

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **88420002.3**

51 Int. Cl.4: **C 25 D 7/06**

22 Date de dépôt: **04.01.88**

30 Priorité: **06.01.87 FR 8700952**

43 Date de publication de la demande:
27.07.88 Bulletin 88/30

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

71 Demandeur: **ALUMINIUM PECHINEY**
23, rue Balzac
F-75008 Paris Cédex 08 (FR)

72 Inventeur: **Léfèbre, Jacques**
8, rue de la Rivoire
F-38500 Voiron (FR)

Giménez, Philippe
7, Chemin du Chapitre
F-38100 Grenoble (FR)

Colombier, Gabriel
19, rue A. Muguet
F-38120 Saint Egrève (FR)

Golay, Armand
Avenue Marius Chorot
F-38430 Moirans (FR)

Safrany, Jean-Sylvestre
28, rue du Colonel Grandval
F-54000 Nancy (FR)

74 Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

54 **Procédé et dispositif pour déposer électrolytiquement au défilé un film continu de nickel sur du fil métallique à usage électrique.**

57 L'invention est relative à un procédé et à un dispositif pour déposer électrolytiquement au défilé un film continu de nickel sur du fil métallique à usage électrique.

Elle consiste à utiliser un bain d'activation et un bain de nickelage dans lesquels on réduit la densité de courant dans la partie amont du bain de nickelage et/ou aval du bain d'activation et règle l'acidité du bain de nickelage de manière à développer le nickel sous forme de globules de petit diamètre très adhérents et recouvrant complètement le fil.

La réduction de cette densité de courant et d'une manière générale la maîtrise du profil de densité de courant le long du bain peut être obtenue en jouant sur la position des électrodes (7) dans le bain et/ou en interposant des écrans (8) entre les électrodes et le fil (4).

L'invention s'applique notamment au nickelage de nappes de fils en aluminium très fins qui peuvent être toronnés et câblés pour former des conducteurs électriques légers et fiables particulièrement intéressants pour équiper les engins de transport aériens ou terrestres où l'économie d'énergie par allègement des équipements est très appréciée.

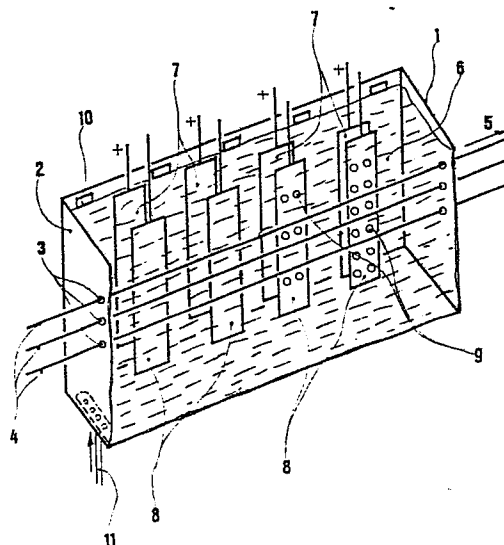


FIG.1

Description

PROCEDE ET DISPOSITIF POUR DEPOSER ELECTROLYTIQUEMENT AU DEFILE UN FILM CONTINU DE NICKEL SUR DU FIL METALLIQUE A USAGE ELECTRIQUE

L'invention concerne un procédé et un dispositif pour déposer électrolytiquement, au défilé, un film continu de nickel sous forme de globules de taille réglable sur du fil métallique à usage électrique.

Le brevet français n° 2 526 052, appartenant à la demanderesse, enseigne un procédé et un dispositif pour revêtir une grande longueur de métal d'une couche métallique. Il s'applique notamment au nickelage direct, c'est-à-dire sans l'application de couches intermédiaires, de conducteurs électriques en aluminium ou en un de ses alliages, de diamètre compris entre 1,5 et 3 mm et utilisés à des fins soit industrielles, soit domestiques.

