et à appliquer une différence de potentiel entre anodes et cathodes pendant une durée fonction de l'épaisseur de la couche métallique désirée.

Le bain électrolytique peut notamment être à base de sel de nickel en vue d'obtenir une couche cristallisée 40 de nickel ou d'alliage de nickel. Il peut également être à

base de sel de nickel avec addition de complexes métalloïdiques (connus en soi) en vue d'obtenir une couche d'alliage de nickel amorphe.

5 On obtient ainsi un revêtement autoporteur dont l'épaisseur, de préférence supérieure à 50 microns, peut être ajustée par un simple réglage de la durée de l'opération d'électrodéposition. Il est à noter que la couche mince conductrice (b_2) affecte essentiellement la surface externe
10 hors cavité des noyaux : en conséquence, le dépôt électrolytique s'effectue uniquement sur cette surface, ce qui assure le caractère poreux du revêtement quelle que soit son épaisseur.

Il est possible de réaliser successivement
15 plusieurs électrodépositions en vue d'obtenir un revêtement multi-couches, dont les couches peuvent être de nature différente afin de présenter des propriétés différentes. L'électrodéposition permet de façon courante de déposer des métaux tels que nickel, fer, chrome, molybdène tungstène,
20 cobalt et alliages de ces métaux, cristallisés ou amorphes.

Cette ou ces opérations d'électrodéposition peuvent le cas échéant être suivies d'un dépôt chimique d'une couche métallique (b_4) par immersion dans un bain chimique de métallisation en vue de former en surface une couche mince ;
25 ce nouveau dépôt s'effectue sur le métal déjà électrodéposé, lequel joue un rôle de catalyseur à l'égard dudit dépôt, ce qui permet de préserver le caractère poreux du revêtement ; la nouvelle couche obtenue peut être intéressante dans certaines applications soit pour fournir au corps creux ou bille creuse
30 un état de surface anti-corrosif (exemple : couches en alliage nickel/phosphore, nickel/bore,...), soit encore pour accroître les caractéristiques de conductibilité électriques du corps creux (nouvelle couche en cuivre).

Par ailleurs, l'opération (c) de dissolution
35 des noyaux est réalisée à froid ou à faible température, par immersion en vrac dans un solvant ; elle permet d'éliminer totalement chaque noyau sans modifier la peau précédemment formée et sans engendrer une pollution de celle-ci ou l'apparition de contrainte mécanique dans ladite peau. En
40 particulier, une telle dissolution permet d'éviter le

grossissement des grains dans les alliages cristallisés, et en conséquence, conserve les propriétés de dureté du revêtement ; dans le cas d'un revêtement amorphe ; une telle dissolution
5 écarte tout risque de recristallisation de la matière qui en modifierait les propriétés.

Le cas échéant, les pellicules ou couches minces internes qui ont servi à effectuer l'électrodéposition (pellicule de sensibilisation, pellicule catalytique et couche
10 mince conductrice) peuvent être elles-mêmes dissoutes dans un solvant sélectif, préservant la ou les couches supérieures d'électrodéposition.

Par ailleurs, après dissolution des noyaux, (et éventuellement des pellicules ou couches internes), il est
15 possible (d) de réaliser sur le revêtement poreux le dépôt d'une couche compacte pour éliminer le caractère poreux de l'objet ou pour l'habiller d'un matériau différent adapté à l'application. Cette couche peut être formée par mise en
oeuvre d'une grande diversité des procédés connus (trempage,
20 pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur, surmoulage...) et peut ainsi être réalisée en une grande diversité de matériaux (alliages cristallisés ou amorphes, aciers réfractaires, céramiques, matières synthétiques, oxydes métalliques et leurs alliages,
25 élastomères...)

L'invention s'étend, en tant que produit nouveau, aux corps creux, notamment de forme sphéroïde, fabriqués par mise en oeuvre du procédé défini précédemment, chaque corps creux se caractérisant par la présence d'une peau
30 fermée et continue, située autour d'un volume vide interne.

Par ailleurs, l'invention vise une installation de trempage permettant de mettre en oeuvre dans de bonnes conditions, l'opération (d) de trempage de billes creuses, dans le but de réaliser une couche compacte autour
35 des revêtements poreux après dissolution des noyaux ; l'installation conforme à la présente invention comprend un creuset contenant un bain liquide de matière durcissable, une roue tournante disposée au-dessus du creuset de façon que son pourtour passe au voisinage de la surface du bain, des moyens
40 d'entraînement en rotation de ladite roue, une goulotte

ajourée de guidage des billes ayant une portion située dans le creuset de façon à traverser le bain au voisinage du pourtour de la roue, des moyens d'alimentation de ladite goulotte en 5 billes et des moyens de réception des billes éjectées à la sortie de la goulotte.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention se dégageront de la description qui suit en référence aux dessins annexés, lesquels d'une part présentent 10 des schémas des appareillages utilisés, d'autre part illustrent les étapes du procédé mis en oeuvre aux exemples 1 et 2 dans le cas de la fabrication de billes creuses, enfin, fournissent un tableau donnant la nature des dépôts susceptibles d'être obtenus avec les techniques 15 correspondantes ; sur ces dessins :

- les figures 1 et 2 sont des coupes schématiques d'une installation classique permettant la mise en oeuvre de phases du procédé,

- les figures 3 et 4 sont des coupes, 20 respectivement par un plan vertical A A' et par un plan vertical perpendiculaire B B', d'une installation de mise en oeuvre d'une phase préférentielle du procédé,

- les figures 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f et 5g sont des schémas illustrant le procédé de l'invention (exemple 25 1) et les figures 6a et 6b sont des schémas concernant l'exemple 2,

- enfin la figure 7 est un tableau des natures de corps creux susceptibles d'être obtenus.

