



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **94400570.1**

(51) Int. Cl.⁵ : **C23C 18/16, C23C 18/34**

(22) Date de dépôt : **16.03.94**

(30) Priorité : **16.03.93 FR 9303006**

(43) Date de publication de la demande :
21.09.94 Bulletin 94/38

(84) Etats contractants désignés :
BE DE ES IT

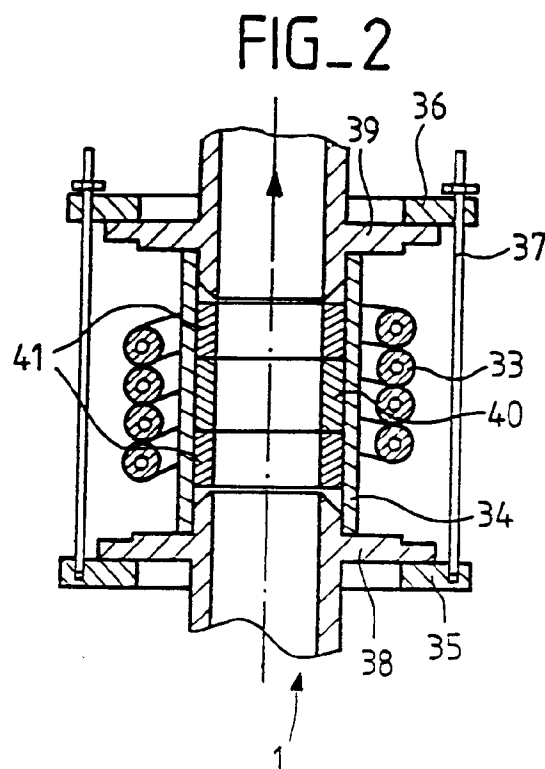
(71) Demandeur : **FRAMATOME CONNECTORS
INTERNATIONAL S.A.**
Tour Fiat,
1 Place de la Coupole
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Zindine el, Mostafa**
6 Route de Ceton
F-72400 Cherreau (FR)
Inventeur : **Lalaouna Said**
8 Place Victor Hugo
F-72400 La Ferte Bernard (FR)
Inventeur : **Le Mouillour, Cécile**
29 Rue Joliot Curie
F-72400 La Ferte Bernard (FR)

(74) Mandataire : **Rodhain, Claude et al**
Cabinet Claude Rodhain S.A.
3, rue Moncey
F-75009 Paris (FR)

(54) **Procédé de nickelage chimique.**

(57) L'invention concerne un procédé de nickelage chimique dans un bain (1) chauffé de manière à le rendre actif mettant en oeuvre également un chauffage localisé d'au moins une pièce à nickeler (40) de manière à créer un gradient de température entre la pièce (40) et le bain actif.



La présente invention a pour objet un procédé de nickelage chimique dans un bain chauffé de manière à le rendre actif.

Le nickelage chimique est un procédé de dépôt de nickel en général allié au phosphore ou au bore, et obtenu sans source extérieure de courant. Ces dépôts chimiques présentent des qualités de dureté, de résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et à la corrosion. En outre, cette technique de dépôt est particulièrement intéressante dans le cas de pièces aux formes compliquées, l'épaisseur étant uniforme quelle que soit la forme des pièces. Les dépôts de nickel chimique ont été effectués sur de nombreux supports, tels que les fontes, les aciers au carbone et alliés, les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, de cuivre, l'argent, l'or, le titane, le nickel et ses alliages, etc.

Il existe deux grandes familles de dépôt, celles-ci se distinguant par le type de réducteur mis en oeuvre. Si le réducteur employé est un composé du bore, le dépôt obtenu contient également du bore. Si le réducteur employé est un sel d'hypophosphite, le dépôt obtenu est à base de phosphore. Un dépôt du type nickel-phosphore présentant entre 9 et 13 % de phosphore présente des propriétés remarquables de tenue en corrosion, de bonne résistance à l'usure et à l'abrasion. Leur mise en oeuvre est particulièrement conseillée pour réaliser un nickelage des contacts électriques de connecteurs.

