

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 822 272 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
**04.02.1998 Bulletin 1998/06**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C25D 7/04**, C25D 17/12,  
C25D 5/20

(21) Numéro de dépôt: **97401739.4**

(22) Date de dépôt: **18.07.1997**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV RO SI**

(30) Priorité: **31.07.1996 US 688907**

(71) Demandeur: **FRAMATOME**  
**92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Pop, Mihai G.M.**  
**Lynchburg, Virginia 24502 (US)**  
• **Galford, James E.**  
**Lynchburg, Virginia 24503 (US)**  
• **Stewart, Donald R.**  
**Lynchburg, Virginia 24501 (US)**

(74) Mandataire: **Bouget, Lucien et al**  
**Cabinet Lavoix**  
**2, Place d'Estienne d'Orves**  
**75441 Paris Cédex 09 (FR)**

### (54) Anode de plaquage électrolytique résonante

(57) L'anode de plaquage électrolytique comporte une anode creuse (12) et un résonateur (14) disposé suivant la surface intérieure de l'anode creuse (12). Un liant (16) assure la liaison entre le résonateur (14) et la

surface intérieure de l'anode (12). L'anode suivant l'invention est utilisée en particulier pour le plaquage électrolytique de la surface intérieure de tubes de générateurs de vapeur de réacteurs nucléaires à eau sous pression.

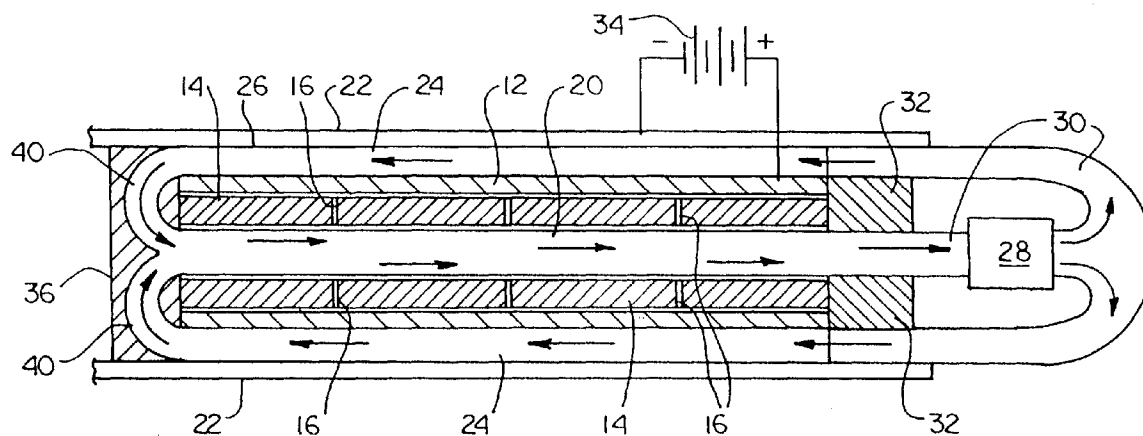


FIG. 3

EP 0 822 272 A1

## Description

La présente invention concerne de manière générale le plaquage électrolytique de la surface intérieure de tubes de générateurs de vapeur et de façon plus particulière une anode de plaquage électrolytique résonante prévue pour utiliser l'énergie ultrasonore pour améliorer le procédé de plaquage électrolytique.

Les générateurs de vapeur des réacteurs nucléaires comportent des faisceaux de tubes de grandes dimensions. Quand le générateur de vapeur est mis en fonctionnement, le faisceau de tubes du générateur de vapeur doit constituer une barrière de pression adaptée au fluide de refroidissement du réacteur nucléaires. Généralement, l'intégrité des parois des tubes fournit une assurance raisonnable que les tubes du générateurs de vapeur présentent une intégrité de structure et une absence de fuite suffisante pour fonctionner tel qu'il est prévu. Après un certain temps de fonctionnement du générateur de vapeur, des manchettes doivent être utilisées pour réparer des portions défectueuses de tubes du générateur de vapeur et ainsi maintenir les tubes en service.

Une des techniques de réparation par des manchettes qui a été acceptée fait appel à un plaquage électrolytique par du nickel dans lequel des zones du tube peuvent être plaquées électrolytiquement pour fournir une réparation desdits tubes qui puisse faire l'objet d'une qualification et d'une acceptation.

Une conception courante d'anode de plaquage électrolytique utilisée pour des tubes de générateurs de vapeur consiste de manière typique en une simple anode non consommable cylindrique. Les tubes du générateur de vapeur constituent une cathode. Les ions déposés à l'intérieur du tube de générateur de vapeur pendant le processus de plaquage électrolytique sont fournis par une solution de sel de nickel qui est mise en circulation entre l'anode et la cathode.

Le procédé conventionnel de plaquage électrolytique est lent, prenant souvent de quatre heures et demi à cinq heures pour nettoyer et plaquer électrolytiquement une longueur de tube. De plus, le tube plaqué électrolytiquement peut présenter des contraintes internes résiduelles, peut être relativement poreux, spécialement dans le substrat de Watts et peut présenter des changements de ductilité ayant pour origine des vides ou des inclusions d'hydrogène inhérentes à ce procédé et des grains de nickel de tailles différentes à travers le plaquage électrolytique.

Le procédé de plaquage électrolytique lui-même demande de 3,5 à 4 heures pour être réalisé de manière complète. Cet intervalle de temps est plutôt long si l'on considère le temps total disponible et le nombre de tubes de générateurs de vapeur qui nécessitent une réparation.

De plus, différentes expériences ont montré que le procédé de plaquage électrolytique produit des contraintes internes dans le matériau plaqué électrolytiquement.

De nombreuses théories ont été conçues pour expliquer ce phénomène. Les théories les plus reconnues prennent en compte une désorganisation du réseau, une codéposition de l'hydrogène, la jonction de cristallites, le développement des dislocations, l'énergie en excès et la déshydratation (théorie de Kushner). Ces théories sont expliquées avec plus de détail par T. K. Dennis et T.E. Such. *Plaquage de nickel et de chrome*, Troisième Edition, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 1993, pages 190-194.