L'installation schématisée à la figure 1 30 permet d'effectuer sur les billes en vrac les opérations suivantes : (b₁) dépolissage des noyaux de forme sphéroïde, (b₂) dépôt d'une pellicule de sensibilisation en étain, dépôt d'une pellicule catalytique en argent ou palladium et dépôt d'une couche conductrice en cuivre ou nickel, (c) dissolution 35 des noyaux.

Cette installation comprend une cuve 1 remplie au moyen d'un bain, adapté au traitement à réaliser. Ce bain est mis en circulation par une pompe 2 qui le prélève en partie haute dans un bac de surverse 3 et le refoule, en 40 partie basse, dans la cuve. La pompe 2 est associée à des

moyens de filtrage 4.

La cuve 1 contient un tonneau ajouré 5 qui est monté tournant sur deux pivots portés par des colonnes 6 ; ce tonneau généralement en polypropylène à mailles ajourées, porte sur sa périphérie une couronne dentée en prise avec des engrenages, eux-mêmes actionnés par un moteur électrique. La vitesse de rotation du tonneau mis en oeuvre dans les exemples étant de 50 tours/minute.

10 Le tonneau comporte intérieurement des déflecteurs 7 qui assurent une agitation des billes dans le bain.

Un système de cannes chauffantes associés à des thermostats permet le cas échéant de porter le bain 15 jusqu'à une température de l'ordre de 100° C.

L'installation schématisée à la figure 2 permet d'effectuer sur les billes en vrac une ou des opérations d'électrodéposition (b₃).

Cette installation est analogue à la 20 précédente mais comprend en outre :

- . une série d'anodes telles que 8 formées par des plaques du métal à déposer, situées en regard du tonneau de chaque côté de celui-ci,

- . une série de cathodes telles que 9 formées 25 par des boules pleines en acier inoxydable situées le long du tonneau, en partie haute de celui-ci avec un décalage dans le sens de la rotation.

Les anodes 8 sont reliées en parallèle les unes des autres sur la borne positive d'une alimentation 30 continue en courant stabilisé, cependant que les cathodes sont reliées en parallèle les unes des autres sur la borne négative de cette alimentation.

La vitesse de rotation du tonneau mise en oeuvre dans les exemples étant de 0,6 tours/minute.

35 Par ailleurs l'installation représentée au figures 3 et 4 permet d'effectuer sur les billes en vrac une opération complémentaire (d) de dépôt d'une ou de plusieurs couches compactes après dissolution des noyaux.

Cette installation comprend une enceinte 40 fermée 10 comportant une entrée 11 par laquelle pénètrent des

moyens d'alimentation en billes 12, et une sortie 13 par laquelle sont éjectées les billes ; des moyens de réception des billes (non représentés) sont associés à cette sortie 13 à 5 l'extérieur de l'enceinte ; ces moyens peuvent être constitués par une enceinte réfrigérée.

L'enceinte 10 contient un creuset 14 dans lequel est disposé un bain liquide de matière durcissable à déposer ; ce creuset 14 est porté par des moyens de réglage de 10 sa hauteur : vis micrométrique 15 déplaçant une cale trapézoïdale 16 sur laquelle vient en appui un support de creuset 17.

Le creuset 14 est équipé de moyens de chauffage tels que résistance électrique 18 (ou chauffage à 15 induction) ; un dispositif thermostatique (non représenté) permet de réguler la température du bain à la valeur précise souhaitée.

De plus le creuset 14 est doté de moyens de régulation du niveau du bain liquide ; en l'exemple, ces 20 moyens sont constitués par un microcontact symbolisé en 19 qui commande l'admission de matière (généralement sous forme de poudre ou, le cas échéant sous forme liquide) dans un conduit d'arrivée 20. Ces moyens de régulation de niveau peuvent également être constitués par tout autre système connu et en 25 particulier par un système optique.

L'enceinte contient une roue tournante 21 portée par un arbre 22 entraîné par un moteur électrique (non représenté) à une vitesse de rotation de 300 tours/minute dans les exemples. Cette roue 21 est placée dans un plan vertical 30 au-dessus du creuset 14 de façon que son pourtour passe au voisinage de la surface du bain sans contact avec celle-ci.

Une goulotte 23 de guidage des billes est disposée entre les moyens d'alimentation (conduit 12) et le creuset 14 ; cette goulotte comprend une portion ajourée 23a 35 qui est située dans le creuset et traverse le bain au voisinage du pourtour de la roue 21.

Cette portion 23a présente la forme d'un secteur de cercle concentrique avec la roue de façon à coiffer en partie basse le pourtour de ladite roue laquelle pénètre 40 dans la goulotte jusqu'au voisinage de la surface du bain.

Un hublot 24 permet d'observer l'intérieur de l'enceinte.

Les billes à revêtir sont introduites par le conduit 12 dans la goulotte 23 ; cette introduction peut être réalisée à l'unité par un bol vibrant. Elles cheminent par gravité jusqu'à la surface du bain, où elles sont entraînées par la roue 21 ; cette dernière les fait tourner sur elles-mêmes et les immerge dans le bain, tout en les entraînant vers la sortie.