Le procédé consiste à faire passer le fil, préalablement débarrassé des résidus de lubrification, d'abord à travers une prise de courant liquide qu'on appellera ci-après bain d'activation où, par passage d'un courant électrique continu ou pulsé, il se charge positivement et acquiert sous l'action de composés acides et/ou salins contenus dans le bain une surface dite active convenant parfaitement à un revêtement ultérieur; puis, à travers un bain de nickelage où, par passage du même courant, il se charge négativement et se recouvre progressivement de nickel jusqu'à former un film continu. Ce procédé a permis d'obtenir sur des fils défilant à près de 300 m/minute un film de nickel d'une épaisseur de quelques microns présentant notamment une bonne adhérence et une résistance de contact faible et non évolutive, propriétés indispensables pour réaliser des conducteurs électriques fiables. Cette adhérence était telle que le fil pouvait ensuite être tréfilé jusqu'au diamètre 0,78 mm sans qu'on constate ni décollement, ni arrachement du revêtement de nickel.

Le brevet précité enseigne également un dispositif compact dans lequel les cuves d'activation et de nickelage ont chacune une longueur voisine de 5 mètres et sont équipées chacune d'une électrode plane s'allongeant parallèlement au fil sur tout son parcours dans le bain.

La demanderesse ayant maintenant pour but de fabriquer des câbles électriques à partir de torons constitués d'un certain nombre de fils d'aluminium nickelé d'un diamètre inférieur à 1 mm avait envisagé d'utiliser le procédé ci-dessus en le complétant par une gamme supplémentaire d'opérations de tréfilage destinées à amener les fils au diamètre voulu. Mais, elle a alors rencontré certaines difficultés en ce qui concerne la tenue du revêtement de nickel qui, pour des réductions de section importantes, se dégradait et conduisait à une évolution défavorable de la résistance de contact du fil obtenu. C'est pourquoi elle a essayé d'appliquer son procédé au revêtement de fils fins afin de pouvoir le toronner directement et d'éviter ainsi toute opération de tréfilage. Mais, de nouveaux inconvénients sont apparus tels que la formation de dépôts pulvérulents ou de films discontinus.

C'est dans le but de proposer une solution à ce

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

problème, solution d'ailleurs transposable aux fils de toutes dimensions, que la demanderesse a mis au point selon l'invention un procédé pour déposer électrolytiquement, au défilé, un film continu de nickel sous forme de globules de taille réglable sur du fil métallique à usage électrique dans lequel, après dégraissage, on soumet le fil à une densité de courant qui le charge positivement en le passant à travers un bain d'activation sous tension puis, après rinçage, à une densité de courant qui le charge négativement en le passant à travers un bain acide de nickelage sous tension et enfin à un rinçage et à un séchage et qui est caractérisé en ce que dans le but de moduler la densité de courant le long du parcours du fil, on réduit la densité de courant dans la partie amont du bain de nickelage et/ou aval du bain d'activation et règle l'acidité du bain de nickelage à une valeur de pH comprise entre 1 et 5.

Ainsi retrouve-t-on dans ce procédé les moyens utilisés dans le brevet précité mais auxquels s'ajoutent des moyens particuliers qui permettent dans le bain de nickelage, d'une part de développer un dépôt de nickel sous une forme particulière de globules adhérent parfaitement au fil et d'éviter ainsi tout dépôt pulvérulent et, d'autre part de maîtriser la taille et la répartition de ces globules de façon à assurer un revêtement continu du fil. Quant au bain d'activation, on constate que ces moyens particuliers ont un effet bénéfique sur la préparation de la surface du fil en développant notamment des centres d'accrochage pour le nickel.

Ces moyens sont constitués, d'une part, par une réduction de la densité de courant dans la partie amont du bain de nickelage ou aval du bain d'activation. En effet, on a constaté que dans l'art antérieur où il y a une seule électrode ou même plusieurs électrodes réparties régulièrement le long du bain et parallèles au fil, la densité de courant était très élevée dans la partie amont du bain de nickelage et ce, d'autant plus que l'intensité de courant admise était grande; ce qui pouvait nuire à la qualité du dépôt.

La demanderesse a trouvé qu'il fallait réduire la densité de courant dans la partie amont du bain de nickelage pour voir apparaître une couche de nickel sous forme de globules adhérent et couvrant mieux le substrat et qui confère une résistance de contact faible.

Cette amélioration a été accentuée en substituant au profil de la densité de courant inhérent au procédé antérieur, à savoir une courbe décroissante de l'entrée à la sortie du bain, un profil dans lequel à une croissance régulière succède une décroissance lente et, en particulier, en situant la densité maximum en un endroit du bain situé entre le tiers de la longueur à partir de l'entrée et le milieu tout en réduisant au mieux l'écart entre cette densité maximum et la densité minimum.