Le matériau plaqué électrolytiquement, dans un grand nombre de conditions opératoires, peut avoir des allongements de cristaux plus faibles que le matériau de base. On a noté que la ductilité des tubes est réduite quand le matériau plaqué électrolytiquement a des allongements plus faibles que le matériau de base. La ductilité réduite est attribuée, par quelques auteurs, aux contraintes internes entre les grains de nickel et, par d'autres auteurs, à la codéposition de l'hydrogène et la codéposition d'espèces contaminantes. Les auteurs qui ont discuté de cette ductilité réduite comportent : R.L. Zeller, III and Uziel Landau. *The Effect of Hydrogen on the Ductility of Electrodeposited Ni-P Amorphous Alloys* - J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 4, April 1990. Les ouvrages mentionnés ci-dessus sont incorporés à la demande de brevet comme référence dans leur totalité.

Egalement, en fonction de la méthode d'application d'un champ électrique pendant le plaquage électrolytique, le nickel déposé à partir d'une électrode présente souvent une grande variation de taille de pores et de densité. Ce phénomène est facilement observé par les images de micrographie électronique à balayage des dépôts.

De manière additionnelle, les tailles de grains déposés électrolytiquement peuvent être entièrement non uniformes dans les procédés de plaquage électrolytique suivant l'état de l'art. Cette non uniformité est due au fait que le champ électrique dépend de nombreux paramètres comportant le cycle de courant et la chimie de la solution, parmi d'autres.

Le brevet US-A-4.624.760 décrit un procédé et un dispositif pour la protection contre la corrosion d'un tube de générateur de vapeur. Le dispositif comporte un bouchon supérieur et un bouchon inférieur ayant des diamètres permettant d'effectuer le bouchage étanche d'un tube de générateur de vapeur. Le conduit passe à travers le bouchon inférieur, rendant possible, respectivement, d'alimenter en électrolyte le volume intérieur du tube entre les bouchons supérieur et inférieur et d'évacuer l'électrolyte de manière qu'il puisse être récupéré dans un récipient de stockage. La pompe permet à l'électrolyte de circuler depuis le récipient de stockage jusqu'au volume intérieur du tube entre les bouchons. Un ajustement de la composition de l'électrolyte pour un dépôt de nickel peut être fait dans le récipient de stockage.

Dans ce brevet, une électrode tubulaire perforée ayant un diamètre légèrement plus petit que le diamètre

du tube du générateur de vapeur est fixée sur le bouchon inférieur. L'électrode tubulaire est reliée au pôle positif d'un générateur à courant continu. Le pôle négatif du générateur à courant continu est relié aux tubes de générateur de vapeur. Des dispositifs tels que décrits dans ce brevet ne permettent pas de résoudre les problèmes de l'art antérieur qui ont été évoqués ci-dessus.

De manière spécifique, le procédé de plaquage électrolytique est encore très lent, le matériau plaqué électrolytiquement présente toujours des contraintes internes résiduelles, est relativement poreux et, dans un grand nombre de conditions opératoires, devient moins ductile que le matériau de base et présente des grains de nickel de taille non uniforme.

US-A-4.849.084 décrit un dispositif similaire comprenant une tige et un dispositif d'étanchéité permettant d'isoler une partie de la surface intérieure d'un tube de générateur de vapeur des zones adjacentes. Le dispositif d'étanchéité comporte deux ensembles espacés le long de la longueur de la tige. Chaque ensemble est constitué par un piston annulaire monté glissant sur le corps de la tige et au moins un joint d'étanchéité annulaire intercalé entre le piston et le flasque de support radial. De l'air comprimé est fourni au piston, permettant ainsi de comprimer le joint et de provoquer son expansion radiale. Ce brevet n'améliore pas ou ne permet pas de surmonter les inconvénients de l'art antérieur décrit ci-dessus en ce qui concerne la vitesse et la qualité du procédé d'électroplaquage.

Ainsi, il subsiste un besoin relatif à un dispositif nouveau et amélioré et à un procédé pour plaquer électrolytiquement les surfaces internes de tubes de générateur de vapeur qui diminue sensiblement le temps nécessaire pour nettoyer et plaquer électrolytiquement les surfaces du tube tout en réduisant en même temps les contraintes internes résiduelles dans le matériau de plaquage électrolytique, en accroissant la ductilité, en réduisant le nombre et la taille des pores ou en accroissant l'uniformité de la taille des grains dans les dépôts de plaquage électrolytique.

La présente invention concerne une anode de plaquage électrolytique résonante pour le plaquage électrolytique de la surface intérieure de tubes de générateurs de vapeur. L'invention est relative à une anode de plaquage électrolytique résonante constituée d'un certain nombre de pièces tubulaires en matériau céramique résonant. Les pièces en matériau résonant 14 sont collées à l'intérieur d'un tube anode pour créer un simple volume résonant. Les pièces en matériau résonant 14 peuvent aussi être montées à une extrémité de l'électrode constituant l'anode. D'autres modes de réalisation peuvent comporter une combinaison de pièces résonantes le long de la partie intérieure de tube anode ou montées à l'une des extrémités de ce tube.

En fonctionnement, une solution électrolytique est amenée à l'extérieur de l'électrode dans un espace annulaire formé entre le tube de générateur de vapeur et évacuée à travers la partie centrale creuse de l'anode.

Lors de l'utilisation, les matériaux résonants résonnent à l'intérieur de la solution électrolytique pendant le procédé de plaquage électrolytique, fournissant ainsi un procédé de plaquage électrolytique amélioré par les ultrasons. Il en résulte que l'anode de plaquage électrolytique résonante et le procédé résultant réduisent le temps requis pour réaliser le plaquage électrolytique, accroissent la production, réduisent les contraintes internes résiduelles résultant du plaquage électrolytique, améliorent la ductilité, produisent une couche de plaquage déposée moins poreuse qui améliore la résistance à la corrosion et améliorent l'uniformité des grains électrodéposés qui peuvent manquer beaucoup d'uniformité dans les procédés de plaquage électrolytique selon l'état de l'art.