Les expérimentations ont montré qu'une telle installation permet d'obtenir des revêtements homogènes sur chaque bille en raison :

. d'un temps de séjour dans le bain remarquablement constant pour toutes les billes,

. d'une mise en contact uniforme de toute la surface des billes avec le bain (par l'effet des mouvements auxquels elles sont soumises),

. de la suppression de tout risque de collage entre billes.

A la sortie du bain, les billes sont éjectées vers la sortie 13 et refroidies dans le cas d'un dépôt à chaud.

Les deux exemples qui suivent illustrent les étapes du procédé de l'invention et ont été mis en oeuvre au moyen des installations ci-dessus décrites.

EXEMPLE 1

Les billes creuses fabriquées à cet exemple sont destinées à la réalisation d'un matériau composite modulaire décrit dans la demande de brevet déjà évoquée déposée simultanément avec la présente demande.

Phase a

Les billes sont fabriquées à partir de noyaux sphéroïdes en polystyrène expansé, tels que schématisés en 25 à la figure 5a. Le diamètre desdits noyaux est sélectionné de façon à être d'environ 6 mm. La densité des noyaux est de 80 Kg/m³.

Chaque noyau comporte une multitude de petites cavités telles que 26 s'ouvrant sur leur surface externe.

La fabrication de ces noyaux est bien connue en elle-même et ceux-ci proviennent en l'exemple de la société "TOULPAC (Toulouse)".

5 Phase b₁

La première phase du traitement consiste à dépolir les noyaux par immersion dans un solvant de composition suivante en volume :

- acétone 90 %
- 10 - eau désionisée 10 %

Cette immersion a été effectuée dans l'installation représentée à la figure 1 pendant une durée de 5 minutes à la température ambiante de 20° C.

Deux rinçages successifs sont ensuite effectués dans la même installation avec une eau désionisée pendant des durées de l'ordre de 2 mn chacun.

A la suite de ce dépolissage la surface externe de chaque noyau présente une rugosité telle que schématisée à la figure 5b, qui permet l'accrochage de la première pellicule déposée à la phase suivante.

Phase b₂

Cette phase s'effectue en trois étapes successives dans les conditions suivantes (installation de la figure 1) :

25 1^{er} étape de la phase b₂ (pellicule de sensibilisation)

Le bain utilisé est un bain aqueux réalisé au moyen d'eau désionisée avec les concentrations suivantes :

- chlorure d'étain 40 g/l
- acide chlorhydrique 40 ml/l
- 30 - mouillant 0,1 ml/l

Le dépôt est effectué à température ambiante pendant 10 minutes. Il est suivi de deux rinçages à l'eau désionisée. On obtient une très fine pellicule d'étain apte à favoriser les réactions de réduction se développant à l'étape suivante.

2^e étape de la phase b₂ (pellicule catalytique)

Le bain aqueux est préparé à partir d'eau désionisée avec la composition suivante :

- nitrate d'argent : 10 g/l
- 40 - hydroxyde d'ammonium : ajout jusqu'à

obtenir un louche de la solution.

La température du traitement est de 20° C et sa durée de 10 secondes.

5 Le dépôt est suivi de deux rinçages à l'eau désionisée ; on obtient une fine pellicule d'argent que catalyse le dépôt de l'étape suivante.

3^e étape de la phase b₂ (couche mince conductrice)

10 Le bain aqueux est préparé à partir d'eau désionisée, avec la composition suivante :

- sulfate de cuivre	24 g/l
- acide formique à 37 %	60 ml/l
- sel de "Rochelle"	110 ml/l
- soude	25 g/l

15 La température du traitement est de 20° C et sa durée de 20 minutes.

Ce traitement est suivi de deux rinçages à l'eau désionisée et fournit une couche mince conductrice de cuivre.

20 A l'issue de cette phase (b₂), la surface de chaque noyau présente l'aspect représenté à la figure 5c : la surface hors cavités des noyaux est recouverte d'une première pellicule très fine d'étain 27, d'une deuxième pellicule d'argent 28 plus épaisse, enfin d'une couche mince de cuivre 29 d'épaisseur plus importante (de l'ordre de 10 microns).

Phase b₃

30 Cette phase d'électrodéposition est mise en oeuvre dans l'installation représentée à la figure 2, au moyen d'un bain aqueux préparé à partir d'eau désionisée ayant la composition suivante :

- sulfamate de nickel	350 g/l
- acide borique	40 g/l
- chlorure de nickel	5 g/l
- agent anti-piqûre (tensio-actif)	0,1 ml/l

35 Les conditions du traitement ont été les suivantes :

. température du bain	55° C
. pH	3,5 à 4,5
. courant cathodique	10 A/dm ²
. durée	120 minutes

Ce traitement est suivi de deux rinçages analogues aux précédents.

Les billes obtenues présentent l'aspect schématisé à la figure 5d. La couche conductrice 29 est recouverte d'une couche de nickel cristallisée 30 d'une épaisseur de l'ordre de 120 microns.

L'ensemble de ces couches forme un revêtement qui possède des porosités ouvertes au niveau des cavités 26 du noyau de polystyrène.

Phase b₄

Dans cet exemple, une couche supplémentaire est déposée par voie chimique sur la couche de nickel 30 en vue d'améliorer la résistance à la corrosion des billes. Cette couche supplémentaire qui est schématisée en 31 à la figure 5f préserve le caractère poreux du revêtement et peut donc être déposée avant la dissolution des noyaux.

