



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **92402428.4**

(51) Int. Cl.⁵ : **C25D 21/18**

(22) Date de dépôt : **04.09.92**

(30) Priorité : **06.09.91 FR 9111058**

(43) Date de publication de la demande :
10.03.93 Bulletin 93/10

(84) Etats contractants désignés :
BE CH DE ES FR GB LI NL SE

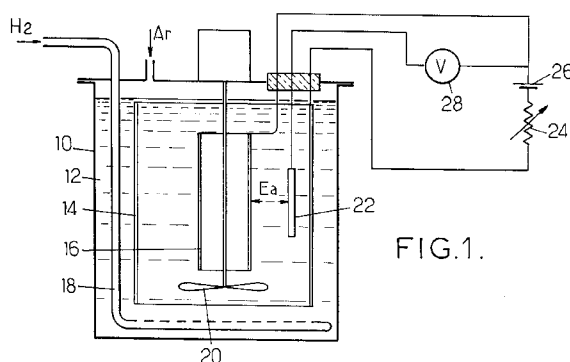
(71) Demandeur : **FRAMATOME**
Tour Fiat 1, Place de la Coupole
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Sala, Béatrice**
16, rue des Passementiers
F-42660 Jonzieux (FR)
Inventeur : **Guerin, Laurent**
97, Allée des Chataigniers
F-43260 St Just Malmont (FR)
Inventeur : **Larue, Françoise**
5, rue Raphael Corby
F-78220 VIROFLAY (FR)

(74) Mandataire : **Fort, Jacques**
CABINET PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)

(54) **Procédé de régénération de bains de nickelage contenant du sulfamate de nickel et permettant une vérification de l'aptitude du bain au nickelage.**

(57) Procédé de régénération de bains de nickelage contenant du sulfamate de nickel comme composé d'apport de nickel, caractérisé en ce qu'on procède à un traitement de réduction de ce bain suivie d'une oxydation douce et ménagée avant nickelage.



La présente invention concerne le domaine du nickelage à l'aide de bains de nickelage utilisant du sulfamate de nickel comme composé d'apport de nickel et elle a pour objet un procédé de régénération de tels bains. Elle trouve une application particulièrement importante dans la régénération de bains de nickelage utilisés pour revêtir des éléments de structure de centrale nucléaire, notamment certaines zones des tubes de générateurs de vapeur, tels que ceux utilisés dans les réacteurs à eau sous pression.

On sait que le nickelage interne des zones des tubes en U de générateur de vapeur, là où ces tubes sont soumis à des contraintes particulièrement élevées, permet d'obturer des microfissures ou de prévenir ces fissurations. A titre d'exemple de procédé de réparation par nickelage, on pourra se reporter au document EP-A-0 167 513.

Classiquement, on utilise des bains de nickelage dont le constituant d'apport de nickel est le sulfamate de nickel. Ces bains ont l'inconvénient de s'oxyder et de provoquer une passivation rapide des anodes.

On utilise également l'acide borique pour permettre :

- d'une part, d'atteindre le pH optimum, déterminant pour obtenir de bonnes conditions électrochimiques de nickelage,
- et, d'autre part, d'éviter la décomposition par hydrolyse du sulfamate de nickel.

On a déjà proposé d'éviter la passivation des anodes par ajout de chlorure dans le bain.

L'invention vise notamment à fournir un procédé de régénération de bains de sulfamate de nickel évitant tout apport d'un métal pouvant perturber le processus de nickelage ou conduire à une couche contenant des éléments étrangers défavorables. A titre secondaire, elle vise également à obtenir une bonne dissolution des électrodes de nickel, notamment des anodes, à retarder la passivation et à obtenir une répartition constante du dépôt sur la cathode constituée par la partie à traiter, en dépit des défauts d'homogénéité que présentent souvent les cellules de nickelage.