Les tubes de générateur de vapeur plaqués qui sont obtenus sont d'une qualité supérieure et présentent une durée de vie allongée par rapport aux techniques connues habituelles.

En conséquence, un aspect de la présente invention est de proposer une anode de plaquage électrolytique résonante comprenant :

- (a) une anode creuse ayant une surface intérieure, et
- (b) un résonateur aligné suivant la surface intérieure de l'anode ou monté à l'une des extrémités de l'anode ou les deux à la fois.

Un autre aspect de la présente invention est de proposer un résonateur pour une anode de plaquage électrolytique ayant une anode creuse présentant une surface intérieure, le résonateur comportant un résonateur en matière céramique qui est aligné le long de la surface intérieure de l'anode ou monté à l'une des extrémités de l'anode ou les deux à la fois.

Un autre aspect de l'invention est de proposer une anode de plaquage électrolytique résonante comportant :

- (a) une anode creuse ayant une surface intérieure,
- (b) un résonateur en matière céramique ayant une surface extérieure alignée le long de la surface intérieure de l'anode, et
- (c) un liant assurant la liaison entre la surface extérieure du résonateur en matière céramique et la surface intérieure de l'anode.

Ces aspects et d'autres aspects de l'invention seront rendus apparents à l'homme de l'art à la lecture de la description suivante d'un mode de réalisation préférentiel en regard des dessins.

La figure 1A est une vue en perspective d'un mode de réalisation d'une anode de plaquage électrolytique réalisée suivant la présente invention.

La figure 1B représente une vue en perspective d'un second mode de réalisation d'une anode de

plaquage électrolytique résonante réalisée suivant la présente invention.

La figure 1C représente une vue en perspective d'un troisième mode de réalisation d'une anode de plaquage électrolytique résonante réalisée suivant la présente invention.

La figure 2 représente l'anode de plaquage électrolytique placée à l'intérieur d'un tube de générateur de vapeur, et

La figure 3 représente une section transversale de l'électrode de plaquage électrolytique résonante représentée sur la figure 2.

Dans la description qui suit, des références identiques désignent des parties identiques ou correspondantes sur les différentes vues.

Egalement, dans la description suivante, on comprendra que les termes tels que "vers l'avant", "vers l'arrière", "à droite", "à gauche", "vers le haut", "vers le bas" et équivalents sont des mots de convenance et n'ont pas à être considérés comme des termes limitatifs.

En se référant maintenant aux dessins en général et à la figure 1A en particulier, on comprendra que les illustrations ne sont données que pour décrire un mode de réalisation préférentiel de l'invention et ne sont pas destinées à limiter l'invention pour autant.

Comme mieux représenté sur la figure 1A, une électrode constituant une anode de plaquage électrolytique résonante désignée de manière générale par le repère 10 est représentée dans une forme de construction suivant la présente invention.

L'anode de plaquage électrolytique 10 comporte une pluralité de pièces en matériau céramique résonant 14. Les dimensions des pièces en matériau résonant 14 définissent la fréquence et la quantité d'énergie ultrasonore fournie au procédé de plaquage électrolytique. Les pièces en matériau résonant 14 sont couplées l'une à l'autre et fixées à l'intérieur du tube anode 12 de manière à créer un seul volume résonant. Un liant polymère 16 est utilisé pour coupler les pièces en matériau résonant 14 l'une avec l'autre et contre la paroi intérieure du tube anode 12. Le liant polymère 16 est choisi spécialement pour résister à la fatigue après un très grand nombre de cycles de résonance ou de vibrations ultrasonores et à la nature corrosive des solutions d'électrolyte.

Les pièces en matériau résonant 14 peuvent également être montées à une extrémité du tube anode 12, comme représenté sur la figure 1B avec le liant 16. De manière additionnelle, une combinaison des modes de réalisation des figures 1A et 1B peut être utilisée dans laquelle les pièces en matériau résonant sont utilisées le long de l'espace intérieur et à une extrémité du tube anode 12, comme représenté sur la figure 1C.

Le tube anode 12 est de préférence en titane recouvert de platine. Cependant, des matériaux variés tels que des multicouches de niobium et de cuivre plaqué de platine peuvent être acceptables.

Le tube anode 12 a, de manière typique, une lon-

gueur comprise entre 100 et 300 mm environ et un diamètre extérieur entre 4,8 et 12,7 mm environ. La longueur préférentielle est de 200 mm et le diamètre extérieur préférentiel est de 6,5 mm. Le tube anode 12 a une épaisseur entre 1,5 et 3 mm environ et de préférence de 1,90 mm.

Les résonateurs en matière céramique 14 sont de préférence choisis dans le groupe des matériaux céramiques comportant des cristaux céramiques de titanate de plomb zirconium et de barium. Quand les cristaux céramiques sont utilisés pour former les résonateurs 14, les cristaux sont connectés électriquement. Ils sont également fixés sur la surface intérieure du tube anode 12 par le liant 16 dans lequel les cristaux de céramique liés et le tube anode forment un corps résonant unique. Les résonateurs en matière céramique 14 sont de préférence alignés coaxialement avec le tube anode 12 en étant couplés les uns avec les autres et fixés à l'intérieur du tube anode et/ou à l'une des extrémités du tube anode 12 ou une combinaison des deux. Les résonateurs en matière céramique 14 présentent de préférence une partie centrale creuse ou conduit interne 20 suivant leurs axes. Egalement, dans le mode de réalisation préférentiel, le conduit 20 est recouvert avec une autre couche formée du liant polymère 16. D'autres matériaux tels qu'une matière plastique ou un tube en matière plastique peuvent être utilisés pour former une barrière thermiquement isolante.

L'anode de plaquage électrolytique résonante 10 peut comporter des résonateurs en matière céramique 14 multiples fixés bout à bout de manière linéaire suivant l'axe de l'anode de plaquage électrolytique résonante 10. Les résonateurs céramiques ont une longueur comprise entre 10 mm et 100 mm, un diamètre extérieur entre 4,4 et 19 mm environ et un diamètre intérieur, ou diamètre du conduit 20, compris entre 2 et 9 mm environ.