Les billes sont immergées au moyen de l'installation de la figure 1, dans un bain aqueux préparé à partir d'eau désionisée, contenant des produits disponibles dans le commerce (fabrication par "Frappaz Imaza")

- "Enplate 418 A" : 60 ml/l

- "Enplate 418 B" : 90 ml/l

La température du bain a été portée à 98° C et le traitement a été suivi par deux rinçages à l'eau désionisée et par un séchage en étuve.

On réalise ainsi sur le revêtement poreux un dépôt chimique anti-corrosif d'alliage microcristallisé nickel/phosphore ; l'épaisseur de ce dépôt est d'environ 5 microns.

Phase c

Cette phase consiste à immerger les billes au moyen de l'installation de la figure 1, dans un solvant pur de perchloréthylène, pendant 30 minutes (figure 5f).

A l'issue du traitement les noyaux sont totalement dissous, et les billes sont ensuite séchées en étuve.

Au terme du traitement, on obtient des billes telles que schématisées 32, possédant un diamètre de l'ordre de 6 mm ayant chacune une peau continue exempte de

discontinuité macroscopiques.

Des essais de compression ont été réalisés sur ces billes et ont permis de constater une résistance à la compression élevée et un domaine de plasticité étendu puisqu'aucune rupture n'a été obtenue sous la charge maximum de 12 bars, les billes s'écrasant progressivement à partir d'environ 3 bars.

Cette excellente plasticité confère aux billes une bonne absorption d'énergie au choc. En outre la couche supérieure leur donne une excellente résistance à la corrosion.

Il est à noter que les billes présentent des caractéristiques physicochimiques très homogènes, les essais ayant donné une dispersion très faible des résultats.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple les phases (a) (b_1), (b_2) (b_3) sont identiques à celles de l'exemple 1. La phase de dissolution des noyaux (c) est ensuite mise en oeuvre comme dans cet exemple 1.

Phase d_1

On réalise ensuite le dépôt d'une couche compacte métallique (telle que symbolisée en 33 à la figure 6a) dans l'installation des figures 3 et 4.

Ce dépôt par trempage est réalisé en disposant dans le creuset 14 un bain en fusion de fer/chrome, de composition 75/25 à une température de 1520° C.

L'enceinte 10 est remplie d'une atmosphère réductrice formée par de l'azote. Le temps de séjour des billes dans le bain peut être évalué à 2/10 à 3/10 seconde.

On obtient un dépôt d'alliage cristallisé fer/chrome d'une épaisseur de l'ordre de 100 microns, qui supprime la porosité des billes et leur fournit de bonnes caractéristiques mécaniques à chaud.

35 Phase d_2

Les billes ainsi obtenues sont ensuite soumises à un dépôt chimique en phase vapeur (C. V. D.) de type traditionnel en vue de les revêtir d'un dépôt d'oxyde de silicium (symbolisé en 34 à la figure 6b). Un tel dépôt de surface dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 microns confère

à la bille un caractère isolant sur le plan électrique et une bonne capacité de résistance à la corrosion.

Ainsi le procédé de l'invention permet
5 d'obtenir des billes (et plus généralement des corps creux) qui sont aptes à répondre aux exigences des applications visées : caractéristiques mécaniques, électriques, thermiques, magnétiques, élastiques...

Le tableau de la figure 7 illustre les larges
10 possibilités de choix qu'autorise le procédé.

18
REVENDEICATIONS

1/ - Procédé de fabrication de corps creux, fermés et continus, du type :

(a) utilisant des noyaux (25) en un matériau soluble dans un solvant, de forme correspondant au volume interne vide des corps creux à fabriquer, ledit procédé étant caractérisé en ce que :

(b) l'on dépose sur chaque noyau soluble un revêtement poreux (30), ayant une tenue mécanique propre à le rendre auto-porteur et une porosité ouverte apte à permettre le passage du solvant,

(c) l'on dispose les noyaux ainsi revêtus dans le solvant afin d'engendrer une diffusion du solvant à travers les porosités du revêtement et une dissolution desdits noyaux.

2/ Procédé selon la revendication 1 en vue de la fabrication de billes creuses, caractérisé en ce que (a) l'on utilise des noyaux de forme sphéroïde.

3/ Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que (a) l'on utilise des noyaux de forme sphéroïde de diamètre supérieur à 0,5 mm, et en ce que (b) l'on réalise un revêtement poreux d'épaisseur au moins égale à 50 microns.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1, 2, ou 3 caractérisé en ce que (a) l'on utilise des noyaux présentant une multitude de petites cavités (26) s'ouvrant sur leur surface, externe, et en ce que (b) l'on réalise un dépôt de matière, essentiellement sur les surfaces hors cavités de façon à obtenir un revêtement (30) présentant des pores au niveau desdites cavités.

5/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que (a) l'on utilise des noyaux en matière synthétique expansé à cellules s'ouvrant sur leur surface externe.

6/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que (a) l'on utilise des noyaux en polystyrène expansé, et en ce que (c) la dissolution est réalisé par immersion dans un solvant du groupe : acétone, benzène, perchloréthylène, trichloréthylène, éther.

7/ Procédé selon l'une des revendications 4, 5 ou 6 dans lequel le dépôt du revêtement poreux sur le noyau consiste :

(b₁) à effectuer un dépolissage des noyaux de façon à créer sur leur surface hors cavités une rugosité propre à permettre une adhérence mécanique de ladite surface vis à vis des métaux,

(b₂) à immerger ensuite les noyaux dans au moins un bain chimique de métallisation en vue du dépôt d'au moins une couche mince conductrice (27, 28, 29,),

(b₃) à immerger les noyaux ainsi traités dans au moins un bain électrolytique en vue de réaliser une électro-déposition d'au moins une couche métallique (30) sur la ou les couches minces conductrices précitées.