Un procédé de régénération de bains de nickelage contenant du sulfamate conforme à l'invention est caractérisé en ce qu'on procède à un traitement de réduction de ce bain l'amenant à une composition ne permettant plus le nickelage, suivi d'une oxydation douce et ménagée.

Dans la pratique cela implique de mener la réduction jusqu'à ce qu'apparaissent dans le bain des composés du genre hydrazidomonosulfonate, ayant des propriétés réductrices comparables à celles de l'hydrogène.

Dans un mode particulier d'exécution, on traite le bain de sulfamate par ajout d'un composé réducteur n'apportant pas de cation perturbateur, avec ou sans catalyseur, et/ou par électrolyse interne sous une tension entre électrodes comprise entre une valeur mini-

mum créant une densité de courant de 0,03 mA/cm² et 5 volts, avec une densité de courant ne dépassant pas 3 mA/cm², pendant au moins 1 heure.

L'expérience a révélé en effet qu'une tension de 5 volts reste suffisante pour toutes les distances habituelles entre anode et cathode. Il est également apparu qu'en cas d'électrolyse il est souhaitable de ne pas dépasser un potentiel de 600 mV par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurieux (ce qui correspond à 650 mV par rapport à l'hydrogène).

L'électrolyse, provoquant l'apparition d'hydrogène, peut être complétée ou remplacée par une introduction d'hydrogène au fond du bain de façon suffisamment répartie pour que les bulles d'hydrogène lèchent la cathode en montant dans le bain.

Pendant l'étape de réduction, le bain est avantageusement placé sous atmosphère inerte, par exemple d'argon, pour éviter une oxydation simultanée.

La réduction est suivie d'une oxydation douce et ménagée, s'effectuant à l'air à une température inférieure à 80°C et pendant une durée comprise entre 1/2 heure et 24 heures, avant l'utilisation du bain.

L'effet du traitement peut être contrôlé en cours de traitement par un test ou vérification sur échantillon. Ce test permet également de déterminer l'état des bains avant de les régénérer et d'évaluer la durée de la réduction qui sera nécessaire.

On peut notamment utiliser :

- un test potentiocinétique au cours duquel on trace la courbe de polarisation. Pour cela on immerge dans l'échantillon une cathode, une anode en nickel et une électrode de référence au sulfate mercurieux : au cours de l'essai on amène la différence de potentiel entre anode et cathode à une valeur donnée qu'on maintient ensuite. On relève la durée au bout de laquelle il y a passivation, révélée par un coude de la courbe de variation du potentiel d'anode par rapport à l'électrode de référence en fonction de la densité de courant,
- un test de nickelage, au cours duquel, une différence de potentiel est appliquée entre les 2 électrodes, avec 2 régimes de polarisation :
 - une montée de 0 à 2,7 V en une minute,
 - un maintien à 2,7 V pendant tout le temps de nickelage.

Le courant global (donc la densité de courant) et la tension E_a de l'anode sont enregistrés en fonction du temps.

La passivation apparaît quand le courant décroît brusquement, alors que la tension croît.

Les conditions sous lesquelles est effectuée l'électrolyse interne sont choisies de manière à générer de l'hydrogène très réactif "in-situ", sans dégrader le bain. La réduction par hydrogène, qui peut être effectuée simultanément ou successivement à une étape de réduction par un autre moyen, se fait en injectant par barbotage du gaz hydrogéné dans le bain sur un catalyseur, le gaz d'hydrogénation étant de l'hy-

drogène ou un mélange argon/hydrogène. En alternative à l'utilisation de l'hydrogène, l'étape de réduction peut être réalisée par un composé réducteur tel que l'hydrazine ou des sulfites de nickel.

Pour des raisons cinétiques, il est préférable que la surface de la cathode soit importante en regard du volume de la solution : elle est d'au moins 20 cm²/l de solution et avantageusement de 35 à 40 cm²/l de solution. Elle peut notamment être constituée de billes, d'une grille, de copeaux, de manière à faire diffuser une quantité suffisante d'hydrogène dans le bain. La surface de l'anode, quant à elle, doit être au moins égale à celle de la cathode de manière à obtenir une faible densité de courant pour minimiser les processus d'oxydation ayant lieu à sa surface.

