

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 725 166 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

07.08.1996 Bulletin 1996/32(51) Int Cl.6: **C25D 5/44**(21) Numéro de dépôt: **96420033.1**(22) Date de dépôt: **31.01.1996**

(84) Etats contractants désignés:

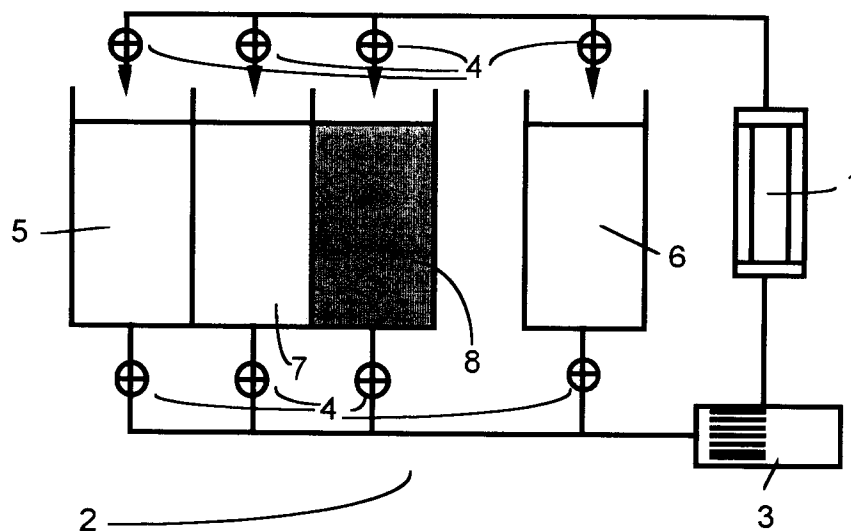
AT DE ES FR GB IT PT SE• **Santarini, Marc****F-38500 Voiron (FR)**(30) Priorité: **02.02.1995 FR 9501405**(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al****PECHINEY**(71) Demandeur: **ALUMINIUM PECHINEY****92400 Courbevoie (FR)****28, rue de Bonnel****69433 Lyon Cedex 03 (FR)**

(72) Inventeurs:

• **Benmalek, Mohamed****F-38400 Saint Martin D'Heres (FR)**(54) **Procédé de revêtement de la face d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium**

(57) Procédé pour effectuer le dépôt électrolytique de nickel composite sur la face d'une pièce de véhicule automobile, plus particulièrement l'alésage d'une chemise ou d'un bloc-moteur de moteur à combustion interne, comportant au moins trois étapes successives, la première étant une étape d'activation électrochimique où la pièce est portée à une polarité anodique dans un bain contenant un sel acide halogéné de nickel, la seconde étant une étape de suractivation de la surface et

la troisième étant une étape de dépôt électrolytique d'une couche de nickel contenant des particules de matières solides où la pièce est portée à polarité cathodique dans un bain de nickelage contenant une charge de particules solides dont le diamètre est avantageusement compris entre 0,5 et 5 microns, ces dernières pouvant être en carbure de silicium ou tout autre élément durcissant, éventuellement mélangées avec des particules de graphite.

**Figure 1****EP 0 725 166 A1**

Description**DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

L'invention concerne le domaine des pièces en aluminium ou alliage d'aluminium possédant au moins une face ou une surface soumise à de fortes sollicitations de friction, notamment les pièces moulées ou forgées des véhicules automobiles. Il s'agit par exemple des chemises qui équipent les moteurs à combustion interne des véhicules automobiles ou encore de cylindres usinés directement dans le bloc-moteur. L'invention se rapporte plus précisément à la surface interne, ou alésage, d'une chemise ou d'un bloc-moteur qui est soumise, à froid comme à chaud, à de fortes sollicitations de frottement et est sensible à l'usure.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Pour réaliser des pièces de véhicules automobiles en alliage d'aluminium, on choisit dans la majorité des cas des alliages faciles à mettre en oeuvre, par exemple par moulage ou par forgeage, mais qui ont des caractéristiques d'emploi et de tenue insuffisantes vis-à-vis de fortes sollicitations de frottement. De telles sollicitations peuvent se rencontrer dans les moteurs, par exemple à la surface intérieure d'une chemise ou d'un fût de bloc-moteur, appelé également cylindre-carter, où le piston est guidé dans sa course alternative et où ses segments sont en contact constant avec ladite surface. De façon à améliorer la tenue à l'usure, on sait par FR-A-1 579 266 et FR-A-2 159 179 déposer sur ladite surface intérieure un revêtement constitué d'un composite de nickel et de particules solides, généralement en carbure de silicium.