8/ Procédé selon la revendication 7, dans lequel (b₁) l'on effectue un dépolissage chimique par immersion et agitation des noyaux en vrac dans un solvant dilué ou un acide dilué, suivies d'un rinçage au terme d'une durée d'immersion correspondant à une attaque superficielle des noyaux.

9/ Procédé selon les revendications 6 et 8 prises ensemble, dans lequel le dépolissage chimique (b₁) est effectué par immersion dans de l'acétone dilué dans de l'eau en concentration volumique comprise entre 50 % et 90 % pendant une durée comprise entre 600 et 5 secondes, fonction inverse de la concentration.

10/ Procédé selon l'une des revendications 7, 8 ou 9, dans lequel (b₂) on immerge les noyaux en vrac successivement dans trois bains chimiques de métallisation, le premier à base d'un sel d'étain en vue de déposer une fine pellicule de sensibilisation en étain (27), le deuxième à base d'un sel d'argent ou de palladium en vue de déposer une fine pellicule catalytique en argent ou palladium (28), le troisième à base d'un sel de cuivre ou de nickel en vue de déposer une couche mince conductrice en cuivre ou en nickel (29).

11/ Procédé selon l'une des revendications 7, 8, 9 ou 10 dans lequel l'électrodéposition (b₃) consiste :

- . à disposer les noyaux en vrac dans un tonneau rotatif ajouré, possédant des cathodes (9) en partie haute,
- . à immerger ledit tonneau dans un bain électrolytique à base d'un sel métallique, contenant des anodes (8) plongés

dans ledit bain en regard du tonneau,

et à appliquer une différence de potentiel entre anodes et cathodes pendant une durée fonction de l'épaisseur 5 de la couche métallique désirée.

12/ Procédé selon la revendication 11, dans lequel le bain électrolytique est à base de sel de nickel en vue d'obtenir une couche cristallisée de nickel ou alliage de nickel.

10 13/ Procédé selon la revendication 11, dans lequel le bain électrolytique est à base de sel de nickel et contient en outre un complexe métalloïdique en vue d'obtenir une couche d'alliage de nickel amorphe.

15 14/ Procédé selon l'une des revendications 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, dans lequel (b₃) on réalise successivement plusieurs électrodépositions en vue d'obtenir un revêtement multi-couche.

20 15/ Procédé selon l'une des revendications 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caractérisé en ce que (b₄) la ou les électrodépositions sont suivis d'un dépôt chimique d'une couche métallique par immersion dans un bain chimique de métallisation en vue de former une nouvelle couche mince de surface (31).

25 16/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, après dissolution des noyaux : (d) on réalise sur le revêtement poreux le dépôt d'au moins un couche compacte (33, 34) par trempage, ou pulvérisation cathodique, ou évaporation sous vide, ou dépôt chimique en phase vapeur ou surmoulage.

30 17/ Corps creux fabriqués par mise en oeuvre du procédé conforme à l'une des revendications précédentes, se caractérisant chacun par une peau fermée et continue, située autour d'un volume vide interne.

35 18/ Corps creux selon la revendication 17 de forme sphéroïde.

19/ Installation de trempage de billes en vue de la mise en oeuvre du procédé conforme à la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle comprend un creuset (14) contenant un bain liquide de matière durcissable, une roue 40 tournante (21) disposée au-dessus du creuset de façon que son

pourtour passe au voisinage de la surface du bain, des moyens d'entraînement en rotation de ladite roue, une goulotte de guidage des billes (23) ayant une portion ajourée (23a) située
5 dans le creuset de façon à traverser le bain au voisinage du pourtour de la roue, des moyens d'alimentation de ladite goulotte en billes (12) et des moyens de réception des billes éjectées à la sortie de la goulotte.

20/ Installation selon la revendication 19,
10 caractérisée en ce que la goulotte (23) possède, à l'intérieur du creuset(14), une portion (23a) en forme de secteur de cercle concentrique avec la roue (21), ladite roue étant agencée pour pénétrer dans la goulotte jusqu'au voisinage de la surface du bain.

15 21/ Installation selon l'une des revendications 19 ou 20, en vue du dépôt à chaud d'une couche sur les billes, caractérisée en ce que le creuset (14) est équipé de moyens de chauffage et de régulation de température (18).

20 22/ Installation selon l'une des revendications 19, 20 ou 21, caractérisée en ce que le creuset (14) est équipé de moyens de régulation du niveau du bain liquide (19, 20).