Les électrodes utilisées pour la régénération sont constituées d'un métal dont la dissolution ne pollue pas le bain. Ce métal doit avoir un pouvoir catalytique vis-à-vis du processus de réduction. On utilise par exemple du nickel ou un matériau aux propriétés catalytiques connues, tel que le platine dont la nature est telle qu'il ne pollue pas le bain. La cathode est maintenue dans la cellule d'hydrolyse pour servir de catalyseur, au cours de l'étape de réduction chimique.

Le potentiel appliqué est fonction des constantes de la cellule d'électrolyse, c'est-à-dire de la surface des électrodes et de leur distance de façon à faire apparaître un dégagement d'hydrogène à la cathode sans avoir de processus d'oxydation du bain de sulfamate, ceci en contrôlant le potentiel de l'anode. Le potentiel est compris entre 1 et 2 V pour les deux exemples cités. Les paramètres sont déterminés par des essais préliminaires en fonction de la cellule d'électrolyse utilisée, à savoir le rapport des surfaces des électrodes ($\frac{S_{\text{anode}}}{S_{\text{cathode}}}$ qui doit être supérieur ou égal à 1) et à la distance entre électrodes (dont l'influence est faiblement sensible).

Le temps d'électrolyse, qui peut atteindre plusieurs heures, est fonction du taux d'hydrolyse du sulfamate acceptable par le procédé de nickelage.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, de procédés constituant des modes particuliers d'exécution de l'invention ainsi que d'un dispositif permettant de les mettre en oeuvre. L'invention se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels :

- la figure 1 est un schéma d'une cellule de régénération permettant de mettre en oeuvre un procédé suivant d'invention ;
- la figure 2 donne des courbes représentatives de la variation du potentiel d'anode par rapport à l'électrode de référence en fonction de la densité de courant, lors d'un test potentiocinétique ;
- la figure 3 donne des courbes représentatives de la variation des paramètres en fonction du temps lors d'un test de nickelage à 2 électrodes. Le dispositif montré schématiquement en figure

1 comporte une cuve 10 destinée à recevoir le bain 12 à régénérer. Dans le bain sont immergées une cathode tubulaire verticale de grand diamètre 14 et une anode centrale 16 également tubulaire, coaxiale à la cathode. Une rampe d'alimentation 18 permet de libérer des bulles d'hydrogène ou d'un mélange d'hydrogène et d'argon au fond de la cuve, de façon telle que les bulles d'hydrogène lèchent la paroi de la cathode 14. Dans le mode de réalisation représenté, un agitateur 20 est placé au centre de la cuve.

La cathode pourra être constituée en nickel, en alliage à base de nickel, ou en un métal constituant un catalyseur d'hydrogénation, par exemple en platine. L'anode sera généralement en nickel.

Dans le bain est également plongée une électrode de référence 22, généralement au sulfate mercurieux, destinée à permettre le contrôle de l'opération de réduction.

L'anode et la cathode sont reliées, par l'intermédiaire d'un rhéostat 24, aux bornes d'une source 26 de courant continu permettant de fournir une tension de quelques volts. Un organe de mesure de tension 28, dont le domaine de mesure n'a pas besoin de dépasser 600 mV, est monté entre l'anode 16 et l'électrode de référence 22. L'organe de mesure fournit le potentiel E_a de l'anode par rapport à l'électrode de référence.

En général, la réduction sera effectuée en maintenant à une valeur constante la tension entre l'anode et la cathode, tout en surveillant la tension de l'anode par rapport à l'électrode de référence, afin qu'elle ne dépasse jamais 600 mV.