La demande de brevet FR-A-1 579 266 propose un procédé de dépôt galvanique d'un revêtement métallique contenant des particules solides. Le dépôt s'effectue en deux étapes: une étape préparatoire où l'on dépose par voie chimique une première couche de zinc sur la surface à traiter, et une deuxième étape qui est le dépôt électrolytique proprement dit, la pièce à traiter étant la cathode, ce dépôt s'effectuant lui-même en deux étapes: d'abord dépôt d'une fine couche de nickel presque pur ensuite dépôt du nickel chargé en particules solides.

Ce procédé, ou ses variantes, est utilisé à l'heure actuelle couramment à grande échelle autant pour les blocs-moteurs en alliage d'aluminium que pour les blocs-moteurs ou chemises en fonte, car le revêtement ainsi obtenu non seulement augmente la résistance à l'usure mais aussi améliore la lubrification car il facilite la rétention du lubrifiant grâce aux particules de carbure de silicium qui émergent de la surface de nickel.

La demande de brevet FR-A-2 159 179 apporte une amélioration du procédé initial qui consiste en une préparation mécanique de la surface (grenailage) suivie d'une attaque sodique et enfin d'un double zincage avec attaque nitrique intermédiaire. Améliorant l'adhérence de la couche déposée, il est utilisé pour des fabrications de grande série mais présente l'inconvénient de réaliser une couche d'épaisseur irrégulière.

La demande de brevet EP-A-0 288 364 révèle un procédé de revêtement de fûts de blocs-moteurs en fonte où le dépôt initial de zinc est remplacé par une attaque sulfurique électrolytique. Ce procédé permet de mieux contrôler l'épaisseur du dépôt mais n'est pas adapté aux alliages d'aluminium.

L'alésage d'un carter-cylindre est le siège de la course du piston, il doit donc être réalisé dans des tolérances dimensionnelles très serrées. L'irrégularité de l'épaisseur de la couche déposée impose dans la pratique un usinage final, généralement par abrasion-meulage, long, délicat et coûteux. Une bonne précision géométrique du dépôt permettrait de ne plus prévoir de reprise d'usinage et de viser d'emblée l'épaisseur correspondant à l'usure maximale que l'on peut attendre de ce revêtement. De plus, pour augmenter la vie du moteur, on souhaiterait encore améliorer la tenue à l'usure du revêtement et diminuer le frottement des segments du piston qui se déplacent à son contact, ce qui aurait pour autre effet bénéfique de diminuer les bruits mécaniques et les vibrations du moteur.

OBJET DE L'INVENTION

L'objet de l'invention est un procédé de revêtement de la face d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium destinée à subir de fortes sollicitations de friction. Il s'agit plus particulièrement de l'alésage d'une chemise ou d'un bloc-moteur de moteur à combustion interne. Ce procédé comporte au moins les trois étapes successives suivantes:

- une étape d'activation électrochimique où la pièce est portée à une polarité anodique et qui rend la surface à revêtir très réactive
- un traitement de suractivation qui complète l'effet de la première étape
- une étape de dépôt électrolytique où la pièce est portée à une polarité cathodique.

De manière profitable, ces opérations peuvent être séparées par des rinçages à l'eau pure et se succèdent dans un temps très bref, de façon à ce que la surface à revêtir ne sèche pas entre chaque étape et sans que ladite surface

ait été exposée à l'air ou à tout autre environnement faisant chuter sa réactivité.

A chaque étape galvanique selon l'invention, une électrode de forme proche de celle de la surface à traiter est placée à proximité de ladite surface. De manière avantageuse, il est possible de conserver la même électrode pour l'ensemble des opérations, ladite électrode devant être simplement portée à une polarité cathodique à la première étape, nulle à la seconde et anodique à la troisième.

La première étape selon l'invention est une phase d'activation électrochimique où la surface à traiter et l'électrode sont dans un bain contenant un sel acide halogéné de nickel. De préférence, ce bain est une solution aqueuse contenant du chlorure de nickel, un composé fluoré et de l'acide borique ou fluoborique. De préférence, on utilisera une solution aqueuse comportant, par litre d'électrolyte, de 100 à 250 grammes de chlorure de nickel, de 2 à 10 grammes de bifluorure d'ammonium, et de 10 à 20 grammes d'acide fluoborique.