Fig. 1 1/5

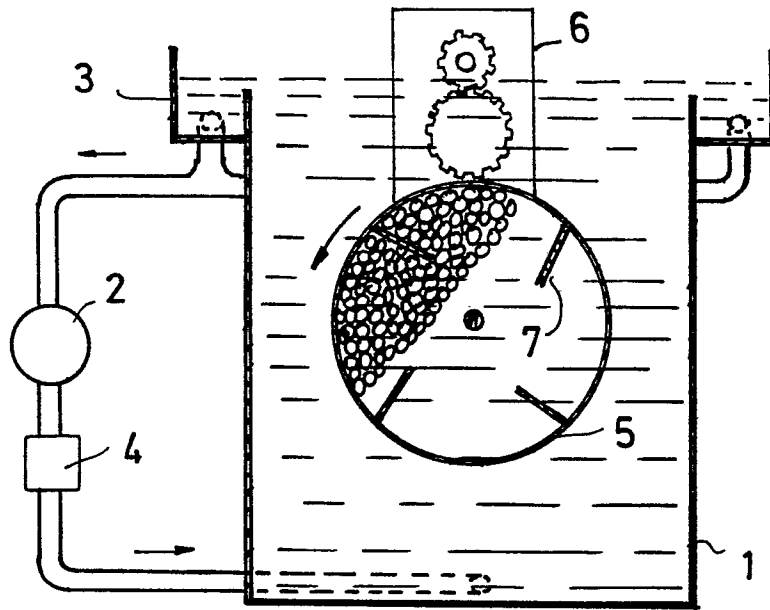


Fig. 2

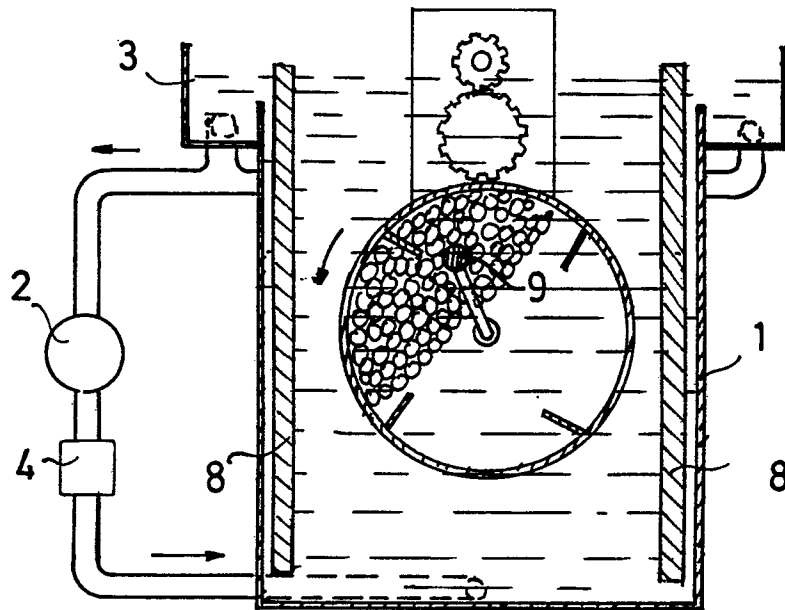
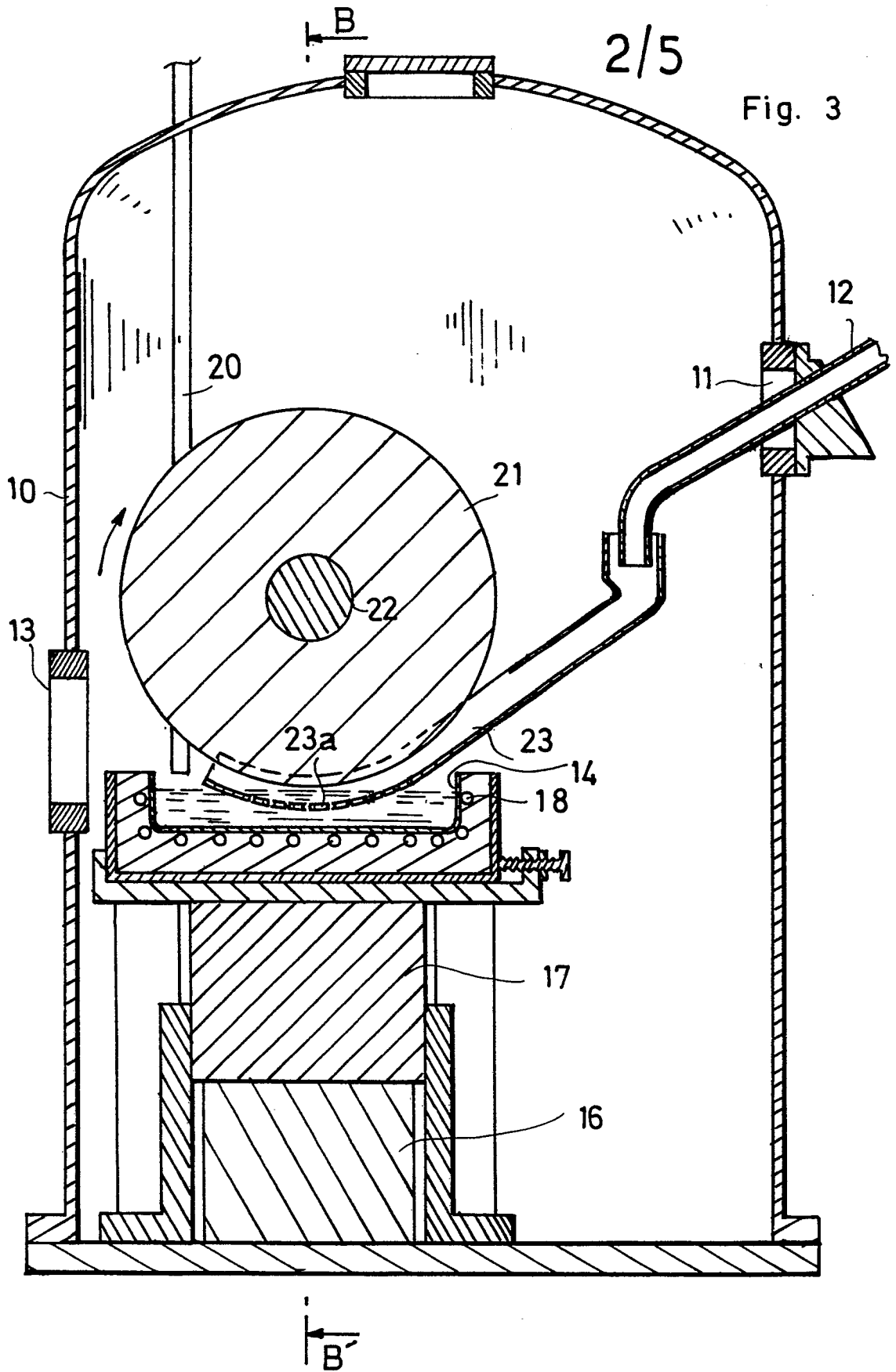