L'état de réduction électrolytique et/ou chimique est déterminé à partir de tests électrochimiques tels que le test de nickelage et l'établissement de la courbe de polarisation.

Une courbe de polarisation peut notamment être obtenue de façon suivante.

Dans la solution de nickelage sont placées : une cathode (électrode en Inconel) et une anode (électrode en nickel au soufre dont la face dépolarisée est placée face à la cathode). On soumet préalablement les électrodes à un décapage acide suivi d'un rinçage dans l'eau ; elles sont ensuite polarisées dans une solution d'acide sulfamique contenant du sulfamate de nickel.

Puis, après séchage sans rinçage, elles sont introduites dans le bain de sulfamate de nickel à tester.

L'anode est polarisée par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurieux avec une vitesse de polarisation déterminée.

Il est avantageux d'adopter une vitesse d'accroissement de la tension totale entre anode et cathode qui correspond à la vitesse de montée du courant choisi pour les essais de nickelage. Dans la pratique, on peut faire monter la tension de 0 à 2,7 volts en une minute. Cette valeur de 2,7 volts permet de réduire la durée de l'essai lors d'un test de nickelage. Mais, pour

retarder la passivation, une tension de régime permanent inférieure à 2,7 volts peut être préférable.

La réponse en courant pris entre l'anode et la cathode (qui traduit les processus électrochimiques ayant lieu à la surface des électrodes et dans la solution) est enregistrée. On obtient ainsi une courbe $E_a=f(I)$ (E_a étant la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'anode).

La figure 2 montre l'allure de courbes obtenues avec des bains de nickelage dans différents états.

La courbe 30 montre l'allure de la variation du potentiel de polarisation par rapport à l'électrode de référence en fonction du courant, au fur et à mesure de l'écoulement du temps, pour un bain devenu impropre au nickelage. On voit apparaître, au bout de 5 minutes environ, un coude de la courbe révélant un état oxydé. Après réduction du même bain, le test effectué sur un échantillon fait apparaître la courbe 34, avec une passivation de l'anode au bout d'un délai très court, de l'ordre de la minute. Dans le cas d'une réduction complète, telle qu'on l'obtiendrait par exemple par utilisation d'hydrazine, on pourrait arriver à un état correspondant à une courbe montrée en 36.

Après réoxydation ménagée, la courbe obtenue sur un échantillon est du genre montré en 38. La passivation de l'anode, révélée par le coude 40, n'apparaît qu'au bout de 32 minutes.

Les tests de nickelage peuvent être effectués à l'aide d'un montage électrochimique encore comparable à celui de la figure 1. La variation en fonction du temps de la tension totale U entre anode et cathode (maintenue constante après une variation linéaire de 0 à 2,7 volts en une minute) du courant I et du potentiel par rapport à l'électrode de référence est du genre montré en figure 3. On voit que sur l'échantillon étudié la passivation, révélée par les coudes 42 et 44, apparaît au bout de 8 à 9 minutes.

On voit que sur une courbe de polarisation, on doit obtenir à l'issue de la réduction, au moins une diminution de moitié de la densité de courant, ceci sur un large domaine de potentiel E_a par rapport à une électrode de référence (passage de la courbe 32 à la courbe 34). Mais le nickelage serait pratiquement impossible avec le bain dans cet état. pour nickeler correctement, il est souhaitable de réduire le bain au-delà de ce qui est nécessaire, puis de faire subir à la solution une oxydation douce à l'air en dessous de 80°C et avantageusement au-delà de 50°C pendant une durée minimale de 1/2 heure jusqu'à un maximum compris entre 12 et 24 heures.

Cette méthode offre de nombreux avantages : elle permet une réduction des composés oxydés, obtenus, d'une part, au cours du nickelage et, d'autre part, au cours du séjour du bain à l'air, ainsi qu'une stabilisation de l'état d'oxydoréduction des bains de sulfamate retardant de ce fait une passivation des anodes. Ces anodes peuvent être en nickel additionné de soufre à une teneur ne dépassant pas 0,12 %

en poids.