Dans la technique de dépôt connue, la température de bain est maintenue aux alentours de 90°C, par exemple 88°C et on obtient ainsi une vitesse de dépôt qui est au maximum de l'ordre de 12 à 15 microns par heure.

Les épaisseurs de dépôt de l'ordre de 20 microns étant souvent nécessaires, il en résulte qu'il faut en pratique, une durée d'immersion des pièces de l'ordre de 1 h 3/4 dans un bain de nickelage pour obtenir l'épaisseur souhaitée. On comprendra donc que le coût des opérations de dépôt est directement lié au temps qui est particulièrement souhaitable d'augmenter la vitesse de dépôt. La présente invention a donc pour objet un procédé de nickelage chimique permettant d'augmenter la vitesse de dépôt et donc de réduire le coût de telles opérations.

On remarquera par ailleurs qu'il est connu du brevet est-allemand DD-249 495 (VEB Carl Zeiss JENA), un procédé de nickelage mettant en oeuvre un bain froid (non actif). Un chauffage local est utilisé de manière à porter localement la température du bain entre 60° et 95°C. La température de travail du bain est créée directement à la surface des pièces grâce à un chauffage à induction. Ce procédé permet de diminuer l'énergie consommée, mais ne permet pas d'augmenter la vitesse de déposition du nickel, ni donc de diminuer notablement les coûts de production.

L'invention concerne donc un procédé de nicke-

lage chimique dans un bain chauffé de manière à le rendre actif (c'est-à-dire susceptible par lui-même de produire un dépôt), ledit procédé mettant en oeuvre également un chauffage localisé d'au moins une pièce à nickeler de manière à créer un gradient de température entre la pièce et le bain actif.

Un tel procédé est connu du brevet US-2 955 959 (DU ROSE). Cependant, selon ce procédé, il est exclu que la température de la pièce à nickeler soit supérieure à la température d'ébullition du bain qui entraîne sa dégradation. Ceci limite les vitesses de dépôt à 25 µ/h. La présente invention a pour objet un procédé permettant de s'affranchir de cette limitation.

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce qu'il comporte une mise en circulation du bain de manière à éviter une élévation notable de sa température au voisinage d'une dite pièce chauffée. En effet, étant donné que, ainsi qu'il sera expliqué par la suite, la présence d'un gradient de température entre un bain actif et une pièce à traiter augmente la vitesse de dépôt, il apparaît que, contrairement à ce que pourrait le laisser penser l'art antérieur, toute augmentation de la température du bain produite par le chauffage de l'échantillon tend à diminuer la vitesse de dépôt.

La dite mise en circulation du bain correspond, selon un mode de réalisation préféré, à un déplacement de l'ordre de quelques centimètres par seconde au niveau de ladite pièce.

La température du bain peut être avantageusement comprise entre 60 et 90°C et le gradient thermique peut être compris à l'ordre de quelques degrés et 50°C. On notera qu'un gradient thermique donné apporte une augmentation de vitesse de déposition d'autant plus élevée que la température du bain actif est elle-même plus élevée.

Le gradient thermique peut être choisi de manière telle que le chauffage de ladite pièce à nickeler ne produise pas de vieillissement notable du bain. Ce gradient thermique peut être en particulier tel que la température de la pièce à nickeler soit comprise entre 90 et 110°C. Dans ce cas, le réchauffement local du bain n'est pas susceptible de porter celui-ci à une température de décomposition chimique, et ce d'autant plus que la température du bain est plus faible.

Le procédé selon l'invention peut être caractérisé en ce que la température du bain est comprise entre 60 et 70°C, la température de la pièce à nickeler étant sensiblement égale à 90°C. Dans cette configuration, le bain est chauffé à une température relativement peu élevée et suffisante tout de même pour qu'il soit assez actif, et les pièces à nickeler sont à une température telle que le bain ne pourra en aucune façon être porté à une température préjudiciable puisque 90°C correspond à une température classique de traitement. Ceci correspond environ à un doublement de la vitesse de dépôt par rapport à l'art antérieur, soit

environ 25 à 30 microns par heure dans les conditions observées.