Le liant polymère est de préférence un adhésif polymère diélectrique choisi dans le groupe des résines époxy. D'autres adhésifs polymères peuvent être acceptables pourvu qu'ils présentent une résistivité volumique élevée, une haute durée de vie, une résistance thermique aux chocs mécaniques et chimiques élevée. Le liant polymère 16 préférentiel est un composé époxy binaire ; il présente une basse viscosité ; polymérise à la température ambiante ; présente un retrait de polymérisation exceptionnellement bas, inférieur à 0,0002 mm par mm ; présente une stabilité dimensionnelle élevée, préférentiellement avec une résistivité volumique supérieure à  $10^{14}$  ohms.cm ; est un excellent isolant électrique ; présente une durée de vie et une résistance thermique aux chocs mécaniques et chimiques élevées.

En fonctionnement, l'anode de plaquage électrolytique résonante 10 est insérée à l'intérieur d'un tube de générateur de vapeur 22, comme représenté sur la figure 2. L'électrode anode de plaquage électrolytique 10 et le tube de générateur de vapeur 22 forment une chambre annulaire 18.

Comme mieux représenté sur la figure 3, une solution d'électrolyte 24 est amenée à l'extérieur de l'électrode anode 10 dans la chambre annulaire 18 entre le tube de générateur 22 et l'électrode anode 10 et évacuée à travers le conduit intérieur 20 de l'électrode anode 10. La solution d'électrolyte est de préférence une solution d'un sel de nickel. La couche de séparation en matière plastique est de préférence un matériau diélectrique tel que le polypropylène, polyéthylène ou le Teflon. D'autres matériaux, qui présentent une résistance chimique, thermique et structurelle souhaitable, peuvent être acceptés.

Une section transversale de l'électrode anode 10 à l'intérieur d'un tube de générateur 22 est également représentée sur la figure 3. Un organe d'étanchéité 36 ayant un canal d'évacuation d'électrolyte 40 permet d'isoler le reste du tube du générateur de vapeur de la solution d'électrolyte 24. Le canal de retour de l'électrolyte 40 fournit un passage d'écoulement reliant la chambre annulaire 18 et le conduit interne 20.

A une extrémité de l'anode à l'opposé de l'organe d'étanchéité 36, une pompe à électrolyte 28 pompe la solution d'électrolyte 24 dans la chambre annulaire 18 et évacue l'électrolyte depuis le conduit intérieur 20 par l'intermédiaire du conduit de pompe 30. La direction d'écoulement de la solution d'électrolyte 24 est représentée par des flèches dans la chambre annulaire 18. Cependant, une circulation inverse est également acceptable.

L'organe d'étanchéité 36 confine la solution d'électrolyte 24 dans la zone se trouvant à l'intérieur du tube de générateur de vapeur 22 nécessitant une réparation. Une fois que l'électrode anode 10, l'organe d'étanchéité 36, le conduit d'électrolyte 30 et le conduit de pompe 28 sont en place, la surface intérieure du tube de générateur de vapeur 22 est prête pour le procédé de plaquage électrolytique.

Le procédé de plaquage électrolytique utilise l'électrolyse pour déposer ou réduire un métal sur la surface intérieure du tube de générateur de vapeur 22. L'électrolyse se produit en faisant passer un courant électrique à travers une solution électrolytique 24. La solution électrolytique 24 peut être une solution aqueuse d'un quelconque composé solide. De préférence, l'électrolyte est une solution de sel de nickel.

L'électrolyse est réalisée en plaçant la borne positive, anode, et la borne négative, cathode, d'une source de potentiel 34 en contact physique avec la solution d'électrolyte 24. L'électrode anode 10 est connectée électriquement à la borne positive de la source de tension 34. Le tube de générateur de vapeur 22 est relié électriquement à la borne négative, cathode, de la source de tension 34.

Quand une tension continue est appliquée par la source de tension 34, des ions négatifs de la solution 24 sont attirés par l'électrode anode 10. Quant les ions négatifs atteignent l'anode, ils sont oxydés. Les ions positifs dans la solution d'électrolyte 24 sont attirés vers

l'électrode cathode qui est le tube de générateur de vapeur. Les ions positifs sont réduits ou déposés sur la surface intérieure du tube de générateur de vapeur 22 pour former une couche ou revêtement.

Quand une solution de sel de nickel est utilisée, le revêtement (électroplaquage) est formé de nickel. Un électrolyte est une solution qui peut être partiellement ou complètement dissociée en ions positifs et négatifs. Ces ions se déplacent sous l'influence d'un potentiel électrique tel qu'une tension continue. Le déplacement des ions produit un courant électrique.

De préférence, le système de pompage 28 fournit de manière continue un électrolyte neuf dans la chambre annulaire 18 et renouvelle l'électrolyte 24, après évacuation par le conduit intérieur 20. La fourniture d'un électrolyte neuf accroît l'efficacité du procédé de plaquage électrolytique.

Dans le mode de réalisation préférentiel, le résonateur en matière céramique 14 est mis en résonance ou en vibration en utilisant l'énergie ultrasonore pour améliorer le procédé de plaquage électrolytique. L'énergie ultrasonore est fournie par un générateur ultrasonore 32. Le générateur ultrasonore 32 est couplé électriquement au résonateur en matière céramique 14 associé à l'électrode anode 10. Le générateur ultrasonore 32 met en résonance le résonateur en matière céramique 14 et donc l'électrode anode 10 à l'intérieur de la solution d'électrolyte. De préférence, l'énergie ultrasonore fournie au résonateur 14 a une intensité entre 0,1 et 700 watts/cm<sup>2</sup> et une fréquence dans l'intervalle de 20 à 70 kHz.

L'énergie ultrasonore accroît apparemment la vitesse de réorientation des dipôles d'eau dans la couche de diffusion du procédé de plaquage électrolytique et favorise de manière importante la déshydratation des ions de nickel de la solution d'électrolyse 24 dans la zone de la double couche de Helmholtz, accroissant ainsi de manière importante les vitesses de dépôt.