Les exemples suivants, donnés à titre purement illustratif, permettront de mieux comprendre le procédé de régénération de bain de nickelage contenant du sulfamate conformément à l'invention.

EXEMPLE 1

Le bain à régénérer est constitué par une solution de sulfamate de nickel, provoquant une passivation de l'anode soluble qui y est plongée, défavorable au nickelage.

Un volume d'un litre de bain, constitué d'une solution de sulfamate de nickel contenant 90 à 95 g/l de nickel et 30 à 40 g/l d'acide borique est électrolysé pendant 1 à 2 heures entre deux électrodes, une anode en nickel, dépolarisée au soufre, constituée d'une grille d'une surface de 150 cm², et une cathode en alliage "Inconel 600", constituée d'une grille d'une surface de 150 cm². On applique un courant continu d'une densité de 1 à 0,03 mA/cm² à la cathode sous une tension de 1,8, volts.

Simultanément, on injecte du gaz par bullage à un débit de 800 cm³/min. Le gaz utilisé est soit de l'hydrogène, soit un mélange d'argon et d'hydrogène, par exemple à environ 15 % d'hydrogène. La solution est avantageusement placée sous atmosphère inerte, en particulier sous Argon, pour éviter une oxydation simultanée. Cette réduction à l'hydrogène est poursuivie pendant au minimum 5 heures après l'électrolyse et peut atteindre quelques dizaines d'heures. L'effet de la réduction est suivi grâce aux courbes de polarisation tracées comme décrit plus haut et représentées sur la figure 2 en ce qui concerne l'exemple 1. L'étape de réduction est ensuite suivie d'une oxydation douce entre 50 et 80°C pendant une durée comprise entre 1/2 heure et 20 heures.

D'après la courbe de polarisation, $V=f(I)$ où

$$V = \frac{E_a}{ESM}$$

c'est-à-dire la différence de potentiel entre l'électrode de référence au sulfate mercureux et l'anode exprimée en mV et où I = ddc ou densité de courant exprimée en A/cm², on peut constater que l'intensité est fortement accrue par rapport à celle enregistrée au départ. De plus, le palier de diffusion enregistré vers 1,2 volts par rapport à l'électrode au sulfate mercureux, caractéristique de la présence d'un composé oxydé, est supprimé. Le nickelage devient alors possible et la durée d'utilisation du bain est accrue.

EXEMPLE 2

25 litres d'une solution de sulfamate de nickel de même composition que dans l'exemple 1, sont électrolysés sous une tension de 1,8 V, avec une densité de courant de 0,03 mA/cm², à la cathode nickel de 9300 cm² de surface tandis que l'anode a une surface

de 12400 cm²(surfaces réelles des grilles).

Le courant est appliqué pendant 1 à 2 heures à une température comprise entre 50 et 80°C.

La réduction s'est prolongée pendant au moins 5 heures sous hydrogène avec le catalyseur nickel. Une oxygénation douce a été réalisée entre 50 et 80°C pendant une durée comprise entre 1/2 heure et 20 heures.