Selon un autre mode de réalisation, la température du bain est comprise entre 85 et 90°C et le gradient thermique est compris entre 1° et 15°C. Dans cette configuration, la vitesse maximale de dépôt qui est recherchée, celle-ci étant obtenue avec une température de bain de 90°C et un gradient thermique de 15°C. La température de la pièce à nickeler peut être alors nettement supérieure à la température de décomposition du bain, sans inconvénient pour celui-ci.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, en liaison avec les dessins qui représentent :

- la figure 1, un schéma général en vue de dessus d'une installation de nickelage selon l'invention,
- la figure 2, un dispositif permettant le chauffage d'une pièce à nickeler selon l'invention,
- la figure 3, différentes courbes illustrant quelques dépôts en fonction du gradient thermique entre la pièce et le bain pour différentes températures de bain actif.

Selon la figure 1, un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention comporte un cuve 30 remplie d'une solution 1 de nickelage chimique. Le niveau du bain de nickelage est détecté par un capteur 4 qui actionne une vanne de remplissage 6. Un capteur de température 7 transmet un signal à un régulateur 5 pour commander le chauffage de résistances chauffantes 3 placées dans la cuve et éventuellement une alimentation en solution froide (vanne 9). L'agitation mécanique du liquide la cuve est assurée par une hélice 2 située au fond de la cuve et au centre de celle-ci et actionnée par un moteur électrique. La circulation du bain hors de la cuve 30 est assurée par l'intermédiaire d'une pompe 14 qui prélève du liquide et le restitue par préfiltrage par un filtre 15.

L'agitation du liquide a pour objet d'homogénéiser la température du bain et d'éviter des surchauffes. La circulation du liquide permet en outre d'éviter l'échauffement localisé du bain de nickelage au niveau des pièces qui sont elles-mêmes chauffées. Elle permet en outre de renouveler l'électrolyte au niveau des différentes surfaces à nickeler, ce qui favorise la formation d'épaisseurs plus homogènes. L'agitation élimine les rideaux gazeux qui ralentissent la vitesse de dépôt et chasse les bulles d'hydrogène en formation, ce qui évite la formation de piqûres sur les surfaces traitées. On remarquera qu'une agitation du liquide peut être aussi obtenue en créant un mouvement des pièces.

Lorsque le niveau de la cuve baisse en raison de l'évaporation du bain, le capteur 4 provoque, grâce à la vanne 6 l'alimentation du bain en eau déminéralisée.

Le bain de nickelage est stocké dans une cuve 10

en polypropylène qui est pourvue d'une pompe filtre 16 raccordée au point bas de la cuve 30. Elle fonctionne en aller-retour avec cette dernière.

Une cuve 17 de stockage d'acide nitrique à 50% permet de décontaminer le bain à chaque renouvellement.

Un pH-mètre 10 permettant d'actionner une pompe 22 de dosage d'ammoniacale dilué 14 conservé dans une cuve 19 permet de compenser l'acidification du bain, c'est-à-dire la baisse du pH qui apparaît lors de la réaction globale de dépôt.

En outre, pour obtenir un bon dépôt de nickel, le bain doit contenir des quantités précises de nickel (Ni^{2+}) et d'hypophosphite ($H_2PO_2^-$), ces quantités baissant au fur et à mesure des dépositions. Les concentrations sont régulées grâce à un colorimètre 11 fonctionnant sur la technique de comparaison de la couleur du bain avec une couleur étalon, et actionnant des pompes doseuses de nickel en solution 23 à partir d'une cuve 20, et d'hypophosphite 24 à partir d'une cuve 21. Les quantités d'hypophosphite et de nickel à injecter dans la cuve étant proportionnelles, seule la mesure de la concentration en nickel est nécessaire.

Le repère 12 désigne une vanne de prélèvement permettant d'alimenter le pH-mètre 10 et le colorimètre 11.

Sur la figure 2, le chauffage individuel de l'échantillon 40 est réalisé par un solénoïde d'induction 33 partant du fil conducteur revêtu de céramique. Le solénoïde 35 est disposé autour d'une bague en P.T.F.E. 34 dans laquelle est logé l'échantillon 40 pris entre deux entretoises 41. Des bagues 38 et 39 sont maintenues par des barres de serrage 35 et 36 en matière plastique fixées entre elles par des tirants 37. Les bagues 38 et 39 peuvent également définir, comme représenté, un tuyau d'écoulement forcé du liquide du bain.