Dans ces conditions, on observe une réduction de la taille des globules qui conduit à un plus grand taux

de recouvrement du fil et par suite à une résistance de contact nettement meilleure.

Les moyens de l'invention consistent, d'autre part, en un réglage de l'acidité du bain de nickelage à une valeur de pH comprise entre 1 et 5 car dans cette fourchette, la demanderesse a constaté qu'on pouvait également réduire la taille des globules de nickel avec les avantages cités plus haut et ce d'autant plus que l'acidité augmente. Ces résultats sont particulièrement nets pour des valeurs de pH comprises entre 2,5 et 3,5.

Cette acidité peut être accrue, par exemple, en augmentant la quantité d'acide sulfamique du bain de nickelage qui, comme il est décrit dans le brevet précité contient en outre du chlorure de nickel et de l'acide orthoborique tandis que dans le bain d'activation, on retrouve les mêmes constituants décrits dans ledit brevet.

Le procédé de l'invention peut être appliqué à tout fil métallique tel que le fil de cuivre par exemple. Mais, il trouve un intérêt particulier dans le nickelage de fils en aluminium ou en un de ses alliages à usage électrique car il permet, en raison de sa masse spécifique relativement faible et de l'allègement qui en résulte, une économie substantielle d'énergie lorsqu'on le substitue au cuivre pour la confection de câbles destinés à équiper, par exemple, des engins de transport terrestres ou aériens.

Ce procédé s'adapte particulièrement bien au nickelage de brins de faible section (inférieure à 1 mm) car il donne un revêtement très adhérent qui le rend apte à la confection de torons et de câbles qu'on peut obtenir en nickelant simultanément plusieurs brins placés en nappe verticale dans un même bain.

L'invention concerne également un dispositif d'application du procédé décrit ci-dessus.

Ce dispositif comporte, comme dans le brevet précité, dans le sens de défilement du fil, une première cuve contenant le bain d'activation, un compartiment de rinçage, une deuxième cuve contenant le bain de nickelage, les deux cuves étant équipées chacune d'au moins deux paires d'électrodes planes, chaque paire étant formée d'électrodes placées de part et d'autre du ou des fils et immergée au moins partiellement dans leur bain respectif, les paires du bain d'activation étant reliées à une source de courant négative et celles du bain de nickelage étant reliées à une source de courant positive. Mais, il est caractérisé en ce que les électrodes d'au moins une desdites paires sont amovibles, placées à une distance réglable par rapport à au moins une paire voisine et par rapport au fil et qu'on interpose entre chacune desdites électrodes et le fil au moins un écran amovible en matériau isolant de l'électricité.

Ainsi, à la différence de l'art antérieur, au lieu de comporter une ou plusieurs électrodes réparties régulièrement le long des cuves et à égale distance du fil, le dispositif selon l'invention est constitué d'une part par des paires d'électrodes qu'on peut déplacer soit suivant la longueur de la cuve pour les rapprocher ou les éloigner les unes des autres ou laisser des espaces libres notamment à l'une des extrémités des cuves, soit suivant l'autre dimension

de la cuve pour les rapprocher plus ou moins du ou des fils à revêtir. De cette façon, on peut moduler le profil de densité de courant le long du fil sachant que l'absence d'électrodes diminue cette densité et que le rapprochement des électrodes du fil l'augmente.

En particulier, le profil défini plus haut peut être obtenu soit en laissant un espace libre dans la partie amont de la cuve de nickelage et/ou aval de la cuve d'activation, soit en rapprochant les électrodes du fil dans la partie opposée à la partie précitée.

Quant aux moyens spécifiques pour déplacer les électrodes, ils peuvent être réalisés à partir des connaissances de l'homme de l'art.

Le dispositif de l'invention est constitué également par la présence d'au moins un écran amovible entre chacune des électrodes d'au moins une paire et le fil. Ces écrans sont réalisés en un matériau isolant de l'électricité et ont de préférence une bonne tenue au bain d'activation ou de nickelage. Ces écrans sont placés plus ou moins loin du fil et masquent au moins partiellement les électrodes de sorte qu'ils interrompent ou dévient les lignes de courant circulant dans les bains et permettent donc de réduire la densité de courant en des endroits précis du bain.