Un courant continu est appliqué entre la pièce qui joue le rôle d'anode et l'électrode qui joue le rôle de cathode. De préférence, la densité de courant se situe entre 10 et 50 A/dm² pendant 30 à 120 secondes, le bain étant maintenu à une température comprise entre 40°C et 60°C.

D'une manière avantageuse, on cherchera au préalable à préparer la surface à traiter par une succession de bains de dégraissage alcalin et de décapage alcalin puis fluoborique-nitrique.

La deuxième étape selon l'invention est un traitement de suractivation ayant pour objet d'achever la dépassivation de la surface à revêtir et de dissoudre les quelques résidus issus du traitement électrochimique de la première étape et susceptibles de perturber la régularité et l'homogénéité du futur dépôt. De préférence ce traitement de suractivation est effectué avec un bain fluoborique nitrique et plus particulièrement une solution aqueuse comprenant entre 20% et 50% en volume d'acide nitrique concentré à 68% et entre 20% et 75% en volume d'acide fluoborique concentré à 50%. De préférence la surface au contact de ce bain est maintenue pendant une durée de 30 à 120 secondes à une température comprise entre 20°C et 40°C.

La troisième étape selon l'invention est la phase de dépôt électrolytique du nickel composite. Le bain est un bain de nickelage contenant une charge composée de particules solides pouvant être soit des carbures, notamment le carbure de silicium, ou encore tout autre composant durcissant le revêtement et améliorant la tenue à l'usure du dépôt (diamant par exemple), soit un composant diminuant le coefficient de frottement (graphite par exemple), soit un mélange de composants de ces deux catégories destiné à fournir le meilleur compromis entre tenue à l'usure et coefficient de frottement correspondant à l'utilisation visée.

De manière avantageuse, ledit bain de nickelage peut comporter du sulfamate de nickel, du chlorure de nickel, de l'acide borique, de la saccharine et ladite charge de particules solides.

De préférence, on utilisera un bain de nickelage comportant approximativement, par litre d'électrolyte, de 250 à 400 grammes de sulfamate de nickel, de 20 à 40 grammes de chlorure de nickel, de 10 à 100 grammes d'acide borique et de 50 à 150 grammes de charge. Au cours du traitement le bain est maintenu à une température comprise entre 40°C et 60 °C, tandis que son pH est maintenu entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 3,5. Le bain comporte également de la saccharine, qui a pour effet avantageux de diminuer les contraintes résiduelles régnant dans le dépôt. Sa concentration est cependant limitée car la saccharine a pour autre effet de diminuer la vitesse de dépôt. De préférence, un litre de bain de nickelage comporte entre 0,5 et 4 grammes de saccharine.

Un courant continu ou pulsé est appliqué entre la pièce qui joue le rôle de cathode et l'électrode qui joue le rôle d'anode. De préférence, la densité de courant se situe entre 20 et 50 A/dm² pendant le temps nécessaire pour atteindre l'épaisseur voulue. Par exemple, avec une densité de courant de 30 A/dm², le traitement dure 15 minutes pour obtenir une couche de 45 µm à une température voisine de 50°C.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention découlent de l'effet synergique de la combinaison des deux premières étapes et concernent la constitution de la charge en particules solides, qui est enrichie et mieux adaptée aux propriétés tribologiques recherchées dans ce type de dépôt. Ainsi ladite charge qui contient des particules durcissant le revêtement, telles que des particules de carbure de silicium, peut être enrichie en particules améliorant les conditions tribologiques du contact telles que des particules de graphite. Dans une modalité avantageuse de l'invention cette charge compris, par litre de bain de nickelage, entre 5 et 50 grammes de poudre de graphite.

D'autre part l'ensemble des particules de ladite charge selon l'invention peut atteindre une taille prépondérante comprise entre 0,5 µm et 5 µm. Dans une modalité préférentielle de l'invention, on introduit des particules de carbure de silicium de granulométrie comprise entre 3 µm et 5 µm, c'est-à-dire assez grosses pour diminuer les risques de grippage mais pas trop pour éviter une trop forte usure de l'autre élément en contact. Cette même charge est enrichie en particules de graphite de granulométrie plus fine: 1 µm à 3 µm.