La figure 3 donne les courbes de la vitesse de dépôt en micron par heure en fonction de la différence de température ΔT entre la température T_p de la pièce 40 et la température T_b du bain 1. Ces courbes ont été obtenues avec une vitesse d'agitation du bain au niveau de la pièce 40 égale à 3 cm/s.

La première courbe I correspond à une température du bain égale à 60°C (bain peu actif) l'ordonnée à l'origine correspondant $\Delta T = 0$ est de 3 microns/h. Il s'agit donc d'un bain faiblement actif. Lorsque ΔT augmente, la vitesse de dépôt croît régulièrement jusqu'à un palier compris entre des valeurs de ΔT égal à 40 à 50°C. Cette valeur de ΔT égale à 50°C est semble-t-il la valeur maximale à ne pas dépasser en pratique, de manière à éviter les problèmes de décomposition chimique et/ou de vieillissement du bain. En outre, dès que la température de la pièce à nickeler dépasse 100°C, il y a une possibilité de cavitation en particulier si la vitesse d'écoulement du bain au niveau de la pièce à nickeler n'est pas suffisante.

La courbe II correspond à une température du bain T_B égale à 75°C (bain moyennement actif) avec une ordonnée à l'origine de 5 microns/h. La courbe croît de manière pratiquement linéaire jusqu'à des valeurs de ΔT égales à 45°C, ce qui correspond à une

température de la pièce à nickeler 40 égale à 110°C.

La courbe III correspond à un bain très actif, la

température T_B étant égale à 90°C.

La courbe croît avec une pente plus élevée que les deux courbes précédentes à partir d'une ordonnée à l'origine de 12 microns/h jusqu'à un maximum qui est atteint pour ΔT égal à 15°C avec une vitesse de croissance légèrement supérieure à 55 microns/h.

Ces courbes permettent de mettre en évidence l'importance du gradient de température ΔT . Par exemple, la courbe III montre que pour un bain de température de 88°C et $\Delta T = 0$ (art antérieur), la vitesse de croissance est égale à 12 microns/h. Sur la courbe I, pour une température de la pièce 40 égale à 88°C, on a $\Delta T = 28^\circ\text{C}$, et la vitesse de croissance est voisine de 24 microns/h, soit le double du cas précédent. Sur la courbe II pour une température de la pièce 40 égale à 88°C soit $\Delta T = 13^\circ\text{C}$, la vitesse de dépôt est également voisine de 24 microns/h.

Pour une température de la pièce 40 égale à 100°C, on a sur la courbe I $\Delta T = 40^\circ$ et une vitesse de croissance de 30 microns/h, sur la courbe II, une valeur de $\Delta T = 25^\circ\text{C}$, et une vitesse de croissance de l'ordre de 35 microns/h, et sur la courbe III, une valeur de ΔT égale à 12°C, une vitesse de croissance supérieure à 50 microns/h.

Les conditions ne doivent pas être telles que le chauffage de la pièce 40 produise, par effet de chauffage du bain, une réduction du gradient de température ΔT , car ceci aurait une influence négative sur la vitesse de croissance. Il est possible, en pratique, avec une bonne circulation du bain, de réduire l'échauffement localisé de celui-ci à quelques degrés seulement. Il existe en outre une valeur optimale du débit qui permet de maximiser la vitesse de déposition du nickel, cette vitesse correspondant à quelques centimètres/s.

L'allure de la courbe III indique qu'il est intéressant en terme de vitesse d'utiliser un bain intrinsèquement très actif, par exemple à température voisine de 90°C. Il convient cependant dans ce cas, d'éviter lorsque la température de la pièce atteint les 95°C à 100°C, que le bain s'échauffe suffisamment pour provoquer sa dégradation ou son vieillissement. Il convient en particulier pour éviter ce phénomène d'augmenter la vitesse de déplacement du bain au voisinage de la pièce 40. En effet, des surchauffes répétées du bain risqueraient d'être préjudiciables à son vieillissement et aussi de provoquer assez rapidement une décomposition de celui-ci.