Afin de réaliser le profil décrit plus haut, ces écrans sont placés dans la partie amont de la cuve et/ou aval de la cuve d'activation. Mais, on agit encore mieux sur ce profil en utilisant des écrans munis de trous de diamètre variable. De préférence, on fait varier le nombre de trous en fonction de la position de l'écran dans la cuve et, notamment, on fait croître leur nombre dans le sens de défilement du fil. Ainsi, on peut associer des écrans pleins et des écrans percés.

Le dispositif ainsi conçu est adapté au traitement d'un ou de plusieurs fils en prévoyant dans les parois des cuves situées en bout des ouvertures convenables situées les unes à côté des autres et équipées de joints d'étanchéité. De préférence, pour favoriser les échanges entre le fil et les bains, on peut assurer une circulation de ces derniers au moyen de pompes. Le dispositif est aussi heureusement complété par un compartiment de rinçage destiné à éliminer au moyen d'eau déminéralisée le bain qui a pu être entraîné hors de la cuve de nickelage, l'eau qui mouille le fil étant ensuite évaporée dans un compartiment de séchage.

L'ensemble des cuves et des compartiments de rinçage est conçu sous forme d'éléments modulaires, de longueur et de section adaptables au problème de revêtement posé et facilement associables entre eux.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la figure 1 ci-jointe qui représente une vue en perspective d'une cuve de nickelage coupée dans le sens de la longueur suivant un plan vertical placé un peu en avant du plant de symétrie médian.

On distingue la cuve 1 de forme parallélépipédique dont les petites faces 2 sont percées chacune de trois trous 3 au travers desquels passent trois brins métalliques 4 qui défilent dans le sens de la flèche 5 dans le bain 6 de nickelage. Dans cette cuve, on voit quatre des huit électrodes 7 placées verticalement de part et d'autre de la nappe et se rapprochant de

cette dernière dans le sens de défilement des brins. Ces électrodes sont reliées à une source de courant positive non représentée tandis que les brins 4 sont chargés négativement.

On voit également entre les électrodes et la nappe quatre des huit écrans 8 placés parallèlement à la nappe et à égale distance entre eux dont les deux premiers, dans le sens de défilement, sont pleins, le troisième est percé de six trous 9 et le dernier de douze trous.

Les électrodes et les écrans sont suspendus dans le bain à l'aide de moyens non représentés qui permettent de les déplacer longitudinalement et transversalement dans la cuve. Le bain est animé d'un mouvement de circulation de bas en haut au moyen d'une pompe, non représentée, alimentée par l'écoulement des surverses 10 et qui refoule ledit bain dans la rampe de distribution 11.

Une telle représentation est valable également pour la cuve d'activation.

L'invention peut être illustrée à l'aide des exemples d'application suivants :

Exemple 1

Dans un dispositif comportant successivement :

- un premier compartiment de rinçage de dimensions intérieures 1000 x 120 x 120 mm contenant 9 litres de solution à 70°C pompée à partir d'un bac de réserve de 80 litres

- un compartiment de rinçage

- une cuve d'activation de dimensions intérieures 1000 x 120 x 120 mm garnie d'électrodes de dimensions 100 x 80 x 80 mm reliées à une source de courant négatif pouvant débiter 2000 A sous 40 Volts et d'écrans de dimensions 120 x 40 x 5 mm en polypropylène disposés de manière à obtenir une répartition de la densité de courant judicieusement choisie, ladite cuve renfermant une solution à 45°C contenant 125 g/l de chlorure de nickel à 6 H₂O, 12,5 g/l d'acide orthoborique, et 6 cm³/l d'acide fluorhydrique et circulant de bas en haut à raison de 6 m³/h
- un deuxième compartiment de rinçage
- une cuve de nickelage de dimensions intérieures 1000 x 120 x 120 mm garnie d'électrodes reliées au pôle positif de la même source de courant qui alimente la cuve d'activation et d'écrans de mêmes dimensions que ceux de la cuve d'activation, l'ensemble étant disposé suivant la figure 1; cette cuve de nickelage renfermant une solution à 65°C contenant 300 g/l de sulfamate de nickel, 30 g/l de chlorure de nickel, 30 g/l d'acide orthoborique ayant un pH de 3,2 et circulant de bas en haut à raison de 6 m³/h.

- un troisième compartiment de rinçage

- un four de séchage.