L'accroissement des vitesses de dépôt devrait diminuer de manière significative le temps requis pour le plaquage électrolytique qui était au préalable de 3,5 à 4 heures, jusqu'à une durée d'à peu près 1,4 à 2,6 heures.

Il apparaît que l'utilisation de l'énergie ultrasonore pendant le plaquage électrolytique réduit également la quantité d'hydrogène incorporée dans le dépôt, réduisant par là la désorganisation du réseau ; empêche la coalescence des cristallites pendant le procédé de croissance ; concourt à un transfert rapide de la surface de tension de la couche de surface vers la couche de surface suivante lorsque le dépôt se forme ; évite le "gel" de cette tension dans le réseau, ce qui peut être à l'origine du développement de dislocations futures ; et accélère la déshydratation des ions de nickel dans la double couche de Helmholtz, réduisant ainsi la probabilité pour que des molécules d'eau restent en contact avec les ions de nickel un temps suffisant pour former des oxydes ou des hydroxydes.

L'utilisation de l'énergie ultrasonore pendant le plaquage électrolytique permet le relâchement d'hydrogène pendant le procédé de migration des ions vers le point de croissance et assure un contact avec une contrainte interne minimale à ce point de croissance. Ceci est connu sous le nom d'effet Shaker.

Quand l'énergie ultrasonore est introduite dans le procédé de plaquage électrolytique (sous des conditions particulières), un phénomène de compactage tout-à-fait désirable a été observé. Les grains de nickel réduits ou déposés sur le tube de générateur 22 (cathode) sont pressés de manière plus serrée les uns contre les autres que ce qui se passe normalement. Comme les grains de nickel sont pressés les uns contre les autres, la taille des pores et le nombre de pores sont réduits. La réduction du nombre et de la taille des pores dans le procédé de plaquage procure une plus grande protection contre la corrosion et la fragilité.

De plus, l'utilisation de l'énergie ultrasonore pendant le plaquage électrolytique apparaît devoir procurer une taille de grains plus uniforme.

En conséquence, l'électrode anode de plaquage électrolytique résonante et le procédé en résultant créé en combinant l'énergie ultrasonore (dans des conditions spécifiques) avec le champ électrique de plaquage électrolytique accroissent la productivité du plaquage, réduisent les contraintes résiduelles internes résultant du plaquage électrolytique, améliorent la ductilité, réduisent la fragilité du nickel déposé, produisent une couche de nickel moins poreuse et améliorent la résistance à la corrosion.

L'anode de plaquage électrolytique résonante réalisée suivant la présente invention est conçue principalement pour une utilisation pour la réparation de tubes de générateur de vapeur ; cependant, l'anode peut servir dans d'autres applications, dans d'autres processus industriels dans lesquels une haute qualité d'un revêtement de nickel électrolytique est requise. Par exemple, l'électrode décrite est tout-à-fait souhaitable pour des applications où un revêtement de nickel est appliqué à l'intérieur d'un tube en Inconel. L'électrode peut également être conçue pour appliquer un revêtement en matériau métallique sur une pièce de toute forme en tout matériau.

Certaines modifications ou améliorations pourront apparaître à l'homme de métier en lisant la description précédente ; par exemple, le nombre et la dimension des cristaux de céramique et leur position relative dans l'ensemble de l'anode. On comprendra que de telles modifications et améliorations n'ont pas été prises en compte ici pour augmenter la concision et la lisibilité du texte mais se trouvent dans l'étendue des revendications.

## Revendications

1. Anode de plaquage électrolytique résonante caracté-

térisée en ce qu'elle comporte :

- (a) une anode creuse (12) ayant une surface intérieure, et
- (b) un résonateur (14) aligné suivant ladite surface intérieure de ladite anode (12).

2. Dispositif suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un liant (16) assurant la liaison entre ledit résonateur (14) et ladite surface intérieure de ladite anode (12).

3. Dispositif suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le liant (16) est un liant polymère.

4. Dispositif suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le liant (16) est un adhésif résistant à la corrosion en matière polymère.

5. Dispositif suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le liant (16) présente un retrait après polymérisation inférieur à à peu près 0,0002 mm par mm.

6. Dispositif suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le liant (16) est à peu près dimensionnellement stable.

7. Dispositif suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le liant (16) est résistant du point de vue thermique et aux chocs mécaniques.

8. Dispositif suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le liant (16) résiste chimiquement aux électrolytes.

9. Dispositif suivant la revendication 2, caractérisé en ce que ledit liant (16) présente une résistivité volumique supérieure à à peu près  $10^{14}$  Ohms.cm.

10. Dispositif suivant la revendication 1 caractérisé en ce que l'anode (12) est tubulaire.

11. Dispositif suivant la revendication 10, caractérisé en ce que ladite anode est formée en assurant la liaison de cristaux en matière céramique avec un liant polymère (16) le long de la surface du tube anode (12) à l'intérieur du tube anode creux (12) et contre cette surface, lesdits cristaux liés et ledit tube anode (12) formant un seul corps résonant et lesdits cristaux étant connectés électriquement.

12. Dispositif suivant la revendication 10, caractérisé en ce que ladite anode tubulaire (12) présente une longueur supérieure à son diamètre.

13. Dispositif suivant la revendication 10, caractérisé en ce que ladite anode tubulaire (12) a une épais-

seur de paroi comprise entre 1,5 et 3 mm environ.

**14.** Dispositif suivant la revendication 13, caractérisé en ce que ladite anode tubulaire (12) a une épaisseur de paroi d'à peu près 1,90 mm.

5

**15.** Dispositif suivant la revendication 10, caractérisé en ce que ladite anode tubulaire a un diamètre extérieur compris entre 4,8 et 12,7 mm environ.

10

**16.** Dispositif suivant la revendication 15, caractérisé en ce que ladite anode tubulaire (12) a un diamètre extérieur d'à peu près 6,5 mm.