L'utilisation des bains moins actifs, par exemple ayant des températures comprises entre 60 et 75°C, permet du fait que la température du bain est modé-

rée, de chauffer les pièces à des températures plus élevées sans les inconvénients précités, notamment grâce à une agitation du liquide dans les limites de surchauffe du bain. Le gradient de température à l'interface pièce-bain est ainsi plus élevé et donne des vitesses de déposition appréciables.

En particulier, avec des bains moyennement actifs (entre 60 et 75°C), le chauffage de la pièce par induction permet d'élever sa température jusqu'à 90°C à la paroi de la pièce, c'est-à-dire juste à l'endroit concerné par le dépôt de nickel. Ceci permet un gain d'énergie en chauffage par rapport à l'art antérieur, tout en augmentant notablement la vitesse de dépôt. En particulier, la vitesse de déposition pour un bain à 60°C avec $\Delta T = 30^\circ\text{C}$, est deux fois supérieure à la vitesse de déposition pour un bain à 88°C et $\Delta T = 0$ (art antérieur le plus performant).

Le degré de circulation du bain est également fonction des surchauffes possibles de celui-ci. Pour un bain faible ou moyennement actif, le fait de chauffer les pièces peut faire apparaître le phénomène de surchauffe si l'agitation au niveau des pièces n'est pas suffisante, sauf si la température de la pièce à revêtir ne dépasse pas une valeur sensiblement égale à 88°C. Dans ce cas, aucun problème de surchauffe à la paroi n'apparaît car la température du bain sera toujours inférieure à 90°C quel que soit le degré d'agitation. L'agitation du bain n'a alors pour fonction que de renouveler l'électrolyte. Lorsque la pièce est chauffée à plus de 90°C, il est préférable que l'agitation soit suffisante pour éviter les surchauffes, c'est-à-dire pour maintenir la valeur de température à l'interface au égale à 90°C, faute de quoi, on risque de provoquer un vieillissement du bain et une perte d'une partie des avantages économiques du procédé.

D'autres techniques peuvent être mises en oeuvre pour chauffer la pièce 40. Par exemple, un chauffage par résistance électrique peut être mis en oeuvre, ou bien encore, la pièce 40 peut être elle-même chauffée directement en la faisant traverser par un courant donné.

On comprendra que les bains de nickelage chimique actuellement connus peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention.

A titre d'exemple de réalisation préféré, un bain de $(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})$ à raison de 20 à 30 g/l, de $(\text{NaH}_2\text{PO}_2, \text{H}_2\text{O})$ à raison de 42 g/l auquel sont ajoutés éventuellement de manière connue un complexant, un accélérateur et/ou un stabilisant convient particulièrement.