Des analyses de la surface observée juste après la deuxième étape selon l'invention ont montré que, de façon étonnante en raison de la polarité de la pièce à la première étape, du nickel métal s'est déposé dans les cavités créées par l'attaque acide et n'a pas été complètement dissout par le bain de suractivation. Ces cavités constituent des sites très réactifs qui favorisent l'accrochage de la couche de nickel composite. La combinaison de l'activation électrochimique de la première étape selon l'invention et de la suractivation de la seconde étape selon l'invention constitue un effet synergique qui permet de déposer immédiatement la couche de nickel composite; il n'est pas donc indispensable

de déposer au début de la troisième étape la fine couche de nickel pur préconisée dans l'art antérieur.

La combinaison de l'activation électrochimique de la première étape selon l'invention et de la suractivation de la seconde étape selon l'invention améliore le rendement du dépôt de la troisième étape si bien qu'il n'est pas besoin d'atteindre les concentrations de bain de l'art antérieur pour obtenir la même concentration de charge dans la couche déposée. Ceci permet, à viscosité de bain identique, d'enrichir la charge soit avec le même élément pour améliorer une propriété donnée, soit avec d'autres éléments pour lui conférer d'autres propriétés; ainsi, par exemple, on peut ajouter à la poudre de carbure de silicium, qui améliore la tenue à l'usure, de la poudre de graphite qui diminue le frottement au démarrage et diminue ainsi les risques de grippage.

Toujours en raison de cet effet synergique, il est possible selon l'invention d'employer des particules solides nettement plus grosses que dans l'art antérieur, ce qui améliore encore la qualité tribologique du revêtement en diminuant les risques de grippage.

FIGURES

La figure 1 représente le schéma d'un mode de réalisation préféré donné uniquement à titre d'exemple non limitatif. Selon ce mode de réalisation, les opérations sont limitées, l'attente entre les étapes est minime, l'activation de la surface n'est pas entravée par une quelconque oxydation ou passivation. Le système est dynamique, c'est-à-dire que la cellule de traitement de la pièce 1 n'est pas démontée au cours du procédé et que l'on introduit à l'intérieur de ladite cellule 1 successivement l'ensemble des bains nécessaires. Cela est possible grâce au circuit 2 qui comprend des tuyaux en polypropylène et une pompe 3 permettant la circulation des fluides entre leur bac de rétention et la cellule de traitement. Suivant la position ouverte ou fermée des différentes vannes 4 du circuit, la pompe entraîne d'abord le bain d'activation de la cuve 5, le bain de rinçage de la cuve 6, le bain de suractivation de la cuve 7, un nouveau bain de rinçage, enfin le bain de nickelage de la cuve 8.

La figure 2 présente un schéma de principe de la cellule de traitement de la pièce à revêtir. Un bloc moteur étant particulièrement volumineux et lourd à manipuler, nous avons simplifié la pièce en la remplaçant par une chemise cylindrique 12 constituée de l'alliage AS5U3G couramment employé pour les blocs moteurs. Cet alliage d'aluminium comporte approximativement 5% de silicium, 3% de cuivre et 0,3% de magnésium. L'électrode 10 est maintenue par un support 11 coiffant la chemise 12. Le support de la chemise 13 possède un moyen de centrage qui permet de rendre l'électrode et la chemise concentriques.

Le support électrode 11 et le support chemise 13 entourent hermétiquement la chemise et laissent passer par l'intermédiaire des cavités 14 du support chemise 13 et 15 du support électrode 11 les différents fluides provenant du circuit de la figure 1.

EXEMPLES

EXEMPLE 1: Revêtement de cinquante alésages de chemise avec un composite nickel-carbure de silicium.

Etape préliminaire: Préparation de la surface

Différents bains de dégraissage et de décapage ont été d'abord appliqués au trempé. On peut tout-à-fait imaginer dans une phase industrielle plus avancée de les inclure dans un circuit du type de celui présenté en figure 1. Les traitements suivants ont été appliqués:

- Dégraissage alcalin sous ultrasons appliqué pendant 2 minutes dans un bain de la société Diversy, référencé D708, concentré à 30 g/l, maintenu à la température de 60°C.
- Rinçage
- Décapage alcalin appliqué pendant 2 minutes avec un bain de la société Diversy, référencé Aluminux 136, concentré à 50 g/l et maintenu à la température de 50°C.
- Rinçage
- Décapage fluoroborique nitrique dans un bain composé de 50% d'acide nitrique concentré à 68% et de 20% d'acide fluoroborique concentré à 50% maintenu pendant 30 secondes à la température ambiante.
- Rinçage

Première étape: Activation électrochimique

Le bain d'activation électrochimique stocké dans le bac 5 en polypropylène et maintenu à la température de 50°C, a la composition suivante:

EP 0 725 166 A1

| | | |
|---------------------------------|------|-----|
| NiCl ₂ | 125 | g/l |
| NH ₄ HF ₂ | 5 | g/l |
| H ₃ BO ₃ | 12,5 | g/l |

5

Il est amené à la cellule de traitement 1 par l'intermédiaire de la pompe 3 dont le débit maximum est de 100 litres/minute. Pendant 30 secondes, à l'aide d'un générateur de 40V 300A, on fait passer un courant de telle façon qu'une densité de courant de 28 A/dm² s'établisse.