**17.** Dispositif suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite anode (12) est en un matériau électriquement conducteur et résistant chimiquement au bain chimique.

15

**18.** Dispositif suivant la revendication 17, caractérisé en ce que ladite anode (12) est constituée par du titane recouvert de platine.

20

**19.** Anode de plaquage électrolytique comportant un corps d'anode creux (12) ayant une surface intérieure et un résonateur (14), caractérisée en ce que le résonateur (14) en matière céramique est aligné suivant ladite surface intérieure de ladite anode (12).

25

**20.** Dispositif suivant la revendication 19, caractérisé en ce que ladite anode (12) et ledit résonateur (14) en matière céramique sont tubulaires.

30

**21.** Dispositif suivant la revendication 19, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique comporte de plus un conduit interne (20).

35

**22.** Dispositif suivant la revendication 21, caractérisé en ce que lesdits résonateurs (14) en matière céramique ont un diamètre extérieur entre 4,4 et 19 mm environ.

40

**23.** Dispositif suivant la revendication 22, caractérisé en ce que ledit conduit interne (20) dudit résonateur (14) en matière céramique présente un diamètre intérieur qui n'est pas inférieur à 2 mm.

45

**24.** Dispositif suivant la revendication 21, comportant de plus un liant de revêtement dudit conduit intérieur (20) dudit résonateur (14) en matière céramique.

50

**25.** Dispositif suivant la revendication 20, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique est creux et aligné de manière coaxiale suivant ladite surface intérieure de ladite anode tubulaire (12).

55

**26.** Dispositif suivant la revendication 19, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique comporte une pluralité de segments en matière céramique.

**27.** Dispositif suivant la revendication 19, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique est choisi dans le groupe comportant des cristaux en matière céramique de titanate de plomb zirconium et de barium.

**28.** Anode de plaquage électrolytique résonante, caractérisée en ce qu'elle comporte :

(a) une anode creuse (12) ayant une surface intérieure,

(b) un résonateur (14) en matière céramique ayant une surface extérieure alignée suivant ladite surface intérieure de ladite anode (12), et

(c) un liant (16) assurant la liaison de ladite surface extérieure dudit résonateur (14) en matière céramique à ladite surface intérieure de ladite anode.

**29.** Dispositif suivant la revendication 28, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique est constitué d'une pluralité de tronçons de résonateur reliés l'un à l'autre par ledit liant.

**30.** Dispositif selon la revendication 28, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique est constitué d'une pluralité de particules en matière céramique cristalline reliées entre elles et à ladite anode par ledit liant (16), lesdites particules en matière céramique cristallines liées audit tube d'anode (12) formant un seul corps résonant.

**31.** Anode de plaquage électrolytique résonante, caractérisée en ce qu'elle comporte :

(a) une anode creuse (12) ayant un conduit intérieur traversant et une extrémité,

(b) un résonateur (14) en matière céramique ayant un conduit (20) traversant, et

(c) un liant (16) assurant la liaison entre lesdits résonateurs en matière céramique et ladite anode dans lequel lesdits conduits sont alignés.

**32.** Dispositif suivant la revendication 31, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique est constitué d'une pluralité de tronçons de résonateur reliés entre eux par ledit liant.

**33.** Dispositif suivant la revendication 31, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique est constitué d'une pluralité de particules en matière céramique cristalline reliées entre elles et

à ladite anode par ledit liant (16), lesdites particules en matière céramique cristalline et ledit tube d'anode (12) formant un corps résonant.

- 34.** Dispositif suivant la revendication 31, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique est monté à une extrémité de ladite anode. 5
- 35.** Dispositif selon la revendication 31, caractérisé en ce que ledit résonateur (14) en matière céramique est monté le long dudit conduit traversant de ladite anode (12). 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