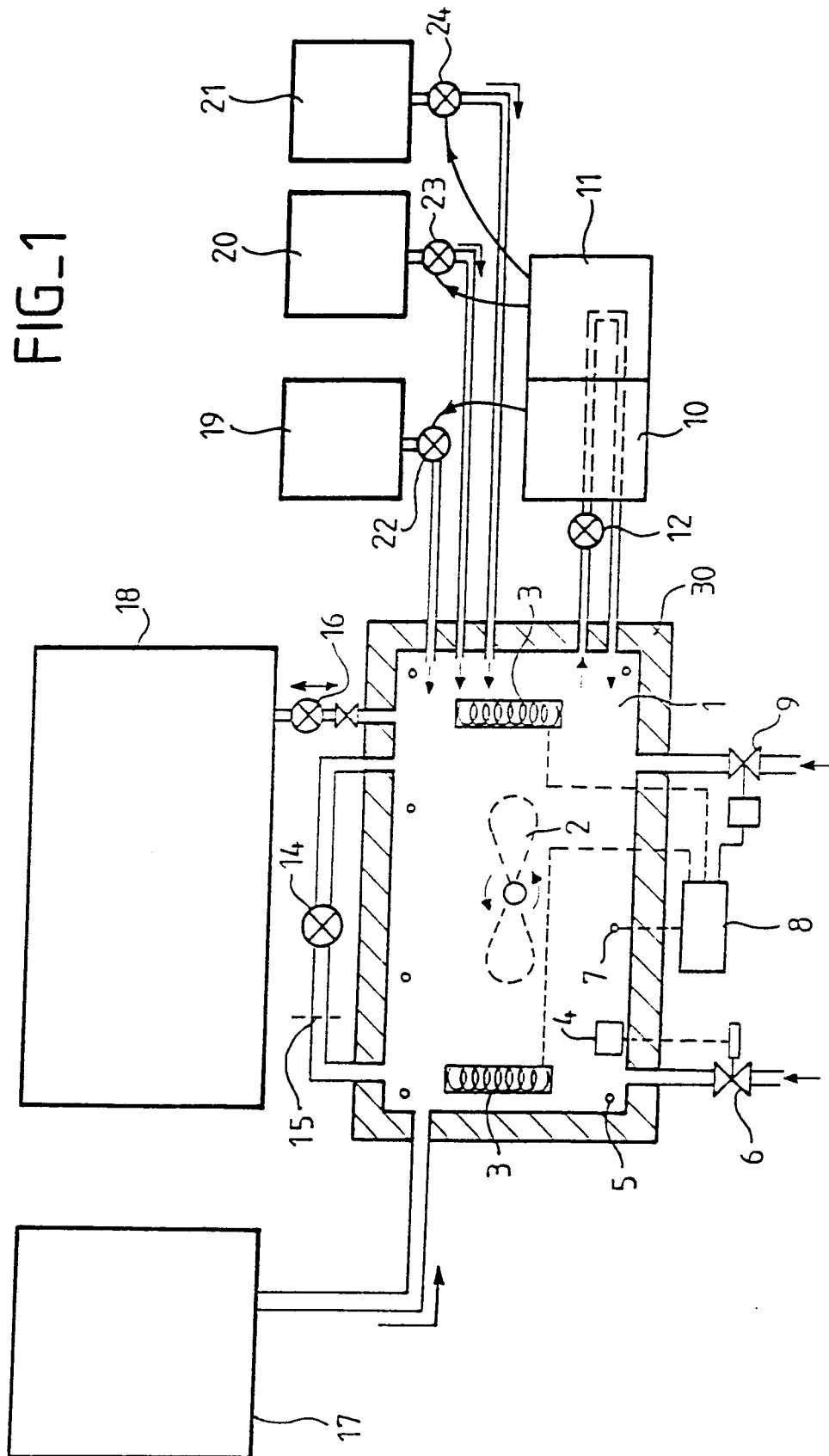
Revendications

1. Procédé de nickelage chimique dans un bain chauffé de manière à le rendre actif et mettant en oeuvre également un chauffage localisé d'au