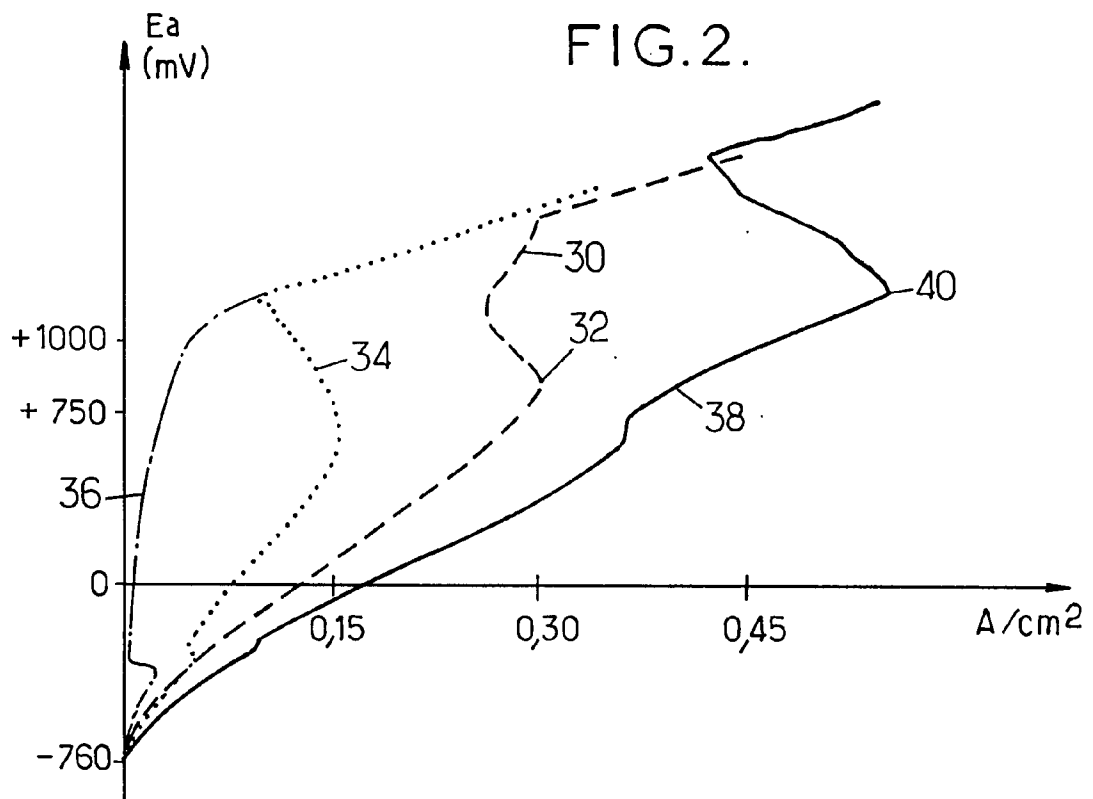
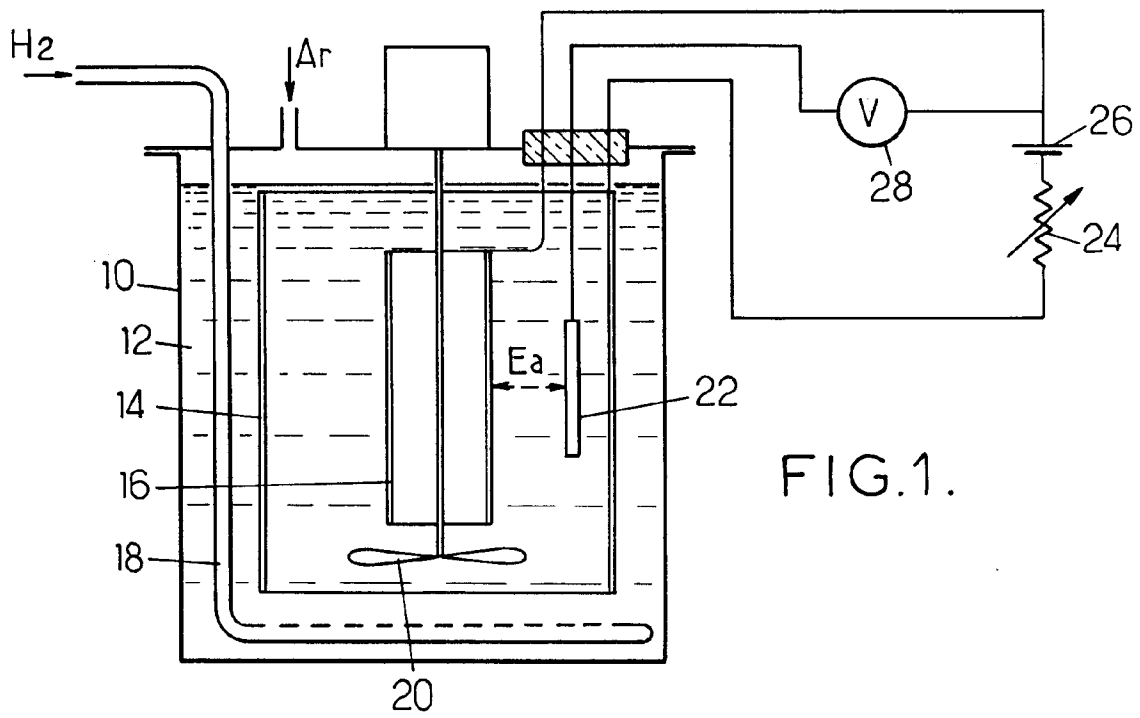
Le bain ainsi régénéré a permis un test de nickelage sans passivation.