Fig. 3



3/5

Fig. 4

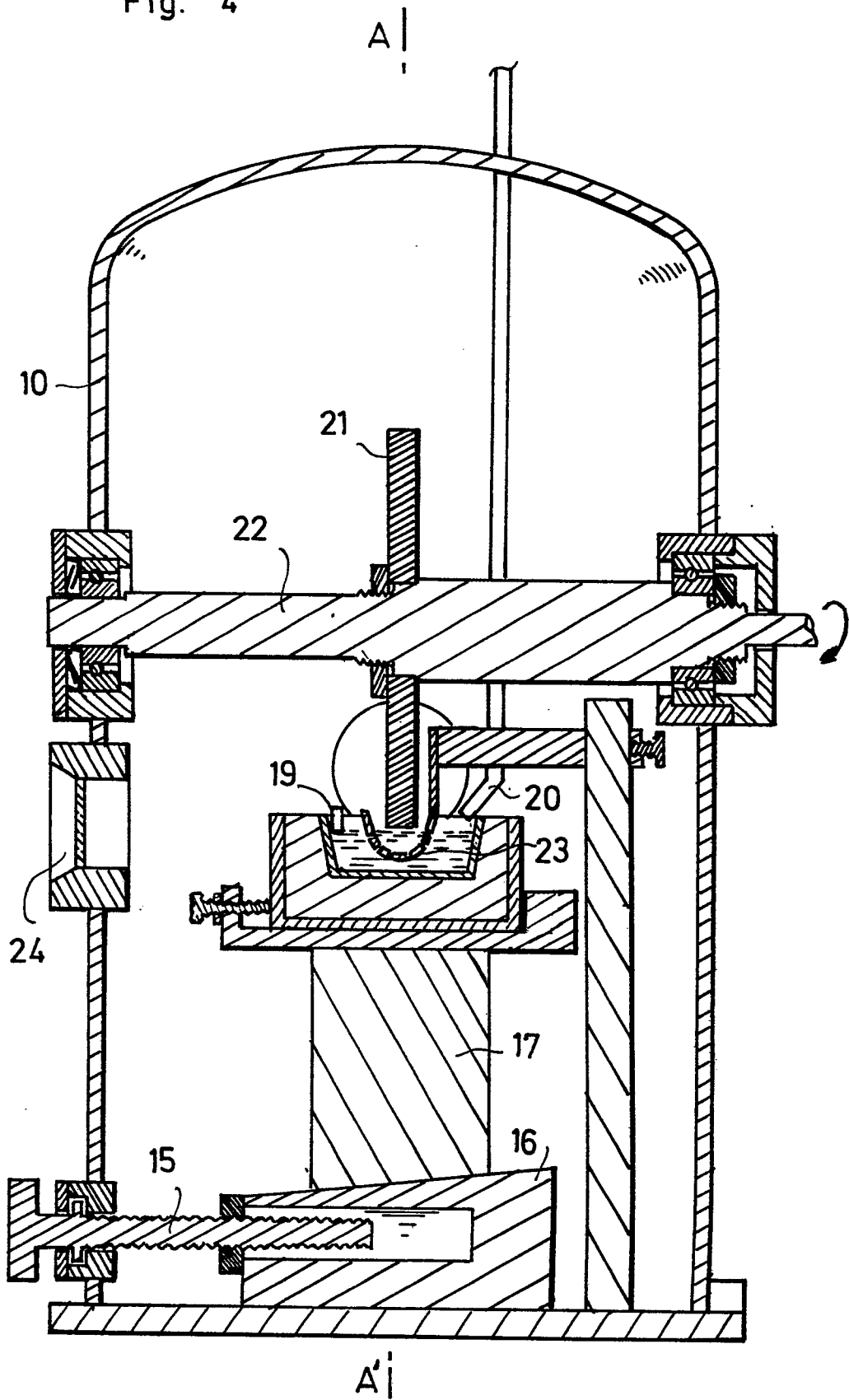


Fig. 5a

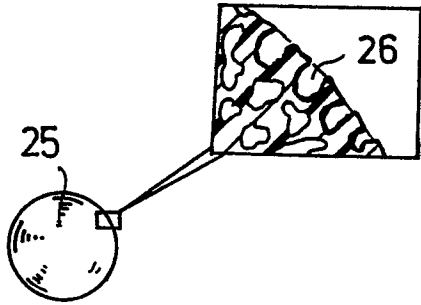


Fig. 5b

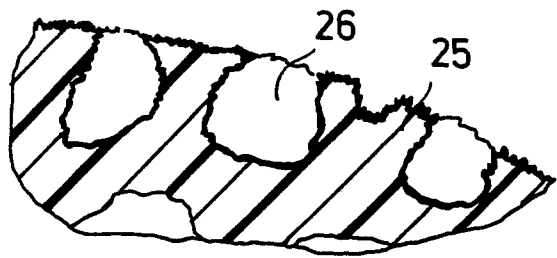


Fig. 5c

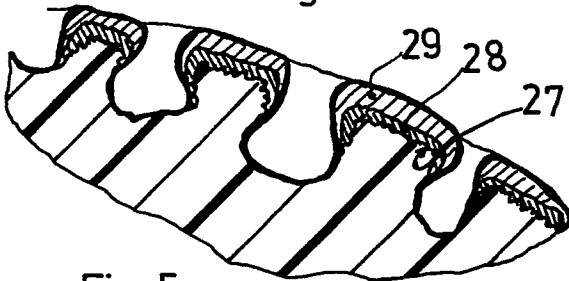


Fig. 5d

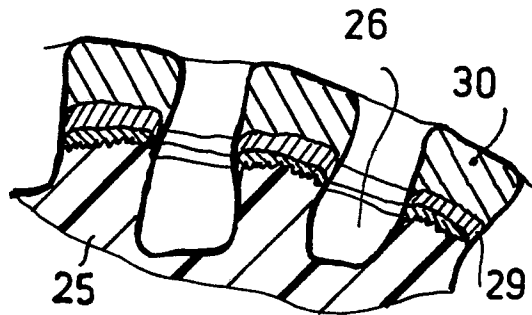


Fig. 5e

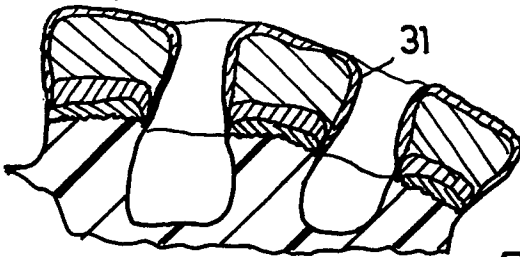


Fig. 5g

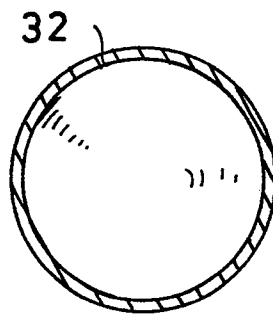


Fig. 5f

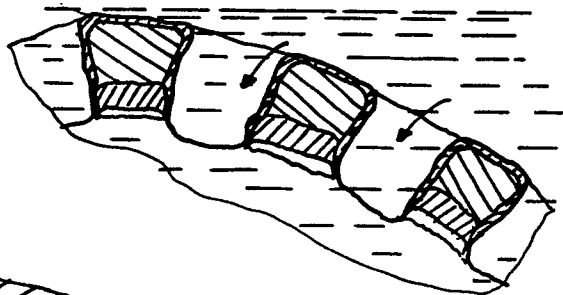


Fig. 6a

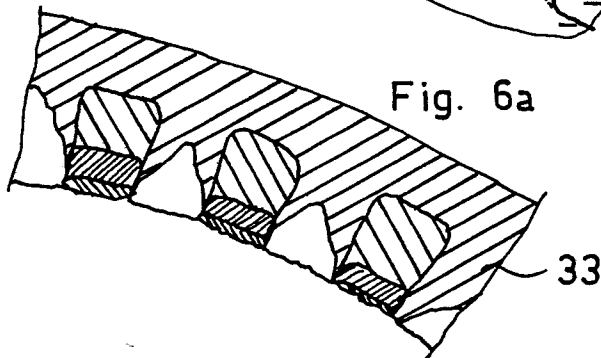
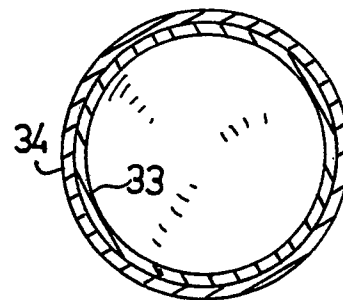


Fig. 6b



5/5

Fig. 7

Matériaux	Métaux	Alliages	Matériaux : Amorphes	Céramiques	Matériaux : Composites	Matériaux : Synthé.
Techniques						
Electrodéposition (b ₃)	Cr, Ni, Cu, ...	Ni - Co Ni - Fe Ni - Mo	Ni - P Ni - B Ni-Fe-P		Ni - X Fe - X Co - X	
Dépôt chimique avant dissolution (b ₄)	Cu, Ni, Ni/P, ...					
Dépôt chimique en phase vapeur après dissolution (d)			Si O ₂	Al ₂ O ₃ Ti O ₂		
Dépôt au Trempe après dissolution (d)	Tous métaux	aciers laitons all. légers				Caoutchouc Mat. Plast.
Pulvérisation cathodique	Al, Ti, Fe, Cu, Ni, ...	métal/métal/ terre rare métal/ métalloïd.				
Evaporation sous vide (d)	Al, Cu, Ag, Fe, Ni, ...	Ni - Cr Ni - Cu Ti - Al		Al ₂ O ₃		
Surmoulage (d)	Tous métaux	All. légers et autres			"compound" de carbone	Caoutchouc mat. plas. silicone



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.4)
A	FR-A- 351 060 (VOELKE)		C 25 D 1/02
A	<p style="text-align: center;">---</p> CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, 1984, page 470, abstract nos. 62625v, 62626, Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 35 695 (SANYO ELECTRIC CO. LTD.) 27-02-1984, & JP-A-59 35 696 (SANYO ELECTRIC CO. LTD.) 27-02-1984 * Résumés * <p style="text-align: center;">-----</p>		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 D
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 17-11-1986	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			