On a passé simultanément 5 brins en aluminium du type 1310.50 suivant les normes de l'Aluminium Association de diamètre 0,51 mm défilant à une vitesse de 50 m/min.

Les brins obtenus étaient recouverts chacun d'une épaisseur moyenne de nickel de 1,5 µm sous forme de globules de diamètre 1,0 µm dont on a une représentation au grossissement 3000 sur la figure 2 et qu'on peut comparer à la figure 3 correspondant à l'art antérieur et qui donnait des globules beau-

coup plus gros (3 µm) et ne formant pas une couche continue.

Ces brins ont pu être toronnés et ont donné au cours d'essais de résistance de contact sous 500 g des valeurs comprises entre 1,5 et 2 m Ω alors que dans l'art antérieur pour de tels brins, on obtenait des valeurs supérieures à 2 m Ω.

Exemple 2

Sur le même dispositif, on a traité des nappes de 5 fils de diamètre inférieur à celui de l'Exemple 1, c'est-à-dire des fils de diamètre 0,32 - 0,30 - 0,25 - 0,20 et 0,15 mm à des vitesses de défilement comprises entre 25 et 50 m/min et obtenu un dépôt de nickel de 1,0 µm d'épaisseur moyenne, formé de globules de diamètre inférieur au micron, présentant des résistances de contact inférieures au m Ω.

Ces fils nickelés ont été toronnés et câblés, puis isolés avec les matériaux agréés par l'Aéronautique.

L'invention trouve son application dans le nickelage de fils métalliques notamment en aluminium, de tout diamètre et, en particulier, inférieurs à 1 mm et permet l'obtention par toronnage et câblage de conducteurs électriques légers et fiables particulièrement intéressants pour équiper les engins de transport aériens ou terrestres où l'économie d'énergie par allègement des équipements est très appréciée.

Revendications

1. Procédé pour déposer électrolytiquement, au défilé, un film continu de nickel sous forme de globules de taille réglable sur du fil métallique à usage électrique dans lequel, après dégraissage, on soumet le fil à une densité de courant qui le charge positivement en le passant à travers un bain d'activation sous tension puis, après rinçage, à une densité de courant qui le charge négativement en le passant à travers un bain acide de nickelage sous tension et enfin à un rinçage et à un séchage caractérisé en ce que dans le but de moduler la densité de courant le long du parcours du fil, on réduit la densité de courant dans la partie amont du bain de nickelage et/ou aval du bain d'activation et règle l'acidité du bain de nickelage à une valeur de pH comprise entre 1 et 5.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on fait croître puis décroître lentement la densité de courant dans le sens de défilement du fil.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'on fait croître la densité de manière à avoir un maximum entre le premier tiers et le milieu du bain.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'on recuit l'écart entre la densité maximum et la densité minimum pour diminuer la taille des globules.

5. Procédé selon la revendication 1 caracté-

risé en ce que l'on augmente l'acidité du bain de nickelage pour diminuer la taille des globules déposés.

6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'acidité a une valeur comprise entre 2,5 et 3,5 unités de pH.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on nickèle du fil en aluminium ou en un de ses alliages à usage électrique.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'on nickèle du fil de diamètre inférieur à 1 mm.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que l'on nickèle du fil sous forme de nappe verticale d'au moins 2 brins séparés qui sont ensuite toronnés.

10. Dispositif d'application du procédé selon la revendication 1 comportant dans le sens (5) de défilement du fil (4) une première cuve contenant le bain d'activation, un compartiment de rinçage, une deuxième cuve (1) contenant le bain de nickelage, les deux cuves étant équipées chacune d'au moins deux paires d'électrodes (7) planes, chaque paire étant formée d'électrodes placées de part et d'autre du ou des fils et immergées au moins partiellement dans leur bain respectif, les paires du bain d'activation étant reliées à une source de courant négative et celles du bain de nickelage étant reliées à une source de courant positive caractérisé en ce que les électrodes d'au moins une desdites paires sont amovibles, placées à une distance réglable par rapport à au moins une paire voisine et par rapport au fil et qu'on interpose entre chacune desdites électrodes et le fil au moins un écran (8) amovible en matériau isolant de l'électricité.

11. Dispositif selon la revendication 10 caractérisé en ce que la distance par rapport à une paire voisine est réglée de manière à laisser un espace libre dans la partie amont de la cuve de nickelage et/ou aval de la cuve d'activation.