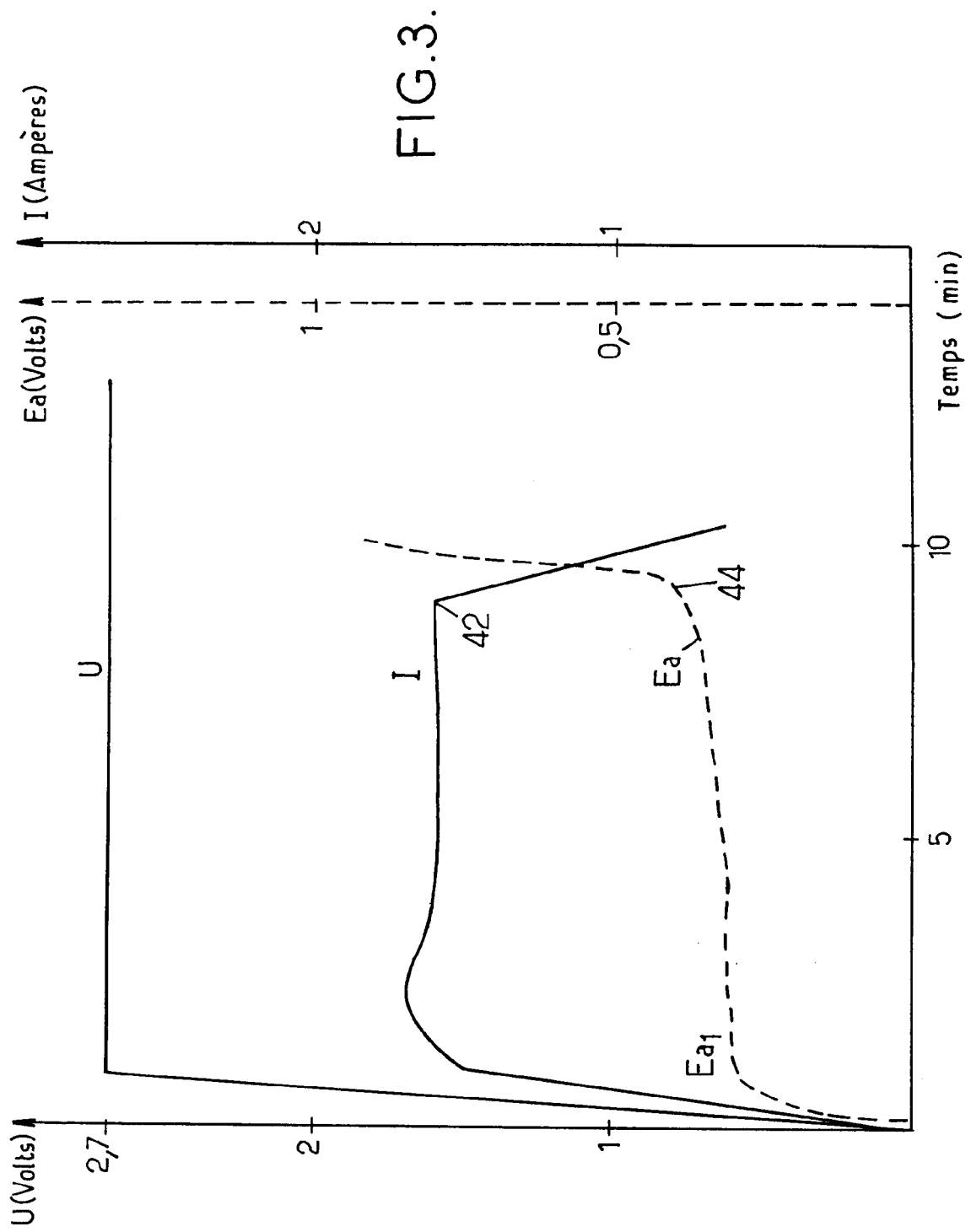
Revendications

1. Procédé de régénération de bains de nickelage contenant du sulfamate de nickel, caractérisé en ce qu'avant nickelage on procède à un traitement de réduction de ce bain l'amenant à une composition ne permettant plus le nickelage suivi d'une oxydation douce et ménagée menée jusqu'à un point qui restaure les capacités du bain à nickeler. 15
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réduction est réalisée par ajout d'un réducteur n'apportant pas de cation perturbateur tel que l'hydrazine, les sulfites ou l'hydrogène. 20
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réduction est réalisée par l'hydrogène produit par électrolyse interne du bain, effectuée en appliquant, entre une anode et une cathode, une tension comprise entre une valeur minimum qui est celle créant une densité de courant de 0,03 mA/cm² et 5 volts, avec une densité de courant ne dépassant pas 3 mA/cm², pendant au moins 1 heure. 25
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la réduction par l'hydrogène est effectuée, simultanément ou successivement à une étape de réduction par un autre moyen, en injectant par barbotage du gaz hydrogéné dans le bain sur un catalyseur. 30
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le gaz d'hydrogénation est de l'hydrogène ou un mélange argon/hydrogène. 35
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on maintient le bain sous atmosphère inerte pendant le traitement de réduction. 40
7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la cathode contient un métal constituant un catalyseur d'hydrogénation. 45
8. Procédé selon l'une quelconque des revendica-