10

Deuxième étape: Suractivation

Après rinçage, et sans attendre que la surface de la pièce soit sèche, on fait passer le bain de suractivation dans la cellule. Ce bain a la composition suivante:

15

- 50% d'acide nitrique concentré à 68%
- 20% d'acide fluoborique concentré à 50%

Il est maintenu en contact de la surface pendant 30 secondes à 20°C.

20

Troisième étape: Dépôt électrolytique de nickel composite

Le bain de nickelage employé a la composition suivante:

25

| | | |
|---|-----|-----|
| Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ | 300 | g/l |
| H ₃ BO ₃ | 30 | g/l |
| NiCl ₂ | 30 | g/l |
| saccharine | 2 | g/l |

30

charge: carbure de silicium 75 g/l, de granulométrie moyenne 2 micromètres

Il se distingue du bain de l'art antérieur par une teneur en chlore nettement supérieure (# 9 g/l) et par un pH nettement inférieur, voisin de 3.

35

Il est maintenu à une température de 50°C, il circule vers la cellule avec un débit maximum de 100 litres/minute, pendant 15 minutes pour un dépôt moyen de 50 µm. On caractérise le dépôt obtenu par son adhérence, la régularité de l'épaisseur déposée, l'homogénéité de la répartition des particules et par des tests de frottement et d'usure. Les tests d'adhérence employés suivent les recommandations de l'ASTM: B571-84 §9 (chocs thermiques), la température d'utilisation visée étant fixée à 200°C et B571-84 §7 (test de la lime).

40

Les tests d'usure et de frottement ont été effectués sur un tribomètre "PLINT", commercialisé par la société CAMERON et couramment utilisé dans l'industrie automobile. Ces tests, que nous appellerons "essais de tribologie PLINT", permettent de mesurer l'usure des deux matériaux en contact (le revêtement et le matériau du segment de piston) et le coefficient de frottement (coefficient de Coulomb).

45

C'est un contact cylindre-plan, le cylindre représentant le segment et le plan représentant l'alésage du moteur. Ce plan est revêtu du dépôt à tester. Le cylindre-segment est soumis à une charge donnée normale au plan-alésage sur lequel il frotte et se déplace, à une température donnée, dans une direction parallèle à l'axe du cylindre, selon un mouvement linéaire alternatif d'amplitude et de fréquence données.

RESULTATS:

50

- Adhérence du dépôt: elle est parfaite quel que soit le test utilisé.
- Régularité de l'épaisseur:

Après une mise au point minutieuse du positionnement de l'électrode par rapport à la chemise, on constate une bonne régularité dans l'épaisseur déposée: 45 à 55 micromètres pour 50 micromètres visés.

55

Il n'y a pas eu d'usure de l'électrode observée au bout de ces 50 dépôts, ce qui autorise à penser une bonne reproductivité des résultats à l'échelle industrielle.

- Homogénéité de la répartition des particules de carbure de silicium: elle est bonne, de plus, aucun agglomérat de

EP 0 725 166 A1

carbure de silicium n'a été observé.

- Essais de tribologie PLINT sur dépôts Ni-SiC

Trois matériaux constitutifs des segments ont été testés: la fonte, le chrome, le molybdène. Pour chaque matériau, la demanderesse a effectué des tests à deux températures : 30 et 100°C. Chaque essai a été effectué sous une charge normale de 100 N et avec un déplacement alternatif d'amplitude 15 mm.

A 30°C, le lubrifiant utilisé est du décane, la fréquence du déplacement alternatif est de 12 Hz, l'essai dure 30 minutes.