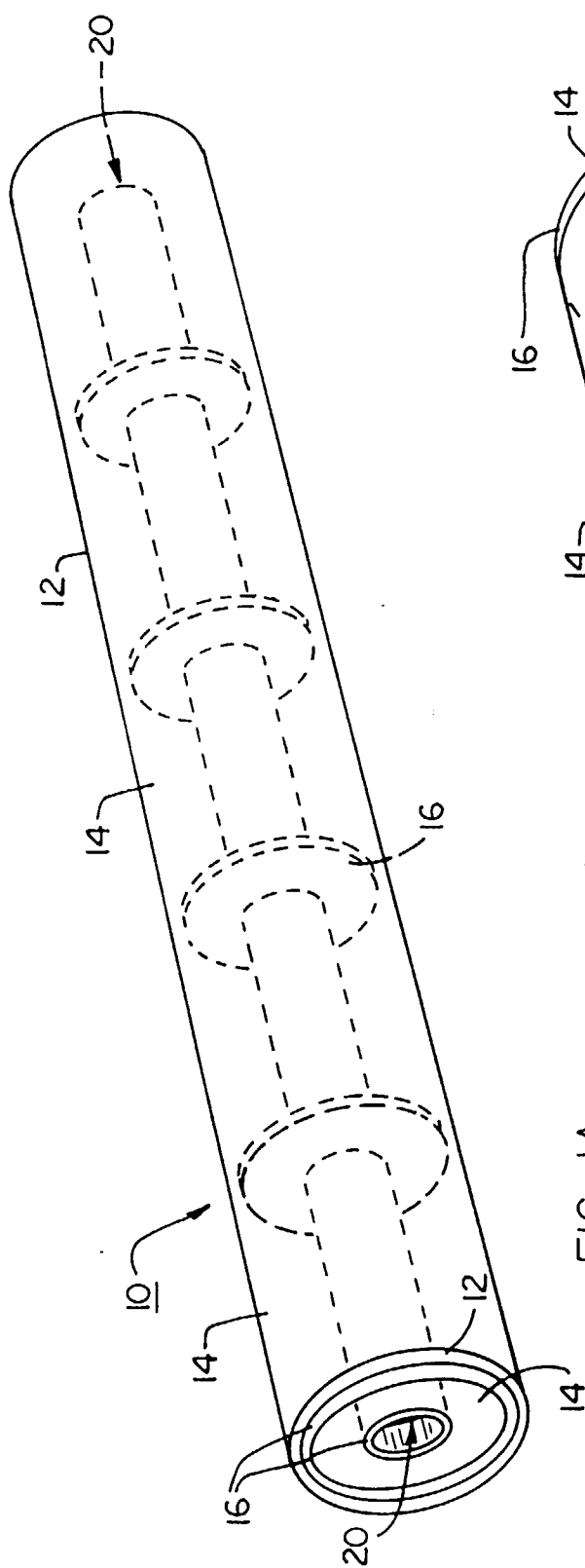


FIG. 1A

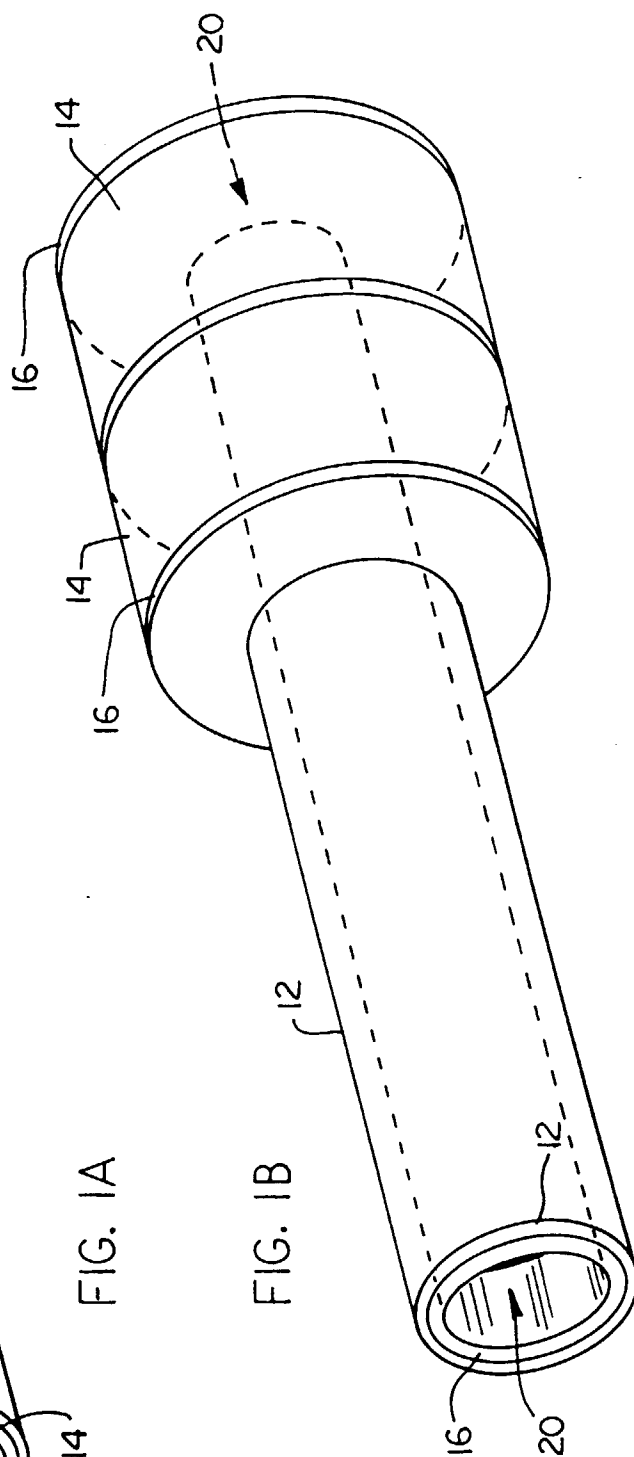
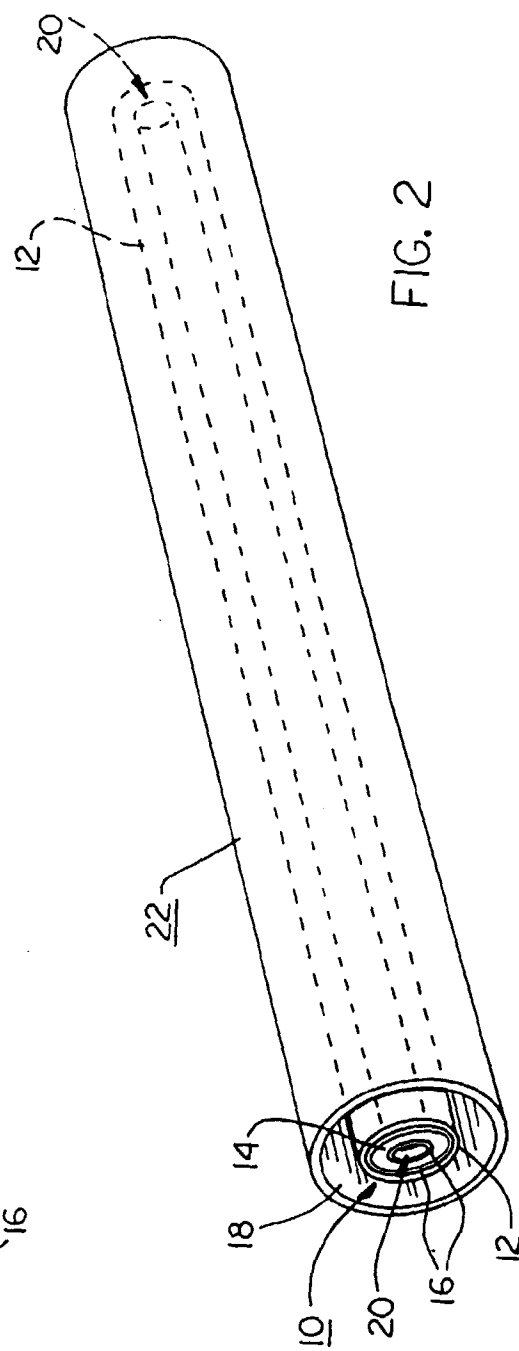
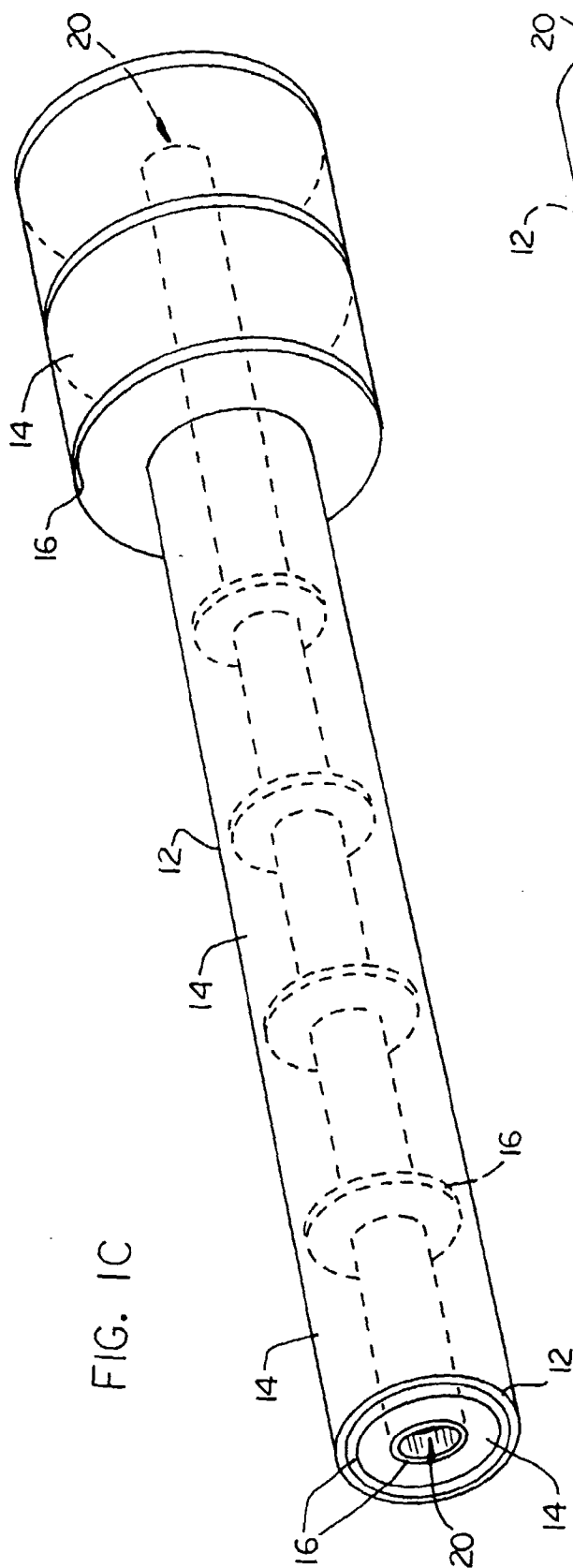