tions 1 à 7, caractérisé en ce qu'on effectue l'oxydation douce et ménagée à l'air, à une température inférieure à 80°C et pendant une durée comprise entre 1/2 heure et 24 heures.

9. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la cathode est en nickel ou en platine.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3, 7 ou 9, caractérisé en ce que l'anode a une surface au moins égale à celle de la cathode.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de vérification de la régénération du bain, effectuée par un test suivant lequel:
 - on place une anode et une cathode, décapées puis polarisées dans le bain de nickelage,
 - on applique une différence de potentiel suffisante pour provoquer le nickelage de la cathode, entre les deux électrodes,
 - on enregistre la variation du courant et de la tension en fonction du temps,
 - on vérifie que le bain a atteint un niveau de réduction suffisant avant de lui faire subir une oxydation douce et ménagée, avant nickelage.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'état d'oxydo-réduction du bain est vérifié par une courbe de polarisation $E_a=f(I)$ où E_a est la différence de potentiel entre une électrode de référence et une anode dont la face dépolarisée est placée face à une cathode dans la solution de nickelage, et I est la densité de courant.







Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2428

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.5)
X	GB-A-1 101 093 (INTERNATIONAL NICKEL LTD) * page 3, ligne 4 - ligne 8; revendications 1,2; figure 2 * -----	1,3,7,9	C25D21/18
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12 NOVEMBRE 1992	Examinateur NGUYEN THE NGHIEP N.
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			

EPO FORM 1503 (3.12.92) (P0402)