A 100°C, le lubrifiant utilisé est une huile neutre pour moteur, c'est-à-dire non chargée, la fréquence du déplacement alternatif est de 16 Hz, l'essai dure 120 minutes. Ces essais ont conduit aux moyennes de résultats du tableau 1. Dans ce dernier, l'usure du revêtement est caractérisée par une perte en poids exprimée en milligrammes. L'usure des segments est donnée qualitativement d'après l'aspect de la surface de contact du segment à la fin de l'essai et elle est représentée dans le tableau par un nombre de croix d'autant plus grand qu'elle est importante.

Tableau 1

| Matériau du segment | Température | Coefficient de frottement | | | Usure revêtement | Usure segment |
|---------------------|-------------|---------------------------|--------|-------|------------------|---------------|
| | | Début | Milieu | Fin | | |
| Fonte | 30 | 0,225 | 0,115 | 0,115 | 1,1 | xxx |
| | 100 | 0,125 | 0,115 | 0,115 | 0,4 | xxx |
| Chrome | 30 | 0,140 | 0,125 | 0,115 | 2,1 | xxx |
| | 100 | 0,100 | 0,100 | 0,100 | 0 | xx |
| Molybdène | 30 | 0,130 | 0,115 | 0,115 | 0,9 | x |
| | 100 | 0,115 | 0,105 | 0,105 | 0 | x |

EXEMPLE 2: Revêtement d'un alésage avec du composite nickel-carbure de silicium- graphite

Une dizaine de chemises ont été revêtues avec un mélange SiC + graphite. Le dispositif utilisé, les paramètres physiques et les bains sont identiques à ceux de l'exemple précédent, à la seule différence que l'on a ajouté 10, 20 ou 30 g/l de poudre de carbone dont les grains ont une taille moyenne de 2 microns.

RESULTATS

- le dépôt est plus mat et plus foncé que dans l'exemple précédent.
- les tests d'adhérence sont excellents.
- comme dans l'exemple précédent, on constate une bonne régularité dans l'épaisseur déposée avec la même fourchette de tolérance.
- Essais de tribologie PLINT sur dépôts Ni-SiC + graphite

Les mêmes essais de tribologie que ceux présentés dans l'exemple 1 ont été menés à la seule température de 30°C, sur deux matériaux de segment: la fonte et le chrome et sur trois types de revêtement correspondant aux trois concentrations de graphite.

Ces essais ont conduit aux moyennes de résultats figurant dans le tableau 2, où figurent par ailleurs pour mémoire et pour comparaison les résultats obtenus à 30°C avec un revêtement sans graphite. La concentration en graphite y est exprimée en grammes par litre.

Tableau 2

| Matériau du segment | conc. graphite | Coefficient de frottement | | | | Usure revêtement | Usure segment |
|---------------------|----------------|---------------------------|-------|--------|-------|------------------|---------------|
| | | pic | début | Milieu | Fin | | |
| Fonte | 0 | 0,18 | 0,225 | 0,115 | 0,115 | 1,1 | xxx |
| | 10 | | 0,110 | 0,120 | 0,125 | 0 | x |
| | 20 | 0,12 | 0,110 | 0,130 | 0,150 | 0 | x |
| | 30 | | 0,110 | 0,140 | 0,150 | 0,1 | x |
| Chrome | 0 | 0,49 | 0,140 | 0,120 | 0,115 | 1,7 | xxx |

Tableau 2 (suite)

| Matériau du segment | conc. graphite | Coefficient de frottement | | | | Usure revêtement | Usure segment |
|---------------------|----------------|---------------------------|-------|--------|-------|------------------|---------------|
| | | pic | début | Milieu | Fin | | |
| 5 | 10 | | 0,130 | 0,130 | 0,125 | 0,2 | x |
| | 20 | 0,15 | 0,130 | 0,115 | 0,125 | 0 | x |
| | 30 | | 0,130 | 0,115 | 0,145 | 0,2 | x |

De manière générale, on constate une plus faible usure de ces segments lorsque le revêtement contient du graphite. On constate d'autre part que l'apport du graphite a un effet sur le frottement essentiellement au démarrage, où le pic observé sur le coefficient de frottement chute de façon sensible avec les segments en fonte et de façon spectaculaire avec les segments en chrome.

On constate enfin qu'une concentration de 20 g/l de graphite associée aux 75g/l de poudre de SiC correspond au revêtement qui est le moins usé à la fin de ce type d'essai.