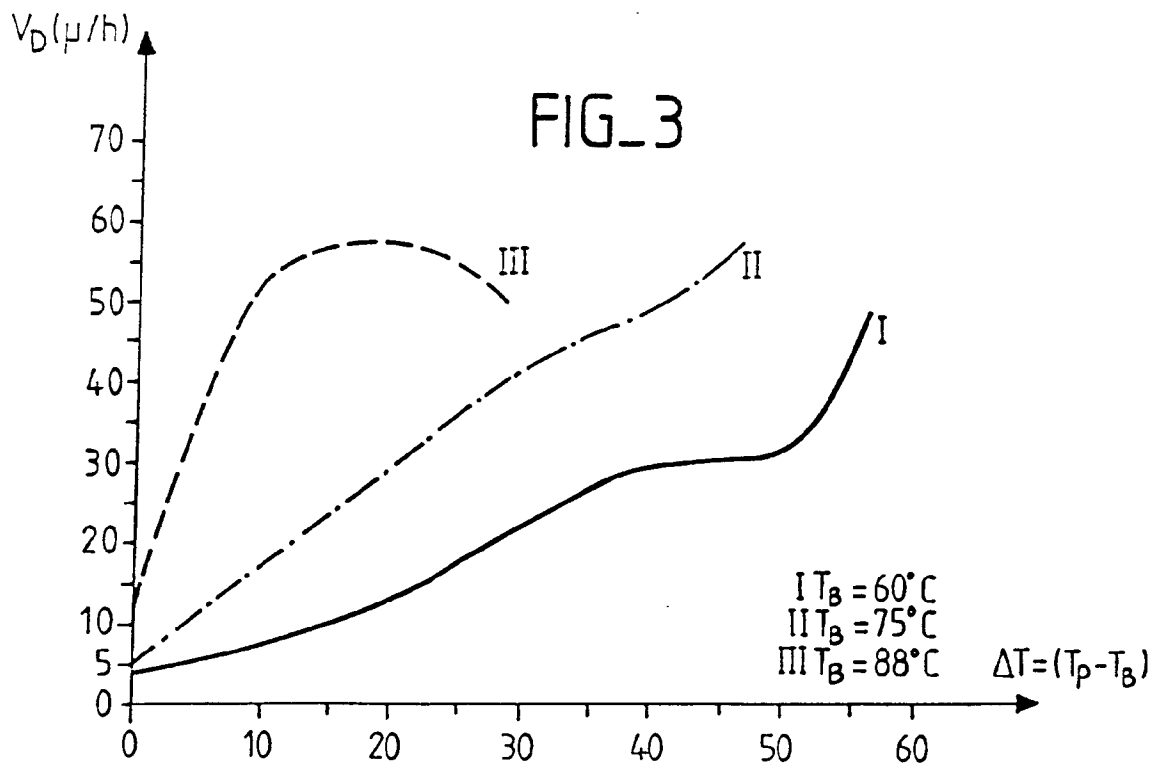
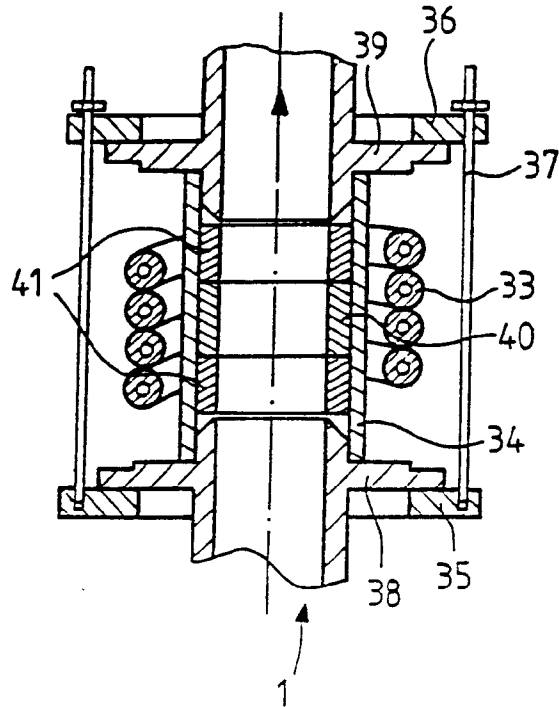
- moins une pièce à nickeler (40) de manière à créer un gradient de température entre la pièce (40) et le bain actif (1), caractérisé en ce qu'il comporte une mise en circulation du bain (1) de manière à éviter une élévation notable de sa température au voisinage d'une dite pièce (40) chauffée. 5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite mise en circulation du bain (1) correspond à un déplacement de l'ordre de quelques cm/s au niveau de ladite pièce (40). 10
3. Procédé selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température du bain (1) est comprise entre 60 et 90°C. 15
4. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la température du bain est voisine de 90°C. 20
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la température du bain (1) est comprise entre 85 et 90°C et le gradient thermique est compris entre 1° et 15°C. 25
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le gradient thermique est compris entre quelques degrés et 50°C. 30
7. Procédé selon une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le gradient thermique et la vitesse de circulation du bain sont choisis de manière telle que le chauffage de ladite pièce (40) à nickeler ne produise pas de vieillissement notable du bain (1). 35
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le gradient thermique est tel que la température de la pièce (40) à nickeler soit comprise entre 90 et 110°C. 40
9. Procédé selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température du bain (1) est comprise entre 60 et 70°C et en ce que la température de ladite pièce (40) à nickeler est sensiblement égale à 90°C. 45

50

55



FIG_2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 0570

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,D	US-A-2 955 959 (DU ROSE) 11 Octobre 1960 * colonne 3, ligne 65 - ligne 75 * -----	1-9	C23C18/16 C23C18/34
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 Avril 1994	Examineur 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 03.82 (P04C02)