FIG. 1B



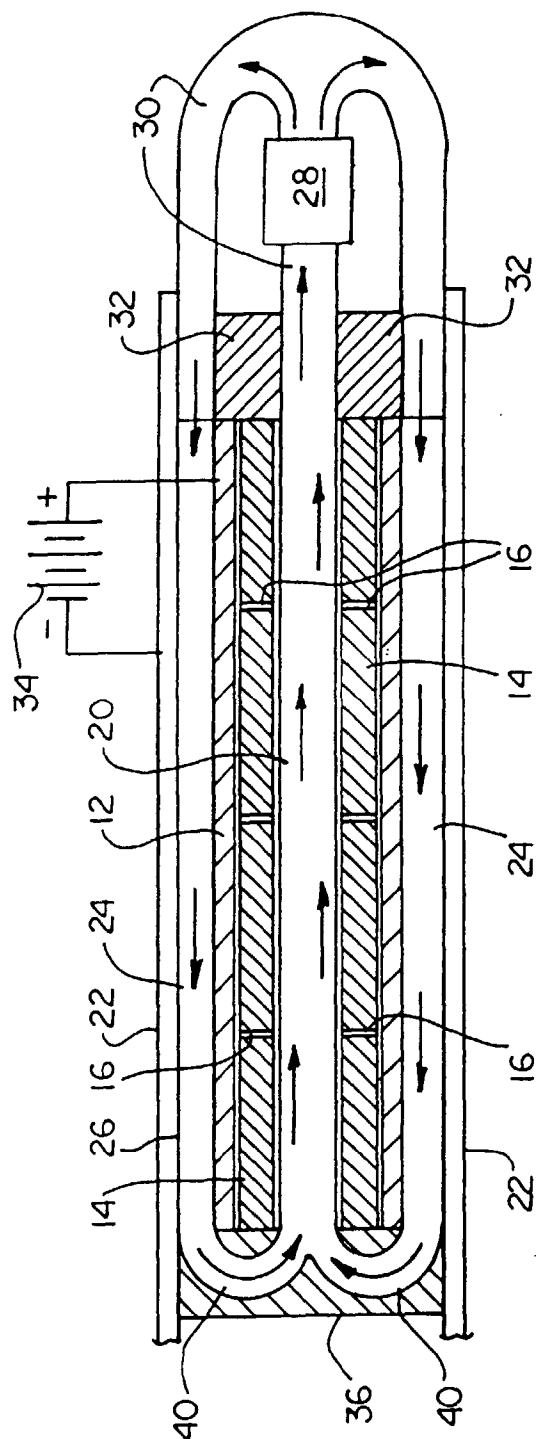


FIG. 3



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 97 40 1739

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9619 Derwent Publications Ltd., London, GB: Class C25, AN 186809 XP002046114 &amp; RU 2 042 742 C (VIBRATION TECHN RES) , 27 août 1995 * abrégé *</p> <p>-----</p>		<p>C25D7/04 C25D17/12 C25D5/20</p>
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)</p>
			<p>C25D</p>
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		7 novembre 1997	Van Leeuwen, R
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille; document correspondant</p>			

EP0 FORM 1503 03 82 (P0402)