AVANTAGES DE L'INVENTION

- excellente adhésion du dépôt due aux étapes d'activation.
- uniformité de l'épaisseur du dépôt qui peut varier de moins de 5 μm , par adaptation de la conformation des électrodes.
- homogénéité de la répartition des particules (carbures de silicium et graphite par exemple) dans le dépôt (jusqu'à 15% en volume environ).
- vitesse de dépôt élevée.
- homogénéité des produits employés dans toutes les étapes de ce procédé.
- faible rugosité du dépôt, ce qui permet une réduction du temps de rodage des pièces ainsi revêtues.

Revendications

1. Procédé de revêtement de la face d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium destinée à subir de fortes sollicitations de friction, caractérisé en ce qu'il comporte au moins trois étapes successives, la première étant une étape d'activation électrochimique où la pièce est portée à une polarité anodique dans un bain contenant un sel acide halogéné de nickel, la seconde étant une étape de suractivation de la surface et la troisième étant une étape de dépôt électrolytique d'une couche de nickel contenant des particules de matières solides où la pièce est portée à polarité cathodique dans un bain de nickelage contenant une charge de particules solides.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit bain d'activation électrochimique est une solution aqueuse contenant du chlorure de nickel, un composé fluoré et de l'acide borique ou fluoborique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit bain d'activation électrochimique contient, par litre, entre 100 et 250 grammes de chlorure de nickel, 2 et 10 grammes de bifluorure d'ammonium, 10 et 20 grammes d'acide fluoborique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au cours de ladite étape d'activation électrochimique une densité de courant de 10 à 50 A/dm² est appliquée pendant 30 à 120 secondes, le bain étant maintenu à une température comprise entre 40 et 60°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite étape d'activation électrochimique est précédée d'une préparation de la surface comprenant une succession de bains de dégraissage, de décapage alcalin puis de décapage fluoborique-nitrique.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain utilisé pour l'étape de suractivation de la surface est une solution aqueuse comprenant entre 20% et 50% en volume d'acide nitrique concentré à 68% et entre 20% et 75% en volume d'acide fluoborique concentré à 50%.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le bain utilisé pour l'étape de suractivation de la surface est maintenu en contact de la surface à revêtir pendant un temps compris entre 30 et 120 secondes à une tem-

pérature comprise entre 20 et 40°C.

- 5 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain utilisé dans l'étape de dépôt électrolytique comprend du sulfamate de nickel, du chlorure de nickel, de l'acide borique, de la saccharine et une charge composée de particules solides, notamment en carbure de silicium ou en tout autre composant durcissant le revêtement.
- 10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le bain utilisé dans ladite étape de dépôt électrolytique comprend, par litre, entre 250 et 400 grammes de sulfamate de nickel, entre 20 et 40 grammes de chlorure de nickel, entre 10 et 100 grammes d'acide borique, entre 0,5 et 4 grammes de saccharine et de 50 à 150 grammes de ladite charge.
- 15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'au cours de ladite étape de dépôt électrolytique une densité de courant de 20 à 50 A/dm² est appliquée, le bain étant maintenu à une température comprise entre 40°C et 60°C et à un pH compris entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 3,5.
- 20 11. Procédé selon la revendication 8 dont le bain utilisé dans ladite phase de dépôt électrolytique comprend une charge composée de particules solides, notamment du carbure de silicium ou tout autre composant durcissant le revêtement caractérisé en ce que ladite charge comporte également du graphite.
- 25 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le bain utilisé dans ladite étape de dépôt électrolytique comprend, par litre, entre 250 et 400 grammes de sulfamate de nickel, entre 20 et 40 grammes de chlorure de nickel, entre 10 et 100 grammes d'acide borique, entre 0,5 et 4 grammes de saccharine et de 50 à 150 grammes de ladite charge, celle-ci comprenant entre 5 et 50 grammes de graphite.
- 30 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'au cours de ladite étape de dépôt électrolytique une densité de courant de 20 à 50 A/dm² est appliquée, le bain étant maintenu à une température comprise entre 40 et 60°C et à un pH compris entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 3,5.
- 35 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13 caractérisé en ce que les particules solides de ladite charge ont une taille définie par un diamètre moyen compris entre 0,5 et 5 µm.
- 40 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites étapes d'activation électrochimique, de suractivation et de dépôt électrolytique, éventuellement précédées d'un traitement de préparation par dégraissage-décapage, se succèdent, éventuellement entrecoupées de rinçages à l'eau pure, de telle sorte que ladite surface à traiter n'a le temps ni de sécher ni d'être exposée à l'air ou à tout autre environnement susceptible de faire chuter sa réactivité.
- 45 16. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 pour effectuer le dépôt électrolytique de nickel composite sur l'alésage d'une chemise ou d'un bloc-moteur de moteur à combustion interne de véhicule automobile en aluminium ou alliage d'aluminium.