12. Dispositif selon la revendication 10 caractérisé en ce que la distance par rapport au fil est réglée de manière quelle soit plus grande dans la partie amont de la cuve de nickelage et/ou aval de la cuve d'activation.

13. Dispositif selon la revendication 10 caractérisé en ce que les écrans sont placés dans la partie amont de la cuve de nickelage et/ou aval de la cuve d'activation.

14. Dispositif selon la revendication 10 caractérisé en ce que au moins un des écrans est muni de trous (9).

15. Dispositif selon la revendication 14 caractérisé en ce que le nombre de trous est variable suivant la position de l'écran dans la cuve.

16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que le nombre de trous croît dans le sens de défilement du fil dans la cuve de nickelage et dans le sens inverse dans la cuve d'activation.

17. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce que la cuve de nickelage est suivie d'un compartiment de rinçage et d'un comparti-

ment de séchage.

18. Dispositif selon la revendication 10 caractérisé en ce que les cuves et compartiments sont sous forme d'éléments du type modulaire.

0276190

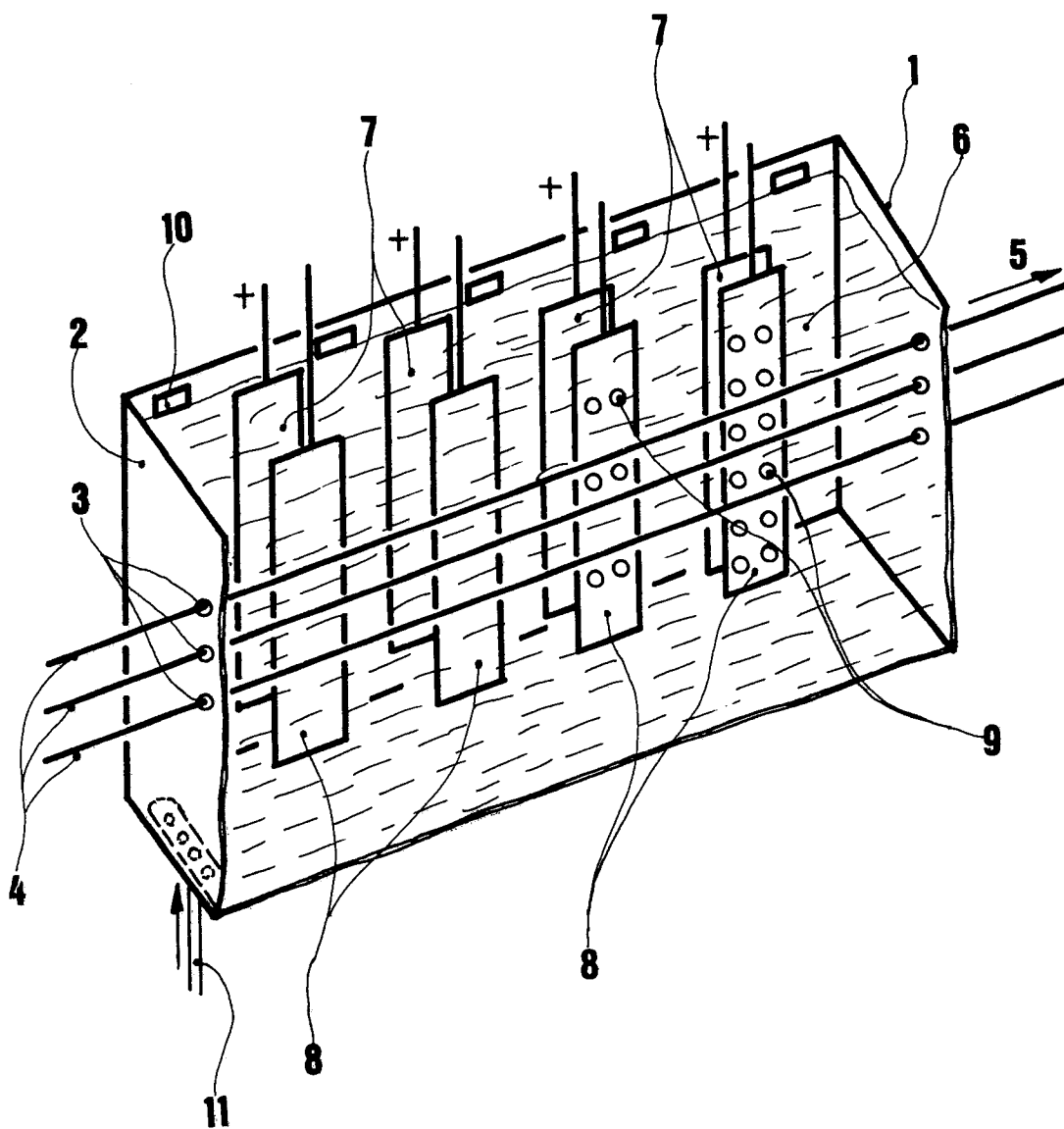


FIG.1

0276190

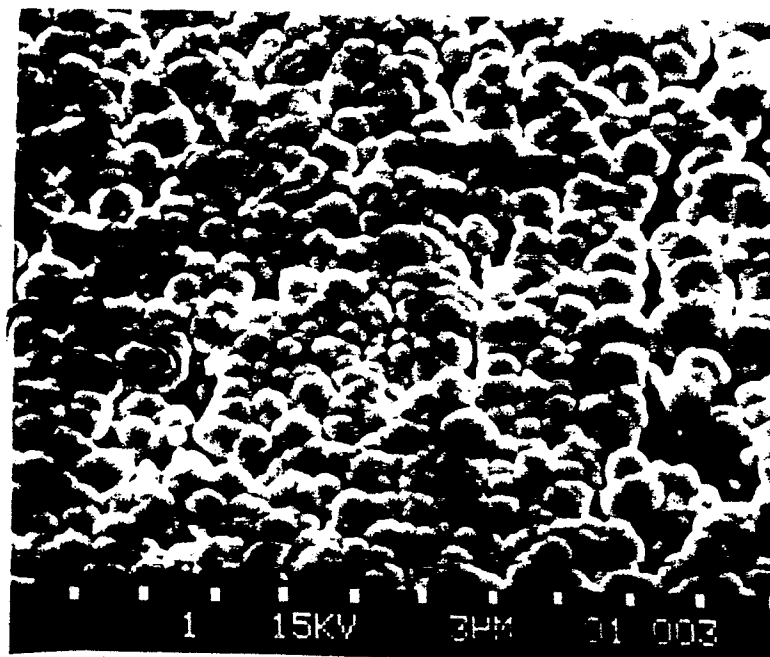


FIG.2

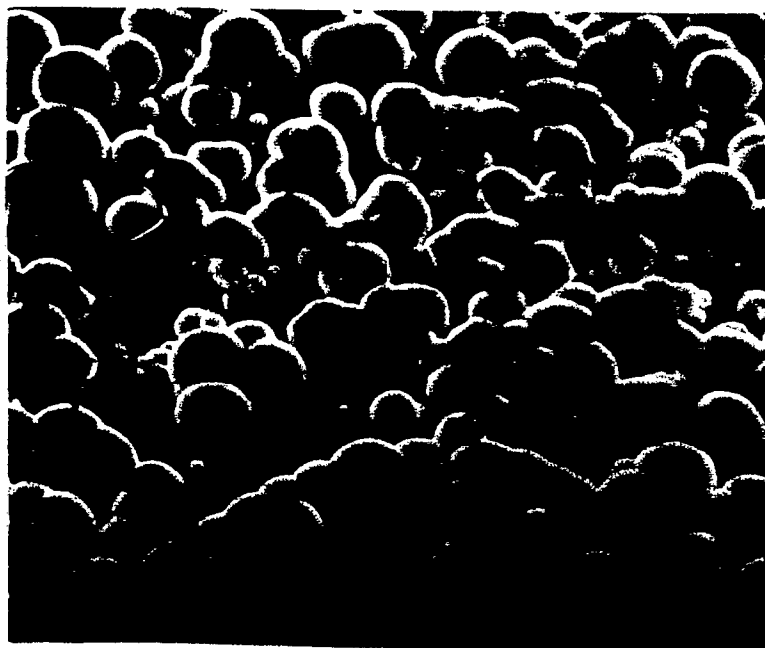


FIG.3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0002

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, D	FR-A-2 526 052 (PECHINEY) -----	.	C 25 D 7/06
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 D 7/06
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-03-1988	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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 & : membre de la même famille, document correspondant	