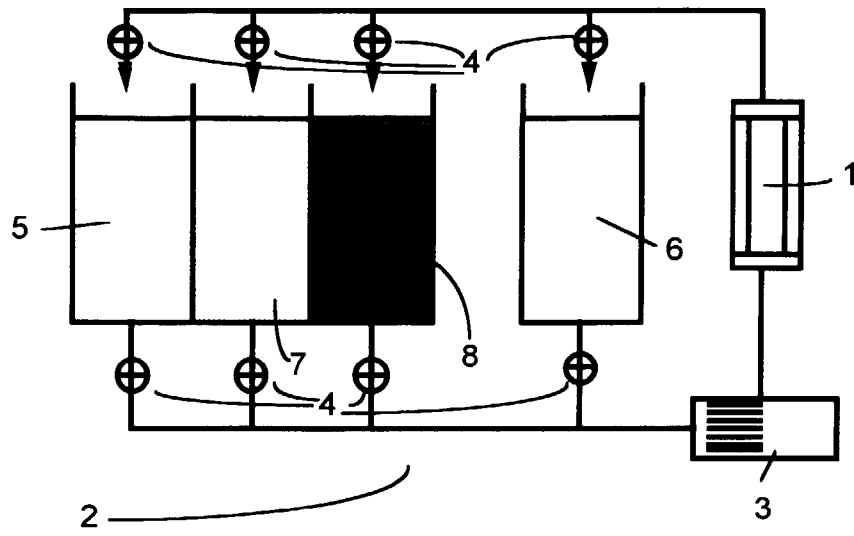


Figure 1

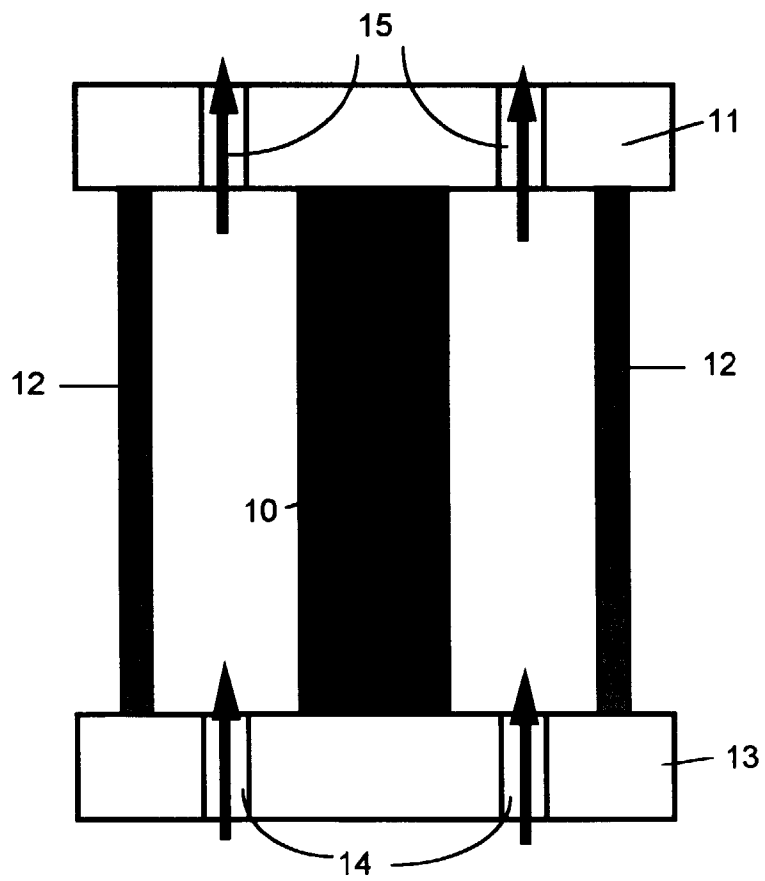


Figure 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 42 0033

| 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.6) |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 12, 21 Mars 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 102985r, SATO 'electroplating on aluminium' page 565; * abrégé * & JP-A-62 238 393 (NIPPON LIGHT METAL CO LTD) 19 Octobre 1987 ----- | | C25D5/44 |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| | | | C25D |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 28 Mars 1996 | Examineur Nguyen The Nghiep, N |
| <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 I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (PWC02)